

УДК 539.2

ИССЛЕДОВАНИЕ КАНАЛИРОВАНИЯ ТРЕХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ В ЖГУТАХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

© 2019 г. В. А. Александров¹, А. С. Сабиров¹, *

¹Чувашский государственный университет имени И.Н. Ульянова,
428015 Чебоксары, Россия

*E-mail: kansas57@rambler.ru

Поступила в редакцию 23.09.2016 г.

После доработки 14.11.2018 г.

Принята к публикации 14.11.2018 г.

Методом компьютерного моделирования исследуется каналирование молекул воды в жгутах углеродных нанотрубок при наличии вакансий на стенках и адсорбированных атомов внутри трубки. Оценочные расчеты показали, что каналирование в межтрубочном пространстве или деканалирование ведут к быстрой диссоциации молекул воды. Поэтому исследование процесса каналирования в жгутах может быть сведено к рассмотрению каналирования в отдельной углеродной нанотрубке. Показано, что изменение параметров пучка прошедших частиц позволяет обнаружить структурные повреждения жгутов нанотрубок. Проведено сравнение с аналогичными результатами по каналированию атомов и молекул водорода. Обнаружено, что применение каналирования трехатомных молекул для исследования жгутов углеродных нанотрубок с высокой эффективностью позволяет выявлять такие повреждения структуры, как адсорбированные внутри трубок атомы и вакансии на стенках.

Ключевые слова: жгуты углеродных нанотрубок, каналирование, адсорбированные атомы, вакансии, потери энергии, угловые распределения, метод молекулярной динамики.

DOI: 10.1134/S0207352819060027

ВВЕДЕНИЕ

В работе [1] ранее нами рассматривалось каналирование атомов водорода и двухатомных молекул в углеродных нанотрубках (УНТ) с нарушенной структурой стенки и адсорбированными атомами внутри. Было замечено, что характеристики каналирования чувствительны к указанным дефектам. В этой связи представляет интерес рассмотреть каналирование в УНТ крупных молекулярных частиц. При этом могут появиться новые возможности для диагностики, связанные с исследованием внутренних (колебательных и вращательных) возбуждений молекул, а также с их диссоциацией.

Физическая модель и детали процесса каналирования ионов в УНТ и их жгутах рассмотрены в работе [2]. Каналирование двухатомных молекул в УНТ исследовано в статье [3]. Рассматривалась однослойная УНТ (armchair) с нарушениями структуры, такими как вакансии и адсорбированные атомы. Вакансии представлялись упрощенно, как простое отсутствие атома углерода в соответствующем узле решетки графена. Наряду с обычными вакансиями учитывались так называемые парные вакансии, которые предполагают отсут-

ствии двух атомов углерода, расположенных по соседству.

Такой подход вполне приемлем для исследования принципиальной возможности зондирования нарушений структуры УНТ с помощью пучков частиц. Адсорбированные атомы, считается, располагаются внутри УНТ на заданном расстоянии от стенки, точно под соответствующим атомом углерода. Методом молекулярной динамики моделируется каналирование молекул воды H₂O, влетающих в УНТ равновероятно по сечению торца трубки, под заданным углом к оси трубки и с небольшим разбросом по направлению влета. Применяется упрощенная модель, в которой атомы УНТ и адсорбированные атомы неподвижны. Каналирующие в УНТ частицы испытывают взаимодействие со всеми атомами углерода УНТ и адсорбированными атомами по Томасу–Ферми с радиусом экранировки $a_{TF} = 0.8853(\sqrt{Z_1} + \sqrt{Z_2})^{2/3}$, где Z_1, Z_2 – порядковые номера взаимодействующих атомов. Учитывается торможение при неупругом рассеянии на электронных системах в приближении локальной электронной плотности [4], а также торможение при действии поляризационных сил [5]. Исследуются вероятности процессов

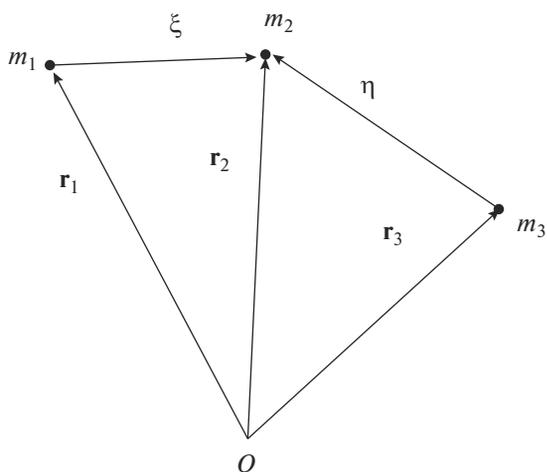


Рис. 1. Структура трехатомной молекулы при произвольном смещении атомов относительно равновесного положения.

отражения частиц от трубки, прохождения ее, остановки внутри УНТ, а также деканализации и диссоциации. Изучаются распределения проходящих молекул по энергии и направлению движения с целью выработки оптимальных параметров зондирующих частиц для диагностики нарушений структуры УНТ.

Предварительные исследования показали, что трехатомная молекула, каналирующая с достаточной энергией, не может покинуть УНТ без немедленной диссоциации при прохождении через стенку. Канализование молекулы в межтрубочном пространстве в жгуте УНТ также ведет к быстрой диссоциации молекулы. Поскольку в работе анализируется только фракция молекул, сохранившая свою структуру при прохождении всей трубки, было достаточно ограничиться изучением каналирования трехатомных молекул внутри одиночной углеродной нанотрубки.

Потенциальная энергия трехатомной молекулы при произвольном смещении атомов (рис. 1) задавалась в виде:

$$U = \frac{k_1}{2}(l_1 - \xi)^2 + \frac{k_2}{2}(l_2 - \eta)^2 + \sigma[1 - \cos(\varphi - \varphi_0)],$$

где l_1 и l_2 – равновесные длины связей, k_1 и k_2 – коэффициенты жесткости связей, σ – коэффициент жесткости по углу связи. Для молекулы воды применялись следующие значения параметров [6]: $k_1 = k_2 = 0.56$; $l_1 = l_2 = 1.8$; $\sigma = 0.64$; $\varphi_0 = 104.5^\circ$. Энергия диссоциации принималась равной 0.188 (используются атомные единицы).

Как отмечалось выше, при каналировании молекулярной частицы в УНТ возможна ее диссоциация. В этом случае мы не прослеживаем даль-

нейшее движение фрагментов частицы. Для прошедших молекулярных частиц проводится анализ по внутренней энергии возбуждения, что дает новый инструмент для исследования повреждений структуры УНТ. Основной задачей является определение параметров каналирования, чувствительных к концентрации вакансий P_v и адсорбированных атомов P_a , и их локализации для использования атомных и молекулярных пучков с целью зондирования нанотрубок. Зависимость характеристик каналирования от P_v , P_a и расстояния от адсорбированного атома до стенки УНТ может быть использована для диагностики дефектов в трубке.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2–7 приведены результаты расчетов угловых и энергетических распределений для каналирования молекул H_2O в УНТ armchair (10, 10). Для сравнения приводятся результаты для атомов и молекул водорода. Для обеспечения высокой чувствительности результатов каналирования к наличию дефектов УНТ выбрали, во-первых, довольно длинную нанотрубку (1000 нм) и, во-вторых, использовали падающие частицы с невысокой энергией ($E_0 = 100$ эВ/нуклон). Частицы падали на трубку равномерно в плоскости поперечного сечения трубки под углом ϑ_0 к оси (без разброса частиц по углу падения). Статистика составляла 500 событий. В роли адсорбированных атомов выступал фтор. Согласно экспериментальным данным, фтор адсорбируется вне трубки, но в целях диагностики трубок предположим, что атом фтора адсорбируется внутри УНТ на удалении 1.8 Å от поверхности [7, 8], располагаясь на нормали к поверхности, проведенной через один из атомов углерода. Данное предположение достаточно обоснованно, поскольку проведенные ранее расчеты параметров расположения атомов, адсорбированных на стенках УНТ, показали, что возможно расположение атомов как напротив соответствующего атома углерода, так и в междоузельном положении [9, 10]. Конкретное расположение атома в значительной степени определяется структурой его электронной оболочки.

На рис. 2 представлено нормированное на единицу распределение прошедших через УНТ частиц по энергии E . Угол влета частиц равен 0° . Видно, что потеря энергии прошедшей фракцией частиц наибольшая у атомов H, несколько меньше – у молекул H_2O , еще меньше – у молекул H_2 . Атомы водорода имеют самое широкое распределение по энергии, поскольку продолжают каналировать и проходят через всю трубку даже после большой потери энергии. Так как молекулы могут диссоциировать при столкновении со стенка-

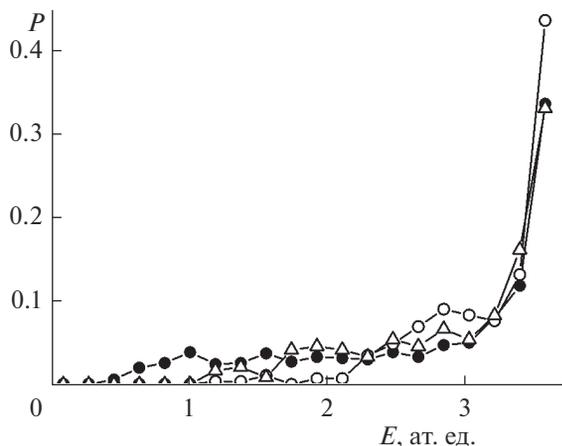


Рис. 2. Распределение прошедших через УНТ armchair (10, 10) частиц по энергии при угле влета 0° : ● для H, ○ H_2 , △ H_2O .

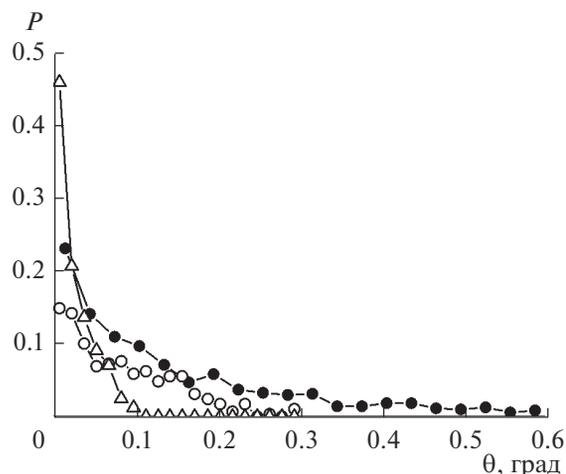


Рис. 3. Распределение прошедших через УНТ armchair (10, 10) частиц по углу выхода при угле влета 0° : ● для H, ○ H_2 , △ H_2O .

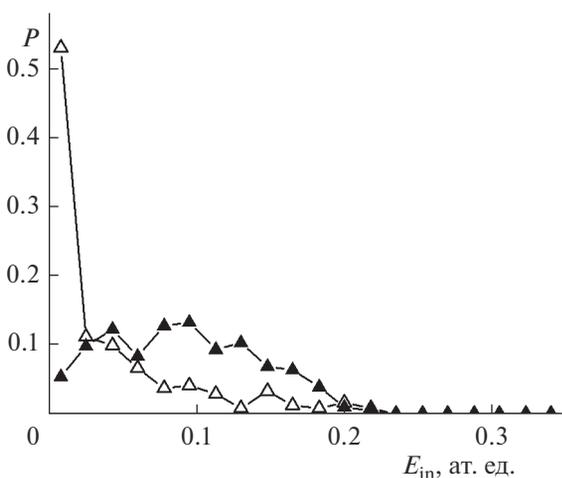


Рис. 4. Распределение прошедших через УНТ armchair (10, 10) молекул H_2O по внутренней энергии: △ при угле влета 0° , ▲ при угле влета 4° .

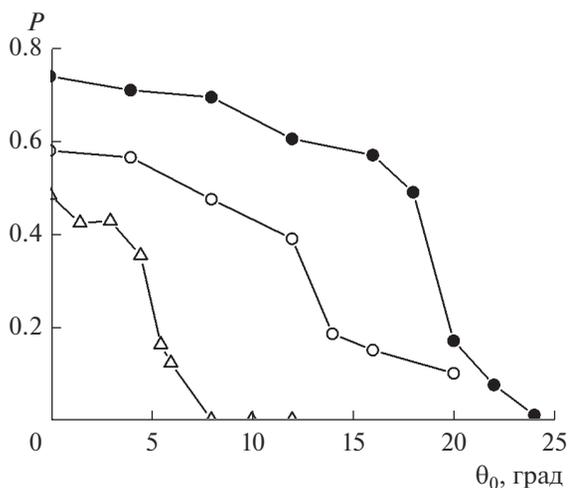


Рис. 5. Вероятность прохождения через УНТ armchair (10, 10) частиц в зависимости от угла падения θ_0 (град): ○ для H_2 , △ H_2O , ● H.

ми УНТ, прошедшая фракция состоит из хорошо каналированных частиц. В этом случае потеря энергии молекул при взаимодействии с электронным газом в УНТ не так велика. Молекулы воды, как имеющие больший размер, находятся в среднем ближе к стенкам и в процессе каналирования теряют при взаимодействии с электронным газом больше энергии.

На рис. 3 показано нормированное на единицу распределение прошедших через УНТ частиц по углу выхода при угле влета 0° . Атомы H имеют самое широкое распределение по углу, поскольку способны продолжать движение в трубке при большой поперечной энергии. Прошедшая фрак-

ция H_2O имеет самое узкое распределение по углу на выходе. Это связано с тем, что частицы, испытавшие сильное взаимодействие со стенкой УНТ, претерпели диссоциацию и не вошли во фракцию прошедших. Молекулы H_2 более устойчивы к движению под большими углами к оси трубки.

На рис. 4 показано нормированное на единицу распределение прошедших через УНТ молекул H_2O по внутренней энергии для двух значений угла влета (0° и 4°). Прошедшая фракция при угле влета 4° имеет значительно более широкое распределение по внутренней энергии. Возбуждаются более сильные колебания и вращения.

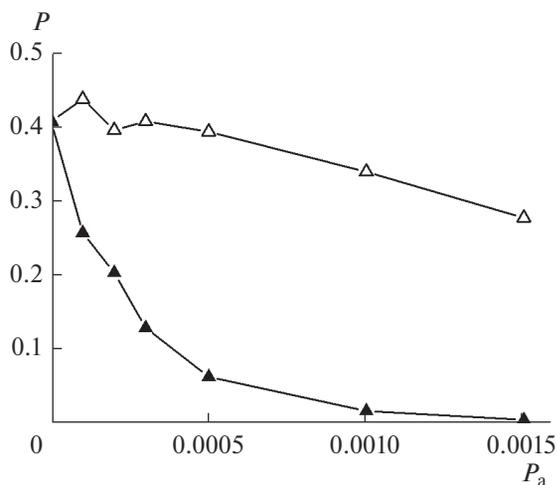


Рис. 6. Вероятность прохождения молекул H_2O через УНТ armchair (10, 10) в зависимости от концентрации адсорбированных атомов P_a : Δ для угла падения 0° , \blacktriangle 4° .

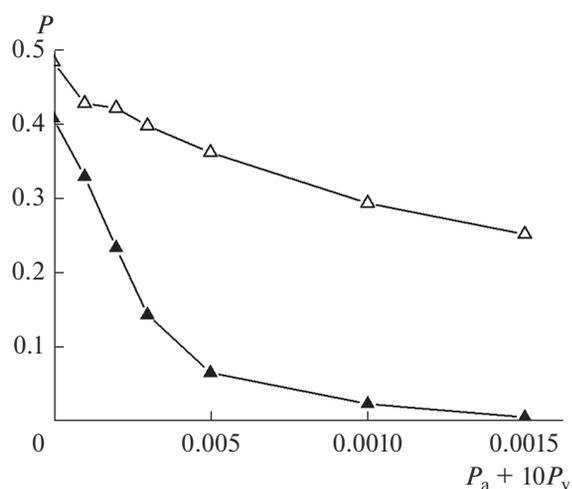


Рис. 7. Вероятность прохождения молекул H_2O через УНТ armchair (10, 10) в зависимости от концентрации адсорбированных атомов P_a при наличии вакансий (парных) с концентрацией $P_v = 10P_a$: Δ для угла падения 0° , \blacktriangle 4° .

Зависимость от угла падения ϑ_0 вероятности прохождения частиц через нанотрубку приведена на рис. 5. Видно, что резкое сокращение числа прошедших через трубку атомов водорода наступает при углах, близких к 8° . Следовательно, данный угол может рассматриваться как критический угол каналирования для атомов водорода заданной энергии. Аналогичный критический угол каналирования для молекул водорода порядка 10° . Вследствие диссоциации, самый малый критиче-

ский угол каналирования имеют молекулы H_2O (порядка 5°). Влияние дефектов структуры УНТ на каналирование существенно выше при углах, близких к критическому. Поэтому для дальнейших расчетов был выбран угол падения пучка частиц $\vartheta_0 = 4^\circ$.

Как показали численные эксперименты по каналированию атомных и молекулярных частиц через нанотрубки, адсорбированные атомы сильнее влияют на характеристики каналирования, чем вакансии. На рис. 6 приведена зависимость вероятности прохождения частиц через УНТ от концентрации адсорбированных атомов P_a . Существенное уменьшение вероятности прохождения наблюдается уже при концентрации $P_a = 0.0002$. Это соответствует всего лишь 30 адсорбированным атомам на всю УНТ данной длины. Таким образом, чувствительность такого метода зондирования весьма высока.

Аналогичная зависимость вероятности прохождения молекул H_2O через УНТ от концентрации адсорбированных атомов P_a при наличии вакансий (парных) с концентрацией, на порядок большей, показана на рис. 7. Вероятность прохождения частиц изменилась незначительно. Этот факт подтверждает более существенную роль адсорбированных в УНТ атомов на условия каналирования.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, применение каналирования трехатомных молекул для исследования жгутов УНТ позволяет обнаруживать с высокой эффективностью такие повреждения структуры, как адсорбированные внутри УНТ атомы и вакансии на стенках. Достаточно малый критический угол каналирования для трехатомных молекул и возбуждение внутренних степеней свободы может служить средством диагностики степени разупорядоченности трубок в жгутах УНТ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Александров В.А., Сабиров А.С. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2015. № 4. С. 53.
2. Александров В.А., Диденко П.Н., Куликаускас В.С., Сабиров А.С., Филиппов Г.М., Черныш В.С. // Известия РАН. Сер. физическая. 2010. Т. 74. № 4. С. 641.
3. Александров В.А., Лысова И.В., Сабиров А.С., Самсонов А.М., Степанов А.В., Филиппов Г.М. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2012. № 2. С. 83.
4. Готт Ю.В. Взаимодействие частиц с веществом в плазменных исследованиях. М.: Атомиздат, 1978. 272 с.

5. *Gumbs G., Balassis A.* // Phys. Rev. B. 2005. V. 71. P. 235410.
6. *Зацепина Г.Н.* Свойства и структура воды. М.: Изд-во МГУ, 1974. 168 с.
7. *Запорожкова И.В., Лебедев Н.Г., Чернозатонский Л.А.* // ФТТ. 2002. Т. 44. № 3. С. 464.
8. *Запорожкова И.В., Литинский А.О., Чернозатонский Л.А.* // Письма в ЖЭТФ. 1997. Т. 66. № 12. С. 799.
9. *Durgun E., Dag S., Bagci V.M.K., Gulseren O., Yildirim T., Ciraci S.* // Phys. Rev. B. 2003. V. 67. P. 201401 (R).
10. *Valencia H., Gil A., Frapper G.* // J. Phys. Chem. C. 2010. V. 114. P. 14141.

The Investigation of the Triatomic Molecules Channeling in Bundles of Carbon Nanotubes

V. A. Aleksandrov, A. S. Sabirov

The channeling of water molecules in bundles of carbon nanotubes in the presence of vacancies on the walls and adsorbed atoms inside the tube is investigated by computer simulation. Estimated calculations showed that the channeling in intertubes space or dechanneling leads to a rapid dissociation of water molecules. Therefore, the study of the channeling in a bundles can be reduced to consider channeling in a separated carbon nanotubes. It is shown that the change of the passed particles beam parameters can detect structural damage of the nanotube bundles. A comparison with similar results for the channeling of atoms and hydrogen molecules is performed. It has been found that the channeling of the triatomic molecules for studies of carbon nanotubes bundles with high efficiency allows to detect such damages of the structure as the adsorbed atoms and vacancies on the walls.

Keywords: nanotubes bundles, channeling, adsorbed atoms, vacancies, energy loss, angular distributions, molecular dynamics method.