

УДК 547:60.1(045)

О.В. Михайленко, канд. хім. наук

**МОДЕЛЮВАННЯ НАНОКОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ**НАУ, кафедра хімії та хімічної технології  
E-mail: alexm@univ.kiev.ua

*Проведено моделювання одношарових та двошарових карбонових нанотрубок, інтеркальованих різними перехідними металами. Вивчено взаємозв'язок між довжиною нанотрубок, номером і типом атомів металів. Показано можливість інтеркаляції нанотрубок такими d-металами, як залізо і нікель. Чинники, що впливають на стабільність цих композитів, було визначено теоретично методом Монте-Карло з потенціалом Терсоффа.*

*The Monte Carlo simulation of the single- and double-walled carbon nanotubes (CNT), intercalated by the different metals is carried out. The interrelation between the length of CNT, number and type of the metal atoms is established. The research is aimed at studying intercalated systems based on CNTs and d-metals, such as Fe and Ni. Factors influencing the stability of these composites have been determined theoretically by the Monte Carlo method with the Tersoff potential.*

**Постановка проблеми**

Основне завдання сучасного матеріалознавства – створення, розробка і застосування нових матеріалів, що володіють унікальними фізико-хімічними властивостями.

Вирішення цих завдань обумовлене наявністю тісних міждисциплінарних взаємозв'язків між хімією, фізикою, біологією, математикою, що займаються вивченням і прогнозуванням властивостей нових матеріалів для пошуку шляхів найбільш ефективного їх застосування в різних галузях промисловості.

У світлі недостатньої вивченості нанотрубок (НТ) порівняно з фулеренами актуальним є встановлення взаємозв'язків між ними, оскільки, знаходячись в одному класі сполук, вони можуть мати схожі фізико-хімічні властивості, що згодом може сприяти застосуванню у виробництві електронних пристроїв, біологічно активних, оптичних матеріалів тощо.

**Аналіз досліджень і публікацій**

Дослідження нанорозмірних вуглецевих кластерів мають значний інтерес у зв'язку зі створенням нових матеріалів в електроніці [1], біології, хімії тощо.

Упродовж останнього десятиліття моделювалися складові елементи і процеси, що належать до систем вуглецевий кластер/інтеркалят:

– взаємодія вуглецевих фулеренів і НТ з вуглеводнями і їх похідними [2];

– адсорбція фулеренами різних ароматичних вуглеводнів, спиртів з газової та рідкої фаз [3].

Цікаві розрахунки методами Монте-Карло і молекулярною динамікою адсорбції водню і літію наведено в працях [4; 5]. У праці [6] описано магнітні властивості карбонової нанотрубки інтеркальованої сумішшю  $Fe_{1-x}Ni_x$ .

**Мета роботи** – дослідження інтеркалювання одношарових і двошарових вуглецевих НТ такими металами, як залізо і нікель.

Порівняння результатів взаємодії атомів двох металів між собою і зі стінками НТ дозволяють виділити переважаюче значення взаємодії типу вуглець/метал, що побічно підтверджується працею [7].

**Модель системи та методика дослідження**

Усі розрахунки систем проводилися на персональних комп'ютерах методом Монте-Карло. Були зібрані моделі одношарових НТ конфігурації “зигзаг”, кожна з яких складалася з 324 атомів вуглецю, мала діаметр 6,8 нм і довжину 36,4 нм. Усередину поміщалися вісім атомів металу на відстань ефективного радіуса взаємодії, що не перевищує 0,14 нм у випадку заліза і 0,135 нм у випадку нікелю.

У цій моделі потенціал [8] безпосередньо стиковався з парним потенціалом відштовхування Борна–Майєра, що описує високоенергетичні зіткнення атомів [9] в інтервалі 0–0,14 нм.

Взаємодія атомів вуглецю описується багаточастковим потенціалом Терсоффа–Бреннера з радіусом обрізання 0,21 нм [10], який стиковався з парним відштовхуючим потенціалом Зіглера–Бірзака–Літмарка [9].

Відстань між атомами вуглецю становила 0,139 нм, а між шарами у двошарових НТ – 0,335 нм.

Взаємодія атомів Fe–C і Ni–C на інтервалі 0,195–0,375 нм описувалася парним потенціалом Леннарда–Джонса [11] з мінімальною потенційною енергією –0,11 еВ взаємодії атомів метал–C при міжатомній відстані 0,235 нм.

Моделюваний час розвитку одного каскаду зіткнень становив 2 пс, а закон збереження

енергії в кожному модельному каскаді виконувалася з точністю не гірше 0,1%.

Початкові координати атомів металів усередині одношарової НТ і міжшарової відстані у двошаровій НТ вибиралися за законом випадкових чисел.

### Результати дослідження

У результаті нагрівання одношарової НТ, інтеркальованої *d*-металом з 300 до 900К, удалося виявити важливу закономірність у відмінності поведінки систем НТ&Fe та НТ&Ni.

Система НТ&Fe, що містить меншу кількість атомів інтеркалята на одиницю довжини НТ, яким виступає бензенове кільце (співвідношення 1:2), виявилася менш стабільною, ніж система НТ&Ni.

В останньому випадку маємо співвідношення кількості атомів нікелю Ni до довжини НТ 1:1.

Два атоми заліза Fe, що піддалися екструзії, знаходяться на відстані 12,0 і 10,0 нм від відкритих кінців НТ (рис. 1), тоді як з нікелем при аналогічній швидкості нагрівання здійснюється викид тільки одного атома на відстань всього лише 5,5–6,0 нм.

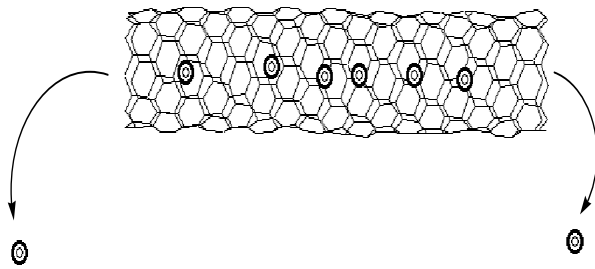


Рис. 1. Ортогональні проекції карбонової НТ (9,0) з атомами заліза Fe

Це явище можна пояснити різною можливістю координації атомів заліза Fe і нікелю Ni до  $\pi$ -орбіталі квазіароматичної поверхні карбонової НТ.

Інша картина спостерігається у випадку двошарової карбонової НТ, інтеркальованої атомами металів Fe і Ni.

Для розрахунку такої системи використовувалося наближення, яке полягає у виділенні деякого невеликого фрагмента НТ з трьох або п'яти поясів бензенових кілець, або 7,0 і 11,2 нм відповідно. Також дотримувалася пропорційність "концентрації" інтеркалята відносно до фіксованої довжини НТ.

Таким чином, досліджувалися система коаксіальної двошарової НТ (9,0)&(19,0) з відстанню між ними 0,335 нм. За аналогією з попереднім обговоренням умов дизайну атоми заліза Fe і нікелю Ni були розташовані у внутрішньому циліндрі (9,0) уздовж його осі обертання.

Проте міжшаровий простір заповнювався з розрахунку на те, що розміщення атомів металів у площині, перпендикулярній осі НТ, менш стабільне.

Отже, штучно створювалися умови балансування між необхідністю мимовільного вирівнювання системи в процесі нагрівання і силами дисперсійної взаємодії між стінками двошарової НТ та її інтеркалятом.

Системи двошарових НТ з інтеркалятом поведуться подібно до систем з одношаровими НТ. На рис. 2 видно, як спочатку цілісна система легко втрачає велику кількість атомів заліза, а саме шість з одинадцяти атомів, що утрудняє визначення наявності ланцюжка атомів металу.

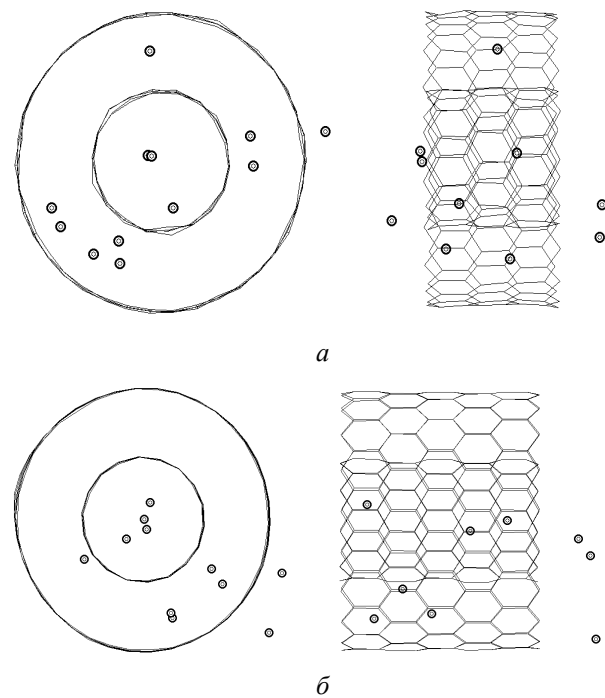


Рис. 2. Ортогональні проекції фрагменту двошарової НТ (9,0)&(19,0), інтеркальованої атомами заліза Fe (а) і нікелю Ni (б)

У свою чергу, система з нікелем Ni виявилася стабільнішою, і в цьому разі ми маємо втрату всього лише чотирьох атомів з десяти.

Крім того, для атомів нікелю Ni характерно утворення ланцюжків атомів з відстанями між ними від 0,219 до 0,685 нм.

Мінімальні значення довжини метал-метал характерні тільки для систем з нікелем, що відповідає утворенню зв'язку Ni-Ni.

Атоми нікелю віддалені на відстань 0,36–0,40 нм від відкритого кінця вуглецевої НТ, що в тричі більше розміру самого атома, і, як наслідок, не відчувають впливу стінок карбонової НТ.

## Висновки

Моделювання карбонових НТ, інтеркальованих металами методом Монте-Карло, показало, що є кореляція між довжиною НТ та кількістю і типом *ендо*-атомів у ній. Так, у разі НТ (9,0) з довжиною 36,0 нм, на відміну від атомів нікелю Ni, спостерігається екструзія атомів заліза Fe поза НТ, якщо кількість атомів в НТ не менше ніж вісім.

Дослідження показали, що НТ можуть бути модифіковані *ендо*-металом йонним ударом або хімічним способом, а кількість атомів усередині НТ не перевищуватиме восьми атомів заліза Fe. Досліджувані системи стійкі при координації *3d*-металів поблизу стінок НТ на відстані 0,18–0,20.

Обчислення систем показали головну різницю в поведінці систем інтеркальованих одношарових і двошарових НТ, яка є діаметрально протилежною залежно від природи атома інтеркалята, що пояснюється домінуючими ван-дер-ваальсовими взаємодіями у випадку Ni–Ni на відміну від Fe–Fe.

## Література

1. Axenov A.I., Bobrinetskii I.I., Bulatov A.N., Nevolin V.K. Fabrication of carbon nanotube-based devices for different applications in electronics // Applications of carbon nanotubes and Fullerenes “IWFAC-2005”. – St. Petersburg, 2005. – P. 255.
2. Agafonov S.S., Glazkov V.P., Somenkov V.A., Phillipov A.A. Interaction of fullerenes and nanotubes with hydrocarbons and their derivatives // Applications of carbon nanotubes and fullerenes “IWFAC-2005”. – St. Petersburg, 2005. – P. 254 c.

3. Perliarities of adsorption processes in crystalline fullerenes / V.I. Berezkin, V.V. Samonin, V.Y. Nikonova a.o. // Applications of carbon nanotubes and fullerenes “IWFAC-2005”. – St. Petersburg, 2005. – P. 257.
4. Fedorov A.S., Sorokin P.V. New method for the calculation of adsorption rate of light molecules adsorbed inside bundless of carbon nanotubes // Applications of carbon nanotubes and fullerenes “IWFAC-2005”. – St. Petersburg, 2005. – P. 260.
5. Fedorov A.S., Sorokin P.V. New method of modeling of the hydrogen adsorption inside/outside carbon nanotubes at different pressure and temperatures // Applications of carbon nanotubes and fullerenes “IWFAC-2005”. – St Petersburg, 2005. – P. 261.
6. Controlled synthesis, structure and magnetic properties of  $Fe_{1-x}Ni_x$  alloy nanoparticles attached on carbon nanotubes / Xian-Wen Wei, Hua-Qiang Wu, Yun-Jie Cao a.o. // Applications of Carbon Nanotubes and Fullerenes “IWFAC-2005”. – St. Petersburg, 2005. – P. 270.
7. Belova E., Chernozatonskii L. “Spring” behavior of “Bough” CNT Junctions // Applications of carbon nanotubes and fullerenes “IWFAC-2005”. – St. Petersburg, 2005. – P. 256.
8. Gades H., Urbassek H.M. Empirical interatomic potential for silicon with improved elastic properties // Nukl. Instr. and Meth. – 1992. – Vol. B 69. – P. 232–234.
9. Rapaport D.C. The art of molecular dynamics simulation // Cambridge University Press. – Cambridge, UK. – 1995. – 237 p.
10. Tersoff J. Modelling solid-state chemistry: interatomic potentials for multicomponent systems // Phys. Rev. – 1989. – Vol. 39. – P. 5566–5568.
11. Snapshot of an Electron orbital / S. Dorfman, K.C. Mundim, D. Fuks f. o. // Mat. Sci. and Eng. – 2001. – Vol. C 15. – P. 191–196.

Стаття надійшла до редакції 06.03.06.