

СТРУКТУРА И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФТОРИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК¹

К.А. Тельной², С.А. Созыкин³, В.П. Бескачко⁴

Методами квантово-химического моделирования изучаются строение и механические свойства комплексов, состоящих из углеродных нанотрубок с адсорбированными на их внешней поверхности атомами фтора при небольших содержаниях последнего. Обсуждается возможность образования фтором упорядоченных цепочечных структур, возникающих на заключительных этапах процесса фторирования углеродных нанотрубок.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки, галогенизация, фторирование, механические свойства, теория функционала плотности.

Введение

Эксплуатация перспективных свойств углеродных нанотрубок (УНТ) в технических приложениях предполагает эффективную манипуляцию ими. Этому препятствует склонность УНТ к образованию пучков, что при создании нанокомпозиций, например, не позволяет добиться однородного распределения наночастиц по объему образца. Одно из решений проблемы диспергирования УНТ в органических растворителях состоит в модификации нанотрубок – изменения их структуры и свойств путем изменения их химического состава и строения. Примером такого подхода является галогенизация УНТ [1, 2] – синтез соединений УНТ с элементами VII группы таблицы Менделеева, в основном с фтором.

Как показывает эксперимент, максимальная степень фторирования нанотрубок соответствует стехиометрическому соотношению C_2F . В ряде работ [2–5] было показано, что галоген над поверхностью нанотрубки может образовывать упорядоченные структуры. Например, моделируя фторированные зигзаговидную (18,0) и кресловидную (10,10) УНТ, авторы статьи [4] определили наиболее стабильные упорядоченные конфигурации атомов фтора при максимальном его содержании на поверхности трубок. Оказалось, что они имеют цепочечную структуру, причем над поверхностью кресловидной нанотрубки эти цепочки располагаются вдоль оси трубки, а над зигзагообразной – вдоль винтовой линии, навитой на каркас УНТ. Последняя конфигурация менее стабильна, чем первая.

В реальных процессах фторирования насыщение поверхности может достигаться только в их конце, а вначале происходит последовательное и случайное заселение фтором поверхности УНТ. При этом неясно, каким образом изначально неупорядоченная структура из атомов фтора превращается в одну из упомянутых выше упорядоченных цепочечных структур. В частности, неясно, существует ли тенденция к образованию цепочек уже на ранних стадиях фторирования, при малом содержании фтора на поверхности трубки. Независимо от ответа на этот вопрос на любой стадии фторирования в модифицированной нанотрубке происходят изменения ее атомной и электронной структуры. Сейчас неизвестно, как это сказывается на свойствах рассматриваемых объектов и, в первую очередь, на механических свойствах, представляющих практический интерес для технологии нанополимеров. В настоящей работе делается попытка получить ответы на эти вопросы с помощью методов неэмпирического компьютерного моделирования.

Модель и методика исследований

В качестве объекта исследования был выбран фрагмент УНТ (6,0) (диаметр углеродного каркаса 0,47 нм) с металлическим типом проводимости. Длина фрагмента равнялась 1,8 нм, что согласно работе [6] обеспечивает малое влияние на результаты граничных эффектов. Моделирование проводилось при помощи *ab initio* и полуэмпирических методов квантовой химии, реализованных в пакете Firefly [7], хорошо зарекомендовавшем себя при расчете свойств больших молекулярных систем.

¹ Работа выполнялась при финансовой поддержке Минобрнауки (государственное задание № 2012065).

² Тельной Константин Александрович – студент, кафедра оптики и спектроскопии, Южно-Уральский государственный университет.

³ Созыкин Сергей Анатольевич – аспирант, кафедра общей и теоретической физики, Южно-Уральский государственный университет.
E-mail: sergey.sozykin@gmail.com

⁴ Бескачко Валерий Петрович – доктор физико-математических наук, профессор, кафедра общей и теоретической физики, Южно-Уральский государственный университет.

Краткие сообщения

Для сокращения времени расчетов проводилась предварительная оптимизация геометрии моделей с помощью «быстрого» полуэмпирического метода PM3. Конфигурации, которые приводили к образованию связей F–C, окончательно оптимизировались с помощью первопринципного метода функционала электронной плотности с гибридным обменно-корреляционным функционалом V3LYP. С помощью этой процедуры были получены равновесные конфигурации систем «УНТ (6,0) + n атомов фтора», в которых число n варьировалось от одного до трех. Расчет механических свойств также проводился из первых принципов по методике, описанной нами ранее [6].

Оказалось, что вблизи углеродного каркаса атомы фтора находятся в равновесии, располагаясь напротив узлов углеродного каркаса на расстоянии 0,142 нм от атома углерода (в согласии с данными [28] 0,149 нм). Если занумеровать часть узлов, как показано на рис. 1, то положение присоединяемых атомов фтора будет удобно характеризовать указанием списка (i, k, l, \dots) номеров атомов углерода, над которыми они находятся. Например, список (1,5,9) означает, что три атома фтора располагаются над 1-м, 5-м и 9-м атомами углерода, показанными на рис. 1.

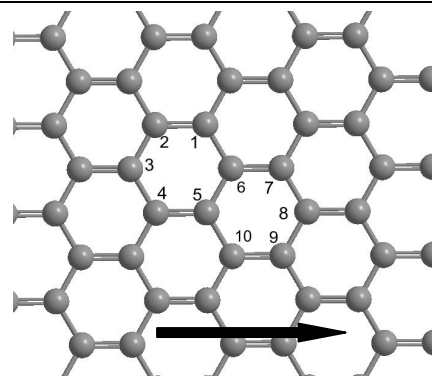


Рис. 1. Развертка моделируемого фрагмента УНТ (6,0) на плоскость. Цифры нумеруют атомы углерода, над которыми располагаются атомы фтора с внешней стороны трубки. Стрелкой обозначено направление оси трубки

Результаты

В табл. 1 представлены характеристики ряда экзоэдральных комплексов УНТ с одним, двумя и тремя атомами фтора. Здесь приведены разности ΔE_{Total} полных энергий рассматриваемой и наиболее стабильной конфигурации атомов фтора при данном их количестве, величина электрического заряда Q_{trans} , перенесенного с трубки на i -й атом фтора (F_i) и изменение $\Delta L_{связи}(i-j)$ длин связей C–C между i -м и j -м атомами углерода в окрестности присоединенного атома фтора в энергетически наиболее выгодных конфигурациях.

Из табл. 1 видно, что если первый присоединенный к трубке атом находится напротив узла (7) углеродного каркаса (будем говорить – в узле (7)), тогда второй предпочитает локализоваться в ближайшем узле (6), связь которого с узлом (7) направлена вдоль оси трубки. Альтернативное его расположение в другом ближайшем узле (8) энергетически невыгодно. Более выгодным даже оказывается его расположение в узле (10), являющемся «третьим» соседом узла (7). Последнее, однако, может означать, что атомы F_7 и F_{10} уже слабо взаимодействуют друг с другом. При добавлении третьего атома к уже образовавшемуся «димеру» (6-7) наиболее выгодной оказывается конфигурация (5-6-7) в которой добавляемый атом является ближайшим соседом уже имеющих двух. Новая связь (5-6) по необходимости направлена под углом к уже имеющейся связи (6-7). Видно, что образовавшийся «тример» является элементом цепочечных структур, рассмотренных в работах [3, 5, 8].

Величина электрического заряда Q_{trans} , перенесенного с трубки на атом фтора, во всех рассмотренных случаях мало зависит от числа и конфигурации присоединяемых атомов фтора и лежит в интервале (0,42–0,45) $|e|$, что близко к результату работы [8], где для случая адсорбции одного атома фтора она составила 0,41 $|e|$. В связи с этими результатами отметим, что для другого галогена, хлора, адсорбирующегося на внутренней поверхности УНТ, в работе [9] было обнаружено существенно большее перераспределение заряда ($\sim 1 |e|$).

В окрестности присоединенных атомов фтора наблюдается существенное удлинение связей C–C. При этом вблизи единичного атома фтора они удлиняются на 6–8 % (первое число относится к связям, ориентированным вдоль оси трубки, а вторая – под углом к ней), а при адсорбции двух и трех атомов этот диапазон составляет 8–11,5 % и 8–15,6 % соответственно. При адсорбции трех атомов фтора изменение геометрии не является локальным: сечение нанотрубки даже вблизи торцов модели отличается от окружности. Такое изменение длин связей и геометрии трубки в целом не может не повлиять на механические свойства УНТ – модули Юнга и сдвига. Результаты их расчета приведены в табл. 2 для рассмотренных выше равновесных конфигураций комплексов. Для чистой УНТ (6,0) полученное значение модуля Юнга хорошо согласуется с экспериментальными данными (0,95±0,13 ТПа [10]). Ее модуль сдвига экспериментально пока не определен.

Теоретические оценки [11] для УНТ малых диаметров дают для модуля сдвига величину ~0,3 ТПа, которая монотонно увеличивается с увеличением диаметра трубки до значения ~ 0,5 ТПа.

Таблица 1

Исследованные состояния фторированной нанотрубки с адатомами фтора

Конфигурация	ΔE_{Total} , эВ	Q_{trans} , (по Малликену), e			$\Delta L_{связи}$, %
(7)	0	F ₇ = -0,45			(6-7) ~ 6% (7-8) ~ 8%
(3,7)	1,55	F ₃ = -0,46	F ₇ = -0,45		
(6,7)	0	F ₆ = -0,44	F ₇ = -0,43		(6-7) ~ 11,5% (7-8) ~ 8%
(8,7)	0,93	F ₇ = -0,43	F ₈ = -0,42		
(9,7)	1,96	F ₇ = -0,45	F ₉ = -0,45		
(10,7)	0,57	F ₁ = -0,44	F ₂ = -0,43		
(2,9)	1,55	F ₁ = -0,45	F ₂ = -0,45		
(5,6,7)	0	F ₅ = -0,42	F ₆ = -0,42	F ₇ = -0,42	(6-7) ~ 11,5% (7-8) ~ 8% (5-6) ~ 15,6%
(3,6,7)	0,13	F ₃ = -0,43	F ₆ = -0,41	F ₇ = -0,42	
(4,6,7)	1,33	F ₄ = -0,43	F ₆ = -0,42	F ₇ = -0,45	
(10,6,7)	1,17	F ₆ = -0,43	F ₇ = -0,43	F ₁₀ = -0,44	

Таблица 2

Модули Юнга и сдвига для наиболее стабильных расположений фтора

Число атомов фтора	Модуль Юнга, ТПа	Модуль сдвига, ТПа
0	1,08	0,500
1	1,06	0,504
2	1,02	0,509
3	1,27	0,383

Из табл. 2 видно, что упругие модули мало изменяются при добавлении к трубке одного-двух атомов фтора (то есть, при концентрации фтора ~ 1–2 ат. %). Значительное изменение (увеличение модуля Юнга на 25 % и уменьшение модуля сдвига примерно на ту же величину) начинается при добавлении третьего атома (при c_F 3 ат. %). Такое изменение, очевидно, связано с существенной перестройкой геометрии комплекса, рассмотренной выше.

Заключение

Таким образом, выполненные в настоящей работе расчеты показывают, что:

- 1) уже на начальных этапах процесса фторирования следует ожидать образования на поверхности УНТ кластеров фтора, имеющих геометрию, способствующую дальнейшему формированию цепочечных структур;
- 2) даже при малых содержаниях фтора на поверхности УНТ существенно изменяется ее геометрия и упругие свойства.

Литература

1. Nyden, M.R. Calculations of the energy of mixing carbon nanotubes with polymers / M.R. Nyden, S.I. Stoliarov // Polymer. – 2008. – Vol. 49. – P. 635–541.
2. Margulisa, V.I.A. Chemisorption of single fluorine atoms on the surface of zigzag single-walled carbon nanotubes: A model calculation / V.I.A. Margulisa, E.E. Muryumin // Physica B. – 2007. – Vol. 390. – P. 134–142.
3. Bettinger, H.F. Experimental and computational investigations of the properties of fluorinated single-walled carbon nanotubes / H.F. Bettinger // Physical Chemistry. – 2003. – Vol. 4. – P. 1283–1289.
4. Kudin, K.N. Fluorinated single-wall carbon nanotubes / K.N. Kudin, H.F. Bettinger, G.E. Scuse-ria // Physical Review B. – 2001. – Vol. 63. – P. 045413.
5. Pattern formation on carbon nanotube surfaces / C.P. Ewels, G.V. Lier, J.-C. Charlier *et al.* // Physical Review Letters. – 2006. – Vol. 96. – P. 216103.

6. Бескачко, В.П. Механические свойства однослойных углеродных нанотрубок / В.П. Бескачко, С.А. Созыкин, Е.Р. Соколова // Все материалы. Энциклопедический справочник. – 2010. – № 7. – С. 19–23.
7. Granovsky, A. A., Firefly version 7.1.G / A. A. Granovsky // [www http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html](http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html)
8. Pan, H. *Ab initio* study of F- and Cl-functionalized single wall carbon nanotubes / H. Pan, Y.P. Feng, J.Y. Lin // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2006. – Vol. 18. – P. 5175–5184.
9. Созыкин, С.А. Взаимодействие углеродных нанотрубок (7,7) и (8,8) с внедренными атомами / С.А. Созыкин, В.П. Бескачко // Вестник ЮУрГУ. Серия «Математика. Механика. Физика». – 2010. – Вып. 2. – № 9(185). – С. 87–91.
10. Asaka, K. Atomistic dynamics of deformation, fracture, and joining of individual single-walled carbon nanotubes / K. Asaka, T. Kizuka // *Physical review B*. – 2005. – Vol. 72. – P. 115431.
11. Tserpes, K. Finite element modeling of single-walled carbon nanotubes / K. Tserpes, P. Papanikos // *Composites: Part B*. – 2005. – Vol. 36. – P. 468–477.

Поступила в редакцию 18 октября 2012 г.

STRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES OF FLUORINATED CARBON NANOTUBES

K.A. Telnoy¹, S.A. Sozykin², V.P. Beskachko³

Structure and mechanical properties of complexes consisting of carbon nanotubes adsorbed on their outer surface small content of fluorine atoms are studied by methods of quantum-chemical modeling. Possibility of fluorine ordered chain structures that arise in the final stages of fluorination of carbon nanotubes is discussed.

Keywords: carbon nanotubes, halogenation, fluorination, mechanical properties, density functional theory.

References

1. Nyden M.R., Stoliarov S.I. Calculations of the energy of mixing carbon nanotubes with polymers. *Polymer*. 2008. Vol. 49. p. 635–541.
2. Margulisa V.I.A., Muryumin E.E. Chemisorption of single fluorine atoms on the surface of zigzag single-walled carbon nanotubes: A model calculation. *Physica B*. 2007. Vol. 390. pp. 134–142.
3. Bettinger H.F. Experimental and computational investigations of the properties of fluorinated single-walled carbon nanotubes. *Physical Chemistry*. 2003. Vol. 4. pp. 1283–1289.
4. Kudin K.N., Bettinger H.F., Scuseria G.E. Fluorinated single-wall carbon nanotubes. *Physical Review B*. 2001. Vol. 63. p. 045413.
5. Ewels C.P., Lier G.V., Charlier J.-C., Heggie M.I., Briddon P.R. Pattern formation on carbon nanotube surfaces. *Physical Review Letters*. 2006. Vol. 96. p. 216103.
6. Beskachko V.P., Sozykin S.A., Sokolova E.R. *Mekhanicheskie svoistva odnosloinykh uglerodnykh nanotrubok. Vse materialy. Entsiklopedicheskii spravochnik* (The mechanical properties of single-walled carbon nanotubes. All materials. Encyclopedic Handbook.). 2010. no. 7. pp. 19–23.
7. Granovsky A. A. Firefly version 7.1.G. [www http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html](http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html)
8. Pan H., Feng Y.P., Lin J.Y. *Ab initio* study of F- and Cl-functionalized single wall carbon nanotubes. *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2006. Vol. 18. pp. 5175–5184.
9. Sozykin S.A., Beskachko V.P. Vzaimodeistvie uglerodnykh nanotrubok (7,7) i (8,8) s vnedrennymi atomami (Interaction of carbon nanotubes (7,7) and (8,8) with embedded atoms). *Vestnik YuUrGU. Seriya «Matematika. Mekhanika. Fizika»*. 2010. Issue 2. no. 9(185). pp. 87–91. (in Russ.).
10. Asaka K., Kizuka T. Atomistic dynamics of deformation, fracture, and joining of individual single-walled carbon nanotubes. *Physical review B*. 2005. Vol. 72. pp. 115431.
11. Tserpes K., Papanikos P. Finite element modeling of single-walled carbon nanotubes. *Composites: Part B*. 2005. Vol. 36. pp. 468–477.

¹ Telnoy Konstantin Aleksandrovich is Undergraduate Student, Department of Optics and Spectroscopy, South Ural State University.

² Sozykin Sergey Anatolevich is Post-graduate student, General and Theoretical Physics Department, South Ural State University.

E-mail: sergey.sozykin@gmail.com

³ Beskachko Valeriy Petrovich is Dr. Sc. (Physics and Mathematics), Professor, General and Theoretical Physics Department, South Ural State University.