

УДК 547.022.11

МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ЗОНДА НА БАЗЕ УГЛЕРОДНОЙ НАНОТРУБКИ

В.В. Баркалин¹, А.С. Чашинский¹, П.А. Жучек¹, С.А. Чижик²

¹ Белорусский национальный технический университет, пр. Независимости, 65, 220013, Минск, Беларусь.
E-mail: barkaline@bntu.by

² Институт тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова НАН Беларуси, ул. П. Бровки, 19, 220072, Минск, Беларусь. E-mail: chizhik_sa@tut.by

Представлены результаты молекулярно-динамического моделирования механических свойств одностенных углеродных нанотрубок (УНТ), их контактного взаимодействия с поверхностью алмаза, а также расчет частот собственных колебаний закрепленной на одном конце УНТ в диапазоне 100 МГц – 70 ГГц методом конечных элементов.

Введение

Исследование механических свойств УНТ представляет интерес для их применений в нанoeлектромеханических системах (НЭМС) и атомно-силовой микроскопии. Наибольшую значимость имеют исследования упругих свойств УНТ с различной хиральностью, изучение их резонансных свойств и контактных взаимодействий с поверхностью твердого тела. Наблюдаемые характеристики основанных на УНТ инденторов для атомно-силовой микроскопии, такие как механические силы, действующие на УНТ, могут испытывать быстрые изменения при коллапсе УНТ под действием медленно меняющейся нагрузки, что может приводить к ошибкам в распознавании сигнала от измерительной головки микроскопа. Благодаря малым размерам нанотрубок частоты их механических резонансов попадают в СВЧ-диапазон, поэтому описание таких резонансных свойств весьма актуально.

Результаты и обсуждение

Для вычисления упругих модулей УНТ были сгенерированы одностенные нанотрубки с различной хиральностью и приблизительно одинаковым диаметром (1.4 нм) и длиной ~ 15 нм, составляющей при этом целое число продольных периодов УНТ (рис. 1). Каждая трубка при этом состоит из примерно 2500 атомов углерода.

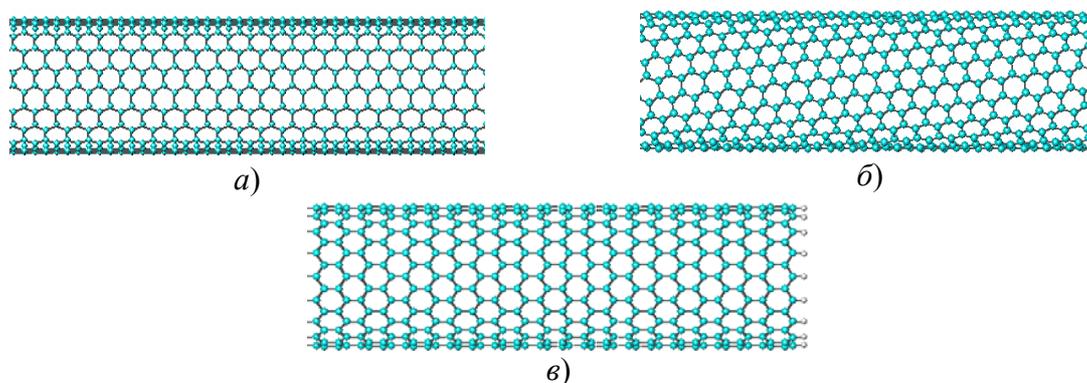


Рис. 1. Одностенные УНТ с хиральностью: а) 10×10 «кресло», б) 12×8, в) 18×0 «зигзаг»

Механические свойства УНТ определялись по изменению их энергии при приложении деформаций вдоль осей x и z нанотрубок (ось z направлена вдоль образующей УНТ). Для вычисления энергии использовался потенциал ММ+ [1, 2]. При определении изменения энергии в случае наложения деформаций применялись два способа. Первый состоял в задании смещений каждому атому УНТ в соответствии с прикладываемыми компонентами тензора деформаций (рис. 2). Величина смещений находилась каждый раз при фиксированном значении действующей компоненты тензора деформаций $\varepsilon = 0.001$. Согласно второму способу (рис. 3), такие смещения задавались только для атомов в верхней и нижней частях УНТ, а положения оставшихся атомов оптимизировались до получения минимума энергии в соответствии с алгоритмом Полака – Райбера молекулярной динамики [2]. Использовался критерий сходимости 0.001 для градиента энергии.

Модули упругости УНТ C_{IJ} затем вычислялись в соответствии с определениями:

$$C_{33} = \frac{1}{2V\varepsilon^2} (E(0, \varepsilon_{33}) + E(0, -\varepsilon_{33}) - 2E(0, 0)),$$

$$C_{13} = \frac{1}{V\varepsilon^2} (E(\varepsilon_{11}, \varepsilon_{33}) - E(\varepsilon_{11}, 0) - E(0, \varepsilon_{33}) + E(0, 0)),$$

где ε_{ij} – задаваемые компоненты тензора деформаций, V – объем УНТ, $E(\varepsilon_{11}, \varepsilon_{33})$ – энергия УНТ в зависимости от деформаций $\varepsilon_{11}, \varepsilon_{33}$.

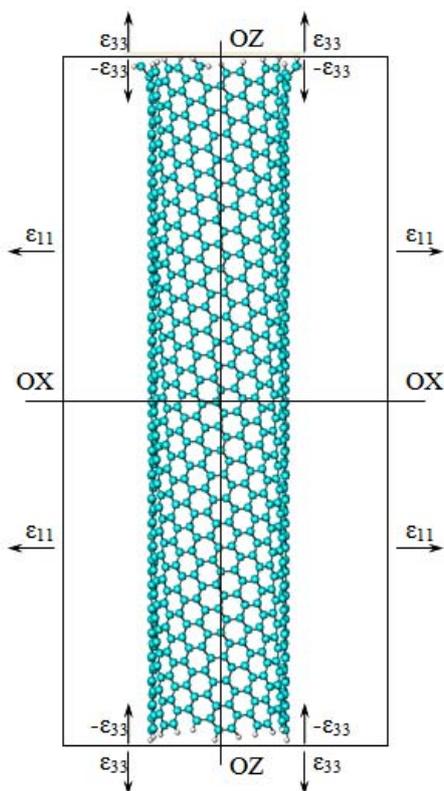


Рис. 2. Смещения приложены ко всем атомам УНТ

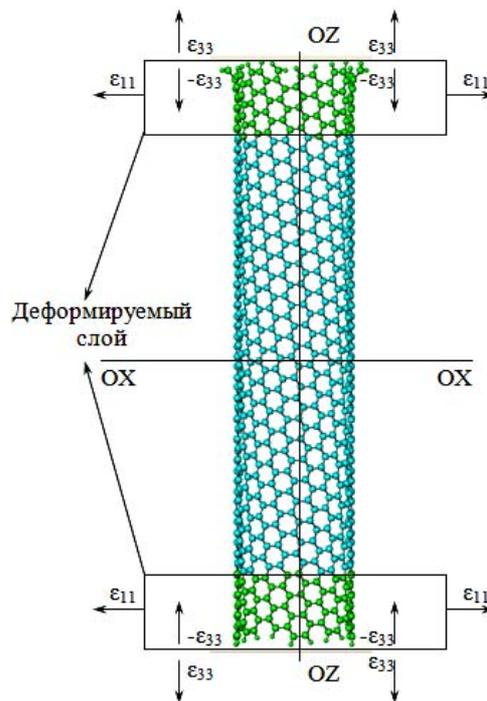


Рис. 3. Смещения приложены только к концевым атомам УНТ, положения остальных атомов оптимизируются

Полученные значения модулей упругости представлены в табл. 1. Их зависимость от параметров хиральности довольно слаба и полностью укладывается в диапазон $\pm 3\%$ от среднего значения. В то же время результаты значительно зависят от способа вычислений, релаксация снимает до трети величины продольных модулей упругости и до 80% поперечных.

Таблица 1

Модули упругости УНТ

Хиральность	Диаметр УНТ, нм	Длина УНТ, нм	$C_{33}, 10^{10}$ Па		$C_{13}, 10^{10}$ Па	
			метод 1	метод 2	метод 1	метод 2
10×10	1.336	14.8	119	80.1	13.9	1.77
12×8	1.344	16.5	121	82.9	14.2	2.31
18×0	1.388	14.9	125	85.8	14.6	1.92

Результаты моделирования контактного взаимодействия закрытой фуллереновой крышкой УНТ (10x10) с поверхностью алмаза (001) методом молекулярной динамики представлены на рис. 4. Длина УНТ 11 нм, начальное расстояние между концом УНТ и поверхностью 7 Å, угол наклона УНТ по отношению к нормали 10°. Подложка пошагово приближалась к УНТ, длина каждого шага 1 Å. После каждого шага предпринималась оптимизация геометрии УНТ с критерием сходимости 0.01 для градиента энергии. Максимальное смещение подложки во время моделирования составило 13 Å. При оптимизации нижний слой нанокристалла алмаза и верхний открытый конец углеродной нанотрубки оставались неподвижными. В результате сближения атомов начинает деформироваться фуллереновая крышка на торце нанотрубки, а затем данная деформация передается на нанотрубку. При достижении вертикального смещения конца нанотрубки приблизительно 3.5 нм происходит коллапс УНТ в средней части, причем при оптимизации место коллапса сдвигается к фиксированному концу УНТ. Смещения атомов подложки пренебрежимо малы. Следует отметить, что деформации углеродных трубок являются упругими и при уменьшении силы воздействия они принимают начальную форму.

На рис. 5, а приведена зависимость энергии УНТ $E(x, y)$ как функция вертикального (ось y) и горизонтального (ось x) смещения конца нанотрубки. Коллапсу нанотрубки соответствует резкое падение энергии. Поскольку вертикальное смещение конца УНТ может быть представлено как функция горизонтального, можно вычислить компоненты механической силы, действующей на конец нанотрубки, как производные энергии нанотрубки $E(x, y(x))$:

$$F_x = \frac{\partial E}{\partial x} + \frac{\partial E}{\partial y} \frac{\partial y}{\partial x}; \quad F_y = \frac{\partial E}{\partial y} \frac{\partial y}{\partial x}.$$

Результаты такого численного дифференцирования представлены на рис. 5 б, в. Видно, что постоянные в среднем до коллапса компоненты силы претерпевают резкое изменение в момент коллапса, хотя сами переменные x и y как координаты конца нанотрубки остаются гладкими.

Методом конечных элементов с использованием пакета LS-DYNA [3] проведено вычисление всех собственных частот и собственных функций целого ряда индивидуальных нанотрубок в частотном диапазоне 100 МГц – 70 ГГц. В пакете LS-DYNA все УНТ представлялись эффективным анизотропным материалом с модулями упругости $C_{11} = 0.39 \cdot 10^{11}$ Н/м², $C_{12} = 0.21 \cdot 10^{11}$ Н/м², $C_{13} = 0.31 \cdot 10^{11}$ Н/м², $C_{33} = 1.21 \cdot 10^{12}$ Н/м², $C_{44} = 0.9 \cdot 10^{10}$ Н/м² в системе координат, где ось z совпадает с центральной осью УНТ.

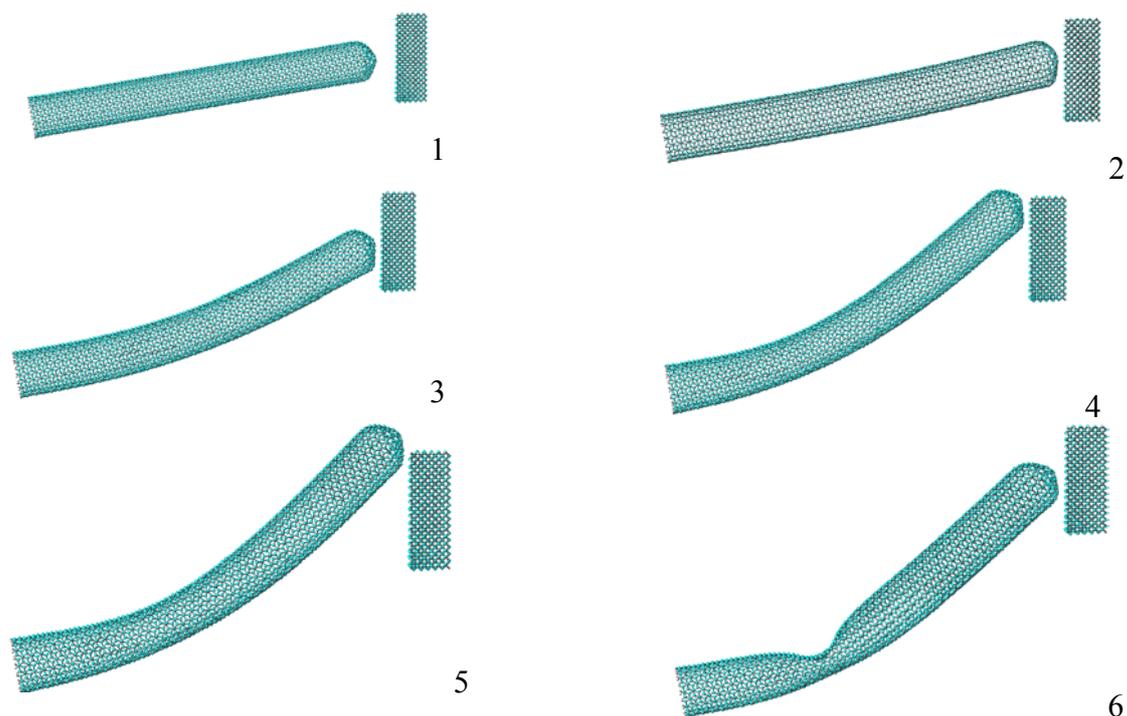


Рис. 4. Моделирование контактного взаимодействия УНТ (10x10) с поверхностью алмаза (001)

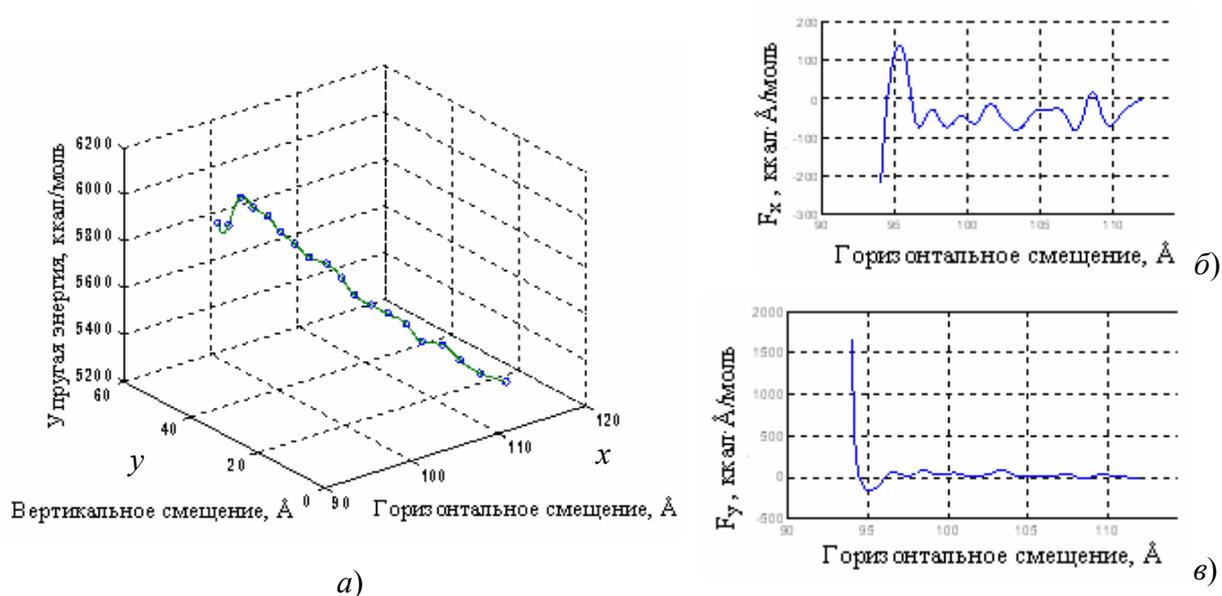


Рис. 5. Энергия УНТ как функция горизонтального и вертикального смещения ее конца (а); компоненты силы, действующей на конец УНТ, в зависимости от горизонтального смещения УНТ (б), (в)

Исследовались резонансные свойства одиночных нанотрубок, закрепленных на одном конце. Расчет проводился на кластере СКИФ К-1000 ОИПИ НАНБ. На рис. 6 представлены гистограммы числа собственных частот нанотрубок длиной 200 нм с различ-

ными диаметрами и толщинами стенок. Очевидно, с увеличением массы нанотрубок при фиксированной длине число собственных мод быстро растет. Следует отметить нерегулярность распределения частот, что должно сказываться на особенностях спектров поглощения нанотрубных материалов в СВЧ-диапазоне и может быть использовано в различных СВЧ-устройствах на их основе. На рис.7 представлена аналогичная гистограмма для УНТ длиной 100 мкм.

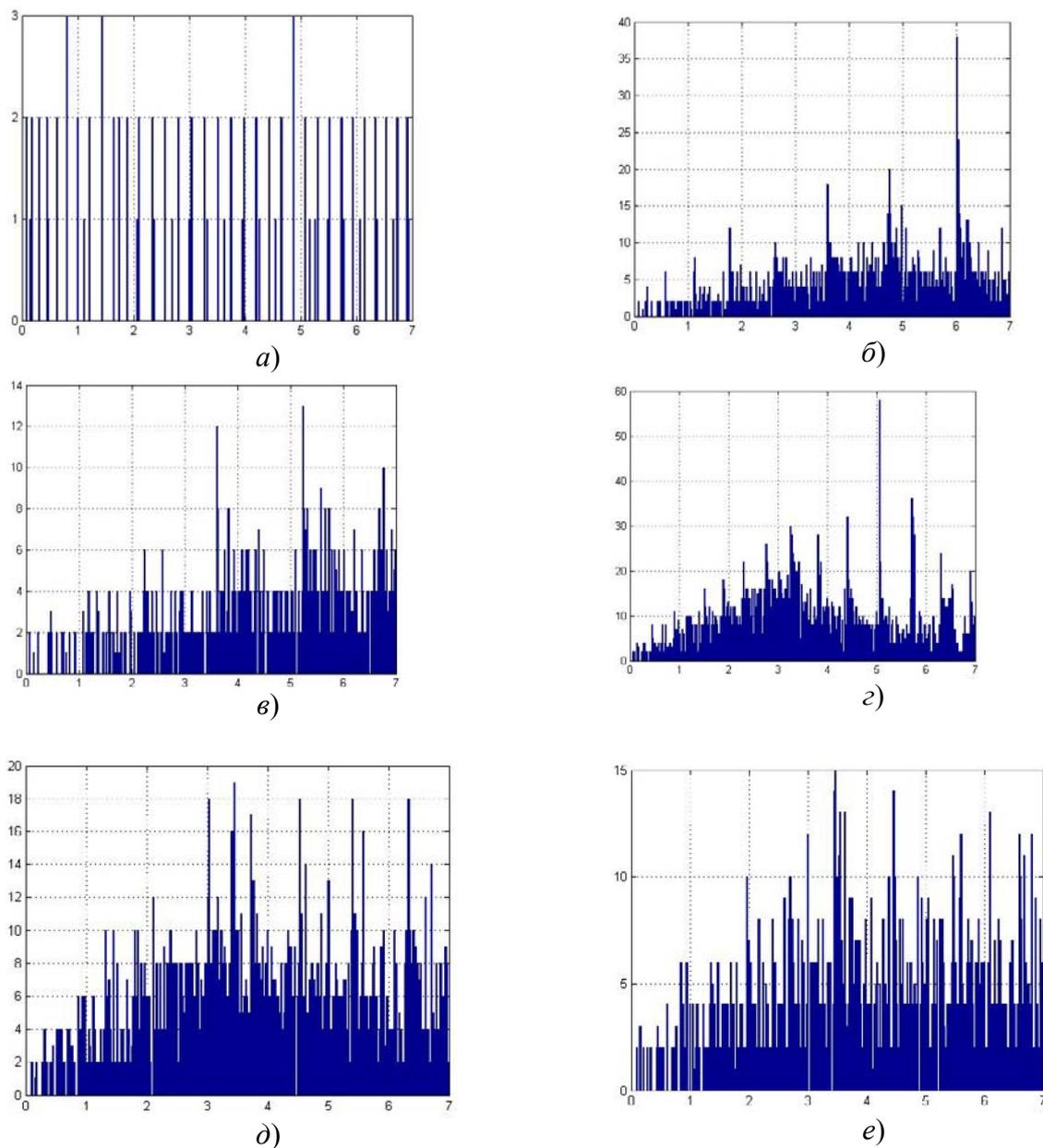


Рис. 6. Гистограммы числа собственных частот (ГГц) УНТ длиной 200 нм с закрепленным концом в диапазоне 0–70 ГГц с интервалом разбиения 200 МГц: УНТ диаметром 2 нм, толщиной стенки 0,3 нм (а), диаметром 20 нм, толщиной 0,3 нм (б), диаметром 20 нм (в), толщиной 0,6 нм, диаметром 40 нм, толщиной 0,3 нм (г), диаметром 40 нм, толщиной 0,6 нм (д), диаметром 40 нм, толщиной 0,9 нм (е)

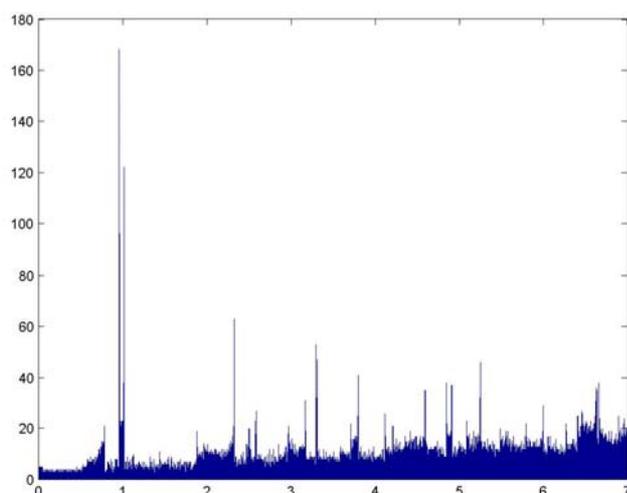


Рис.7. Гистограммы числа собственных частот (ГГц) УНТ длиной 100 мкм, диаметром 40 нм и толщиной 0,9 нм с закрепленным концом в диапазоне 0–70 ГГц с интервалом разбиения 200 МГц

Следует отметить существование резонансных колебаний УНТ большой длины, начиная с частоты 100 МГц. Возбуждение таких колебаний в измерительных элементах атомно-силовой микроскопии будет исследовано дополнительно.

Литература

1. Burkert U. and Allinger N. L. Molecular Mechanics. American Chemical Society Monograph. 1982. 177.
2. Allinger N.L. HyperChem Release 7 for Windows. Hypercube, Inc., Publication HC70-00-01-00, January, 2002.
3. LS-Dyna Keyword User's Manual. Livermore Software Technology Corporation, 2003.