

## Влияние многочастичных взаимодействий на транспорт ионов низких энергий в углеродных нанотрубках

Е.А. Воробьева,<sup>1,2,\*</sup> А.В. Степанов,<sup>1,3</sup> А.П. Евсеев<sup>1,4</sup>

<sup>1</sup>Научно-исследовательский институт ядерной физики им. Д.В. Скобельцына  
Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2

<sup>2</sup>Национальный исследовательский центр «Курчатовский  
институт». Россия, 123182, Москва, пл. Академика Курчатова, д. 1

<sup>3</sup>Чувашский государственный аграрный университет. Россия, 428003, Чебоксары, ул. К. Маркса, д. 29

<sup>4</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, физический факультет  
Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2

(Поступила в редакцию 25.04.2023; после доработки 10.05.2023; принята к публикации 29.05.2023)

С помощью метода молекулярной динамики изучена роль многочастичных взаимодействий при движении ионов низких энергий в углеродных нанотрубках и показана необходимость учета таких взаимодействий при соответствующих молекулярно-динамических расчетах. Исследовано влияние упругих возмущений стенки углеродной нанотрубки на движение ионов внутри канала нанотрубки. Было обнаружено, что потери энергии ионов уменьшаются в 1.5–3 раза при учете воздействия возмущения стенки углеродной нанотрубки на движение ионов при приближении скорости ионов к скорости распространения возмущения. Также было показано, что эффект взаимодействия между движущимися ионами и возмущениями стенки углеродной нанотрубки становится более монотонным с уменьшением величины термических флуктуаций стенки нанотрубки с точки зрения потерь энергии ионами. В рамках рассматриваемой модели тормозная способность электронного газа, связанного с атомами, образующими стенки углеродной нанотрубки, мала по сравнению с потерями энергии ионов на упругие столкновения с атомами нанотрубки.

PACS: 79.20.Rf УДК: 539.534.9, 539.8

Ключевые слова: углеродные нанотрубки, транспортные свойства, молекулярная динамика, атомные столкновения, теплопроводность УНТ.

DOI: 10.55959/MSU0579-9392.78.2340505

### ВВЕДЕНИЕ

С момента открытия углеродных нанотрубок (УНТ) и их уникальных свойств они нашли применение во многих областях науки. Использование УНТ активно исследуется в биомедицине, электронике, сенсорике благодаря высокому содержанию поверхностных атомов, которые повышают химическую активность и изменяют физические свойства материалов [1]. Экспериментально транспорт ионов через массив многослойных углеродных нанотрубок, синтезированных в порах пористого оксида алюминия, исследовался в работе [2]. Теоретически каналирование ионов в углеродных нанотрубках изучалось для трех диапазонов энергий: высоких ( $\sim 1$  ГэВ) [3], средних ( $\sim 1$  МэВ) [4] и низких ( $\sim 1$  кэВ) [5]. Изучение каналирования низкоэнергетических ионов в нанотрубках представляет интерес в связи с тем, что значения критических углов захвата в каналы для них оказываются выше, чем для ионов более высоких энергий, таким образом, повышается эффективность захвата ионов в канал.

Среди применений углеродных нанотрубок можно выделить их использование в качестве каналов

для переноса ионов [6–8], а также создание наноконтейнеров из углеродных нанотрубок методом ионной имплантации [9, 10]. С одной стороны, эти применения могут быть использованы в химии и биологии для доставки веществ в клетки и зоны химических реакций. С другой стороны, первое применение может быть использовано для точного управления ионными пучками при ионной модификации твердых поверхностей [11, 12], а второе может быть полезно для модификации химических и электронных свойств самих нанотрубок. Кроме того, каналирование ионов в УНТ позволяет направлять пучок ионов в труднодоступные места за счет манипулирования нанотрубками.

Ионная модификация углеродных нанотрубок была изучена как теоретически, преимущественно группой Нордлунда [13–18], так и экспериментально несколькими научными группами [19–22]. Транспорт ионов через каналы нанотрубок изучался теоретически, в основном с помощью компьютерного моделирования [23], но есть и некоторые экспериментальные результаты изучения транспорта ионов через массивы многостенных углеродных нанотрубок, выращенных в порах оксида алюминия [24].

При движении по каналам нанотрубок ионы взаимодействуют с атомами стенок углеродных нанотрубок. Столкновение между ионами и атома-

\* E-mail: vorkate89@mail.ru

ми стенок УНТ обычно происходит при скользящем угле падения. В зависимости от энергии ионов возможны как упругое, так и неупругое рассеяние ионов на атомах стенок УНТ. Следует отметить, что в области низких энергий потери энергии ионов при неупругих столкновениях преобладают над упругими столкновениями ионов с атомами стенки УНТ. Потери энергии, обусловленные торможением ионов на электронном газе, связанном с атомами, образующими стенки углеродной нанотрубки, более выражены в области средних энергий. В области высоких энергий происходит коллективное взаимодействие ионов и атомов и неупругое рассеяние ионов на электронах стенок нанотрубки.

Исторически сложилось так, что впервые была исследована высокоэнергетическая область. Углеродные нанотрубки были предложены в [25] для управления высокоэнергетическими пучками ионов в качестве альтернативы громоздким магнитным системам [3, 26], где было показано, что ультрарелятивистские потоки ионов могут лучше управляться многостенными УНТ, чем изогнутыми кристаллами. Ионные пучки средних энергий в основном взаимодействуют с электронной подсистемой нанотрубок, влияя на характер каналирования в нанотрубках и потерю энергии [27–29]. В области низких энергий преобладает ядерное (упругое) торможение, и взаимодействие между ионами и атомами нанотрубок происходит путем многочастичных столкновений [23, 29, 30]. Многочастичные столкновения ионов с атомами вещества характеризуются положением, типом и степенью гибридизации соседних с движущимся ионом атомов. Движущиеся в каналах нанотрубок ионы в области низких энергий быстро нейтрализуются [30]. Ранее было показано, что важно учитывать движение всех атомов в нанотрубке, а не только атомов, ближайших к ионам, движущимся в канале нанотрубки. Были получены данные молекулярной динамики для ионов, проходящих через углеродные нанотрубки с гетеропереходами [31], и результаты показывают потенциал использования нанотрубок в качестве фокусирующей апертуры для низкоэнергетических частиц.

В данной работе мы исследуем эффекты, наблюдаемые при движении низкоэнергетических ионов в каналах углеродных нанотрубок.

## 1. МЕТОДЫ

В данной работе расчеты методом молекулярной динамики проводились с использованием программного кода LAMMPS [32]. Углеродные нанотрубки были созданы с помощью кода VMD [33] и визуализированы с помощью Ovito [34].

В случае низких энергий ионов необходимо учитывать многочастичные взаимодействия между ионами и атомами нанотрубки. Использование классических подходов для описания таких взаимодействий было подтверждено в работе [35] с помощью метода теории функционала плотности, зависящего от времени.

Для расчетов методом молекулярной динамики сначала была смоделирована углеродная нанотрубка. Атомные координаты были созданы с помощью кода VMD, и была построена модель нанотрубки «зигзаг» (17, 0) с диаметром около 1.3 нм длиной 14.3 нм. Для описания межатомных взаимодействий атомов углерода использовался потенциал AIREBO [36]. Затем энергия углеродных нанотрубок была минимизирована с помощью метода сопряженных градиентов в коде LAMMPS с термостатом Берендсена [37] для времен релаксации 5 пс и 0.1 пс и Нозе–Хувера [38] для времен релаксации также 5 пс и 0.1 пс с шагом интегрирования уравнений Верле 1 фс.

Для расчета траекторий каналированных ионов применялись следующие начальные условия. Ионы начинали движение на равном удалении от стенки нанотрубки при начальной энергии 100 эВ во всех случаях, угол между осью нанотрубки и вектором импульса иона  $\alpha$  изменялся от 10 до 30°, а азимутальный угол вектора импульса иона  $\theta$  в диапазоне от  $-18$  до  $+18^\circ$ , начальное положение вдоль оси Z выбиралось в диапазоне от 0 до 0.24 нм. В качестве потенциала взаимодействия между ионами и атомами стенки нанотрубки использовался потенциал Циглера–Бирсака–Литтмарка (ZBL) [39]. Неупругая сила торможения электронного газа учитывалась по формулам, полученным в рамках классической электромагнитной теории в [30, 40]:

$$F = \frac{Z_1^2 \gamma v}{8\omega_s^2 \rho^3} - 3 \frac{Z_1^2 v \ln(0.629k_F \rho)}{2\pi (k_{TF} \rho)^4},$$

где  $Z_1$  – атомный номер иона ( $Z_1 = 20$ ),  $v$  – продольная скорость иона,  $\gamma = 3$  эВ – коэффициент затухания,  $\omega_s = 10$  эВ – частота поверхностного плазмона,  $\rho$  – расстояние между ионом и стенкой нанотрубки,  $k_F = v_F = \pi k_{TF}^2 / 4$ , где  $v_F = 10^6$  – скорость Ферми (здесь использованы единицы Хартри). Все перечисленные здесь параметры относятся к металлическим углеродным нанотрубкам нанотрубкам с хиральностью «зигзаг».

Были проанализированы интегральные шаги уравнения движения на 0.0005 фс вдоль полученных траекторий. Наблюдались столкновения ионов со стенками нанотрубок, и рассчитывалось изменение полной энергии ионов после каждого столкновения. Была определена зависимость потери энергии ионов от угла падения  $\alpha$  во время столкновений, и результаты при каждом угле падения были усреднены по азимутальному углу и начальному положению на оси Z. Общее число пролетов на нанотрубку составляет  $\sim 13689$ , что означает, что для каждого угла входа  $\alpha$  имеется 169 пролетов.

Для расчета зонной структуры, плотности состояний фононного газа, а также коэффициента теплопроводности для УНТ был использован метод молекулярной динамики на длинной временной траектории с использованием автокорреляционной постобработки. Расчет производился по формуле Грина–Кубо.

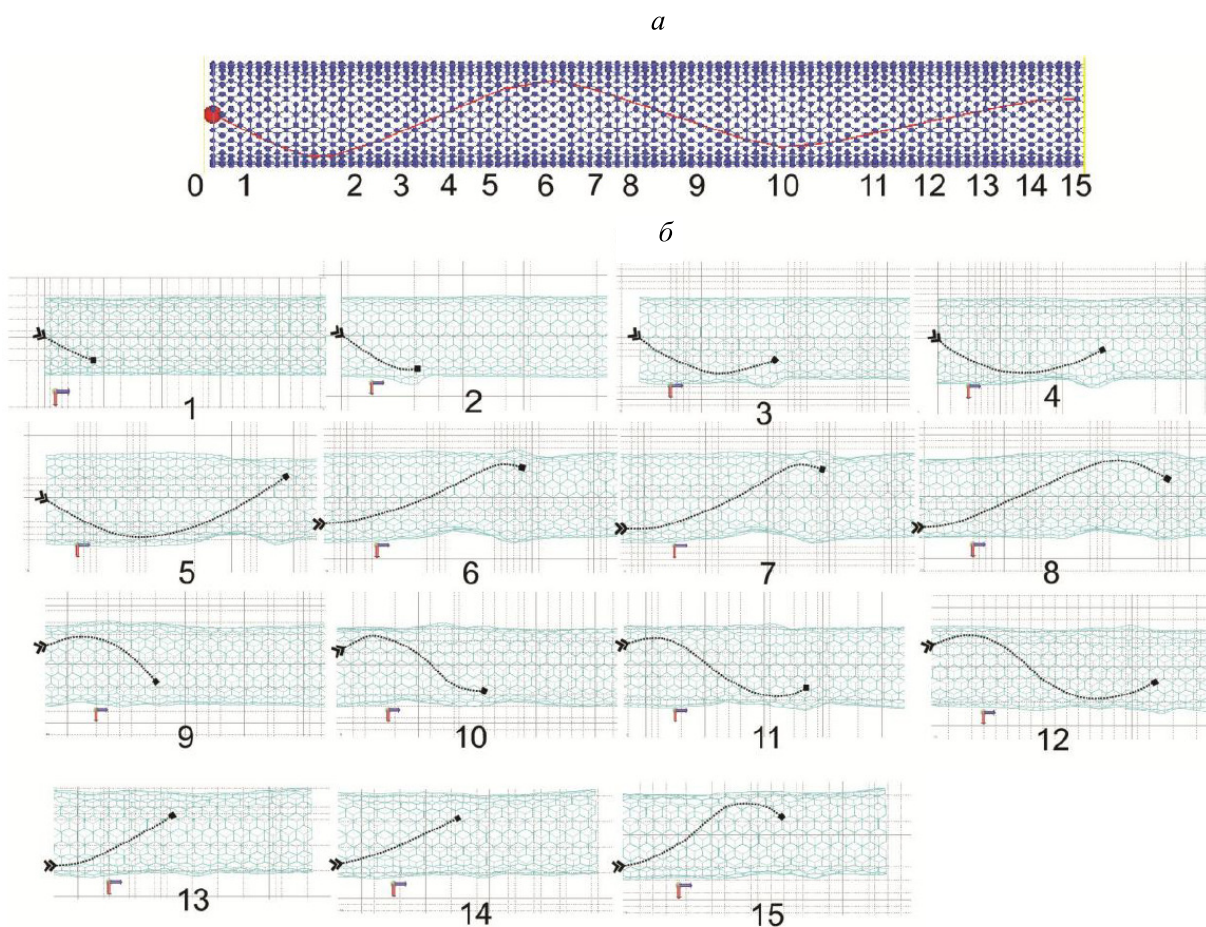


Рис. 1. *a* — Траектория  $\text{Ar}^+$  во фрагментах УНТ длиной 14.3 нм с временными метками. *б* — Мгновенные «снимки траектории» по временным меткам рис. 1, *a*. В каждый момент времени положение иона обозначено черным квадратным маркером

## 2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Были рассчитаны траектории ионов  $\text{Ar}^+$  в углеродных нанотрубках. Общая траектория показана на рис. 1, *a*, а поперечное сечение траектории иона и состояние атомов нанотрубки при приближении иона к стенке показаны на рис. 1, *б*. Когда ионы сталкиваются со стенкой, атомы углерода смещаются из своих равновесных положений и стенка деформируется.

Смещение атомов создает возмущения в стенке нанотрубки, таким образом происходит воздействие как на соседние атомы углерода, так и на атомы, диаметрально противоположные тем, с которыми сталкиваются ионы. Возмущение распространяется вдоль оси нанотрубки, и скорость распространения возмущения составляет около 16 км/с, что близко к скорости распространения фононов в углеродных нанотрубках [41, 42] (см. таблицу по данным работы [42]).

Моделирование показывает, что возмущения в стенке углеродной нанотрубки могут распространяться со скоростью, близкой к продольной скорости иона: в таком случае возможно взаимодействие возмущения стенки с ионом. Ранее было показа-

Таблица 1. Скорость фононов в УНТ в зависимости от направления распространения

Направление/Скорость	км/с
ТА (поперечное направление)	9
ЛА (продольное направление)	24
TW (скручивание)	15

но [43], что взаимодействие иона с индуцированным возмущением уменьшает потери энергии иона при столкновении со стенкой нанотрубки. Сравнительный график зависимости потери энергии иона при столкновении с возмущением стенки нанотрубки от угла входа (рис. 2), можно видеть, что потеря энергии иона во втором и третьем столкновениях в модели с возмущением стенки в 1.5–3 раза меньше, чем в модели без возмущения стенки нанотрубки. Это объясняется обменом энергией между возмущениями стенки и движущимися ионами, т.е. их скольжением по волнам возмущения стенки нанотрубки [43]. Данное явление происходит при условии, что продольная скорость иона и скорость распространения возмущения вдоль оси нанотруб-



ки близки. Вывод подтверждается также тем, что с увеличением продольной составляющей скорости иона эффект обмена энергией между возмущением и ионом становится менее значительным. Из полученной оценки можно сделать вывод, что в случае ионов  $Ar^+$  условия для наблюдения эффекта могут быть выражены диапазоном углов ионов ( $21-28^\circ$ ) и энергий (20–55 эВ).

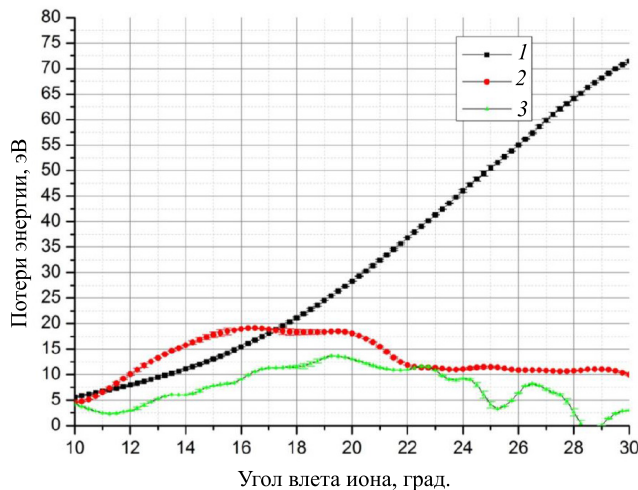


Рис. 2. Зависимость потерь энергии ионов при первом, втором и третьем столкновениях со стенкой нанотрубки (17, 0) от угла влета иона при температуре нанотрубки 300 К

Были получены данные о влиянии температуры на характеристики потери энергии ионов как функции начального угла входа с учетом электронного торможения и без него. Результаты демонстрируют немонотонный характер потери энергии ионов как функции угла пролета. Было показано, что учет электронного торможения не вносит существенно вклада в характер зависимости потери энергии ионов от угла влета. Однако учет температуры нанотрубок повлиял на угловую зависимость потери энергии ионов от угла влета. Следовательно, нанотрубки при более низких температурах меньше подвержены влиянию температурных флуктуаций и, соответственно, кривая угловой зависимости потери энергии ионов от угла падения становится более монотонной. Аналогичным образом была построена зависимость потери энергии ионов от угла входа в нанотрубку. Для второго и третьего ударов по стенке УНТ вид зависимости (рис. 3) несколько отличается, особенно при комнатной температуре, однако разница уменьшается при 0.1 К.

Результат расчета плотности состояний фононного газа в нанотрубке представлен на рис. 4. Коэффициент теплопроводности УНТ, согласно проведенному расчету, составил 3120 Вт/мК, что согласуется со значением около 3000 Вт/мК, известным из работы [44].

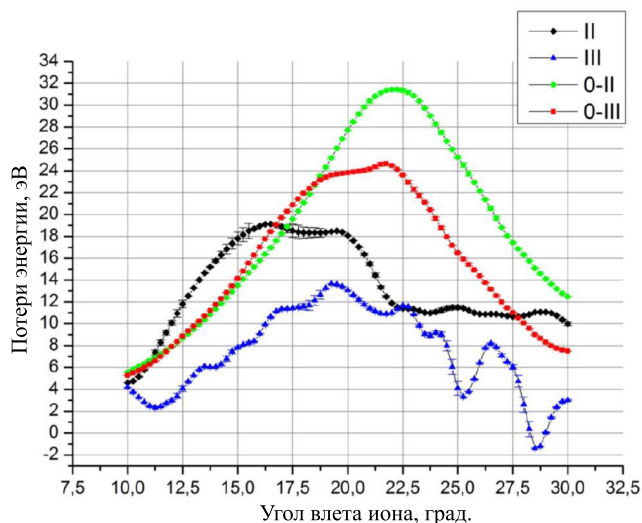


Рис. 3. Потери энергии после второго (II) и третьего (III) столкновений иона  $Ar^+$  со стенкой УНТ (при температуре 300 К), а также второго (0-II) и третьего (0-III) столкновений (при температуре 0.1 К) в зависимости от начального угла каналирования для нанотрубки типа «зигзагообразная» (17, 0)

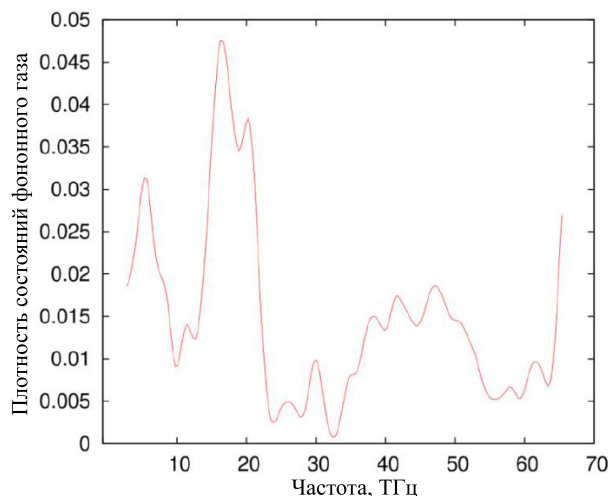


Рис. 4. Плотность состояний фононного газа в УНТ

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При приближении к стенке УНТ ионы, проходящие по каналу, испытывают одновременное эффективное взаимодействие с несколькими атомами, что приводит к упругой деформации стенки. В связи с этим моделирование процесса транспорта ионов низких энергий в каналах углеродных нанотрубок требует использования методов молекулярной динамики.

Упругое возмущение стенки нанотрубки ионом, попавшим в канал, влияет на движение этого иона, если его скорость близка к скорости распространения возмущения. При этом ион теряет меньше энергии, чем при движении по нанотрубке без возмущения.

Коэффициент теплопроводности УНТ, в соответствии с проведенным расчетом, составил 3120 Вт/мК, что согласуется с известными данными.

Исследования были проведены на оборудова-

нии коллективной исследовательской базы высокопроизводительных вычислительных ресурсов МГУ имени М.В. Ломоносова [45].

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 21-79-00190).

- [1] Negri V., Pacheco-Torres J., Calle D. et al. // *Top Curr Chem (Cham)*. **14**; 378(1): 15. PMID: 31938922. (2020).
- [2] Zhu Z., Zhu D., Lu R., Xu Z. et al. // *Proc. Int. Conf. on Charged and Neutral Particles Channeling Phenomena*. **5974**. 597413-8. (2005).
- [3] Zhevago N.K., Glebov V.I. // *Phys. Lett. A*. **310**. 301. (2003).
- [4] Mowbray D.J., Segui S., Gervasoni J. et al. // *Phys. Rev. B*. **82**. 035405. (2010).
- [5] Krasheninnikov A.V., Nordlund K. // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. **228**. 21. (2005).
- [6] Liu Y., Wang Q. // *Phys. Rev. B*. **72**. 085420. (2005).
- [7] Shiomi J., Maruyama S. // *Nanotechnology*. **20**. 055708. (2009).
- [8] Hanasaki I., Yonebayashi T., Kawano S. // *Phys. Rev. E*. **79**. 046307. (2009).
- [9] Mousavi S.Z., Amjad-Iranagh S., Nademi Y. et al. // *The Journal of Membrane Biology*. **246**. 697. (2013).
- [10] Mejri A., Vardanega D., Tangour B. et al. // *The J. of Phys. Chem. B*. **119**. 604. (2015).
- [11] Villanueva L.G., Martin-Olmos C., Vazquez-Mena O. et al. // *IEEE Transactions on Nanotechnology*. **10**. 940. (2011).
- [12] Pang S.W., Lyszczarz T.M., Chen C.L. et al. // *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics Processing and Phenomena*. **5**. 215. (1987).
- [13] Krasheninnikov A.V., Nordlund K., Sirviö M. et al. // *Phys. Rev. B*. **63**. 245405. (2001).
- [14] Krasheninnikov A.V., Nordlund K. // *J. of Appl. Phys.* **107**. 071301. (2010).
- [15] Krasheninnikov A.V., Nordlund K. // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. **216**. 355. (2004).
- [16] Pomoell J.A.V., Krasheninnikov A.V., Nordlund K. et al. // *J. of Appl. Phys.* **96**. 2864. (2004).
- [17] Krasheninnikov A.V., Nordlund K., Keinonen J. // *Phys. Rev. B*. **65**. 165423. (2002).
- [18] Krasheninnikov A.V., Nordlund K. // *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*. **20**. 728. (2002).
- [19] Elsehly E.M., Chechenin N.G., Makunin A.V. et al. // *The European Physical Journal D*. **71**. 79. (2017).
- [20] Elsehly E.M., Chechenin N.G., Makunin A.V. et al. // *Radiation Physics and Chemistry*. **146**. 19. (2018).
- [21] Kushkina K.D., Shemukhin A.A., Vorobyeva E.A. et al. // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. **430**. 11. (2018).
- [22] Kumari R. et al. // *Nucl Instrum Methods Phys. Res. B. North-Holland*. **412**. 115. (2017).
- [23] Mišković Z.L. // *Radiation Effects and Defects in Solids*. **162**. 185. (2007).
- [24] Zhu Z., Zhu D., Lu R. et al. // *Proc. Int. Conf. on Charged and Neutral Particles Channeling Phenomena*. **5974**. 597413. (2005).
- [25] Gevorgyan L.A., Ispiryan K.A., Ispiryan R.K. // *JETP Lett*. **66**. 322. (1997).
- [26] Greenenko A.A., Shul'ga N.F. // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. **205**. 767. (2003).
- [27] Borka D., Petrović S., Nešković N. et al. // *Phys. Rev. A*. **73**. (2006).
- [28] Granger B.E., Král P., Sadeghpour H.R. et al. // *Phys. Rev. Lett*. **89**. 135506. (2002).
- [29] Zamkov M., Woody N., Bing S. et al. // *Phys. Rev. Lett*. **93**. 156803. (2004).
- [30] Dedkov G.V. // *Surface and Coatings Technology*. **158**. 75. (2002).
- [31] Stepanov A.V., Filippov G.M. // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*. **402**. 263. (2017).
- [32] Plimpton S. // *J. of Comput. Phys.* **117**. 1. (1995).
- [33] Humphrey W., Dalke A., Schulten K. // *J. of Molecular Graphics*. **14**. 33. (1996).
- [34] Stukowski A. // *Visualization and analysis of atomistic simulation data with OVITO—the Open Visualization Tool Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*. **18**. 015012. (2010).
- [35] Krasheninnikov A.V., Miyamoto Y., Tománek D. // *Phys. Rev. Lett*. **99**. 016104. (2007).
- [36] Stuart S.J., Tutein A.B., Harrison J.A. // *The J. of Chem. Phys.* **112**. 6472. (2000).
- [37] Berendsen H.J.C., Postma J.P.M., Gunsteren W.F. et al. // *The J. of Chem. Phys.* **81**. 3684. (1984).
- [38] Nosū S. // *The J. of Chem. Phys.* **81**. 511. (1984).
- [39] Ziegler J.F., Biersack J.P., Littmark U. // *The Stopping and Range of Ions in Matter*. New York: Pergamon, 1985.
- [40] Nunez R., Echenique P.M., Ritchie R.H. // *J. of Phys. C: Solid State Physics*. **13**. 4229. (1980).
- [41] Jishi R.A., Venkataraman L., Dresselhaus M.S. et al. // *Chem. Phys. Lett*. **209**. 77. (1993).
- [42] Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Avouris P. // *Carbon Nanotubes Synthesis, Structure, Properties, and Applications*. Berlin: Springer Berlin Heidelberg, 2001.
- [43] Stepanov A.V. // *J. Synch. Investig*. **9**. 789. (2015).
- [44] Sahoo S. et al. // *ACS Appl Mater Interfaces*. **6**(22). 19958. (2014).
- [45] Sadovnichy V., Tikhonravov A., Voevodin V.I. et al. // *Contemporary High Performance Computing: From Petascale toward Exascale*, ed J.S. Vetter. pp 283-307. Boca Raton, USA: CRC Press, 2013.

## Effect of many-particle interactions on the transport properties of low-energy ions in carbon nanotubes

Е.А. Vorobyeva<sup>1,2,a</sup>, А.В. Stepanov<sup>1,3</sup>, А.Р. Evseev<sup>1,4</sup>

<sup>1</sup>*Skobeltsyn Institute of Nuclear Physics, Lomonosov Moscow State University. Moscow, 119991, Russia*

<sup>2</sup>*National Research Center «Kurchatov Institute». Moscow, 123182, Russia*

<sup>3</sup>*Chuvash State Agrarian University. Cheboksary, 428003, Russia*

<sup>4</sup>*Faculty of Physics, Lomonosov Moscow State University. Moscow 119991, Russia*

*E-mail: <sup>a</sup>vorkate89@mail.ru*

Using the method of molecular dynamics, the significance of many-particle interactions in the dynamics of low-energy ions in carbon nanotubes is studied, and the necessity of taking into account such interactions in the corresponding molecular dynamics calculations is shown. The effect of elastic perturbations of the carbon nanotube wall on the motion of ions inside the nanotube channel has been studied. It was found that the ion energy losses decrease by a factor of 1.5–3 when the influence of the perturbation of the carbon nanotube wall on the motion of ions is taken into account when the ion velocity approaches the perturbation propagation velocity. It has also been shown that the effect of the interaction between moving ions and perturbations of the carbon nanotube wall becomes more monotonic with a decrease in the magnitude of thermal fluctuations of the nanotube wall, in terms of energy losses by ions. Within the framework of the model under consideration, the stopping power of the electron gas bound to the atoms that form the walls of a carbon nanotube is small compared to the energy losses of ions due to elastic collisions with nanotube atoms.

PACS: 79.20.Rf

*Keywords:* carbon nanotubes, transport properties, molecular dynamics, atomic collisions, thermal conductivity of CNTs.

*Received 25 April 2023.*

English version: *Moscow University Physics Bulletin. 2023. 78, No. 4. Pp. 551-556.*

### Сведения об авторах

1. Екатерина Андреевна Воробьева — канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотрудник; тел: (495) 939-24-53, e-mail: [vorkate89@mail.ru](mailto:vorkate89@mail.ru).
2. Степанов Антон Викторович — канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотрудник.
3. Евсеев Александр Павлович — аспирант, мл. науч. сотрудник.