

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Направление подготовки *Химия*

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА

*Компьютерное моделирование термодинамических свойств
углеродных нанотрубок и нанолент*

Студент 4 курса

Шур Вероника Арсеньевна

Уровень/ступень образования:

бакалавриат

Заведующий кафедрой:

доктор физ.-мат. наук, профессор

Эварестов Роберт Александрович

Научный руководитель:

к.х.н., доцент Бандура Андрей Вилович

Санкт-Петербург

2018 год

Содержание

Введение	3
1. Литературный обзор	5
1.1. Углеродные нанотрубки	5
1.2. Углеродные наноленты.....	9
2. Методическая часть	17
3. Обсуждение результатов	20
1.1. Графен	20
1.2. Углеродные нанотрубки	24
1.3. Углеродные наноленты.....	31
4. Выводы.....	41
5. Благодарности	42
Список цитированной литературы.....	43

Введение

Углеродные наноматериалы занимают ведущее положение среди наиболее изучаемых объектов в химии со времени открытия фуллеренов в 1985 году, углеродных нанотрубок в 1991 году и выделения в свободном виде в 2004 году графена – монослоя графита [1–3].

Графен – это новейший наноматериал, который обладает большой механической прочностью, высокой теплопроводностью и максимальной среди известных материалов подвижностью носителей заряда, в данном случае электронов [4]. Графен также интересен с научно-теоретической точки зрения, как стабильный двумерный кристалл, поскольку долгое время считалось, что двумерные кристаллы не могут быть выделены в чистом виде [5].

Углеродные нанотрубки находят все большее применение благодаря своей прочности, гибкости и упругости, а также теплоемкости, превышающей теплоемкость алмаза [6,7].

Углеродные наноленты представляют собой новый класс материалов, которые считаются весьма перспективными для создания наноэлектронных и оптико-электронных устройств [8].

Несмотря на большое число теоретических работ, посвященных изучению углеродных наноматериалов, практически отсутствуют расчеты термодинамических свойств нанотрубок и нанолент, включая рассмотрение их взаимной устойчивости. Данная работа направлена на решение указанной проблемы.

Цели данного исследования:

- Изучить влияние температуры на термодинамические и механические свойства графена, рассчитанные на основе силового поля.
- Установить различие между термодинамическими функциями, получаемыми для графена в гармоническом и квазигармоническом приближении.
- Изучить влияние энтропийных эффектов и температуры на энергию сворачивания углеродных нанотрубок.
- Исследовать равновесную структуру нанолент и их стабильность относительно сворачивания в нанотрубки.

- Изучить влияние энтропийных эффектов и температуры на энергию вырезания углеродных нанолент
- Установить влияние пассивирования водородом на структуру и свойства нанолент.

Выпускная квалификационная работа состоит из введения, литературного обзора, методической части, обсуждения результатов, выводов и списка цитируемой литературы. Литературный обзор содержит описание экспериментальных и теоретических исследований углеродных нанотрубок и нанолент. В методической части изложен метод моделирования графена, нанотрубок и нанолент.

1. Литературный обзор

1.1. Углеродные нанотрубки

Углеродные нанотрубки – это аллотропная модификация углерода с цилиндрической наноструктурой [9].

Для углеродных нанотрубок межатомное расстояние равно длине углерод-углеродной ковалентной связи – 0.142 нм. Наименьший известный диаметр синтезированных нанотрубок – 0.33 нм [10]. Одностенные углеродные нанотрубки могут объединяться в пучок силами Ван-дер-Ваальса. Электронные свойства графена, графита и углеродных нанотрубок определяются связывающими π - и разрыхляющими π^* -орбиталями. Когда уменьшается диаметр трубки, возрастает ее кривизна, что сказывается на электронных и фононных свойствах углеродных нанотрубок, так как все более неплоская геометрия углеродных колец в нанотрубках предполагает все более смешанный σ - π характер связей [9].

Углеродные нанотрубки представляют интерес по нескольким причинам. Во-первых, нанотрубки обладают исключительной гибкостью и упругостью, однако являются весьма прочными [6]. Во-вторых, теплопроводность некоторых нанотрубок выше теплопроводности алмаза [7]. В-третьих, нанотрубки интересны как очень длинные объекты. Их длины могут достигать миллиметров, то есть макроскопических значений [10]. В-четвертых, они могут быть проводниками или полупроводниками в зависимости от их хиральности [9].

Организованные структуры нанотрубок, такие как выровненные «леса», нити и листы обещают сохранить и приумножить свойства индивидуальных нанотрубок и привести новые, включая восстановление формы [11], сухую адгезию [12], высокий уровень амортизационных свойств [13,14], терагерцовую поляризацию [15], поглощение, близкое по уровню к идеальному поглощению абсолютно черного тела [16], а также термоакустическую звуковую эмиссию [17].

Большая часть углеродных нанотрубок, производимых в наши дни, используется для получения композитных материалов и тонких пленок, в которых реализуются определенные аспекты структуры нанотрубок [18].

Порошки углеродных нанотрубок, смешанные с полимерами, могут повышать их жесткость, прочность и плотность, а также амортизационные свойства, что может быть важно в производстве предметов, испытывающих экстремальные нагрузки [18].

Композиты на основе углеродных нанотрубок уже использовались для конструирования велосипедов наивысшего качества, для производства красок для остовов кораблей, для изготовления транзисторов, для защиты от электростатического разряда известного космического аппарата «Юнона» [18].

Добавление углеродных нанотрубок в антикоррозионные покрытия для металлов может увеличить жесткость и прочность покрытия, что может быть полезно для защиты катодов в электрохимических элементах [18].

Высококачественные одностенные углеродные нанотрубки привлекательны для использования при создании транзисторов по причине малого электронного рассеяния и ширины запрещенной зоны, зависящей от диаметра и хирального угла [18].

Также в перспективе углеродные нанотрубки могут применяться для очищения воды. Листы сплетенных нанотрубок могут образовывать механически крепкие сети с контролируемой наноразмерной пористостью [18].

В ближайшей перспективе углеродные нанотрубки могут применяться для очищения воды. Листы из сплетенных специальным образом нанотрубок могут образовывать механически крепкие сети с контролируемой наноразмерной пористостью [18].

Углеродные нанотрубки также представляют интерес в качестве компонентов биосенсоров и медицинских устройств, что обусловлено пространственной и химической совместимостью с биомолекулами, такими, как ДНК и белки [18]. Биосенсоры на основе одностенных углеродных нанотрубок могут демонстрировать большие изменения в электрическом сопротивлении и оптических свойствах в ответ на воздействие окружающей среды [19,20].

Статьи о синтезированных углеродных нанотрубках начали появляться в отечественных и зарубежных журналах во второй половине 20 века. Впервые информация о том, что углеродные нити могут быть полыми и иметь наноразмерный диаметр появилась в статье Радущкевича в 1952 году, однако статья не была переведена на английский язык [21]. Затем в 1976 году Эндо получил углеродные нанотрубки методом парофазного выращивания из графита [22]. В 1979 году Абрахамсон получил углеродные нанотрубки методом дугового разряда [23]. В 1981 году группа советских ученых опубликовала результаты химической и структурной

характеризации углеродных наночастиц, полученных из монооксида углерода. Авторы назвали этот продукт углеродными многослойными трубчатыми кристаллами. Они впервые описали нанотрубку типа «кресло» и хиральную нанотрубку [24].

Научный интерес к углеродным нанотрубкам значительно возрос после работы Ииджимы, получившего двухстенные иглоподобные нанотрубки (4-30 нм в диаметре, до 1 микрометра длиной) методом дугового испарения графита [2]. В 1992 году была впервые рассчитана квантово-химическим методом структура углеродной нанотрубки с использованием локального функционала плотности. Было обнаружено, что одностенная нанотрубка типа «кресло» имеет проводящие свойства близкие к проводящим свойствам металлов [25]. В 1993 году Ииджимой были впервые получены одностенные углеродные нанотрубки [26].

Химическое осаждение из газовой фазы – основной современный способ производства больших объемов углеродных нанотрубок. Обычно для этого используются реакторы с кипящим слоем, что делает возможной диффузию газа и передачу тепла наночастицам металлического катализатора [27]. Широкомасштабный синтез данным методом подходит в основном для производства многостенных углеродных нанотрубок. Зато модификация условий, при которых производится химическое осаждение из газовой фазы, делает возможным предпочтительный синтез проводящих и полупроводящих одностенных углеродных нанотрубок с селективностью 90-95% [28,29], допирование нанотрубок бором или азотом [30,31] и направленное выращивание в потоке изолированных одностенных нанотрубок до 18.5 см длиной [32].

Высококачественные волокна, состоящие из выровненных одностенных углеродных нанотрубок, могут быть изготовлены вращением суспензий нанотрубок с их коагуляцией [33].

В 1995 году Сеттоном были исследованы термодинамические свойства многостенных углеродных нанотрубок, такие, как энтальпии образования, с использованием потенциала Леннарда-Джонса. Энтальпия образования углеродных нанотрубок оказалась положительной, из чего автор сделал вывод об их метастабильности [34]. В 1999 году Санчез-Портал исследовал одностенные углеродные нанотрубки с помощью расчетов *ab initio*, и получил зависимости длин

связей и углов между связями, а также энергий сворачивания от радиусов нанотрубок. Оказалось, что длины связей уменьшаются, а углы между связями увеличиваются с возрастанием радиуса [35].

В 2004 году Дженгом были исследованы механические свойства одностенных углеродных ахиральных нанотрубок одинакового радиуса с хиральностями кресло (6,6) и зигзаг (10,0), а также хиральной (8,3). Исследования проводились молекулярно-динамическим методом с использованием потенциала Терсофф-Бреннера. Было выявлено, что нанотрубка (6,6) среди исследованных нанотрубок обладает лучшими прочностью и жесткостью при деформации. Также было обнаружено, что значения большинства исследованных механических свойств уменьшаются с повышением температуры [36]. В этом же году Маседо были исследованы магнитные свойства одностенных нанотрубок хиральностей кресло (2,2) и зигзаг (4,0) методом Монте-Карло. Вычисленная магнитная восприимчивость сильно зависит от температуры в слабом и в сильном поле, но при промежуточных значениях магнитного поля практически не зависит от температуры [37].

В 2008 году Авила исследовал одностенные углеродные нанотрубки молекулярно-механическим методом и получил зависимости модуля Юнга и коэффициента Пуассона от диаметра нанотрубок. Выяснилось, что с увеличением диаметра нанотрубки модуль Юнга асимптотически стремится к значениям, свойственным для графена [38]. В 2009 году Янг исследовал стабильность нанотрубок в нормальной окружающей среде и пришел к выводу, что со временем уменьшается площадь поверхности нанотрубок и объем пор. Возможное объяснение этого феномена – уменьшение с течением времени количества кислорода, адсорбированного на поверхности нанотрубок. Таким образом, в течение 7-15 месяцев нанотрубки термодинамически стабилизируются под воздействием окружающей среды [39]. Масуда-Джиндо исследовал квантово-механическим методом статистического момента коэффициент термического расширения и модуль Юнга для нанотрубок различной хиральности. Коэффициент термического расширения оказался меньше, чем для алмаза, и возрастал с температурой. Модуль Юнга оказался больше, чем для алмаза, и падал с температурой [40]. Нан исследовал экспериментальными методами одностенные и многостенные углеродные нанотрубки

и получил термогравиметрические кривые, а также зависимости теплоемкости от температуры [41].

В 2010 году Карссемейер исследовал одностенные углеродные нанотрубки методом Монте-Карло и выяснил, что радиус нанотрубок мало меняется с температурой, хотя длины нанотрубок увеличиваются [42]. В 2011 году Левченко исследовал методами калориметрии и нейтронного рассеяния одностенную углеродную нанотрубку хиральности кресло (10,10). Выяснилось, что данная нанотрубка значительно стабильнее фуллеренов и умеренно менее стабильна, чем графит и алмаз [43]. Мы синтезировали одностенные углеродные нанотрубки различного диаметра и сравнивали их стабильность при нагревании в присутствии кислорода. Выяснилось, что нанотрубки большего диаметра более стабильны в присутствии кислорода [44].

В 2012 году Гуо исследовал термомеханические свойства одностенных углеродных нанотрубок с использованием межатомных потенциалов. Выяснилось, что коэффициент термического расширения уменьшается с увеличением радиуса нанотрубки. Также была получена температурная зависимость теплоемкости и модуля Юнга для одностенных углеродных нанотрубок [45]. Гупта с использованием межатомных потенциалов получил зависимость объема от давления для нанотрубки (10,10), а также коэффициент термического расширения, который оказался слабо зависимым от температуры [46].

В 2015 году Рао исследовал механические свойства одностенных углеродных нанотрубок молекулярно-механическим методом. Как показало данное исследование, модуль Юнга наиболее высок у нанотрубок хиральности зигзаг, кроме того, он зависит от диаметра нанотрубки [47]. Научной группой нашей кафедры были исследованы одностенные углеродные нанотрубки с использованием квантово-химических методов, были получены температурные зависимости энергии Гельмгольца, внутренней энергии и теплоемкости, а также установлено уменьшение свободной энергии сворачивания нанотрубок с ростом их диаметра [48].

1.2. Углеродные наноленты

Углеродные наноленты могут быть определены как однопериодический углеродный кристалл с sp^2 -гибридизацией углерода и с границами, на которых

находятся не трехкоординированные углеродные атомы, обладающий большим соотношением сторон [49]. Теоретическую модель углеродных нанолент ввел Фуджита в 1996 году [50].

Подходы для синтеза углеродных нанолент делятся на два типа: «сверху вниз» и «снизу вверх». Подходы «сверху вниз» включают в себя разворачивание углеродных нанотрубок химическими методами и разрезание листов графена. Вот несколько примеров:

– Углеродные наноленты могут быть изготовлены из графита с использованием алмазного ножа с последующим отслаиванием [51].

– Наноленты могут быть получены разворачиванием нанотрубок под действием перманганата калия и серной кислоты [52].

– Наноленты могут быть получены плазменным травлением нанотрубок, встроенных в полимерные пленки [53].

Подходы «снизу вверх» позволяют синтезировать наноленты из малых молекулярных прекурсоров. К 2016 году существует две вариации подходов «снизу вверх»:

1) Образование арильных радикалов на поверхности с последующим формированием олигоареновых полимеров, из которых затем циклодегидрогенированием можно получить наноленты. Поверхность, на которой выращиваются углеродные наноленты, может быть различной, например, карбид кремния или гексагональный нитрид бора [54-56].

2) Синтез олигоареновых полимеров в растворе, которые потом можно окислить до нанолент [54].

Углеродные наноленты применяются для улучшения свойств полимерных композитов [57], биоимиджинга [58], создания литий-ионных батарей [59], а также тонкопленочных транзисторов [60]. Благодаря настраиваемой ширине запрещенной зоны, другое потенциальное применение нанолент связано с оптоэлектроникой. В подтверждение этого, Читара в 2011 году сделал фотодетектор инфракрасного излучения, основой для которого послужили углеродные наноленты [8].

Края углеродных нанолент имеют высокую реакционную способность. Вариации электрических, химических и магнитных свойств нанолент, обусловленные

закреплением на их краях различных атомов или молекул, могут быть полезны для создания сенсоров и запоминающих устройств [49].

Свойства углеродных нанолент в значительной степени зависят от формы их края. Наноленты типа зигзаг имеют неспаренные электроны на краях, а наноленты типа кресло – тройные связи, за счет чего наноленты типа кресло обладают большей стабильностью, а наноленты типа зигзаг обладают магнитной поляризацией. Более энергетически выгодным является состояние, в котором два края наноленты обладают противоположным спином [61-63].

Для нестабильных нанолент типа зигзаг есть три механизма стабилизации:

- 1) пассивация краев
- 2) реконструкция краев с образованием пятичленных циклов
- 3) смыкание краев [64].

О углеродных нанолентах впервые сообщили Мураяма и Маеда в 1990 году. Наноленты были синтезированы диспропорционированием монооксида углерода при 400-700°C, катализируемым частицами металла, получаемыми из $\text{Fe}(\text{CO})_5$ в потоке смеси газов CO и H_2 [65]. В 1998 году Жанг под воздействием высокого давления (5 ГПа) и температуры 950-1200°C получил углеродные наноленты из углеродных нанотрубок [66].

В 2006 году Бароун выяснил, что для производства материалов с шириной запрещенной зоны, равной 0.7 eV (как у германия) ширина наноленты типа кресло должна быть в промежутке между 2 и 3 нм. При уменьшении ширины наноленты ширина запрещенной зоны увеличивается [67]. Согласно исследованиям 2007 года, проведенным Финкенштадтом, ширина запрещенной зоны у нанолент типа кресло имеет меньшее значение, когда нанолента многослойна [68].

В 2007 году Янг исследовал квантово-химическим методом углеродные наноленты с дефектными краями, возникающими из-за искривления решетки, адсорбции или взаимодействия с субстратом. Выяснилось, что степень искажения края в нанолентах типа зигзаг меньше, чем в нанолентах типа кресло [69]. Ду исследовал превращение углеродных нанолент в нанотрубки, используя метод, основанный на теории функционала плотности. Согласно данному исследованию, две наноленты типа зигзаг формируют углеродную нанотрубку хиральности кресло без

потенциального барьера активации, в то время как для двух нанолент типа кресло требуется преодоление потенциального барьера, чтобы сформировать нанотрубку [70]. В 2007 году Писани исследовал электронную структуру углеродных нанолент квантово-химическим методом. Согласно данному исследованию, ширина запрещенной зоны убывает с шириной наноленты, а магнитная нестабильность возрастает [71].

В 2008 году Эзава квантово-химическим методом исследовал конечномерные углеродные наноленты типа зигзаг и не обнаружил у них проводящих свойств, в отличие от углеродных нанолент бесконечной длины [72]. Бальдони исследовал квантово-химическим методом структуру углеродных нанолент, пассивированных водородом. Согласно данному исследованию, все шестичленные кольца в нанолентах типа зигзаг проявляют одинаковый делокализованный характер π -электронов, в то время как для нанолент типа кресло присутствует зависимость π -электронного распределения от их ширины [73]. В 2008 году Кампос-Дельгадо испробовал новый метод синтеза углеродных нанолент. В этой работе волнистые наноленты были получены с помощью распыления раствора ферроцена в этаноле с тиофеном в потоке аргона в печи [74]. Субраманьям получил смесь углеродных нанолент и многостенных углеродных нанотрубок путем пиролиза ферроцена и тетрагидрофурана при 950°C [75]. В этом же году Ким исследовал углеродные наноленты квантово-химическим методом. Согласно данному исследованию, можно варьировать ширину запрещенной зоны нанолент так, чтобы получить спин-поляризованные токи [76].

В 2009 году Терронес предложил еще один метод синтеза углеродных нанолент из нанотрубок с использованием частиц металлических катализаторов в качестве наноножниц [77]. В 2009 году Кампос-Дельгадо исследовал термическую стабильность углеродных нанолент, выращенных с помощью химического парового осаждения. Оказалось, что при нагревании выжигаются дефекты, но зачастую формируются петли [78]. Тур в 2009 году предложил окислительный метод синтеза углеродных нанолент из нанотрубок с помощью перманганата калия. У полученных нанолент возникли окисленные края, что сделало их растворимыми в полярных растворителях [52]. В 2009 году Даи получил углеродные наноленты встраиванием углеродных нанотрубок в пленку полиметилметаакрилата [53]. В том же году

Морено-Морено использовал микромеханическое расщепление графеновых слоев для получения углеродных нанолент. Для очищения от графеновых слоев использовался полидиметилсилоксан [79]. В 2009 году Гиллен исследовал колебательные свойства углеродных нанолент методом, основанным на теории функционала плотности. В данной работе было показано, что для нанолент типов зигзаг и кресло можно выделить 6 основных колебаний и их обертонов, зависящих от ширины наноленты. В то же время намагниченность края в нанолентах типа зигзаг оказывает малое влияние на спектр фононов, то есть краевой эффект мал и частоты фононов сравнимы с частотами фононов для графена [80].

В 2010 году Саксена [81] исследовал формирование углеродных нанотрубок из нанолент методом, основанным на теории функционала плотности. Было обнаружено, что двухслойные наноленты типа кресло обладают высокой стабильностью, и требуется сжатие для преодоления энергетического барьера для формирования нанотрубок хиральности зигзаг, в то время как двухслойные наноленты типа зигзаг нестабильны и немедленно превращаются в наноленты хиральности кресло. В том же году Кимом было показано, что углеродные нанотрубки можно развернуть до нанолент с помощью сильного электрического тока [82]. В том же 2010 году Каталдо были получены углеродные наноленты методом окисления одностенных углеродных нанотрубок смесью серной и азотной кислот [83]. В том же году Мива проводил исследование углеродных нанолент с краями типов зигзаг и кресло методом, основанным на теории функционала плотности, с применением псевдопотенциала. Наноленты типа зигзаг, согласно данному исследованию, более стабильны с антиферромагнитно спаренными краями, и являются полупроводниками. Исследованные наноленты типа кресло также оказались полупроводниками [84]. В 2010 году Ванин вычислил квантово-химическим методом энергии формирования края для нанолент типов зигзаг и кресло. Энергия формирования края для нанолент типа зигзаг оказалась более высокой, нежели для нанолент типа кресло [85]. В этом же году Озаки квантово-химическим методом обнаружил значительные магнитные моменты на краях нанолент типа зигзаг [86].

В 2011 году Су исследовал механические свойства нанолент методом *ab initio*, основанным на теории функционала плотности. Согласно данному исследованию, ширина запрещенной зоны для нанолент типа кресло оказалась зависимой от

деформации, в отличие от нанолент типа зигзаг [87]. Также в 2011 году Фан синтезировал углеродные наноленты методом микровзрыва углеродных нанотрубок с помощью калия и воды [88]. В этом же году Георгантинос исследовал методом силового поля растяжение углеродных нанолент. Согласно данному исследованию, чем больше длина наноленты для ее постоянной ширины, тем меньше модуль Юнга для обоих типов нанолент. Однако, когда длина наноленты постоянна, модуль Юнга для нанолент типа кресло повышается с уменьшением ширины наноленты, в отличие от случая нанолент типа зигзаг [89].

В 2012 году Ванг исследовал углеродные наноленты методом, основанным на теории функционала плотности. Для углеродных нанолент типа кресло, длина связей на краях оказалась около 0.123 нм, что значительно меньше длин связей в средней части наноленты (около 0.142 нм), в то время как для нанолент, насыщенных по краям водородом, длина связи С-С на краях достигает 0.153 нм. Также выяснилось, что более широкие углеродные наноленты обладают более хорошей растяжимостью [90]. В 2012 году Женг [91] изучал энергии образования пассивированных водородом углеродных нанолент типа кресло. Согласно данному исследованию, добавить первый атом водорода к ячейке наноленты типа кресло проще, чем второй на противоположной стороне. Этим же автором наноленты были разделены на три семейства по ширине: $3r$, $3r+1$ и $3r+2$. У этих трех семейств обнаружались существенные различия в энергиях образования [91].

В 2013 году Ким синтезировал углеродные наноленты с использованием полимеров на основе фенилена, нафталина и антрацена циклодегидрогенированием, катализируемым $FeCl_3$. Ниссимагудар провел квантовохимическое исследование теплопроводности углеродных нанолент типа кресло. Уменьшение ширины нанолент привело к уменьшению ее теплопроводности [92]. В том же году Квон предложил схему ультрачувствительного сенсора давления, основанного на углеродных нанолентах. Молекулярно-динамическое моделирование показало, что давление влияет на электропроводность нанолент [93]. Ванг провел молекулярно-динамическое исследование углеродных нанолент, в котором рассчитал краевую энергию углеродных нанолент как нормированную на длину края разницу между энергией углеродной наноленты и энергией листа графена. Согласно данному исследованию, краевая энергия нанолент типа кресло выше, чем у нанолент типа зигзаг, и падает с

шириной наноленты. Также было показано, что плоское состояние нанолент является метастабильным, и более стабильна их «волнистая» конфигурация [94].

В 2014 году Лопез-Суарез получил углеродные наноленты с помощью электронно-лучевой литографии [95]. Почти одновременно, в 2014 году Жанг получил углеродные наноленты длиной более 1 мм из оксида графена и гидроксида натрия [96]. В этом же году Ванг исследовал молекулярно-динамическим методом воздействие температуры на углеродные наноленты и пришел к выводу о том, что с повышением температуры возрастает также волнообразная деформация углеродных нанолент [97]. Чу исследовал молекулярно-динамическим методом механические свойства углеродных нанолент и пришел к выводу, что наноленты типа зигзаг являются более прочными, нежели наноленты типа кресло [98].

В 2015 году Ли синтезировал углеродные наноленты с помощью двухступенчатого процесса: сначала многостенные углеродные нанотрубки окислялись концентрированной серной кислотой с последующим добавлением перманганата калия и нагреванием, затем к смеси добавлялась перекись водорода. Полученные наноленты по свойствам суперконденсатора превзошли углеродные нанотрубки [99]. Сонвейн [100] исследовал углеродные наноленты методом *ab initio* и получил, что теплопроводность углеродных нанолент возрастает с увеличением как длины, так и ширины наноленты [100]. В этом же году Кимуче синтезировал самую узкую углеродную наноленту типа кресло полимеризацией дибромперилена в вакууме [101].

В 2016 году Джордан [54] получил углеродные наноленты нагреванием полидиацетиленов до небольших температур (150-300°C), а Янг [103] получил многослойные углеродные наноленты воздействием на многостенные углеродные нанотрубки паров азотной кислоты. В этом же году нашей научной группой были моделированы структура и устойчивость углеродных нанолент как методом, основанным на теории функционала плотности, так и методом силового поля. Согласно данному исследованию, ширина наноленты 75 Å обеспечивает сходимость длин связей в центре ленты к значению, рассчитанному для бесконечного листа графена и, одновременно, стабилизацию энергии вырезания нанолент. Также было показано, что энергия вырезания сильно зависит от типа ленты, и относительно слабо от ее ширины. Спиновая плотность для нанолент типа зигзаг преимущественно

локализована на крайних атомах. Энергия сворачивания углеродных нанотрубок относительно бесконечного листа графена положительна и убывает с диаметром, а относительно углеродных нанолент – отрицательна и возрастает с диаметром [103].

В 2017 году Саатофф изучал молекулярно-динамическим методом агрегацию пассивированных (в том числе водородом) углеродных нанолент с использованием *n*-метилпирролидона в качестве растворителя. Согласно данному исследованию, углеродные наноленты агрегируют при сближении на расстояние в 3.4 Å [104]. В этом же 2017 году Хаммури исследовал методом, основанным на теории функционала плотности, углеродные наноленты, имеющие волнистую структуру. Исследование показало, что энергии изгиба углеродных нанолент линейно зависят от величины изгиба [105].

2. Методическая часть

Расчеты проводились молекулярно-механическим методом с использованием потенциала Бреннера по программе GULP [106,107]. Потенциал Бреннера относится к числу т.н. потенциалов с порядками связей, то есть потенциалов, где локальная энергия связывания определяется так:

$$U^{BO} = \sum_{i=2}^N \sum_{j=1}^{i-1} [U^{repulsive}(r_{ij}) - B_{ij}U^{attractive}(r_{ij})]$$

Здесь $U^{repulsive}$ – потенциал отталкивания, и он определяется следующим образом:

$$U^{repulsive} = A * f^c(r) * \left(1 + \frac{Q}{r}\right) * \exp(-\alpha r)$$

A , Q и α – константы, зависящие от типа атомов, $f^c(r)$ – тригонометрическая функция, обеспечивающая гладкость в точках r_{min} и r_{max} , а также равенство выражения нулю при $r > r_{max}$.

$U^{attractive}$ – потенциал связывания, и он определяется следующим образом:

$$U^{attractive}(r) = f^c(r) \sum_{n=1}^3 B_n \exp(-\beta_n r)$$

B_{1-3} и β_{1-3} – константы, зависящие от типа атомов. B_{ij} – порядок связи, и он определяется следующим образом:

$$B_{ij} = \frac{1}{2} (b_{ij}^{\sigma-\pi} + b_{ji}^{\sigma+\pi}) + \frac{1}{2} (\Pi_{ij}^{RC} + b_{ij}^{DH})$$

Первые два слагаемых в данной сумме выражают влияние длин связей и углов, третье – поправку на радикальный характер, а четвертое – влияние двугранных углов [107]. Все вклады $(b_{ij}^{\sigma-\pi}, b_{ji}^{\sigma+\pi}, \Pi_{ij}^{RC}, b_{ij}^{DH})$ зависят от локального окружения атомов i и j и от соответствующих расстояний.

Как правило, потенциал Бреннера используется для углерод-водородных систем. Его неспособность воспроизвести межслоевое взаимодействие графита объясняется тем, что данный потенциал разработан для ковалентных соединений, и в нем не предусмотрен учет дальнедействующих сил. Для графена потенциал Бреннера вполне подходит, но, учитывая дальнейшие планы, предусматривающие возможность работы с графитом и многостенными нанотрубками, мы решили усовершенствовать этот потенциал, так, чтоб он подходил не только для графена, но и для графита, и воспроизводил Ван-дер-Ваальсовы взаимодействия.

Для учета слабых взаимодействий на больших расстояниях была введена поправка Гримме [108].

$$G = -\frac{C_6 f_G}{r^6}$$

$$f_G(r) = \frac{1}{1 + \exp\left(-d\left(\frac{r}{r_0} - 1\right)\right)}$$

Поправка Гримме добавляется к потенциалу Бреннера в качестве аддитивного слагаемого. Функция f_G сводит к минимуму Ван-дер-Ваальсовы взаимодействия на малых расстояниях [107]. Параметры C_6 и r_0 были определены так, чтобы воспроизвести геометрию графита.

Для всех рассматриваемых систем проводилась полная оптимизация геометрии (как положений атомов, так и параметров решетки) с использованием встроенных возможностей программы Gulp. Основным алгоритмом, который используется в программе Gulp для оптимизации, является алгоритм Бройдена-Флетчера-Шенно [107].

Одной из целей данной работы является расчет частот фононных колебаний. Поэтому далее приводятся пояснения относительно природы фононов и их роли в расчетах термодинамических свойств.

Фонон – квазичастица, представляющая собой квант колебательного движения атомов кристалла. Колебания атомов кристалла связаны с распространением в веществе системы волн плотности, квантами которых и являются фононы [109].

В программе Gulp частоты фононов вычисляются аналитически в выбранных точках зоны Бриллюэна обратной решетки при помощи динамической матрицы, которая является Фурье-образом матрицы вторых производных потенциальной энергии по координатам атомов [108]. При вычислении свободной энергии Гельмгольца колебательный вклад учитывается следующим образом:

$$F = E_0 + F(T) = \frac{1}{N_k} \sum_k^{N_k} \sum_{i=1}^{N_v} n_i \left[\frac{h\nu_i(k)}{2} + k_B T * \ln \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{h\nu_i(k)}{k_B T}\right) \right\} \right]$$

Здесь F – свободная энергия Гельмгольца, E_0 – энергия нулевых колебаний, N_k – число выбранных точек в зоне Бриллюэна, N_v – число собственных колебаний

(колебательных мод), n_i – вырождение колебания, h – постоянная Планка, $\nu_i(k)$ – частота фонона, k_B – постоянная Больцмана.

При вычислении внутренней энергии колебательные вклады учитываются следующим образом:

$$E = E_0 + E(T) = \frac{1}{N_k} \sum_k^{N_k} \sum_{i=1}^{N_\nu} h n_i \nu_i(k) * \left[\frac{1}{2} + \frac{1}{\exp[-h\nu_i(k)/k_B T] - 1} \right]$$

Получив свободную энергию Гельмгольца и внутреннюю энергию, можно перейти к энтропии и теплоемкости, взяв соответствующие первые и вторые производные по температуре [110].

Для суммирования по зоне Бриллюэна в случае графена была взята двумерная сетка, состоящая из 30×30 точек. Для однопериодических систем (нанотрубок и нанолент) использовались 30 точек в одномерной зоне Бриллюэна. В квазигармоническом приближении свободная энергия F рассчитывалась как функция температуры и параметров решетки (Для графена использовалась постоянная гексагональной решетки, а для нанотрубок и нанолент – период). При каждой фиксированной температуре рассчитывались минимальное значение F и соответствующие равновесные параметры решетки.

3. Обсуждение результатов

3.1. Графен

Частоты фононных колебаний для графена первоначально были рассчитаны в точках Γ , К и М зоны Бриллюэна. На рисунке ниже показана зона Бриллюэна и точки Γ (0,0); К(1/3,1/3) и М(1/2,0) в координатах обратной решетки. Угол между векторами обратной решетки на рисунке, как и в программе GULP, составляет 60° .

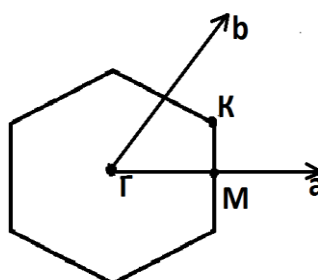


Рисунок 1. Зона Бриллюэна графена.

В табл. 1 сравниваются частоты для точек Γ , К и М, полученные в результате расчета в потенциале Brenner+Grimme, с частотами, полученными при расчете программой Crystal методом PBE0 в базисе POB [111].

	Γ	К	М
Эксперимент	868; 1580	530; –; 1184; 1313	471; 630; 670; 1290; 1323; 1390
Crystal, PBE0	776; 1606	535; 1025; 1134; 1280	466; 627; 644; 1391; 1412; 1459
Brenner+Grimme	964; 1673	505; 815; 1202; 1728	381; 542; 642; 1172; 1412; 1667

Из сравнения результатов можно сделать вывод о том, что данный потенциал воспроизводит частоты фононов не самым лучшим образом, но вполне удовлетворительно. За счет того, что значения одних частот завышаются, других – понижаются, суммирование по всем частотам может обеспечить близкие к реальным значения термодинамических функций.

В квазигармоническом приближении для каждой температуры определялось оптимальное значение параметра решетки. Таким образом была получена зависимость параметра решетки от температуры. Полученная зависимость сравнивалась с данными квантово-химических расчетов [112].

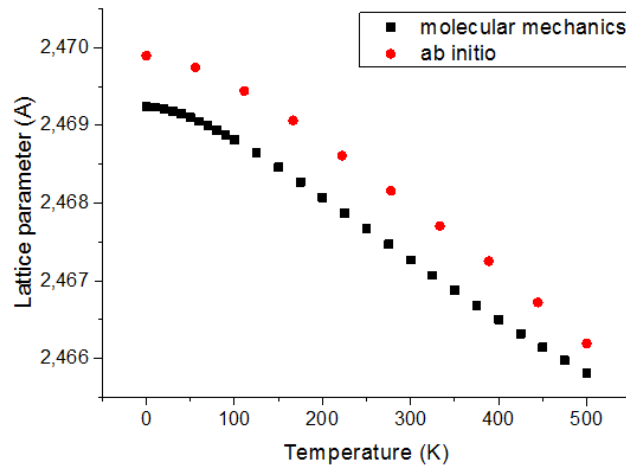


Рисунок 2. Зависимость параметра решетки графена от температуры.

По характеру зависимости, приведенной на рис.2, можно видеть, что параметр решетки, a , соответственно, и площадь ячейки графена, убывает с температурой, то есть графен при нагревании сжимается, а не расширяется. Это необычное поведение графена хорошо согласуется с данными приведенного на графике квантово-химического расчета [112].

На основании полученных данных представилась возможность построить также зависимость коэффициента термического расширения графена от температуры. Коэффициент термического расширения графена рассчитывался по следующей формуле:

$$\alpha = \frac{1}{a_{opt}} \cdot \frac{\partial a_{opt}}{\partial T}.$$

Здесь a_{opt} – оптимальный параметр решетки при заданной температуре.

Зависимость коэффициента термического расширения графена от температуры в сравнении с данными квантово-химических расчетов приведена на рис. 3.

По графику, приведенному на рис.3, видно, что коэффициент термического расширения графена отрицателен и уменьшается до определенной температуры, что соответствует более интенсивному сжатию графена. При температурах в интервале от абсолютного нуля до комнатной молекулярно-механические расчеты очень хорошо согласуются с квантово-химическими, при более высоких температурах – несколько хуже [112].

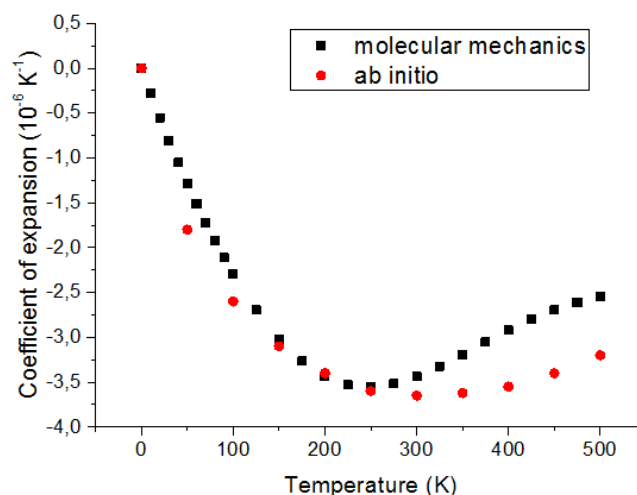


Рисунок 3. Зависимость коэффициента термического расширения графена от температуры.

Также был получен двумерный модуль упругости графена. Он рассчитывался по следующей формуле:

$$K_{2D} = S \cdot \frac{\partial^2 E}{\partial S^2}$$

Здесь E – энергия графена, а S – площадь элементарной ячейки.

Была построена зависимость двумерного модуля упругости графена от температуры. Она сравнивалась с данными молекулярно-динамических расчетов [113].

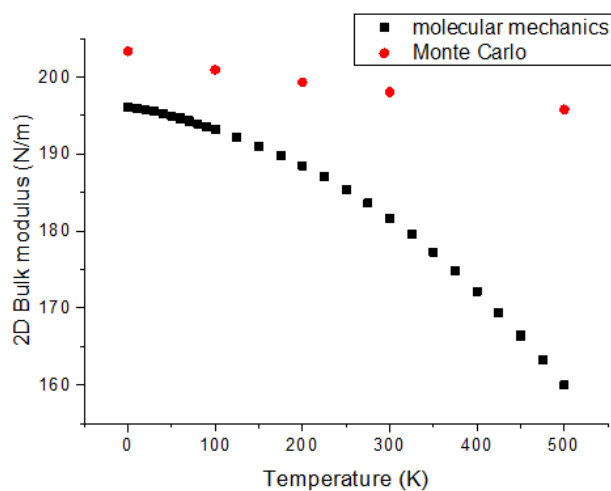


Рисунок 4. Зависимость двумерного модуля упругости графена от температуры.

Из графика, приведенного на рис. 4, видно, что двумерный модуль упругости графена уменьшается с ростом температуры, что согласуется с результатами, полученными методом Монте Карло.

Используя результаты рассмотренных выше расчетов, мы сравнивали термодинамические функции, полученные для графена в гармоническом и квазигармоническом приближениях (Рис. 5).

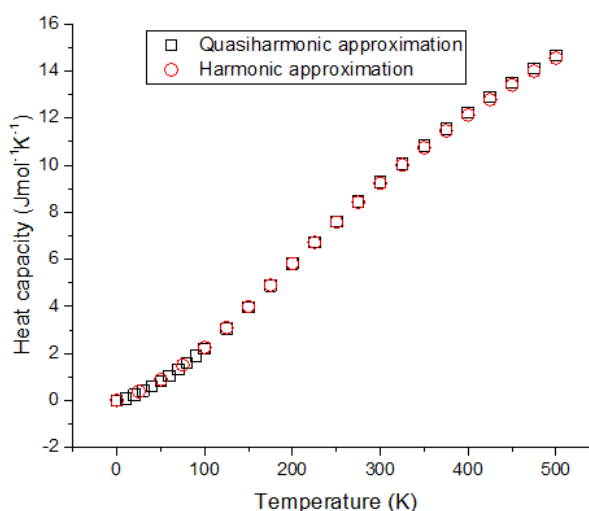


Рисунок 5. Сравнение температурной зависимости теплоемкости, полученной в гармоническом и квазигармоническом приближениях.

Из графика (рис. 5) видно, что гармоническое и квазигармоническое приближения дают результаты для теплоемкости, которые отличаются менее, чем на 0.1 Дж/(моль К) при температурах от 0 до 500 К. Исходя из этого, для исследования термодинамических свойств углеродных нанотрубок и нанолент было решено ограничиться гармоническим приближением.

На рис.6 зависимость теплоемкости графена от температуры сравнивается с данными квантово-химических расчетов, полученными нашей научной группой, а также с экспериментальными данными [114,115].

Из графика (рис. 6) видно хорошее согласие результатов, полученных методом молекулярной механики, с квантово-химическими расчетами и экспериментальными данными.

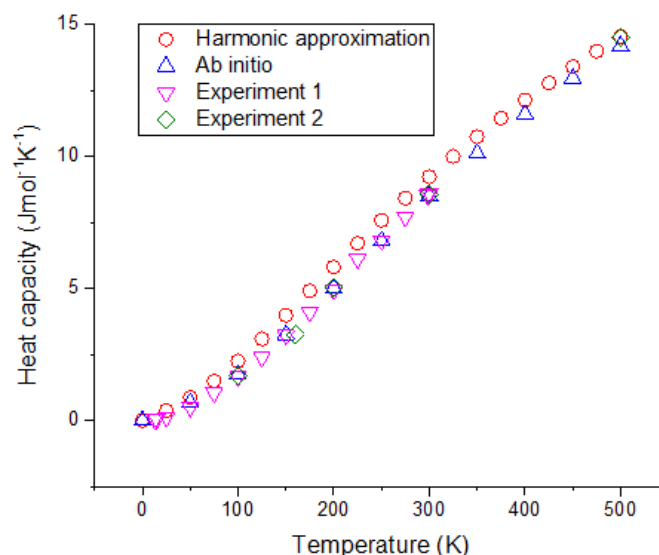


Рисунок 6. Сравнение температурной зависимости теплоемкости, полученной методом молекулярной механики, с данными квантово-химических расчетов и экспериментальными данными.

3.2. Углеродные нанотрубки

В рамках данной работы были рассмотрены ахиральные нанотрубки типа кресло (n,n): (6,6), (9,9), (12,12), (15,15) и (18,18), а также типа зигзаг (n,0): (10,0), (15,0), (20,0), (25,0) и (30,0). Дополнительно рассматривалась одна хиральная нанотрубка (8,2), схожая по диаметру с нанотрубками (6,6) и (10,0).

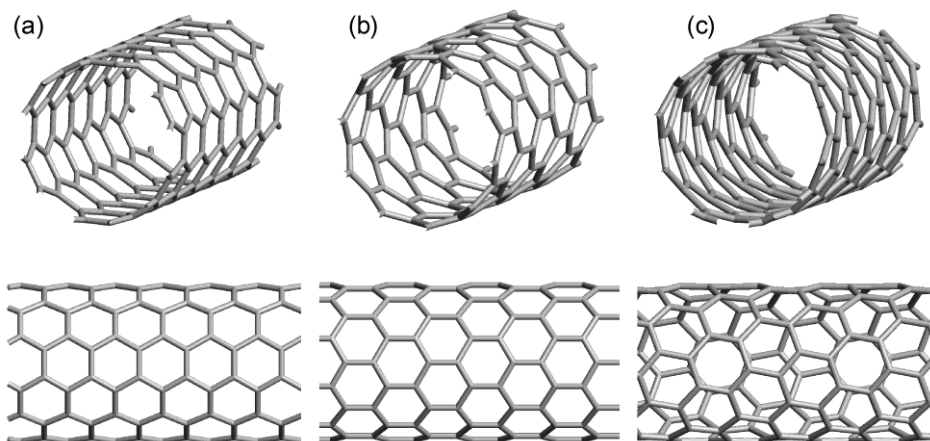


Рисунок 7. Углеродные нанотрубки различной хиральности.

a – нанотрубка кресло (6,6), b – нанотрубка зигзаг (10,0), c – хиральная нанотрубка (8,2).

В таблице 2 представлены результаты оптимизации нанотрубок (L – период нанотрубки, D – ее диаметр), а также энергия сворачивания углеродных нанотрубок из графена. Энергия сворачивания углеродных нанотрубок определялась по следующей формуле:

$$E_{str} = \frac{E_{NT}}{N_{NT}} - \frac{E_{Gr}}{N_{Gr}}$$

Здесь E_{NT} – энергия нанотрубки, N_{NT} – число атомов в элементарной ячейке нанотрубки, E_{Gr} – энергия графена, N_{Gr} – число атомов в элементарной ячейке графена.

На основании таблицы 2 можно сделать вывод о хорошем согласии данных, полученных молекулярно-механическим методом, с данными, полученными нашей научной группой с помощью квантово-химических расчетов.

Таблица 2. Сравнение полученных для нанотрубок результатов с данными квантово-химических расчетов.

(n,n)	PBE0 DFT			Brenner+Grimme		
	L(Å)	D(Å)	E_{str} (kJ/mol)	L(Å)	D(Å)	E_{str} (kJ/mol)
(6,6)	2.44	8.15	12.0	2.47	8.19	10.4
(9,9)	2.44	12.17	5.3	2.46	12.23	4.5
(12,12)	2.44	16.2	3.0	2.46	16.29	2.6
(15,15)	2.44	20.23	1.9	2.46	20.35	1.7
(18,18)	2.44	24.27	1.3	2.46	24.41	1.2
(n,0)						
(10,0)	4.23	7.84	12.8	4.26	7.93	11.3
(15,0)	4.23	11.70	5.8	4.26	11.80	4.9
(20,0)	4.23	15.59	3.2	4.26	15.69	2.8
(25,0)	4.23	19.47	2.0	4.26	19.59	1.8
(30,0)	4.23	23.35	1.4	4.26	23.50	1.2

В данной работе изучались термодинамические свойства углеродных нанотрубок, в частности, их энтропия и теплоемкость. На рис. 8 приведен график зависимости энтропии нанотрубок различной хиральности от температуры. Из графика видно, что энтропия углеродных нанотрубок различной хиральности и схожего диаметра (в интервале от 7 до 8.5Å) практически совпадает.

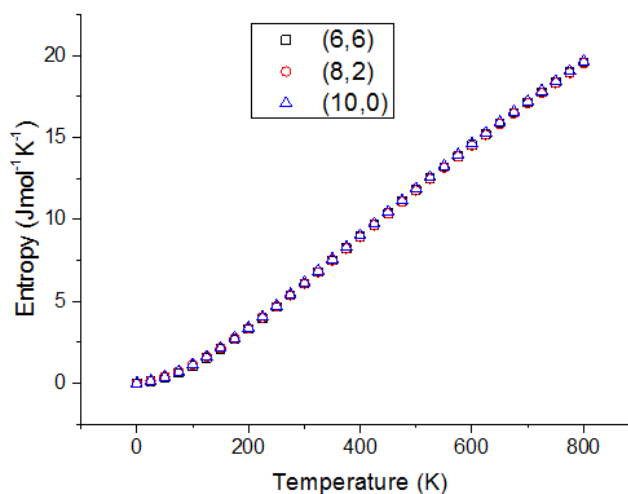


Рисунок 8. Температурная зависимость энтропии для нанотрубок различной хиральности.

Рассмотрим более подробно интервал температур, близких к комнатной (275-290°C).

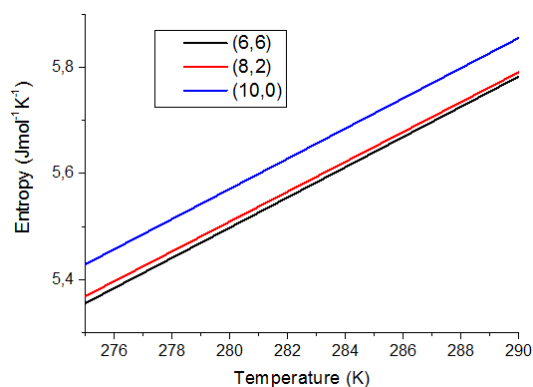


Рисунок 9. Температурная зависимость энтропии для нанотрубок различной хиральности в интервале температур, близких к комнатной.

Из графика на рис. 9 видно, что в данном интервале температур энтропия нанотрубки хиральности зигзаг (10,0) незначительно выше, нежели энтропия хиральной нанотрубки и нанотрубки хиральности кресло. Однако это различие лежит в пределах одного процента и потому может быть признано незначительным.

На рис. 10 рассматривается зависимость теплоемкости нанотрубок различной хиральности от температуры.

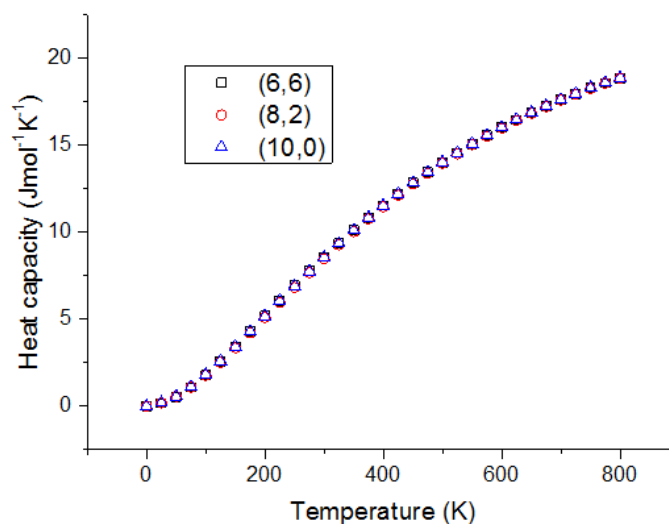


Рисунок 10. Температурная зависимость теплоемкости для нанотрубок различной хиральности.

Так же, как и в случае энтропии, эти три зависимости практически совпадают. Аналогично предыдущему случаю, рассмотрим интервал температур, близких к комнатной.

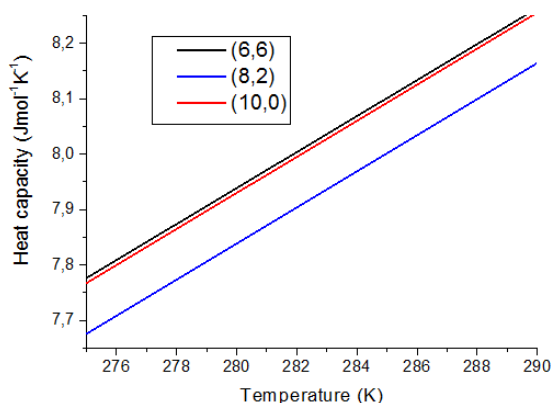


Рисунок 11. Температурная зависимость теплоемкости для нанотрубок различной хиральности в интервале температур, близких к комнатной.

Из рис. 11 видно, что в данном случае различие между теплоемкостями чуть более одного процента, причем наименьшую теплоемкость при температурах, близких к комнатной, имеет хиральная нанотрубка (8,2).

В работе была рассчитана зависимость разности потенциальной энергии нанотрубки и слоя от диаметра нанотрубки, которую обычно и рассматривают как энергию сворачивания нанотрубки из слоя. Результаты, полученные методом молекулярной механики, сравнивались с результатами неэмпирических расчетов, выполненных нашей научной группой по программе Crystal 14.

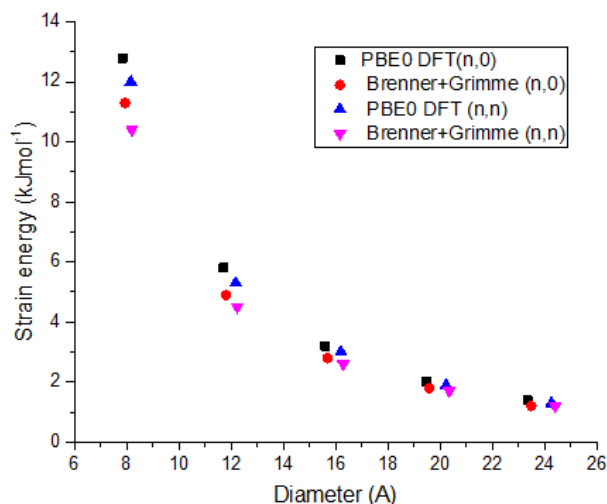


Рисунок 12. Зависимость свободной энергии сворачивания нанотрубок от диаметра. Сравнение с данными квантово-химических расчетов.

Энергия сворачивания углеродных нанотрубок положительна, и это говорит о том, что графен является более выгодной аллотропной модификацией углерода, нежели данные нанотрубки. Из графика на рис. 12 видно, что чем больше диаметр нанотрубки, тем меньшая энергия затрачивается на ее формирование. Стоит также отметить хорошее согласие результатов, полученных молекулярно-механическим методом, с данными квантово-химических расчетов.

Кроме того, для нанотрубок хиральностей кресло (n,n) и зигзаг (n,0) нами было изучено влияние энергии нулевых колебаний на энергию сворачивания (Рис. 13 а и б).

Из графиков на рис. 13 видно, что вклад нулевых колебаний в энергию сворачивания углеродных нанотрубок из графена положителен, но не превышает пяти процентов.

Нам не известно работ, в которых бы анализировался термический вклад (т.е. температурно-зависимый вклад фононных колебаний) в свободную энергию образования трубки из слоя. Зависимость термического вклада в свободную энергию сворачивания нанотрубок различной хиральности от температуры, полученная в данной работе, представлена на рис. 14. Так как этот вклад не содержит вкладов от потенциальной энергии и энергии нулевых колебаний, поэтому при 0 К он равен 0.

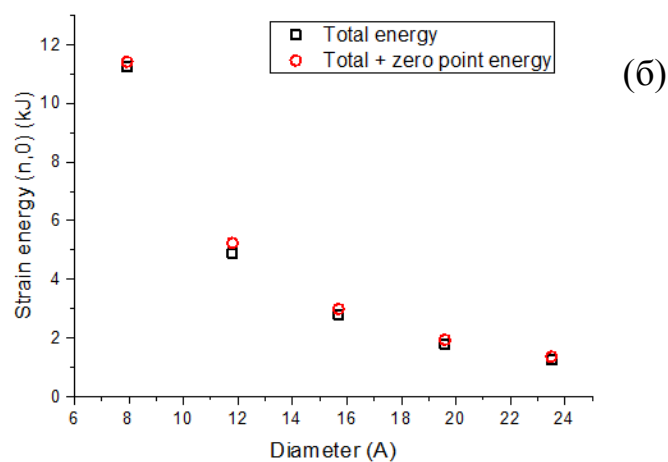
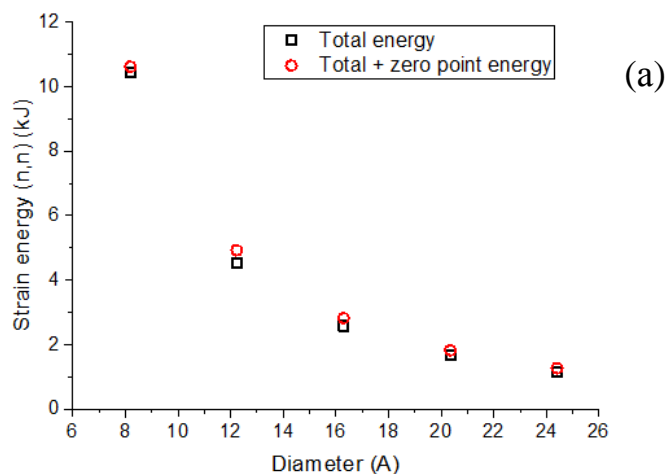


Рисунок 13. Влияние нулевых колебаний на свободную энергию сворачивания нанотрубок хиральности кресло (а) и зигзаг (б).

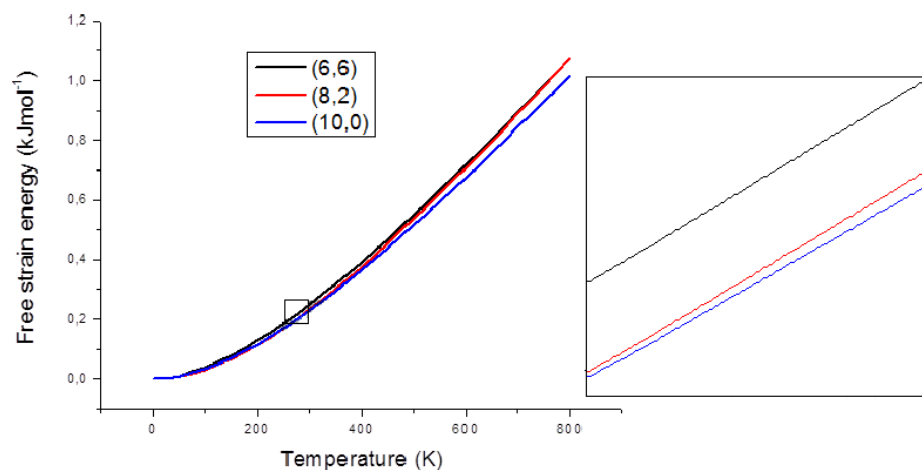


Рисунок 14. Зависимость термического вклада в свободную энергию сворачивания нанотрубок различной хиральности от температуры.

Из графика, представленного на рис. 14, видно, что термический вклад положителен и возрастает с температурой, достигая 10% от полной энергии сворачивания при 800 К. Таким образом, термический вклад вместе с энергией нулевых колебаний понижает устойчивость нанотрубок по отношению к графену. Различие температурно-зависимого вклада в энергию сворачивания для рассмотренных трубок мало, хотя и увеличивается с ростом температуры. Минимальный температурный вклад в энергию сворачивания выявлен для нанотрубки хиральности зигзаг, максимальный – для нанотрубки хиральности кресло.

Влияние температурного вклада на полную энергию сворачивания углеродных нанотрубок из графена показано на рис. 15 (а) и (б), на котором сравниваются зависимости от диаметра внутренней и свободной энергии сворачивания нанотрубок для температур 300 и 600К.

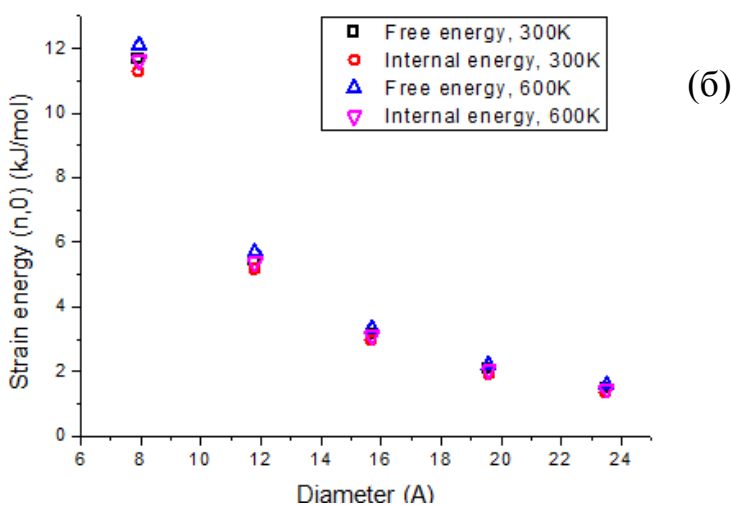
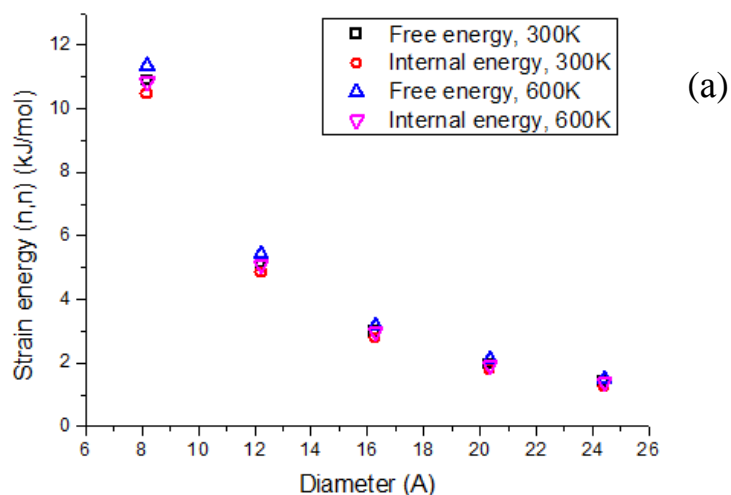


Рисунок 15. Влияние температуры и энтропии на свободную энергию сворачивания нанотрубок хиральности кресло (а) и зигзаг (б)

Из графиков на рис. 15 видно, что влияние температуры на энергию сворачивания углеродных нанолент понижается с ростом их диаметра.

3.3. Углеродные наноленты

В данной работе исследовались углеродные наноленты с краями типов зигзаг, имеющие 12, 36 и 60 атомов в элементарной ячейке, и кресло, имеющие 20, 60 и 100 атомов в элементарной ячейке.

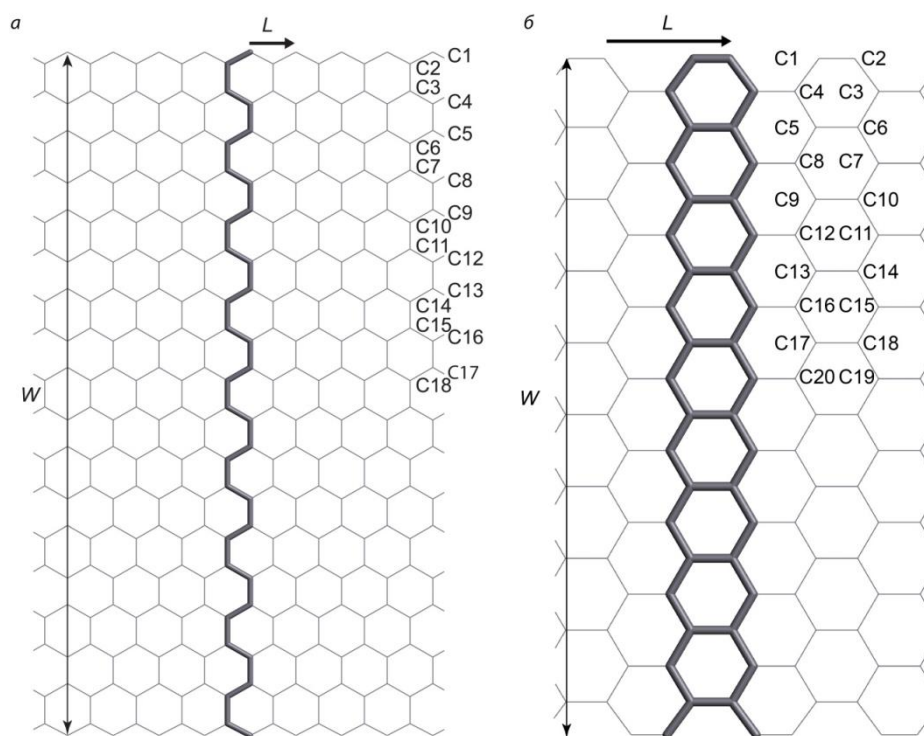


Рисунок 16. Углеродные наноленты.

Здесь а – нанолента типа зигзаг, б – нанолента типа кресло, L – период наноленты. Жирным выделена элементарная ячейка наноленты.

В таблице 3 приведено сравнение периода, а также ширины нанолент, с данными, полученными нашей научной группой квантово-химическим методом с использованием теории функционала плотности.

Из таблицы 3 видно, что для всех нанолент получено хорошее согласие с данными квантово-химических расчетов как для периода, так и для ширины наноленты.

Таблица 3. Сравнение геометрических характеристик нанолент с данными квантово-химических расчетов.

		DFT PBE0	Mol.Mech	DFT PBE0	Mol.Mech
тип	n	Период, Å	Период, Å	Ширина, Å	Ширина, Å
зигзаг	12	2.45	2.50	11.2	11.2
зигзаг	36	2.45	2.47	36.6	36.7
зигзаг	60	2.45	2.47	62.0	62.3
кресло	20	4.28	4.30	10.8	11.0
кресло	60	4.25	4.27	35.2	35.6
кресло	100	4.24	4.27	59.6	60.2

При оптимизации геометрии углеродных нанолент, с использованием минимальной (примитивной) элементарной ячейки, при низких значениях вектора обратной решетки k , были обнаружены мнимые фоновые частоты. Данный факт свидетельствовал о неустойчивости периодической структуры, описываемой минимальной ячейкой. Более того, из-за присутствия мнимых частот, рассчитать термодинамические функции нанолент с приемлемой точностью было проблематично. Поэтому, было решено оптимизировать структуру углеродных нанолент с применением расширенной ячейки. В качестве компромисса между размером ячейки и скоростью обработки результатов, было выбрано 8-кратное увеличение (Supercell 8). В результате оптимизации геометрии лент с применением расширенной ячейки, они принимали неплоскую (волнистую, рис. 17) структуру. При использовании расширенной ячейки, При вычислении термодинамических функций мы ограничивались точкой Γ зоны Бриллюэна расширенной ячейки, в которой мнимые частоты отсутствовали.

На рисунке 17 приведена неплоская нанолента хиральности кресло, визуализированная нами в программе WebLabViewer .

С помощью расчетов было выяснено, что длины связей на границах нанолент типа кресло не зависят от числа атомов в ячейке наноленты. Однако данные длины связей не соответствуют результатам других исследований [61-63], поскольку для стабилизации краев нанолент типа кресло формируются тройные связи между крайними атомами.

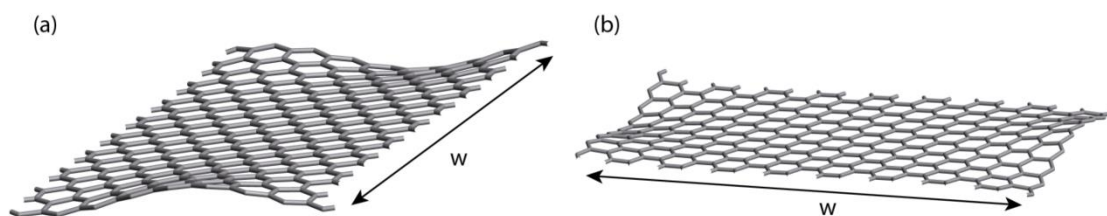


Рисунок 17. Неплоская оптимизированная структура 8-кратной элементарной ячейки ленты зигзаг при $n = 36$. Вид поперек (a) и вдоль (b) вектора трансляции ленты.

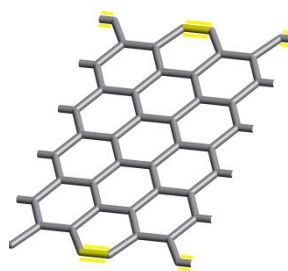


Рисунок 18. Нанолента типа кресло. Желтым выделены связи между крайними атомами.

Длина связи, показанной на рисунке 18, для нанолент типа кресло при расчете с использованием потенциала Бреннера с поправкой Гримме оказалась равной 1.37 \AA . Для того, чтобы более корректно передать взаимодействие на краях углеродных нанолент типа кресло, было решено ввести дополнительный потенциал Морзе. С его помощью удалось воспроизвести тройные связи на границах углеродных нанолент типа кресло (длина связи оказалась равной 1.23 \AA). Кроме того, было замечено, что углеродные наноленты типа кресло распрямляются с появлением на их границах стабилизирующих тройных связей.

В связи с этим было решено установить влияние потенциала Морзе на термодинамические характеристики нанолент типа кресло, такие, как свободная энергия и энтропия. Как и следовало ожидать, энтропия углеродных нанолент возрастает, а свободная энергия падает с ростом температуры.

Из приведенных на рис. 19-20 графиков можно видеть, что, хотя потенциал Морзе оказывает существенное влияние на длины связей на границах углеродных нанолент, он практически не влияет на их термодинамические свойства. Также стоит отметить, что свободная энергия углеродных нанолент падает с ростом температуры.

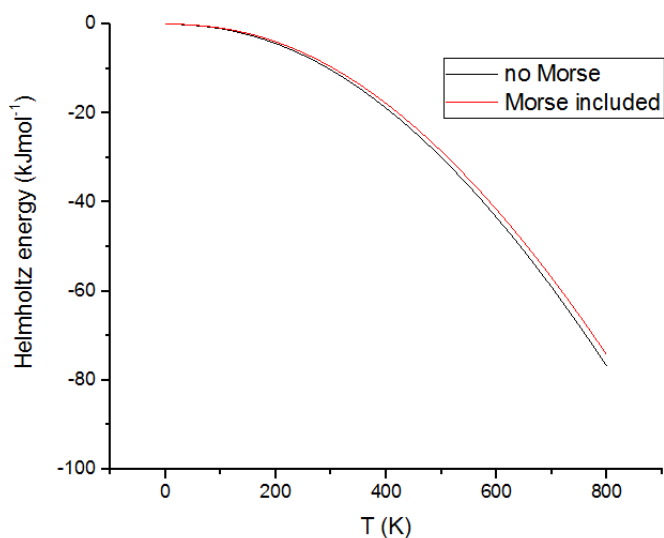


Рисунок 19. Температурная зависимость термического вклада в свободную энергию для наноленты, имеющей 20 атомов в элементарной ячейке.

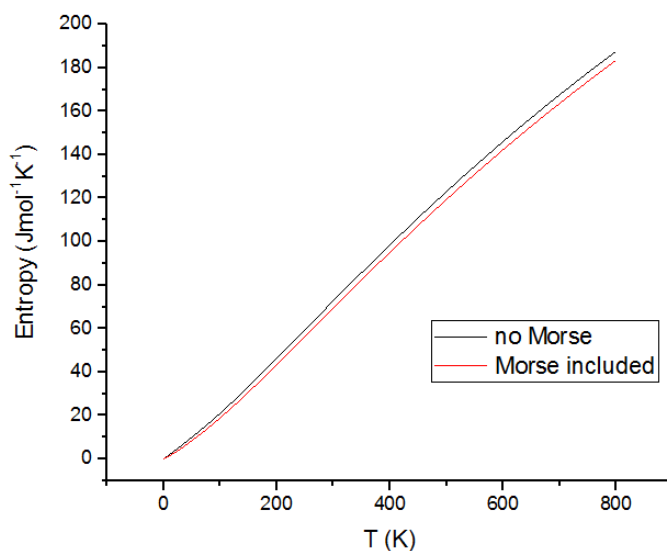


Рисунок 20. Температурная зависимость энтропии для наноленты, имеющей 20 атомов в элементарной ячейке.

На основе полученных данных нами было произведено сравнение температурной зависимости энтропии для нанолент различной ширины (рис. 21).

Из графика на рис. 21 видно, что, чем больше ширина наноленты, тем большей энтропией она обладает, хотя различие не превосходит 1 Дж/(моль К) даже при температуре 800 К.

Также было произведено сравнение температурных зависимостей теплоемкости для нанолент различной ширины.

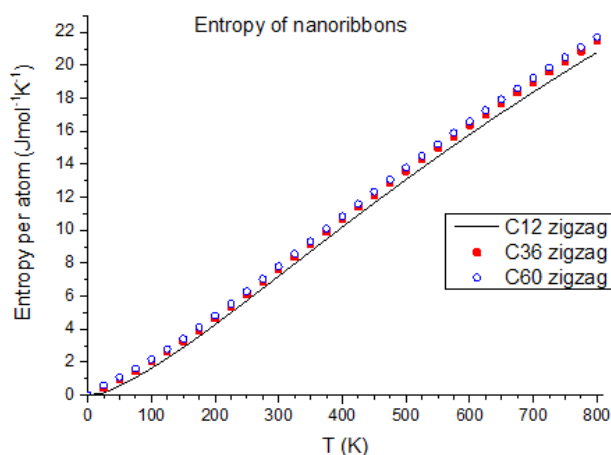


Рисунок 21. Температурная зависимость энтропии для нанолент различной ширины.

Сравнение температурных зависимостей теплоемкости для нанолент различной ширины показало (рис. 22), что теплоемкость нанолент так же, как и энтропия, возрастает с ростом ширины, а разница в теплоемкости нанолент увеличивается с ростом температуры.

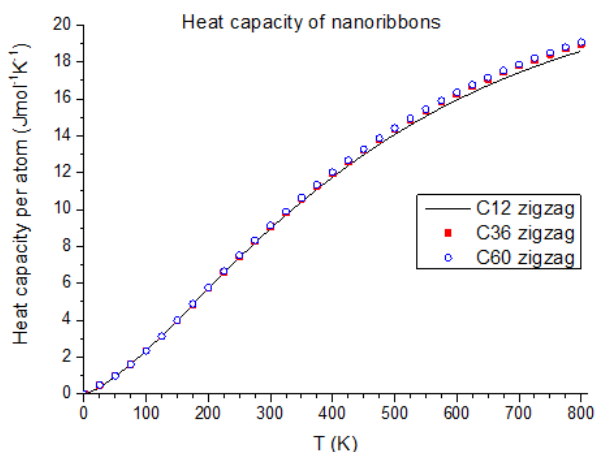


Рисунок 22. Температурная зависимость теплоемкости для нанолент разной ширины.

Теплоемкость нанолент также возрастает с ростом ширины, причем разница в теплоемкости нанолент увеличивается с ростом температуры.

Кроме того, в данной работе изучались термодинамические характеристики сворачивания нанотрубок из нанолент, такие, как свободная энергия и энтропия. Ниже приведены графики свободной энергии сворачивания нанотрубок из нанолент для нанотрубок хиральностей кресло и зигзаг.

Одной из основных целей данной работы, является изучение относительных термодинамических характеристик графена, нанотрубок и нанолент сворачивания

нанотрубок из нанолент. В связи с этим, рассчитывались разности внутренних и свободных энергий для следующих пар: нанотрубка-графен (см. предыдущий раздел), нанолента-нанотрубка и нанолента-графен. На рис. 23 (а, б) приведены графики свободной энергии сворачивания нанотрубок хиральностей кресло и зигзаг из нанолент.

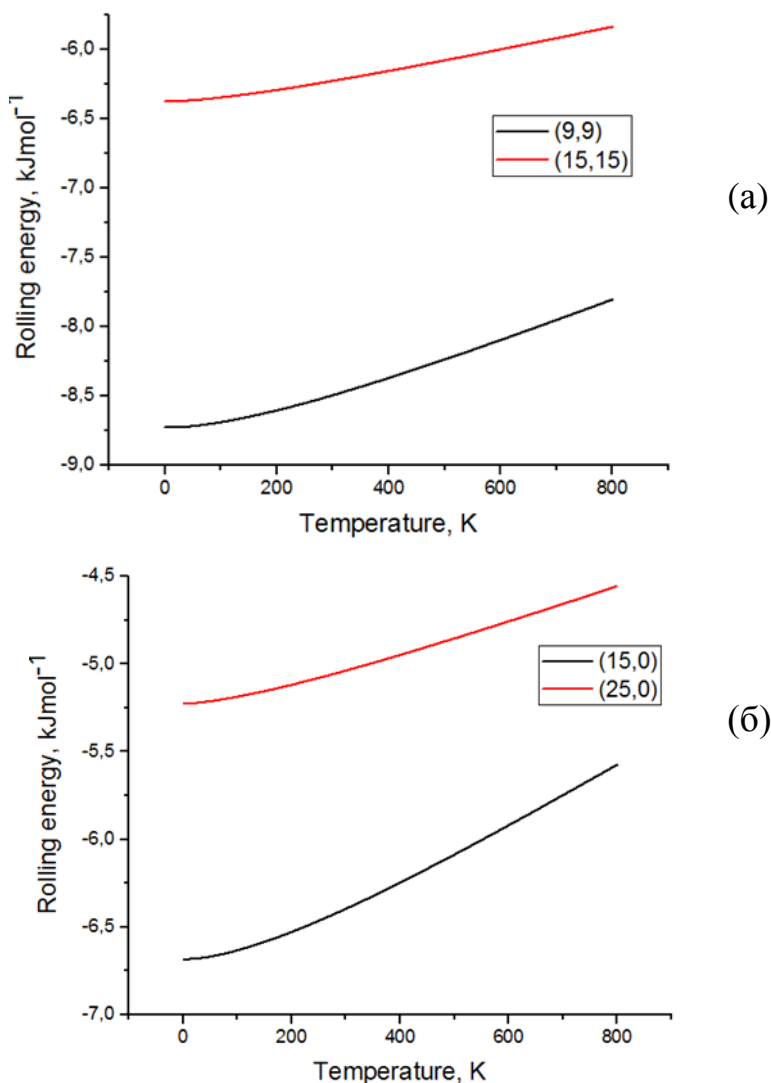


Рисунок 23. Свободная энергия сворачивания нанотрубок из нанолент для нанотрубок хиральности кресло (а) и зигзаг (б).

Энергия сворачивания углеродных нанотрубок из нанолент является отрицательной величиной, так как нанотрубки более энергетически выгодны по сравнению с нанолентами. В зависимостях прослеживается общая тенденция: для нанотрубки меньшего диаметра свободная энергия сворачивания ниже, чем для нанотрубки большего диаметра. Таким образом, сворачивание нанотрубки из наноленты более выгодно, когда нанолента обладает большей долей краевых атомов,

и, соответственно, меньшей стабильностью. И наоборот, получить наноленту из нанотрубки (что является более важной задачей с практической точки зрения, как было показано в литературном обзоре) проще, когда нанотрубка имеет большой диаметр.

Сравнение двух графиков между собой показывает, что свободная энергия сворачивания оказывается ниже для случая нанотрубок хиральности кресло и соответствующих им нанолент типа зигзаг. Это представляется логичным, поскольку наноленты типа зигзаг являются менее стабильными, чем наноленты типа кресло [61-63].

В данной работе исследовалась также энергия вырезания углеродных нанолент из графена. На рис. 24 (а, б) приведены графики для температурной зависимости энергии вырезания нанолент типов зигзаг и кресло, соответственно.

Анализируя указанные кривые, легко видеть, что энергия вырезания углеродных нанолент практически не зависит от температуры. Энергия вырезания положительна, так как графен является более выгодным состоянием для углерода, чем наноленты. Для узких нанолент энергия вырезания выше, чем для широких.

Следует заметить, что значения энергии вырезания для нанолент типа кресло ниже, чем для нанолент типа зигзаг, что объясняется большей стабильностью первых.

Теперь рассмотрим углеродные наноленты, пассивированные водородом.

Одним из способов стабилизации углеродных нанолент является пассивация краев водородом. В данной работе мы выполнили расчеты таких нанолент.

После создания начальных (вообще говоря, неплоских) конфигураций, в которых координация недокоординированных атомов углерода увеличивалась до 3 путем пристраивания атомов водорода, производилась полная оптимизация геометрии пассивированных водородом нанолент.

Для этой цели использовалась восьмикратно расширенная ячейка и исходная «волнистая» структура наноленты. Однако при оптимизации пассивированные водородом наноленты распрямлялись, переходя в абсолютно плоские структуры. Таким образом, мы можем заключить, что пассивация водородом стабилизирует плоскую геометрическую структуру углеродных нанолент (рис. 25).

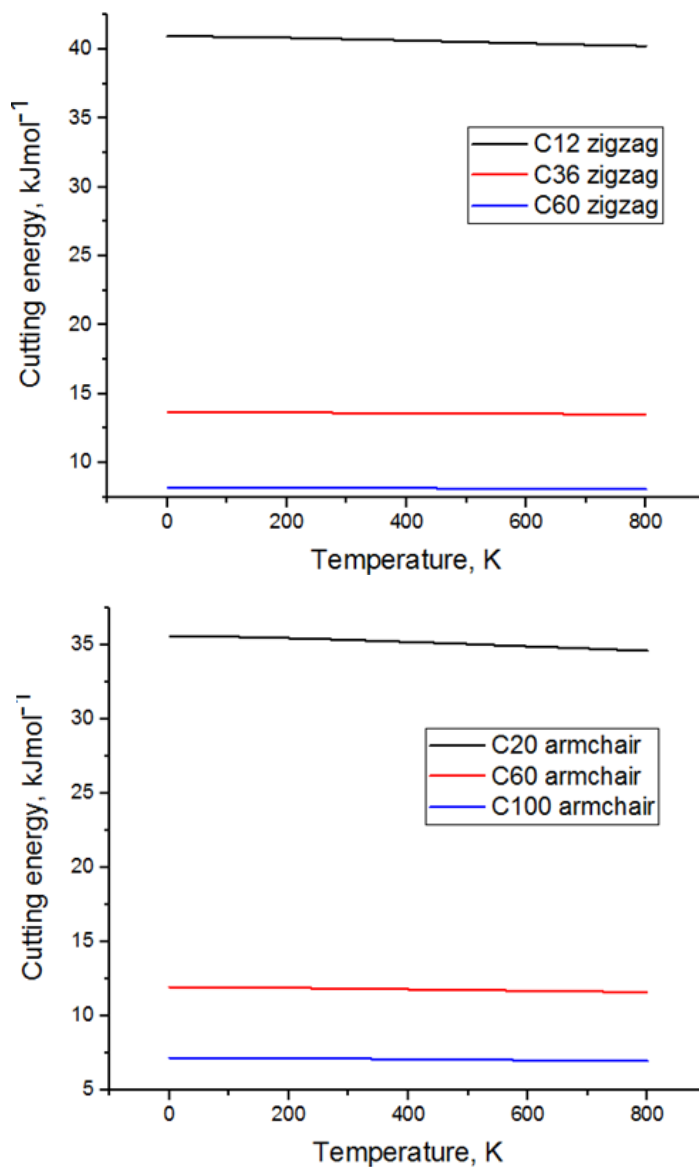


Рисунок 24. Температурная зависимость энергии вырезания нанолент типа зигзаг (а) и кресло (б) из графена.

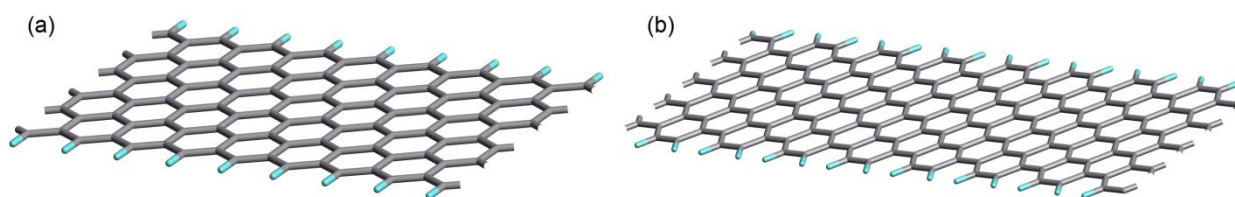


Рисунок 25. Плоская оптимизированная структура 8-кратной элементарной ячейки пассивированных водородом ленты зигзаг при $n = 12$ (а) и ленты кресло при $n = 20$ (б).

На рис. 25 приведена визуализированная нами пассивированная водородом углеродная наноленты типа зигзаг и кресло, имеющие плоскую структуру.

Для пассивированных водородом нанолент были получены термодинамические функции, которые сравнивались с термодинамическими функциями непассивированных нанолент.

Для сравнения была взята энтропия в расчете на один углеродный атом. По этой причине рассматривались наиболее широкие из имеющихся нанолент с наименьшей долей водородных атомов, которые могут исказить результат.

На рис. 26 приведены графики зависимости энтропии и температуры для пассивированных и непассивированных водородом нанолент типов зигзаг и кресло.

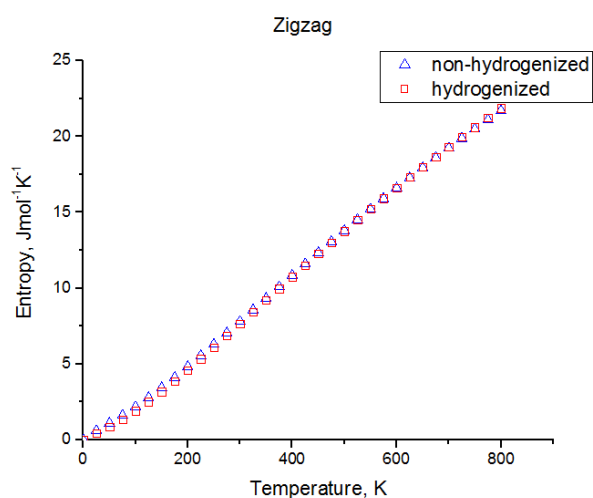


Рисунок 26. Сравнение температурной зависимости энтропии для пассивированной и непассивированной водородом наноленты типа зигзаг ($n=60$).

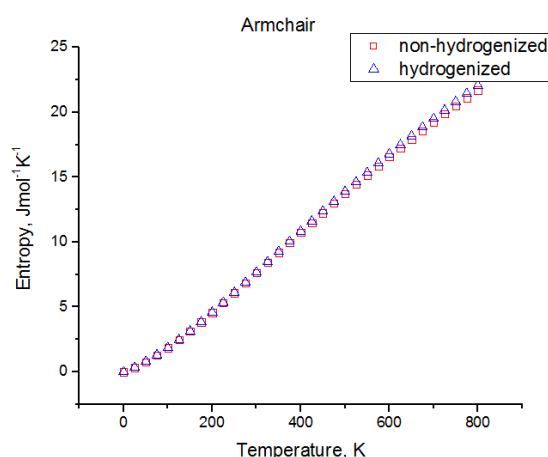


Рисунок 27. Сравнение температурной зависимости энтропии для пассивированной и непассивированной водородом наноленты типа кресло ($n=100$).

Из приведенных выше графиков видно, что пассивация краев водородом практически не влияет на энтропию углеродных нанолент, что подтверждает локализованный характер эффектов, связанных с пассивацией краевых атомов.

4. Выводы

- Результаты, полученные в рамках использованного силового поля, достаточно хорошо согласуются с экспериментальными данными и данными неэмпирических расчетов.
- Рассчитанный коэффициент термического расширения графена отрицателен, что согласуется с данными других исследований.
- Термодинамические функции графена, рассчитанные в гармоническом и квазигармоническом приближении практически совпадают вплоть до 800 К.
- Вклад нулевых колебаний и энтропии в энергию сворачивания углеродных нанотрубок положителен, но не превышает 5%.
- Температурный вклад вызывает увеличение свободной энергии сворачивания углеродных нанотрубок (как из графена, так и из нанолент) и возрастает с температурой, достигая 10% при температурах порядка 800 К.
- Чисто углеродные наноленты являются неплоскими, но при пассивации краев атомами водорода они приобретают плоскую структуру
- Пассивация водородом незначительно влияет на термодинамические функции нанолент
- В отличие от энергии сворачивания нанотрубок из графена, которая положительна и убывает с ростом их диаметра, энергия сворачивания нанотрубок из нанолент отрицательна и возрастает с ростом их диаметра
- Свободные энергии вырезания нанолент из графена слабо зависят от температуры.

5. Благодарности

Расчеты были выполнены на кафедре квантовой химии Института химии СПбГУ и в ресурсном центре «Вычислительный центр СПбГУ».

Мы выражаем благодарность РЦ «Вычислительный центр СПбГУ» за предоставленные вычислительные ресурсы и обеспечение бесперебойного доступа к ним.

Автор признателен доценту кафедры квантовой химии Бандуре Андрею Вилловичу за помощь в работе и научное руководство.

Список литературы

1. H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl and R. E. Smalley, *Nature* **318**, p. 162-163 (1985).
2. S. Iijima, *Nature* **354** p. 56-58 (1991).
3. K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov, *Science* **306** p. 666-669 (2004).
4. A. A. Balandin, S. Ghosh, W. Bao, I. Calizo, D. Teweldebrhan, F. Miao, C. N. Lau, *Nano Letters* **8**, p. 902-907 (2008).
5. M. I. Katsnelson. *Materials today* **2**, p. 20-27 (2007).
6. M. R. Falvo, G. J. Clary, R. M. Taylor, V. Chi, F. P. Brooks, S. Washburn and R. Superfine, *Nature* **389** p. 582-584 (1997).
7. E. Pop, D. Mann, Q. Wang, K. Goodson, H. J. Dai, *Nano Lett.* **6**, p. 96-100 (2006).
8. B. Chitara, L. S. Panchakarla, S. B. Krupanidhi, C. N. R. Rao, *Adv. Mater.* **23**, p. 5419–5424 (2011).
9. J.-C. Charlier, P. C. Eklund, J. Zhu, A. C. Ferrari. *Electron and Phonon Properties of Graphene: Their Relationship with Carbon Nanotubes* (2007).
10. R. V. Goldstein, V. A. Gorodtsov, A. V. Chentsov, S. V. Starikov, V. V. Stegailov, G. E. Norman, *Letters on materials* **1**, p. 185-189 (2011).
11. A. Y. Cao, P. L. Dickrell, W. G. Sawyer, M. N. Ghasemi-Nejhad, P. M. Ajayan, *Science* **310**, p. 1307-1310 (2005).
12. L. Qu, L. Dai, M. Stone, Z. Xia, Z. L. Wang, *Science* **322**, p. 238-242 (2008).
13. M. Xu, D. N. Futaba, T. Yamada, M. Yumura, K. Hata, *Science* **330**, p. 1364-1368 (2010).
14. M. F. L. De Volder, J. De Coster, D. Reynaerts, C. Van Hoof, S.-G. Kim, *Small* **8**, p. 2006-2010 (2012).

15. L. Ren, C. L. Pint, L. G. Booshehri, W. D. Rice, X. Wang, D. J. Hilton, K. Takeya, I. Kawayama, M. Tonouchi, R. H. Hauge and J. Kono, *Nano Lett.* **9**, p. 2610-2613 (2009).
16. K. Mizuno, J. Ishii, H. Kishida, Yu. Hayamizu, S. Yasuda, D. N. Futaba, M. Yumura, and K. Hata, *PNAS* **106**, p. 6044-6047 (2009).
17. L. Xiao, Zh. Chen, Ch. Feng, L. Liu, Z.-Q. Bai, Y. Wang, L. Qian, Yu. Zhang, Q. Li, K. Jiang and Sh. Fan, *Nano Lett.* **8**, 4539-4545 (2008).
18. M. F. L. De Volder, S. H. Tawfick, R. H. Baughman, A. J. Hart, *Science* **339**, p. 535-539 (2013).
19. T. Kurkina, A. Vlandas, A. Ahmad, K. Kern, K. Balasubramanian, *Angew. Chem. Int. Ed.* **50**, p. 3710-3714 (2011).
20. D. A. Heller, H. Jin, B. M. Martinez, Dh. Patel, B. M. Miller, Ts.-K. Yeung, P. V. Jena, C. Höbartner, T. Ha, S. K. Silverman and M. S. Strano, *Nature Nanotechnology* **4**, p. 114–120 (2009).
21. Л. В. Радужкевич, *Журнал Физической Химии* **26**, с. 88–95 (1952).
22. A. Oberlin, M. Endo, T. Koyama, *Journal of Crystal Growth* **32**, p. 335-349 (1976)
23. J. Abrahamson, P. G. Wiles, B. L. Rhoades, *Carbon* **37**, p. 1873–1874 (1979).
24. А. М. Нестеренко, Н. Ф. Колесник, О. В. Прилуцкий, *Изв. Акад. Наук СССР: Металлы* **3**, с. 12-17 (1982).
25. J. W. Mintmire, B. I. Dunlap, and C. T. White, *Phys. Rev. Lett.* **68**, p. 631-634 (1992)
26. S. Iijima, T. Ichihashi, *Nature* **363**, p. 603-605 (1993).
27. M. Endo, T. Hayashi, Y.-A. Kim, *Pure Appl. Chem.* **78**, p. 1703-1713 (2006).
28. A. R. Harutyunyan, G. Chen, T. M. Paronyan, E. M. Pigos, O. A. Kuznetsov, K. Hewaparakrama, S. M. Kim, D. Zakharov, E. A. Stach, G. U. Sumanasekera, *Science* **326**, p. 116-120 (2009).

29. L. Ding, A. Tselev, J. Wang, D. Yuan, H. Chu, T. P. McNicholas, Y. Li and J. Liu, *NanoLett.* **9**, p. 800-805 (2009).
30. K. Gong, F. Du, Z. Xia, M. Durstock, L. Dai, *Science* **323**, p. 760-764 (2009).
31. J. M. Lee, J. S. Park, S. H. Lee, H. Kim, S. Yoo, S. O. Kim, *Adv. Mater.* **23**, p. 629-633 (2011).
32. X. Wang, Q. Li, J. Xie, Zh. Jin, J. Wang, Y. Li, K. Jiang and Sh. Fan, *Nano Lett.* **9**, p. 3137-3141 (2009).
33. N. Behabtu, C. C. Young, D. E. Tsentalovich, O. Kleinerman, X. Wang, A. W. K. Ma, E. A. Bengio, R. F. ter Waarbeek, J. J. de Jong, R. E. Hoogerwerf, S. B. Fairchild, J. B. Ferguson, B. Maruyama, J. Kono, Y. Talmon, Y. Cohen, M. J. Otto, M. Pasquali, *Science* **339**, p. 182-186 (2013).
34. R. Setton, *Carbon* **34**, p. 69-75 (1996).
35. D. Sanchez-Portal, E. Artacho, J. M. Soler, A. Rubio, P. Ordejon, *Phys. Rev. B* **59**, p. 678-687 (1999).
36. Y.-R. Jeng, P.-Ch. Tsai, T.-H. Fang, *Journal of phys. and chem. of solids* **65**, p. 1849-1856 (2004).
37. C. A. Macedo, A. M. C. Souza, *Physica B* **354**, 290-292 (2004).
38. A. F. Avila, G. S. R. Lacerda, *Materials Research* **11**, p. 325-333 (2008).
39. L. Yang, P. Kim, H. M. Meyer, S. Agnihotri, *Journal of Colloid and Interface Science* **338** p. 128–134 (2009).
40. K. Masuda-Jindo, Vu Van Hung, and M. Menon, *Procedia Engineering* **1**, p. 163–166 (2009).
41. Zh. Nan, Ch. Wei, Q. Yang, and Zh. Tan, *J. Chem. Eng. Data* **54**, p. 1367-1370 (2009)
42. L. Karssemeijer. Thermal expansion of carbon structures. Master thesis (2010).

43. A. A. Levchenko, A. I. Kolesnikov, O. Trofymuk, A. Navrotsky, *Carbon* **49**, p. 949-954 (2011).
44. J. Ma, F. Yub, Zh. Yuana, J. Chena, *Applied Surface Science* **257**, p. 10471-10476 (2011).
45. X. Guo, J. Liao, X. Wang, *Computational Materials Science* **51**, p. 445-454 (2012).
46. Sh. Gupta, K. Dharamvir and V. K. Jindal, *AIP Advances* **2**, p. 42192-42223 (2012).
47. P S. Rao, S. Anandatheertha, G. N. Naiki and S. Gopalakrishnan, *Sadhana* **40**, p. 1301–1311 (2015).
48. A. V. Bandura, V. V. Porsev, R. A. Evarestov, *Journal of computational chemistry* **37**, p. 641-652 (2015).
49. M. Terrones, A. R. Botello-Mendez, J. Campos-Delgado, F. Lopez-Urias, Y. I. Vega-Cantu, F. J. Rodriguez-Macias, A. L. Elias, E. Munoz-Sandoval, A. G. Cano-Marquez, J.-Ch. Charlier, H. Terrones, *Nano Today* **5**, p. 351-372 (2010).
50. M. Fujita, K. Wakabayashi, K. Nakada, K. Kusakabe, *Journal of the Physics Society Japan* **65**, p. 1920-1924 (1996).
51. N. Mohanty, D. Moore, Zh. Xu, T. S. Sreeprasad, A. Nagaraja, A. A. Rodriguez, V. Berry, *Nature Communications* **3**, p. 844-849 (2012).
52. D. V. Kosynkin, A. L. Higginbotham, A. Sinitskii, J. R. Lomeda, A. Dimiev, B. K. Price, J. M. Tour, *Nature* **458**, p. 872–876 (2009).
53. L. Jiao, L. Zhang, X. Wang, G. Diankov, H. Dai, *Nature* **458**, p. 877-880 (2009).
54. R. S. Jordan, Y. Wang, R. D. McCurdy, M. T. Yeung, K. L. Marsh, S. I. Khan, R. B. Kaner, and Y. Rubin, *Chem* **1**, p. 78–90 (2016).
55. S. Tongay, M. Lemaitre, J. Fridmann, A. F. Hebard, B. P. Gila, B. R. Appleton, *Appl. Phys. Lett.* **100**, 73501 (2012).
56. L. Chen, L. He, H. Wang, *Nat. Commun.* **8**, 14703 (2017).

57. G. Lalwani, M. H. Allan, B. Farshid, L. Lin, F. K. Kasper, Y.-X. Qin, A. G. Mikos, B. Sitharaman, *Biomacromolecules* **14**, p. 900–909 (2013).
58. G. Lalwani, X. Cai, L. Nie, L. V. Wang, B. Sitharaman, *Photoacoustics* **1**, p. 62–67 (2013).
59. J. Lin, A. R. O. Raji, K. Nan, Z. Peng, Z. Yan, E. L. G. Samuel, D. Natelson, J. M. Tour, *Adv. Funct. Mater.* **24**, p. 2044–2048 (2014).
60. Y. Zhu, J. M. Tour, *Nano Lett.* **10**, p. 4356–4362 (2010).
61. T. Enoki, Sh. Fujii, K. Takai, *Carbon* **50**, p. 3141-3145 (2012).
62. S. Stuij. Electronic structure calculations of in-plane bent graphene nanoribbons. Master thesis (2015).
63. P. Koskinen, S. Malola, and H. Hakkinen, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 115502 (2008).
64. J. Kunstmann, C. Ozdogan, A. Quandt, and H. Fehske, *Phys. Rev. B* **83**, 045414 (2011).
65. H. Murayama, T. Maeda, *Nature* **345**, p. 791-795 (1990).
66. M. Zhang, D. H. Wu, C. L. Xu, Y. F. Xu, W. K. Wang, *Nanostruct.Mater.* **10**, 11452 (1998).
67. V. Barone, O. Hod, G. E. Scuseria, *Nano Lett.* **6**, 27484 (2006).
68. D. Finkenstadt, G. Pennington, M. J. Mehl, *Phys. Rev. B* **76**, 121405 (2007).
69. C. Y. Yang, J. W. Ding, N. Xu, *Physica B* **394**, p. 69–73 (2007).
70. A. J. Du, S. C. Smith, and G. Q. Lu, *Nano Letters* **7**, p. 3349-3354 (2007).
71. L. Pisani, J. A. Chan, B. Montanari, N. M. Harrison, *Phys. Rev. B* **75**, 064418 (2007).
72. M. Ezawa, *Physica E* **40**, p. 1421–1423 (2008).
73. M. Baldoni, A. Sgamellotti, F. Mercuri, *Chemical Physics Letters* **464**, p. 202-207 (2008).

74. Y. Okuno, T. Ohba, H. Kanoh, K. Kaneko, M. Endo, H. Terrones, M. S. Dresselhaus, M. Terrones, J. Campos-Delgado, J. M. Romo-Herrera, X. Jia, D. A. Cullen, H. Muramatsu, Y. A. Kim, T. Hayashi, Z. Ren, D. J. Smith, *Nano Lett.* **8**, 27738 (2008).
75. P. Mahanandia, K. Nanda, V. Prasad, S. Subramanyam, *Mater.Res. Bull.* **43**, 32522 (2008).
76. W. Y. Kim and K. S. Kim, *Nature Nanotechnology* **3**, p. 408-413 (2008).
77. M. Terrones, *Nature* **458**, p. 845-849 (2009).
78. J. Campos-Delgado, Y. A. Kim, T. Hayashi, A. Morelos-Gomez, M. Hofmann, H. Muramatsu, M. Endo, H. Terrones, R. D. Shull, M. S. Dresselhaus, M. Terrones, *Chemical Physics Letters* **469**, 177-182 (2009).
79. M. Moreno-Moreno, A. Castellanos-Gomez, G. Rubio-Bollinger, J. Gomez-Herrero, N. Agrait, *Small* **5**, 924-929 (2009).
80. R. Gillen, M. Mohr, Ch. Thomsen, and J. Maultzsch, *Phys. Rev. B* **80**, 155418 (2009).
81. S. Saxena, T. A. Tyson, *Carbon* **48**, 1153-1158 (2010).
82. K. Kim, A. Sussman, A. Zettl, *ACS Nano* **4**, 13626 (2010).
83. F. Cataldo, G. Compagnini, G. Patane, O. Ursini, G. Angelini, P. Rebernik, G. Margaritondo, A. Cricenti, G. Palleschi, F. Valentini, *Carbon* **48**, p. 2596-2602 (2010).
84. R. H. Miwa, R. G. A. Veiga, G. P. Srivastava, *Applied Surface Science* **256**, p. 5776-5782 (2010).
85. M. Vanin, J. Gath, K. S. Thygesen, and K. W. Jacobsen, *Phys. Rev. B* **82**, 195411 (2010).
86. T. Ozaki, K. Nishio, H. Weng, and H. Kino, *Phys. Rev. B* **81**, 075422 (2010).
87. W. S. Su, B. R. Wu, T. C. Leung, *Computer Physics Communications* **182**, p. 99-102 (2011).

88. Y. Fan, J. Li, X. Liu, L. Wang, X. Chen, Sh. Sun, A. Kawasaki, W. Jiang, *Carbon* **49**, p. 1439-1445 (2011).
89. S. K. Georgantzinou, G. I. Giannopoulos, D. E. Katsareas, P. A. Kakavas, N. K. Anifantis, *Computational Materials Science* **50**, p. 2057–2062 (2011).
90. G. Wang, *Chemical Physics Letters* **533**, p. 74–77 (2012).
91. X. H. Zheng, L. F. Huang, X. L. Wang, J. Lan, Z. Zeng, *Computational Materials Science* **62**, p. 93-98 (2012).
92. K. T. Kim, J. W. Jung, W. H. Jo, *Carbon* **63**, p. 202-209 (2013).
93. O. K. Kwon, J. H. Lee, K.-S. Kim, J. W. Kang, *Physica E* **47**, p. 6-11 (2013). 94. M. C. Wang, C. Yan, L. Ma, N. Hu, *Computational Materials Science* **68**, p. 138–141 (2013).
95. M. Lopez-Suarez, F. Torres, N. Mestres, R. Rurali, G. Abadal, *Microelectronic Engineering* **129**, p. 81–85 (2014).
96. D. Zhang, Q. Ma, H. Fan, H. Yang, Sh. Liu, *Carbon* **71**, p. 120-126 (2014).
97. X. Wang, *Chemical Physics Letters* **591**, p. 248–252 (2014).
98. Y. Chu, T. Ragab, C. Basaran, *Computational Materials Science* **81**, p. 269-274 (2014).
99. J. Li, S. Ye, T. Li , X. Li, X. Yang, S. Ding, *Procedia Engineering* **102**, p. 492-498 (2015).
100. Y. Sonvane, S. K. Gupta, P. Raval, I. Lukacevic, P. B. Thakor, *Chem. Phys. Lett.* **634**, p. 16-19 (2015).
101. A. Kimouche, M. M. Ervasti, R. Drost, S. Halonen, A. Harju, P. M. Joensuu, J. Sainio and P. Liljeroth, *Nature Communications* **6**, 10177 (2015).
102. M. Yang, L. Hu, X. Tang, H. Zhang, H. Zhu, T. Fan, D. Zhang, *Carbon* **110**, p. 480-489 (2016).

103. A. V. Bandura, V. A. Shur, R. A. Evarestov, *Russ. J. Gen. Chem.* **86**, p. 1777-1786 (2016).
104. J. D. Saathoff, P. Clancy, *Carbon* **115**, p. 154-161 (2017).
105. M. Hammouri, I. Vasiliev, *Physica E* **89**, p. 170–176 (2017).
106. D. W. Brenner. *Physical Review B* **42**, p. 9458-9471 (1990).
107. J. D. Gale. General utility lattice program, manual.
108. S. Grimme, *J. Comput. Chem.* **27**, p. 1787-1795 (2006).
109. D. L. Chandler. Explained: Phonons. MIT News Office (2010).
110. С. И. Лукьянов, А. В. Бандура, Р. А. Эварестов. *Физика твердого тела* **57**, с. 2391-2400 (2015).
111. A. V. Bandura, R. A. Evarestov. *Journal of computational chemistry* **33**, p. 1554-1563 (2012).
112. W. De Sorbo, W. W. Tyler, *The Journal of Chemical Physics* **21**, p. 1660-1663 (1953).
113. G. R. Baldock, *Philosophical Magazine* **9**, p. 789-802 (1956).
114. N. Mounet, N. Marzari. *Physical Review B* **71**, p. 205214-205228 (2005).
115. K. V. Zakharchenko, M. I. Katsnelson and A. Fasolino, *Phys. Rev. Lett* **102**, 046808 (2009).