

МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСІВ ТА ЯВИЩ В ЕЛЕКТРОНІЦІ

УДК 538.951

ДОСЛІДЖЕННЯ ДИНАМІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОТРУБОК МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОЇ ДИНАМІКИ

Р. Грицьків

*Львівський національний університет імені Івана Франка
вул. Ген. Тарнавського, 107, 79017, Львів, Україна
roman.grytskiv@gmail.com*

Розвинуто метод аналізу властивостей фононів для нанотрубок, промодельованих молекулярною динамікою, з використанням автокореляційних функцій потік - потік, який застосовано для розрахунку та класифікації кривих дисперсії фононів нанотрубки (5, 5). Визначено ключові коливні характеристики, результати порівняно з розрахунками, що виконані іншими методами.

Ключові слова: нанотрубка, фонон, коливання, молекулярна динаміка, симуляція.

Вступ. Дослідження фононів у нанотрубках (НТ) важливе і як самостійна тема, оскільки НТ належать до нетипових одновимірних систем з особливою геометрією, і як складова вивчення складніших явищ поглинання світла, транспортування та надпровідності НТ. Раманівські спектри розсіяння дають інформацію про активні коливні моди НТ, яку можна використовувати для експериментального визначення їхніх діаметрів [1]. Дослідження електропровідності НТ засвідчили, що транспортування електронів тісно пов'язане з явищами електрон-фононої взаємодії, а отже, і з характеристиками фононів [2]. Спостережено надпровідність НТ, яка також значною мірою визначена коливними характеристиками трубки [3].

Раніше вже розраховували фононні властивості НТ; для цього використовували континуумні моделі [4 - 6], першопринципні методи [7 - 9] та моделі силових сталих [10, 11]. Спільною рисою усіх цих підходів є застосування в тій чи іншій формі гармонічного наближення. Ми дослідили коливні моди НТ методом, що ґрунтується на використанні автокореляційних функцій потік - потік, що розраховують з класичної молекулярної динаміки. Він працює поза межами гармонічних апроксимацій, а тому дає змогу врахувати ангармонічні ефекти. Подібний метод раніше не застосовували для вивчення кристалічних структур крім праці [12], а тому він цікавий також сам по собі. Крім того, він дає змогу виконати повну класифікацію фононних мод НТ та дослідити особливості

зміщення атомів під час коливань. Обидві згадані проблеми досліджені порівняно мало.

Геометрія нанотрубок. Щоб висвітлити питання про структуру одношарової НТ, розглянемо шар атомів карбону у графіті, які пов'язані ковалентним зв'язком (графен). Позиція кожного атома в такому шарі може бути задана двома цілими числами n і m [11,13 - 15]:

$$r = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2, \quad (1)$$

де r — вектор розташування атома, $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2$ — одиничні вектори графену (рис. 1).

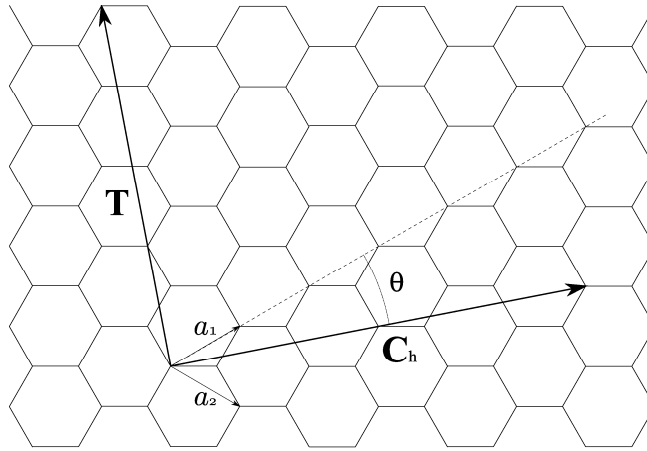


Рис. 1. Шар кристала графіту (графен). $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2$ — одиничні вектори, T — елементарний вектор трансляції НТ; \mathbf{C}_h — основний вектор НТ, θ — кут хіральності.

НТ (n, m) , описується парою індексів хіральності n і m (які одночасно задають вектор \mathbf{C}_h), утворюється з площини графену, якщо згорнути її в циліндр, перетворюючи \mathbf{C}_h у коло, яке є поперечним перерізом новоутвореної НТ. Пара індексів хіральності повністю описує НТ: з них можуть бути розраховані будь-які її геометричні характеристики. Радіус НТ можна розрахувати з формули

$$R = \frac{|\mathbf{C}_h|}{2\pi} = \frac{a_0 \sqrt{n^2 + nm + m^2}}{2\pi}, \quad (2)$$

де $a_0 = 2.44 \text{ \AA}$ — довжина одиничного вектора графену. Кут хіральності, який визначають як кут між векторами \mathbf{a}_1 та \mathbf{C}_h ,

$$\theta = \arccos \frac{2n + m}{\sqrt{n^2 + nm + m^2}}. \quad (3)$$

Очевидно, що НТ — одновимірний кристал. Довжина його елементарної комірки

$$T = \frac{\sqrt{3}a_0 \sqrt{n^2 + nm + m^2}}{\text{НСД}(2m + n, 2n + m)}. \quad (4)$$

Оскільки графен має вісь симетрії шостого порядку, то унікальні лише НТ, для яких $\theta \in$ в межах від 0 до $\pi/3$. НТ з індексами хіральності вигляду (n, n) , НТ типу “крісло” (“armchair”) та $(n, 0)$ типу “зигзаг” (“zigzag”), нехіральні, а всі решта — хіральні (рис. 2).

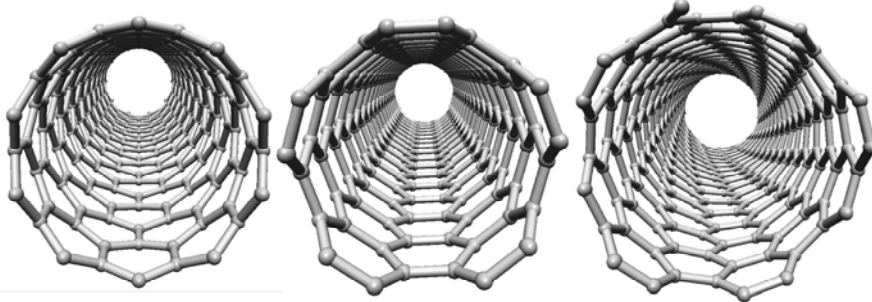


Рис. 2. НТ різної хіральності: ліворуч – $(10, 0)$, посередині – $(5, 5)$, праворуч – $(8, 5)$.

НТ можуть мати велику кількість шарів. Особливо важливі двошарові НТ. Одношарові НТ завжди є одновимірними кристалами, а двошарові мають таку властивість лише тоді, коли відношення довжин елементарних комірок зовнішньої та внутрішньої нанотрубок T_{in}/T_{out} — раціональне число.

Фонони графену та модель згортання зон. Найпростіше проілюструвати коливання у НТ, згортаючи зони графену. Для нього легко отримати вектори зворотної ґратки, що перпендикулярні до відповідних векторів прямої, та побудувати зону Брилюена, яка матиме форму шестикутника (рис. 3).

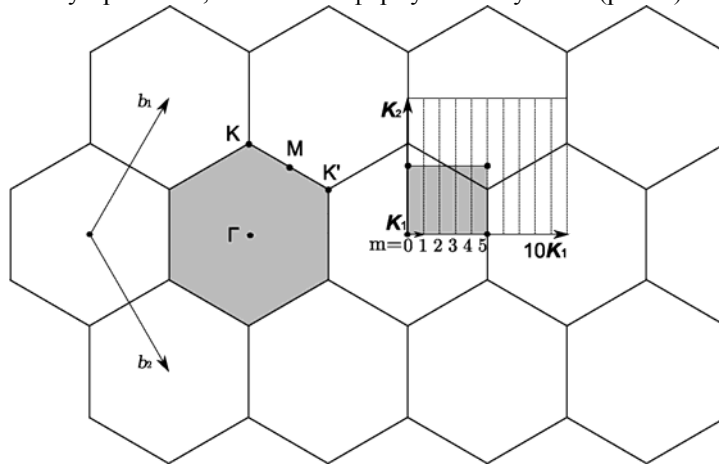


Рис. 3. Вектори зворотної ґратки графену \mathbf{b}_1 , \mathbf{b}_2 та його зона Брилюена (темний шестикутник) з позначеними точками симетрії (ліворуч). Праворуч — елементарна комірка НТ $(5, 5)$ з елементарними векторами зворотної ґратки \mathbf{K}_1 і \mathbf{K}_2 ; зона аналізу фононів позначена темним прямокутником. Пронумеровані вертикалі відображають можливі значення хвильового вектора, який належить коливанням відповідного порядку.

Графен має два атоми в елементарній комірниці, отже, для нього існуватиме шість фононних мод — три оптичні та три акустичні (рис. 4). Кожна трійка відповідатиме різним поляризаціям фононів: нормальній до площини (Z);

площинній, перпендикулярній до хвильового вектора (T); площинній, паралельній до хвильового вектора (L) [11].

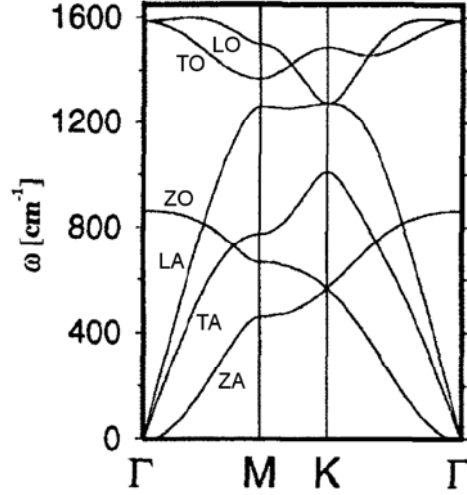


Рис. 4. Дисперсні криві графену: три акустичні (ZA, TA, LA) та три оптичні (ZO, TO, LO).

У наближенні, що нехтує ефектами кривини та зниження симетрії, фононні властивості НТ можна вважати ідентичними до графенових, лише спроектованими на іншу геометрію [11]. Тоді Z-мода графену перейде у дихаючу моду трубки, T-мода — у кручення, а L-мода — у поздовжню коливну моду. Тобто НТ матиме дві поперечні моди — дихаючу моду та моду кручення. Для НТ елементарні вектори зворотної ґратки

$$\mathbf{K}_1 = \frac{1}{N}(-t_2 \mathbf{b}_1 + t_1 \mathbf{b}_2), \mathbf{K}_2 = \frac{1}{N}(m \mathbf{b}_1 - n \mathbf{b}_2), \quad (5)$$

де N — кількість пар атомів у елементарній комірни НТ. Хвильові вектори НТ можуть бути напрямлені лише вздовж осі — зона Брилюена трубки одновимірна; проте в цьому разі існуватимуть різні моди з відмінною кількістю хвиль, вкладених по твірній НТ, що накладатиме умови на складову хвильового вектора, нормальну до осі $\mathbf{k}_\perp = m \mathbf{K}_1$, $m=0, 1, \dots, N-1$. Фактично дійсним вектором зворотної ґратки є лише \mathbf{K}_2 , а \mathbf{K}_1 — фіктивний вектор, який визначає мінімальну зміну нормальної складової хвильового вектора. Отже, допустимі значення хвильового вектора

$$\mathbf{k} = \mathbf{k}_\parallel + \mathbf{k}_\perp = p \frac{\mathbf{K}_2}{K_2} + m \mathbf{K}_1; -\frac{\pi}{T} < k < \frac{\pi}{T}, m = 0, 1, \dots, N-1. \quad (6)$$

Далі дисперсні співвідношення фононів графену можна безпосередньо використати для отримання дисперсій фононів НТ:

$$\omega_{NT}^m(\mathbf{k}) = \omega_{graphene}^l \left(k \frac{\mathbf{K}_2}{K_2} + m \mathbf{K}_1 \right); \quad (7)$$

$$l = 1, 2, \dots, 6, m = 0, \dots, N-1, -\frac{\pi}{T} < k < \frac{\pi}{T}$$

Як видно з симетрії (див. рис. 3), для НТ (5, 5) неоднаковими будуть лише моди з $m=0, \dots, 5$, причому залежності достатньо будувати в обмеженій ділянці, позначеній на рисунку. У випадку НТ (5, 5) існуватиме 60 фононних мод, з яких 36 різних (три поляризації для акустичних та оптичних фононів порядком від 0 до 5), а решта вироджені. Їх можна позначити $X\Upsilon m$, де $X=Z, T, L$ — тип моди відповідно до поляризації: поперечна дихаюча, поперечна кручення та поздовжня; $\Upsilon=A, O$ — акустичний та оптичний варіанти моди; $m=0, \dots, 5$ — порядок моди; відповідно до класифікації мод графену. Описана процедура має назву моделі згортання зон (zone-folding model) [11,8]. Вона дає змогу систематизувати коливні моди НТ та отримати елементарне наближення для дисперсій фононів.

Метод досліджень. Фонони досліджували методом, що ґрунтується на використанні часових кореляційних функцій потік - потік, які розраховують з потоків, відповідно отриманих зі симуляцій методом молекулярної динаміки. Раніше цей метод застосовували для кристалічних систем лише у праці [12], а загалом він слугував інструментом аналізу колективних мод у рідинах [16].

Для використання методу, що ґрунтується на спектрах кореляційних функцій, проводили моделювання НТ методом молекулярної динаміки [17,18], результатом якого були швидкості та координати атомів, протабульовані в часі. Далі їх використовували для розрахунку потоків. Для симуляцій застосовували пакет DL_POLY 2 [19], який допускає лише системи з тривимірною трансляційною симетрією. Тому фактично моделювали систему НТ, що складала тетрагональну гратку з параметром 20 \AA , який дає змогу практично повністю уникнути взаємодії між трубками [7]. Період симуляційного боксу в напрямі осі НТ підбирали відповідно до умови збереження її трансляційної симетрії та цільності, він становив $L_{box} = 51.3 \text{ \AA}$. Ковалентну взаємодію між атомами карбону описували потенціалом Терсофа [20 - 22]. Симуляції проводили для НТ (5, 5), атоми якої у початковий момент перебували на поверхні циліндра. Далі систему приводили до рівноваги перші 2000 кроків з рескалюванням швидкостей — проводили релаксацію, адже насправді характеристики трубки дещо відмінні від моделі скручування з листа: довжини міжатомних зв'язків різні, а положення рівноваги атомів не лежать точно на циліндричній поверхні [23]. Далі накопичували дані з періодом 2 фс протягом $2 \cdot 10^6$ кроків, що забезпечує достатню вибірку для спостереження високочастотних фононних мод. Температура системи 100 К . Результати розрахунків для температури 5 К практично ідентичні, що свідчить про відносно слабку зміну спостережуваних ангармонічних ефектів у такому діапазоні температур. Коректність проведення симуляції підтверджена збереженням енергії системи.

Як уже зазначено, наступний крок — розрахунок потоків. Класична для них форма, яку застосовують для дослідження рідин,

$$\mathbf{J}(\mathbf{k}, t) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{j=1}^N m_j \mathbf{v}_j(t) e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}_j(t)} \quad (8)$$

модифікується відповідно до особливостей фононів у нанотрубках. Перш за все хвильовий вектор змінюється лише в одному вимірі (уздовж трубки), однак може відповідати різній формі відхилень атомів по твірній трубки (рис. 5). У цьому випадку розрахунки, проведені в рамках континуумних моделей, засвідчують, що зміщення атомів для окремих мод наближено мають вигляд

$$\mathbf{u}_{mj}(t) = \mathbf{u}_m^0 \exp(i\chi(m)r_j\phi_j + iz_jk), \quad (9)$$

де $\chi(m)=2\pi m/L$ (L — довжина твірної нанотрубки), k — модуль хвильового вектора, а співвідношення записане у циліндричній системі координат з віссю Oz , яка збігається з віссю трубки [4,5]. Тому для розрахунку мод НТ (5, 5), похідних від акустичних мод графену (XAm), потоки були взяті у вигляді

$$J_{XAm}(k, t) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{j=1}^N m_j v_j^X e^{ikz_j(t)} \cos(m\phi_j(t)), \quad (10)$$

$$X = Z, T, L; m = 0, \dots, 5,$$

де v_j^Z, v_j^A, v_j^T — компоненти швидкості атомів: $v_j^Z \parallel \mathbf{r}$ — радіальна (дихаюча) компонента, $v_j^T \perp \mathbf{L}$, $v_j^L \parallel \mathbf{O}$ (вектор осі трубки) — дотична компонента кручення, $v_j^L \parallel \mathbf{O}$ — поздовжня компонента.

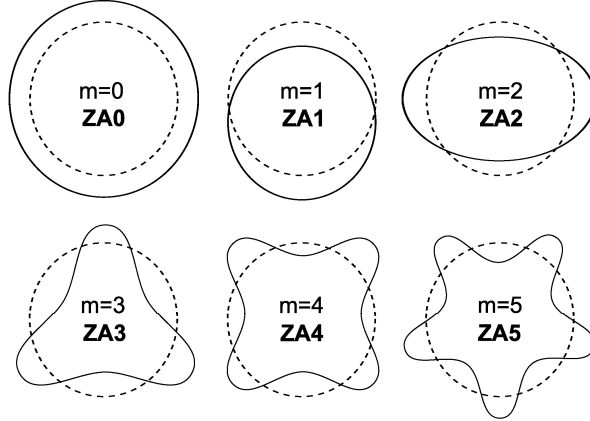


Рис. 5. Поперечний переріз НТ, що ілюструє зміщення її поверхні у континуумній моделі для поперечних дихаючих мод ZA0-ZA5.

Як відомо, під час коливань, що належать оптичній моді, атоми різного типу в межах елементарної комірки рухаються у протифазі, тоді як акустичним модам відповідає синфазний рух. Відповідно до цього принципу потоки для розрахунку мод, похідних від оптичних мод графену, природно взяти у вигляді

$$J_{XOm}(k, t) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{j=1}^N m_j v_j^X e^{ikz_j(t)} \cos(m\phi_j(t)) - \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{j=1}^N m_j v_j^X e^{ikz_j(t)} \cos(m\phi_j(t)) \quad (11)$$

$$X = Z, T, L; m = 0, \dots, 5,$$

де першу суму взято за атомами першого типу, а другу — другого.

Останній етап аналізу передбачає розрахунок фур'є-образів автокореляційних функцій потік - потік. Спектри автокореляційних функцій $C_{JJ}(k, \omega)$ будують для різних значень хвильового вектора $k=2\pi n/L_{box}$ відповідно до періодичних умов симуляції, охоплюючи частину зони Брилюена, яку не повторюють операції симетрії. Вони містять максимуми, що відповідають частоті взятої моди за

відповідного значення хвильового вектора (рис. 6). Так отримуються дисперсні криві усіх мод.

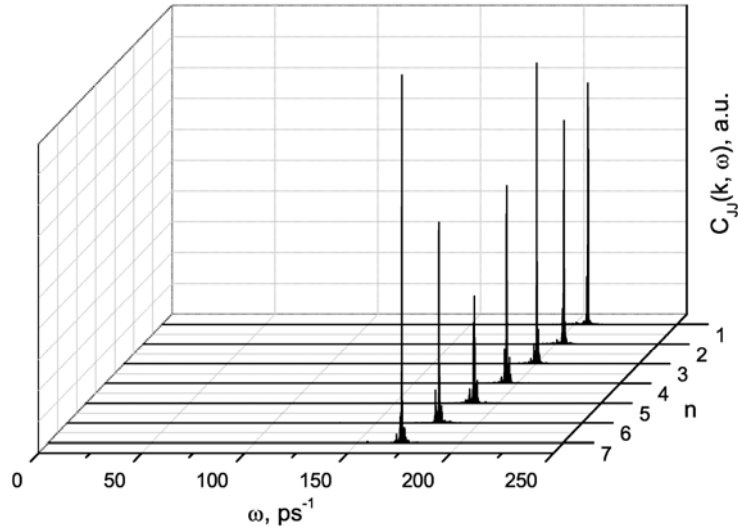


Рис. 6. Типовий вигляд спектрів автокореляційної функції потік - потік — спектри для оптичної поперечної дихаючої моди нульового порядку ($ZO0$) НТ (5, 5) за температури 100 К для різних $k=2\pi n/L_{\text{box}}$.

Суттєві переваги застосованого нами методу розрахунку фонових частот над традиційними методами, які використовують поняття динамічної матриці, такі: у нашому підході нема гармонічного наближення, тобто рух атомів враховують з усіма можливими ангармонізмами; що, зокрема, дає змогу в разі розрахунку частот фонових брати до уваги фонові взаємодії. Також з'являється змога проводити аналіз за різних температур.

Отже, метод розрахунку полягав у визначенні виразів для потоків, що відображають коливання різного типу, розрахунок їх у молекулярно-динамічних симуляціях з наступним фур'є-аналізом часових кореляційних функцій.

Результати та їх обговорення. На початку, щоб опробувати методу, було розраховано криві дисперсії фонових для кристалів неону з гранецентрованою ґраткою, які вже досліджені цим методом у [12]; отримані результати добре збіглися з опублікованими у згаданій статті.

Серед результатів, зокрема, варто розглянути моди низького порядку, які відповідають за поширення звуку та раманівські спектри (рис. 7). Акустична поперечна дихаюча мода (тобто мода $ZA0$) є основною, яку фіксують при раманівському розсіянні, її частоту $\omega_{\text{рДМ}}$ при $k \rightarrow 0$ використовують для експериментального визначення діаметра трубок [1]. Те, що частота цих коливань не прямує до нуля зі зменшенням k , — один з ефектів зниження симетрії, який, зокрема, не фіксують методом згортання зон. Нахил дисперсних кривих мод $LA0$ та $TA0$ при $k \rightarrow 0$ дає швидкість поширення поздовжніх хвиль та хвиль кручення. Аналогічної характеристики не існує для поперечних коливань $ZA1$, оскільки, як видно з континуумної моделі, залежність частоти від хвильового вектора квадратична при $k \rightarrow 0$ [24]. Це добре простежується також у наших розрахунках.

Згадані характеристики та їхнє порівняння з результатами інших методів наведені в Таблиці.

	Ця робота	Континуум на модель	Таблиця ab initio симуляції
$\omega_{\text{РДМ}}$ [пс ⁻¹]	67	62 [4], 69 [6]	65 [9], 66 [7]
$v_{\text{sound}}^{\text{T}}$ [км/с]	17.5	12.3 [4]	18 [9]
$v_{\text{sound}}^{\text{L}}$ [км/с]	25.2	19.9 [4]	24 [9]

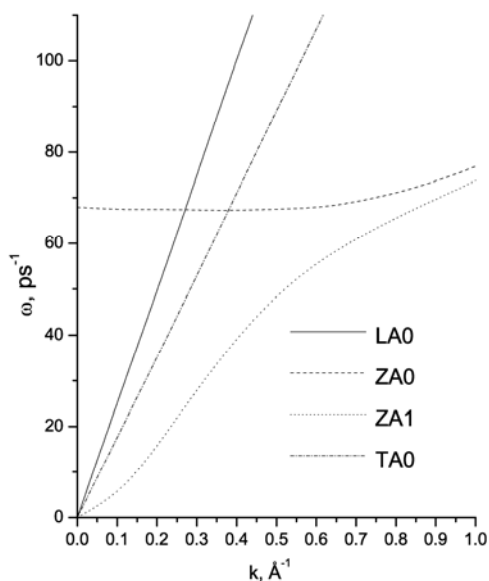


Рис. 7. Важливі моди нижніх порядків НТ (5, 5). Серед мод, що мають акустичний характер, моди LA_0 , TA_0 лінійні, а ZA_1 квадратична при $k \rightarrow 0$. Радіальна дихаюча мода (ZA_0) у ліміті $k \rightarrow 0$ прямує до $\omega_{\text{РДМ}}$.

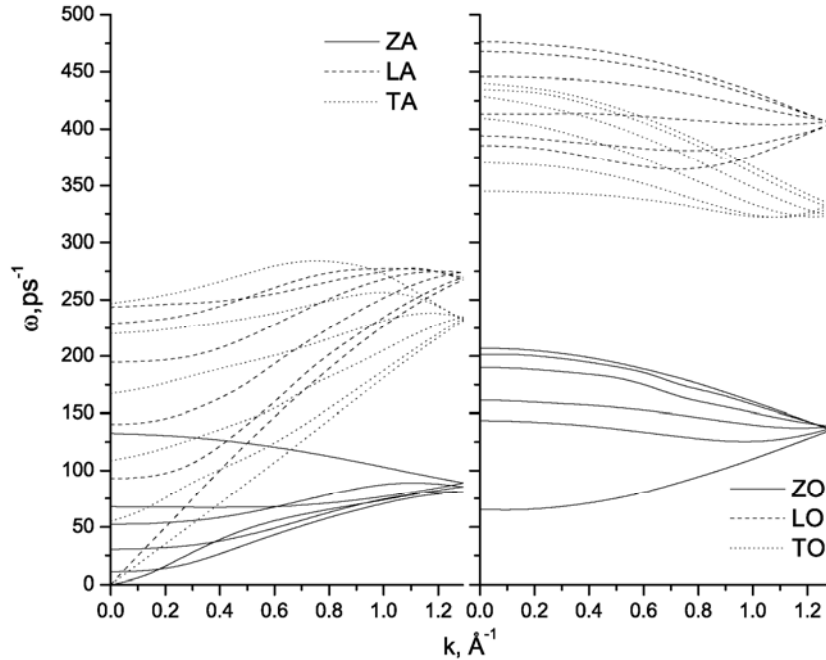


Рис. 8. Повна картина кривих дисперсії НТ (5, 5), розділена на акустичні (ліворуч) та оптичні (праворуч) гілки. Всього 36 мод: по шість гілок порядку $m=0, \dots, 5$ для трьох поляризацій (Z, T, L), що існують в акустичному та оптичному варіантах.

Описаним методом отримано криві дисперсії для всіх коливних мод НТ (5, 5) за температури 100 К, які було класифіковано, ставлячи у відповідність кожній з них певний тип коливань, що показано на рис. 8. Отримана картина для дисперсій фононних мод загалом добре відповідає результатам *ab initio* моделювання, виконаного в [25], та континуумної моделі [5], хоча отримані нами частоти оптичних гілок дещо вищі. Це можна пояснити неточністю у формі та константах емпіричних потенціалів, які використовували для опису взаємодії між атомами, що виявляється на високих частотах.

1. Rao A.M., Richter E., Bandow Sh. et al. Diameter-selective Raman scattering from vibrational modes in carbon nanotubes // Science. 1997. Vol. 275. P. 187.
2. Charlier J.-C., Blasé X., Roche S. Electronic and transport properties of nanotubes // Reviews of Modern Physics. 2007. Vol. 79. P. 677.
3. Tang Z.K., Zhang L., Wang N. et al. Superconductivity in 4 Angstrom Single-Walled Carbon Nanotubes // Science. 2001. Vol. 292. P. 2462.
4. Suzuura H., Ando T. Phonons and electron-phonon scattering in carbon nanotubes // Phys. Rev. B. 2002. Vol. 65. P. 235412.
5. Goupalov S.V. Continuum model for long-wavelength phonons in two-dimensional graphite and carbon nanotubes // Phys. Rev. B. 2005. Vol. 71. P. 085420.
6. Chico L., Pérez-Álvarez R., Cabrillo C. Low-frequency phonons in carbon nanotubes: A continuum approach // Phys. Rev. B. 2006. Vol. 73. P. 075425.

7. *Kürti J., Kresse G., Kuzmany H.* First-principles calculations of the radial breathing mode of single-wall carbon nanotubes // *Phys. Rev. B.* 1998. Vol. 58. P. R8869.
8. *Piscanec S., Lazzeri M., Robertson J. et al.* Optical phonons in carbon nanotubes: Kohn anomalies, Peierls distortions, and dynamic effects // *Phys. Rev. B.* 2007. Vol. 75. P. 035427.
9. *Sánchez-Portal D., Artacho E., Soler J.M. et al.* Ab initio structural, elastic, and vibrational properties of carbon nanotubes // *Phys. Rev. B.* 1999. Vol. 59. P. 12678.
10. *Gunlycke D., Lawler H.M., White C.T.* Lattice vibrations in single-wall carbon nanotubes // *Phys. Rev. B.* 2008. Vol. 77. P. 014303.
11. *Saito R., Dresselhaus G., Dresselhaus M.S.* *Physical Properties of Carbon Nanotubes.* London: Imperial College Press, 1998.
12. *Anento N., Padró J.A.* Collective dynamic properties in simple crystals: Influence of the structural disorder // *Phys. Rev. B.* 2004. Vol. 70. P. 224211.
13. *Лозовик Ю.Е., Попов А.М.* Свойства и нанотехнологические применения нанотрубок // УФН. 2007. Т. 177. С. 786 .
14. *Belikov A.V., Lozovik Yu.I., Nikolaev A.G., Popov A.M.* Double-wall nanotubes: classification and barriers to walls relative rotation, sliding and screwlike motion // *Chem. Phys. Lett.* 2004. Vol. 385. P. 72.
15. *Лозовик Ю.Е., Попов А.М., Беликов А.В.* Классификация двухслойных нанотрубок с соизмеримыми структурами слоев // ФТТ. 2003. Т. 45. С. 1333.
16. *Hansen J.-P., McDonald I.R.* *Theory of Simple Liquids.* Academic Press, 2006.
17. *Allen M.P., Tildesley D.J.* *Computer Simulation of Liquids.* Oxford University Press, 1987.
18. *Frenkel D., Smit B.* *Understanding Molecular Simulation.* Academic Press, 1996.
19. www.cse.scitech.ac.uk/ccg/software/DL_POLY/
20. *Tersoff J.* New empirical model for the structural properties of silicon // *Phys. Rev. Lett.* 1986. Vol. 56. P. 632.
21. *Tersoff J.* New empirical approach for the structure and energy of covalent systems // *Phys. Rev. B.* 1988. Vol. 37. P. 6991.
22. *Tersoff J.* Modeling solid-state chemistry: Interatomic potentials for multicomponent systems // *Phys. Rev. B.* 1989. Vol. 39. P. 5566.
23. *Popov V.N., Van Doren V.E., Balkanski M.* Lattice dynamics of single-walled carbon nanotubes // *Phys. Rev. B.* 1999. Vol. 59. P. 8355.
24. *Landau L.D., Lifshitz E. M.* *Theory of Elasticity.* Pergamon, 1981.
25. *Ye L.-H., Liu B.-G., Wang D. Sh., Han R.* Ab initio phonon dispersions of single-wall carbon nanotubes // *Phys. Rev. B.* 2004. Vol. 69. P. 235409.

**STUDIES OF DYNAMIC PROPERTIES OF THE CARBON NANOTUBES
USING MOLECULAR DYNAMICS****R.Grytskiv**

*Ivan Franko National University of Lviv
Tarnavsky Str. 107, UA-79017 Lviv, Ukraine
roman.grytskiv@gmail.com*

We have developed a new approach for phonon properties calculation in carbon nanotubes simulated by means of molecular dynamics, which uses stream-stream autocorrelation functions. It was applied to dispersion curves calculation and classification for the (5, 5) nanotube. The main phonon properties were obtained and compared with analogous results from the literature.

Key words: nanotube, phonon, vibration, molecular dynamics, simulation

**ИССЛЕДОВАНИЕ ДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ УГЛЕРОДНЫХ
НАНОТРУБОК МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ****Р. Грицьків**

*Львовский национальный университет имени Ивана Франко
ул. Тарнавского, 107, 79017, Львов, Украина
roman.grytskiv@gmail.com*

Развит метод анализа свойств фононов для нанотрубок, промоделированных молекулярной динамикой, с использованием автокорреляционных функций поток-поток, который использован для расчета и классификации кривых дисперсии фононов нанотрубки (5, 5). Определены ключевые колебательные характеристики, результаты сравнены с расчетами другими методами.

Ключевые слова: нанотрубка, фонон, вибрация, молекулярная динамика, симуляция.

Стаття надійшла до редколегії 12.06.2010
Прийнята до друку 24.06.2010