

УДК 547.395

Структура и упругие свойства ОУНТ типов zigzag и armchair, функционализированных атомарным кислородом: теоретическое исследование

И.К. Петрушенко*,

Д.Ю. Зимина, Н.А. Ибрагимов

Иркутский государственный технический университет,

Физико-технический институт

Россия 664074, Иркутск, ул. Лермонтова, 83¹

Received 10.12.2012, received in revised form 17.12.2012, accepted 24.12.2012

В данной работе методом ВР86/SVP в рамках теории функционала плотности были определены структурные параметры и механические свойства для ряда модельных однослойных углеродных нанотрубок (ОУНТ) типов zigzag и armchair. Наше исследование включает в себя квантово-химические расчеты как для чистых, так и для функционализированных атомарным кислородом ОУНТ. Были рассчитаны равновесные геометрии для всех исследуемых структур, а также определены их модули Юнга. Показано, что присоединение кислорода искажает каркас исследуемых типов ОУНТ, причем искажения, вносимые в нанотрубки типа zigzag, более существенны, чем искажения armchair нанотрубок. Найдено, что сильная структурная деформация не приводит к драматическому падению упругих свойств функционализированных ОУНТ. Установлено, что при увеличении диаметра нанотрубок значения их модуля Юнга осциллируют около среднего значения.

Ключевые слова: модуль Юнга, DFT, ОУНТ, оксидирование.

Введение

Однослойные углеродные нанотрубки (ОУНТ) – квазиодномерные наноструктуры с уникальными структурными, механическими, физическими, химическими и электрическими свойствами были открыты Иджимой в 1993 году и уже почти 20 лет являются объектом пристального внимания ученых всего мира [1-6].

Одно из основных применений ОУНТ – их использование в качестве армирующего компонента в новых сверхпрочных материалах. Так, многочисленные экспериментальные и те-

* Corresponding author E-mail address: igor.phd@yandex.ru

¹ © Siberian Federal University. All rights reserved

оретические работы подтвердили не только огромную прочность ОУНТ, но и значительное упрочнение композитов с их добавками [7-11]. Однако получение чистых ОУНТ с идеальной поверхностью является крайне трудной задачей. Как известно, непосредственно после синтеза нанотрубки загрязнены включениями металлических катализаторов и аморфным углеродом, кроме того, к боковым поверхностям ОУНТ в процессе их производства могут присоединяться различные функциональные группы [12]. Все это не позволяет использовать синтезированные ОУНТ без предварительной обработки для упрочнения композитных материалов. Существует ряд методов, которые позволяют получать чистые ОУНТ в одну или несколько препаративных стадий. Среди них можно выделить методику, включающую их обработку кислотой с последующим окислением в среде аргон/кислород. Chiang et. al. показали, что степень очищения ОУНТ при подобной обработке достигает 99,9 % [13]. Данный способ, несомненно, позволяет удалить нежелательные включения из нанотрубок, но может привести к присоединению кислорода на их боковые стенки.

Многочисленные исследования показали, что при экспозиции в кислородной среде существенно меняются электронные, транспортные, эмиссионные свойства нанотрубок [14-16]. Следовательно, окисление очень влияет на их свойства. К настоящему времени вышеназванные вопросы были изучены для достаточно представительного ряда ОУНТ. Однако до сих пор остается неясным характер влияния присоединяемого кислорода на структуру и упругие свойства ОУНТ, что пока не позволяет ответить на вопрос, можно ли использовать окисленные нанотрубки для упрочнения нанокомпозитов без предварительной очистки. Для выяснения такого влияния в данной работе нами были выполнены квантово-химические расчеты структуры и механических свойств ряда модельных ОУНТ в рамках теории функционала плотности.

Материалы и методы

Структуры $C_{12n}H_{4n}$ были использованы в качестве моделей нефункционализированных (чистых) ОУНТ типа armchair, где $n = 4, 5, 6, 7, 8$. Структуры $C_{6n}H_{2n}$ были использованы в качестве моделей чистых ОУНТ типа zigzag, где $n = 9, 11, 12, 13$. Окисленные модели состоят из чистой ОУНТ и одного присоединенного атома кислорода. Концевые связи для всех моделей были насыщены водородом для того, чтобы избежать эффекта «оборванных» связей. Атомы кислорода присоединялись только на внешнюю стенку ОУНТ. Места присоединения были осевыми и внеосевыми (рис. 1).

Для всех вычислений использовалась программа Orca 2.8 [17]. Расчёты проводились в рамках теории функционала плотности (DFT), был использован функционал GGA BP86 [18,19]. В качестве базисного набора взяли набор SVP, эквивалентный широко применяемому набору 6-31G* [20]. Для уменьшения времени вычислений использовали опцию RI (resolution of identity) [21,22].

Методика расчета модуля упругости (Юнга) заключалась в следующем. Сначала рассчитывали оптимальную геометрию модельной нанотрубки, затем ее длину увеличивали на 3 % и жестко закрепляли концевые атомы кислорода. После этого рассчитывали оптимальную геометрию для растянутой модели. Модуль Юнга вычисляли по формуле [23]

$$Y = (\Delta E / S) \times (L / \Delta L^2), \quad (1)$$

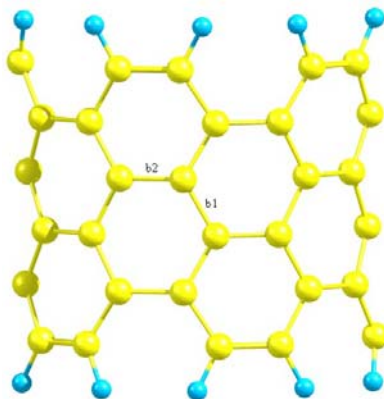


Рис. 1. Боковая поверхность ОУНТ armchair (6,6), задняя стенка опущена для ясности; b1 – осевое место присоединения, b2 – внеосевое место присоединения

где S – площадь сечения ОУНТ, по которому распределено действие растягивающей силы, L – длина деформируемой ОУНТ, ΔL – изменение длины ОУНТ, ΔE – изменение энергии ОУНТ.

Любопытно, что в опубликованных работах параметр S определяется тремя различными методами. Первый и наиболее широко используемый основывается на представлении ОУНТ как полой трубы с шириной стенок, равной межплоскостному расстоянию в графите (3.4 Å). Площадь, на которую действует сила, вычисляют по формуле для площади кольца. В расчетах вторым методом ОУНТ рассматривается в виде стержня, площадь его поперечного сечения S вычисляется по формуле для площади круга. Третий способ схож с первым, однако в статье [4] Якобсон с сотр. предложили считать толщину стенок ОУНТ равной 0.66 Å. Исследователи исходили из результатов собственных вычислений методом молекулярной динамики и двух формул. Первая связывает жесткость при изгибе с модулем Юнга, коэффициентом Пуассона и толщиной стенок ОУНТ, а вторая – жесткость при растяжении с модулем Юнга и толщиной стенок ОУНТ. Полученные последним способом значения модуля Юнга очень велики и достигают 5.5 ТПа. Данное отличие значений модуля Юнга как от результатов экспериментов, так и от других теоретических результатов получило название «парадокс Якобсона». В нашей работе мы использовали первый метод как наиболее широко используемый.

Площадь ОУНТ S рассчитывали по формуле для площади кольца

$$S = \pi(d + a)^2 / 4 - \pi(d - a)^2 / 4 = \pi ad, \quad (2)$$

где d – диаметр нанотрубок, a – межплоскостное расстояние в графите (рис. 2).

Результаты и обсуждение

Чистые ОУНТ. В результате расчетов были получены следующие данные для двух рядов модельных ОУНТ (табл. 1).

Анализируя табличные данные, мы видим, что рассчитанные радиусы ОУНТ находятся в согласии с имеющимися литературными значениями. Так, например, для ОУНТ armchair (6,6)

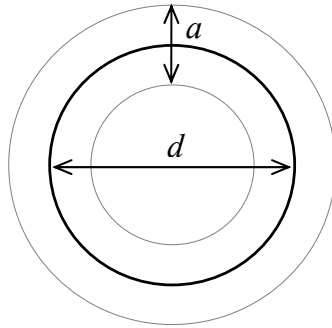


Рис. 2. К расчету площади действия растягивающей силы: d – диаметр ОУНТ, a – межплоскостное расстояние в графите (3.4 Å)

Таблица 1. Структурные характеристики и упругие свойства чистых ОУНТ

Тип ОУНТ	Хиральность	Радиус, Å	Длина, Å	Модуль Юнга, ТПа
Armchair	(4,4)	2.769	6.166	0.538
	(5,5)	3.420	6.166	0.557
	(6,6)	4.113	6.164	0.564
	(7,7)	4.782	6.166	0.462
	(8,8)	5.470	6.166	0.584
Zigzag	(9,0)	3.523	4,293	0.491
	(11,0)	4.305	4,301	0.513
	(12,0)	4.739	4,315	0.639
	(13,0)	5.091	4,305	0.540

рассчитанный радиус 4.113 Å лишь незначительно отличается от данных статей [5] – 4.09 и [24] – 4.111 Å.

В данное время существует небольшое число работ, в которых были получены экспериментальные значения модуля Юнга нанотрубок. Это связано с трудностями манипулирования отдельными нанотрубками, а также со сложностями подбора ряда нанотрубок с идентичными характеристиками. В статьях [2, 25] значения модуля Юнга, полученные с помощью просвечивающего электронного микроскопа, были равны 0.4 – 4.15 и 0.9 – 1.7 ТПа соответственно. В работах с использованием атомно-силового микроскопа найденные значения модуля Юнга были равны 0.8 ± 0.41 [26], 1.002 [27], 1.2 [28] ТПа. Видно, что экспериментальные измерения дают противоречивые сведения о величине модулей Юнга для ОУНТ. Однако анализ большого числа теоретических работ также выявил очень большой разброс модулей Юнга для ОУНТ. Их величины колеблются в пределах 0.4 – 5.5 ТПа. Такую дисперсию результатов мы относим к 1) использованию различных методов квантово-химических расчетов (молекулярная механика, полуэмпирические методы, неэмпирические методы, расчетные методы DFT), 2) различным вариантам определений площади действия растягивающей силы. Для того чтобы избежать хо-

Таблица 2. Значения модуля Юнга для исследуемых О-ОУНТ

Тип ОУНТ	ОУНТ, функционалированная в осевом положении	Модуль Юнга, ТПа	ОУНТ, функционалированная во внеосевом положении	Модуль Юнга, ТПа
Armchair	(4,4)	0.543	(4,4)	0.525
	(5,5)	0.290	(5,5)	0.519
	(6,6)	0.473	(6,6)	0.683
	(7,7)	0.539	(7,7)	0.520
	(8,8)	0.508	(8,8)	0.480
Zigzag	(11,0)	0.472	(11,0)	0.492

рошо известных недостатков методов молекулярной механики и полуэмпирических расчетов, мы использовали расчеты в рамках DFT. Они дают результаты, сравнимые по точности с неэмпирическими методами, однако требуют гораздо меньше машинного времени.

Из таблицы 2 видно, что значения модуля Юнга, полученные в данной работе, находятся в соответствии как с экспериментальными, так и теоретическими данными. Для трубок armchair наблюдаются небольшие колебания значений модуля Юнга относительно среднего значения. ОУНТ (4,4) характеризуется самым малым значением модуля упругости, мы связываем это с наименьшим радиусом данной нанотрубки в ряду исследуемых. В связи с этим формула 2 дает погрешность из-за большой разницы в значениях a и d для этой ОУНТ: величина a одинакова для всех нанотрубок и сильно превышает диаметр трубки (4,4), что может дать несколько искаженное значение модуля упругости для ОУНТ с малыми радиусами.

Для ОУНТ zigzag можно также увидеть осцилляции значений модуля Юнга вокруг среднего значения. ОУНТ (9,0), как и ОУНТ (4,4), обладает наименьшим значением модуля упругости. Мы приписываем это малому радиусу исследуемой модели. В дальнейшем при увеличении радиусов ОУНТ значения их модулей упругости, осциллируя, выходят на плато.

Аномально низкое значение модуля упругости для ОУНТ (7,7) и довольно высокое значение для ОУНТ (12,0), по-видимому, связаны соответственно с малой и большой разностью рассчитанных энергий ΔE , входящих в формулу (1). В то время как значения L , ΔL остаются постоянными для всего ряда исследуемых ОУНТ, значения S монотонно возрастают при переходе от (4,4) к (8,8) и от (9,0) к (13,0), при этом ΔE для ОУНТ (12,0) и (7,7) выпадают из общего «тренда». Это приводит к резким скачкообразным выбросам значения модуля упругости. Причина данного явления – предмет наших будущих исследований.

В целом мы наблюдаем небольшое превышение значений модулей Юнга ОУНТ типа armchair над типом zigzag.

Оксидированные ОУНТ. Оптимизированные структуры оксидированных ОУНТ (О-ОУНТ) zigzag (11,0) и armchair (6,6) в качестве примера приведены на рис. 3.

Присоединение атомарного кислорода ведет к изменению длины нижележащей связи для обоих типов исследуемых ОУНТ. Так, для О-ОУНТ armchair (6,6) равновесные значения b_1 и b_2 при присоединении кислорода в осевом и внеосевом положениях равны соответственно 1.575 и 2.107 Å. В чистой ОУНТ armchair (6,6) значения b_1 и b_2 намного меньше – 1.428 и 1.434 Å. В

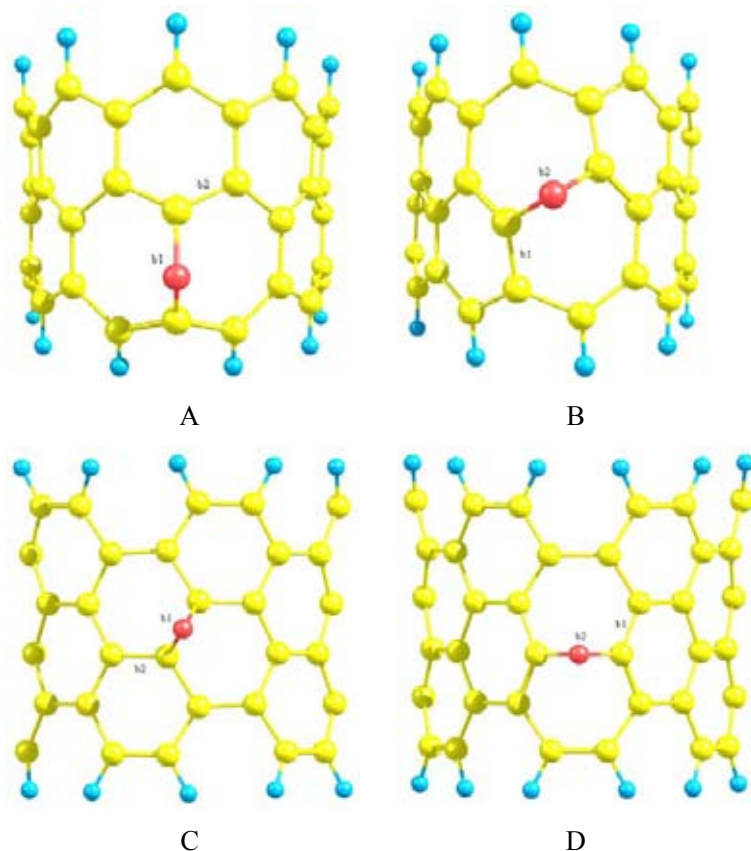


Рис. 3. Боковые поверхности оптимизированных О-ОУНТ zigzag (11,0) (A, B) и armchair (6,6) (C, D). Задняя часть нанотрубок опущена для ясности. A, C – функционализация в осевом положении; B, D – функционализация во внеосевом положении; b1 – расстояние C-C вдоль оси ОУНТ, b2 – расстояние C-C поперек оси ОУНТ

О-ОУНТ zigzag (11,0) величины b1 и b2 равны 2.255 и 2.135 Å соответственно, в чистой ОУНТ zigzag (11,0) они равны 1.454 и 1.428 Å.

Для нанотрубок armchair с уверенностью можно говорить о разрыве C-C-связи (рис. 3D) в случае добавления атома кислорода во внеосевое положение, осевая функционализация ведет лишь к удлинению C-C-связи (рис. 3C). Для ОУНТ zigzag, напротив, можно утверждать о разрыве C-C-связи в обоих случаях функционализации. Расстояния b1 и b2 для таких трубок увеличиваются сильнее, чем для типа armchair, что приводит к большим искажениям идеального каркаса нанотрубок (рис. 3. A, B). Рассчитанные модули Юнга для ряда О-ОУНТ типа armchair и О-ОУНТ zigzag (11,0) представлены в табл. 2.

Анализируя данные табл. 2, видим, что для О-ОУНТ armchair характерно меньшее снижение модуля Юнга после функционализации, чем для трубок zigzag (сравнивались трубки armchair (6,6) и zigzag (11,0) как имеющие близкие по величине диаметры). Это связано с меньшими искажениями, вносимыми атомами кислорода в структуру armchair нанотрубок. Кроме сильного увеличения расстояний C-C в случае трубок zigzag наблюдается «встраивание» атома кислорода в структуру трубки. Валентные углы C-O-C в О-ОУНТ zigzag (11,0), функциона-

лизированной в осевом и внеосевом положениях, составляют 110.1° и 110.7° соответственно. Аналогичные углы в О-ОУНТ armchair (6,6) равны 66.3° и 98.5° соответственно. Тупые углы в случае нанотрубок zigzag свидетельствуют о приближении атома кислорода к их поверхности, которое сопровождается разрывом С-С-связи и более сильной деформацией каркаса нанотрубки.

Низкое значение модуля упругости для О-ОУНТ (5,5), функционализированной в осевом положении, и довольно высокое его значение для О-ОУНТ (6,6), функционализированной во внеосевом положении, выпадающие из общего ряда значений, по-видимому, связаны соответственно с малой и большой разностью рассчитанных энергий ΔE , как это было обсуждено в подразделе «чистые ОУНТ».

Общие тенденции изменений модуля Юнга для О-ОУНТ, функционализированных в различных положениях, аналогичны случаю чистых нанотрубок: небольшие осцилляции вокруг среднего значения, при увеличении диаметра не наблюдается тенденции к увеличению или уменьшению модуля Юнга. В случае armchair нанотрубок атомарный кислород не может сильно реорганизовать их каркас и уменьшение модуля упругости не очень велико (или вообще не наблюдается). Напротив, у ОУНТ типа zigzag наблюдается более сильное геометрическое искажение, что приводит к большему падению модуля Юнга.

Для получения полного представления об изменении упругих свойств нанотрубок при функционализации их кислородом необходимо провести дополнительный ряд квантово-химических вычислений, включающих не только zigzag и armchair, но и хиральные нанотрубки. Поскольку реальный материал для упрочнения нанокompозитов – это спутанный клубок нанотрубок различных длин, радиусов и типов, необходимо использовать при вычислениях более сложные и совершенные модели. В дальнейшем планируется проведение теоретических исследований подобных систем *ab initio* методами высокого уровня на вычислительном кластере НИ ИргТУ.

Заключение

В результате квантово-химических расчетов в рамках теории DFT установлено, что при присоединении атомарного кислорода к боковым стенкам ОУНТ в них возникают структурные перестроения, приводящие к умеренному уменьшению упругости. Найдено, что ОУНТ armchair подвергаются меньшим структурным перестроениям при функционализации, чем ОУНТ zigzag. Поэтому О-ОУНТ типа armchair обладают большими модулем упругости, чем О-ОУНТ типа zigzag. В то же самое время чистые ОУНТ обоих типов обладают примерно одинаковыми модулями Юнга. Обнаружено, что при увеличении диаметра ОУНТ значение их модуля Юнга осциллирует около среднего значения.

Показано, что, несмотря на вносимые кислородом изменения в каркас О-ОУНТ, не происходит драматического уменьшения их модуля упругости, что является важным для исследователей, работающих над созданием новых нанокompозитов.

Благодарности

Эта работа финансировалась в рамках проекта по Постановлению Правительства РФ № 218, грант № 13.G.25.31.0003.

Список литературы

1. Iijima S., Ichihashi T. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter // *Nature*. 1993. 363. P. 603-605.
2. Treacy M. M. J., Ebbesen T. W., Gibson J. M. Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon nanotubes // *Nature*. 1996. 381. P. 678.
3. Wong E. W., Sheehan P. E., Lieber C. M. Nanobeam Mechanics: Elasticity, Strength, and Toughness of Nanorods and Nanotubes // *Science*. 1997. 277. P. 1971.
4. Yakobson B. I., Brabec C. J., and Bernholc J. Nanomechanics of carbon tubes instabilities beyond linear response // *Phys. Rev. Lett.* 1996. 76. P. 2511.
5. Hernandez E., Goze C., Bernier P., and Rubio A.: Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon nanotubes // *Phys. Rev. Lett.* 1998. 80. P. 4502.
6. Петрушенко И.К., Иванов Н.А. Оптические свойства коротких углеродных нанотрубок с концевыми пиррольными заместителями. Квантовохимическое исследование // *Вестник ИргТУ*. 2011, Т. 50. № 3. С. 110-116.
7. Frogley M. D., Ravich D., Wagner H. D. Mechanical properties of carbon nanoparticle-reinforced elastomers // *Compos. Sci. Technol.* 2003. 63 (11). P. 1647–1654.
8. Sen R., Zhao B., Perea D., et al. Preparation of single-walled carbon nanotube reinforced polystyrene and polyurethane nanofibers and membranes by electrospinning // *Nano Letters*. 2004. 4(3). P. 459–464.
9. Frankland S.J.V., Caglar A., Brenner D.W., Griebel M. Molecular simulation of the influence of chemical cross-links on the shear strength of carbon nanotube-polymer interfaces // *J. Phys. Chem. B*. 2002. 106 (12). pp. 3046–3048.
10. Qunaies Z., Park C., Wise K.E., et al. Electrical properties of single wall carbon nanotube reinforced polyimide composites // *Compos. Sci. Technol.* 2003. 63(11). P. 1637–1646.
11. Odegard G.M., Pipes R.B., Hubert P. Comparison of two models of SWCN polymer composites // *Compos. Sci. Technol.* 2004. 64. P. 1011–1020.
12. Харрис П. Углеродные нанотрубы и родственные структуры. М.: Техносфера, 2003. – 336 с.
13. Chiang I. W., Brinson B. E., Smalley R. E., et al. Purification and Characterization of Single-Wall Carbon Nanotubes // *J. Phys. Chem. B*. 2001. 105. P. 1157-1161.
14. Collins P.G., Bradley K., Ishigami M., Zettl A. Extreme Oxygen Sensitivity of Electronic Properties of Carbon Nanotubes // *Science*. 2000. 287. P. 1801.
15. Tang X.P., Kleinhammes A., Shimoda H., et al. NMR Characterization of Electronics Structures of Single-Walled Carbon Nanotubes // *Science*. 2000. 288. P. 492.
16. Kong J., Franklin N.R., Zhou C.W., et al. Nanotube molecular wires as chemical sensors // *Science*. 2000. 287. P. 622.
17. Neese F., ORCA- ab initio. Density Functional and Semiempirical Program Package (v. 2.8.0), Universitat Bonn, 2009.
18. Becke, A. D. Density-Functional Exchange-Energy Approximation with Correct Asymptotic Behavior // *Phys. Rev. A*. 1988. 38. P. 3098- 3100.
19. Perdew, J. P. Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas // *Phys. Rev. A*. 1986. 33. P. 8822-8824.

20. Schaefer A., Horn H., Ahlrichs. R. J. Fully optimized contracted Gaussian-basis sets for atoms Li to Kr // Chem. Phys. 1992. 97. P. 2571- 2577.
21. Eichkorn K., Treutler O., Ohm H., et.al. Auxiliary basis sets to approximate Coulomb potentials // Chem. Phys. Lett. 1995. 240. P. 283 – 390.
22. Eichkorn. K., Weigend P., Treutler O., Ahlrichs R. Auxiliary basis sets for main row atoms and transition metals and their use to approximate coulomb potentials // Theor. Chem. Acc. 1997. 97. P. 119 – 124.
23. Benenson W., Harris J.W., Stocker H., Lutz H.: ‘Handbook of Physics’, Springer – Verlag New York, 2002.
24. Bogar F., Mintmir J.W., Bartha F., Mezo T., Van Alsenoy C. Density-functional study of the mechanical and electronic properties of narrow carbon nanotubes under axial stress // Phys. Rev. B. 2005. 72. P. 085452.
25. Krishnan A., Dujardin E., Ebbesen T. W. Young’s modulus of single-walled Nanotubes // Phys. Rev. Lett. B. 1998. No. 20. P.14013-14019.
26. Salvetat J. P., Briggs G. A. D., Bonard J. M. et al. Elastic and shear modulus of single-walled carbon nanotube ropes // Phys. Rev. Lett. 1999. 82, No. 5, P. 944-947.
27. Yu M. F., Lourie O., Dyer M. J., et.al. Strength and breaking mechanism of multiwalled carbon nanotubes under tensile load // Science. 2000. 287. No. 5453. P. 637-640.
28. Tomblor T. W., Zhou C., Kong, J., et al. Reversible electromechanical characteristics of carbon nanotubes under local-probe manipulation // Nature. 2000. 405. P. 769-772.

Structure and Elastic Properties of Zigzag and Armchair SWNTs Functionalized by Atomic Oxygen: Theoretical Investigation

**Igor K. Petrushenko,
Darya Yu. Zimina and Nikita A. Ibragimov**
*Irkutsk State Technical University
83 Lermontov st., Irkutsk, 664074 Russia*

In this paper, structural and mechanical properties for a number of model single-walled carbon nanotubes (SWNT) of zigzag and armchair types have been thoroughly studied by DFT BP86/SVP method. Our research involved the quantum-chemical calculations for both pristine SWNTs and SWNTs functionalized by atomic oxygen. Equilibrium geometries were calculated for all structures and their Young’s moduli were determined. It was shown that oxygen addition distorts a structure of studied SWNTs. The changes in framework of zigzag nanotubes are more essential than those of armchair nanotubes. It was found that strong structural deformation doesn’t lead to a dramatic fall of elastic properties of oxidated SWNTs. It was established that upon going from the smallest to the biggest nanotubes’ diameter Young’s modulus oscillates near the mean value.

Keywords: Young’s modulus, SWNT, DFT, oxidation.
