Vektorer og Carbon nanotubes.

Af: Morten Laursen

Indledning til nanotubes:

Efter et foredrag af Lektor Peter Bøggild fra Institut for Mikro- og Nanoteknologi på DTU om nanoteknologi blev jeg interesseret i dette emne. Der er megen fokus på emnet nanoteknologi eller nanoscience. i øjeblikket. En meget fin introduktion til emnet er udgivet af Århus Universitet med titlen: Nanoteknologi –12 historier om den nyeste danske nanoforskning.

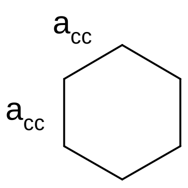
Nanoteknologi er et emne der lægger op til et fagligt samspil mellem fysik/kemi/biologi og det er derfor interessant om matematik kan inddrages på et for eleverne passende niveau. Ofte benyttes krystallers rumlige struktur som en anvendelse af vektorer i rummet, men det er ret svært. Hvis vi kun betragter grafitlag er det tilstrækkeligt med brug af vektorer i planen.

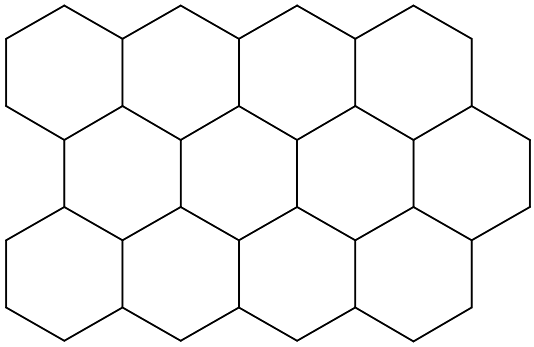
Målgruppen er elever i 2g i en naturvidenskabelig studieretning og der lægges op til at matematik gennemgår vektorer i planen først. Hvert afsnit indeholder små aktiviteter, kaldet projekter, der kan være udledninger af formler eller beregninger.

I det første afsnit gives en lille introduktion til kemiske bindinger for forskellige Carbonkonfigurationer. Det kan springes over, hvis man kun er interesseret i geometrien. Afsnittet om translationsvektoren og hvor mange carbonatomer der er i et hexagonalt gitter kan også undlades eller bruges af eleverne til videre studier i grupper.

Kemi og bindinger:

Grundbyggestenene for nanotubes er grafit der er opbygget af carbon-hexagoner (se fig. 1)

	Figur 1. Øverst ses en enkel hexagon fra grafitgitteret. Her er bondlængden a_{cc} = 0,142 nm. Nederst ses et udsnit af et grafitgitter, der til forveksling ligner netmaskerne i et fodboldmål.



Bondlængden betegnet a_{cc} mellem to carbonatomer er 0,142 nm.

Projekt 0. I følgende øvelse skal du først bestemme a_{cc}

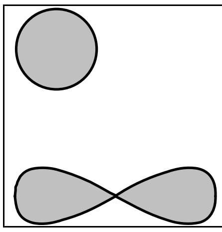
http://www.nakskov-gym.dk/fysik/la/atomfysik_webmappe/elektrondiffraktion.htm

Det er velkendt at grafit er opbygget i lag. Mellem de forskellige lag er bindingen (van der Waals kræfter) meget svag, hvilket gør at blyanter (grafit) er ideelle til skrive med , fordi lagene nemt kan rives løs fra hinanden.

Det enkelte lag er bundet op ved såkaldte sp^2- covalente bindinger (kaldet hybridisering) der er kendt i kemien. Det gør laget meget stærkt.

Carbon står som bekendt i fjerde hovedgruppe i det periodisk system og består af i alt 6 elektroner, der fordeler sig på følgende elektronorbitaler (eller elektronskyer): $1s^2$, $2s^2$ og $2p^2$.

På fig. 1a ses eksempler på s- og p-orbitaler. Indenfor det skraverede område er der meget stor chance for at finde elektronerne.



Figur 1a. En s-orbital har form som en kugle, medens en p-orbital har sløjfeform.

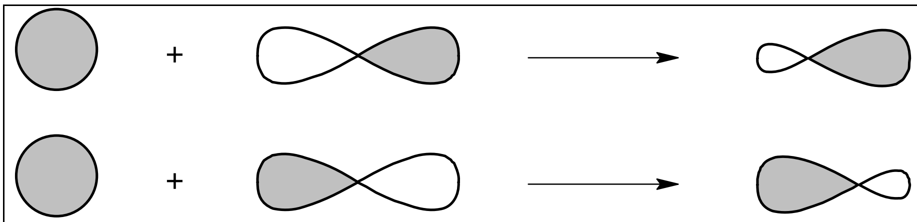
De yderste 4 elektroner kaldes i kemien for valenselektroner, der er mere løseligt bundet end de inderste to elektroner. Valenselektronerne giver anledning til følgende orbitaler: 2s, $2p_x$, $2p_y$ og $2p_z$ og da energiforskellen mellem den laveste 2s-orbital og den højeste 2p-orbital er meget lille, så kan der ske en mixing af 2s- og $2p_x$-orbitalerne. Det er denne mixing der kaldes for hybridisering.

Carbon er meget speciel fordi flere former for hybridisering findes:

- sp-hybridisering der kendes fra acetylen eller ethyn (fig. 1b) der er bundet op med en tripelbinding. En af disse er en sigma-binding, der er dannet ud fra en covalent binding mellem de to orbitaler vist i fig. 1c. De andre er de langt svagere pi-bindinger (vinkelret på molekylet), dannet af $2p_y$- og $2p_z$-orbitalerne.

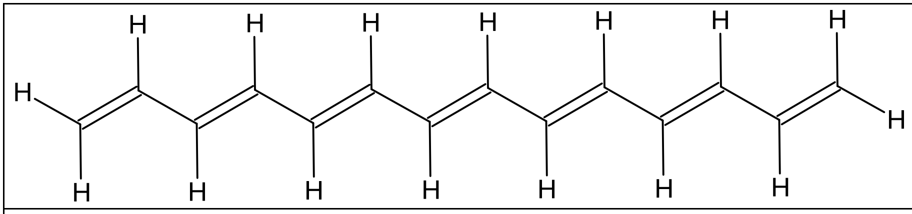
$HC\equiv CH$	Figur 1b. Acetylen er opbygget af en tripelbinding.

I fig. 1c ses de to hybidiserede orbitaler:



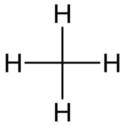
Figur 1c. sp-orbitaler er dannet ud fra en blanding af 2s- og $2p_x$-orbitaler. Den øverste svarer til at banen er forskudt ud ad den positive x-akse, medens den nederste er forskudt langs den negative x-akse.

- sp^2-hybridisering som kendes fra polyacetylen (fig. 1d), Fulleren (fig. 3) og nanotubes (fig. 2). Her er der tre sigma-bindinger (trigonal binding) til nærmeste naboatom og en pi-binding (vinkelret på molekylet).



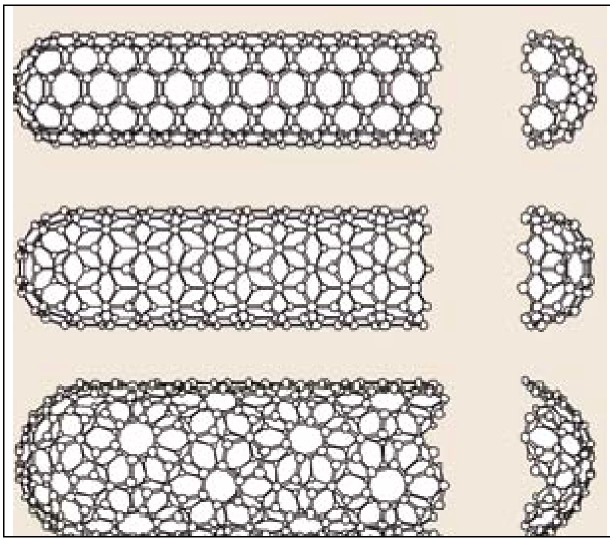
Figur 1d. Del af polyacetylen.

- og endelig ses methan (Fig. 1e) og diamant (ikke vist) som danner en sp^3-hybrid. Alle fire er sigma-bindinger (tetragonal binding).

	Figur 1e. Methan med dets fire enkeltbindinger.

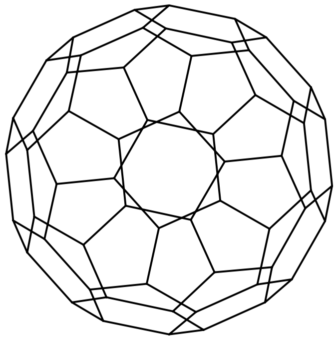
Nanotubes:

For at danne en nanotube rulles et grafitlag op ligesom et kyllingenet til at danne en cylindrisk form med en såkaldt Buckyball i hver ende (se fig. 2 og fig. 3).

	Figur 2. Dette billede, der viser tre eksempler på nanotubes, er udlånt fra en artikel i Physicsweb 1988 som i øvrigt giver en god første introduktion til emnet nanoteknologi. http://physicsweb.org/articles/world/11/1/9

En sådan konfiguration kaldes også for en Single-Walled NanoTube forkortet SWNT. Typiske nanotubes har en diameter på ca. 5 nm og kan have en udstrækning på op til flere mikrometer. Denne form er ekstremt stor brudstyrke og kan optræde som en elektrisk leder næsten uden modstand i visse tilfælde, ikke at forveksle med en superleder.

Oprindeligt havde man først udviklet såkaldte Multi Walled Nanotubes (MWNT)som består af SWNT's viklet ind i hinanden som en russisk dukke (Babuschka).



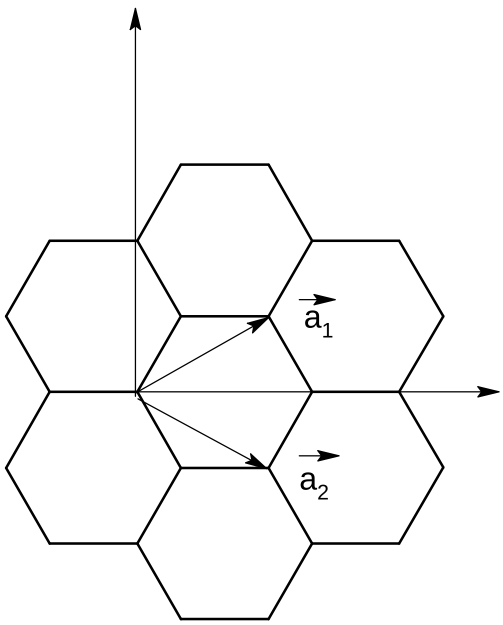
Figur 3. En Buckyball består typisk af 60 carbonatomer bygget op som en fodbold med vekslende pentagoner og hexagonerog er opkaldt efter den Amerikanske arkitekt Buckminster Fuller, der designede kupler.

Afhængig af hvordan der rulles op fås tre forskellige muligheder, der vil blive forklaret i næste afsnit:

- På fig. 2 ses en Armchair-SWNT øverst
- En Zigzag-SWNT i midten
- Og endelig en Chiral-SWNT nederst.

Det hexagonale gitters geometri:

Det hexagonale gitter (alle vinkler i en hexagon er 60^o) er karakteriseret ved to vektorer kaldet a_1 og a_2 (se fig. 4). På figuren ses de to vektorer som udgår fra et tilfældigt valgt punkt i det hexagonale gitter.



Figur. 4. Grundvektorerne i det hexagonale gitter.

Normalt i matematikundervisningen benyttes basisvektorer som går langs x- og y-akserne, men på grund af den hexagonale struktur er det hensigtsmæssigt at benytte a_1 og a_2 i stedet.

Formålet er at bestemme diameteren i en SWNT og det sker ved først at bestemme koordinatsæt, længder og skalarprodukter af disse vektorer. Det er klart fra fig. 4 at længderne af disse to vektorer er ens.

Projekt 1. Gør rede for at:

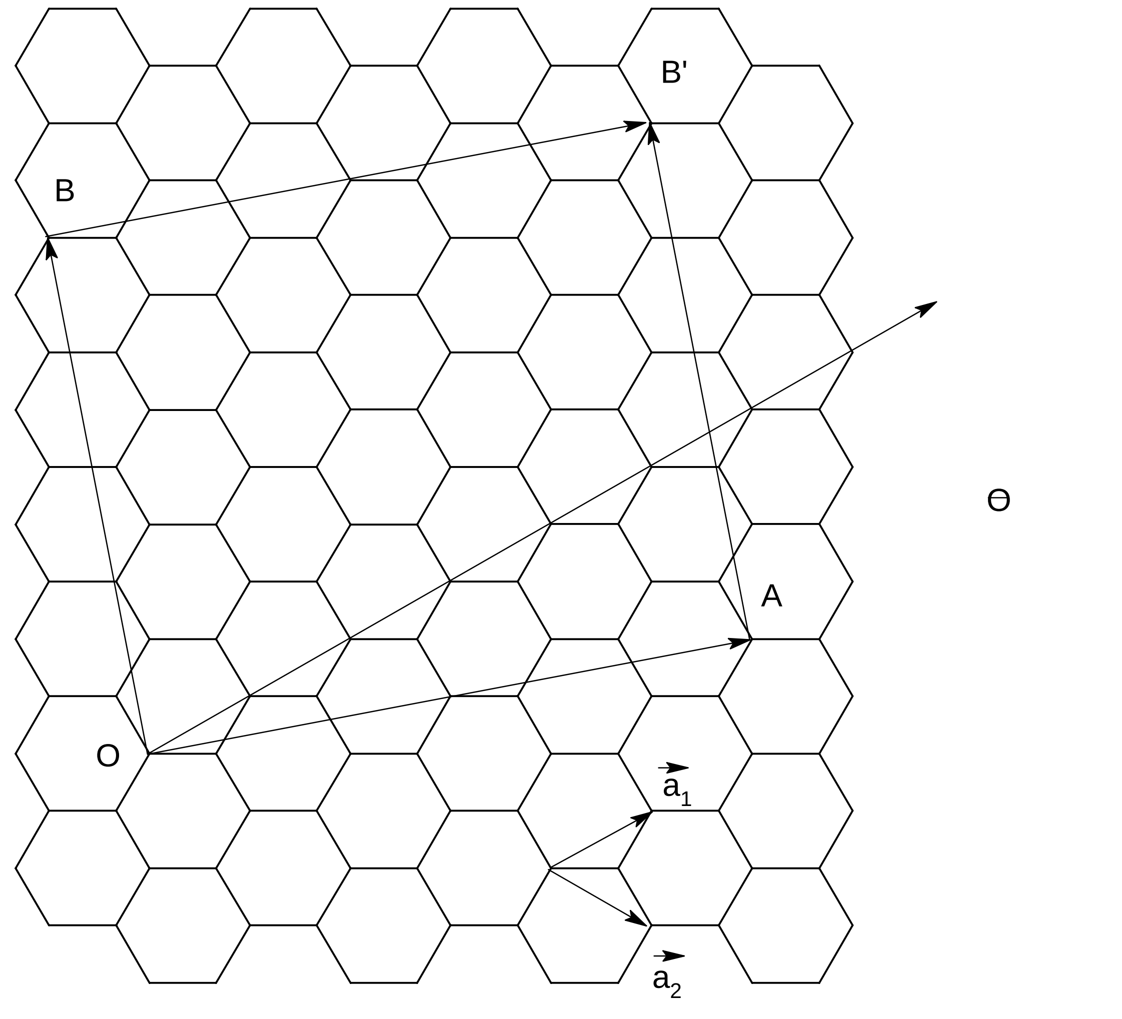
$\left\|\overrightarrow{a_1}\right\| = a_{cc} \cdot \sqrt{3}$ $\left\|\overrightarrow{a_2}\right\| = a_{cc} \cdot \sqrt{3}$ $\overrightarrow{a_1} \cdot \overrightarrow{a_2} = \frac{1}{2} \cdot \left\|\overrightarrow{a_1}\right\| \cdot \left\|\overrightarrow{a_2}\right\| = \frac{3}{2} \cdot a_{cc}^2$	NAN(1.1)

Projekt 2. Gør rede for at vektorernes koordinater i koordinatsystemet er givet ved følgende udtryk.

$\overrightarrow{a_1} = \begin{pmatrix} \frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{1}{2} \end{pmatrix} \cdot \left\|\overrightarrow{a_1}\right\|$ $\overrightarrow{a_2} = \begin{pmatrix} \frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{1}{2} \end{pmatrix} \cdot \left\|\overrightarrow{a_2}\right\|$	NAN(1.2)

Den chirale vektor eller rollup vektor:

Vi skal nu studere oprulningen. På fig. 5 er indtegnet et udsnit af et grafitlag med udgangspunkt i punktet O. Den lange pil er parallel med vektor a_1 og danner en vinkel på 30^o med x-aksen.



Figur 5. Definition af den chirale vektor OA og translationsvektor OB = T. Man ruller op om denne akse.

Vi indfører nu den såkaldte *rollup* vektor også kaldet den *chirale* vektor der går fra O til A. Sidstnævnte punkt er på fig.5 dannet ved at tage vektor a_1 fire gange plus vektor a_2 to gange.

Nu tegnes en linje vinkelret på OA gennem O. Punktet B svarer til at gitteret gentager sig selv. Vektor BB' er parallel med vektor OA. Tubeaksen OB også kaldet *translationsvektoren* T, det vil sige den akse som grafitgitteret drejes om er vinkelret på vektor OA. Den vender vi tilbage til. Nu rulles op, så at O rører A og B rører B'. Voila så har vi en nanotube af typen SWNT!

Vektor OA er generelt bestemt af talparret (n,m) hvor n og m er hele tal så at:

$\overrightarrow{OA} = n \cdot \overrightarrow{a_1} + m \cdot \overrightarrow{a_2}$	NAN(1.3)

På fig. 5 er altså:

$(n, m) = (4,2)$	NAN(1.4)

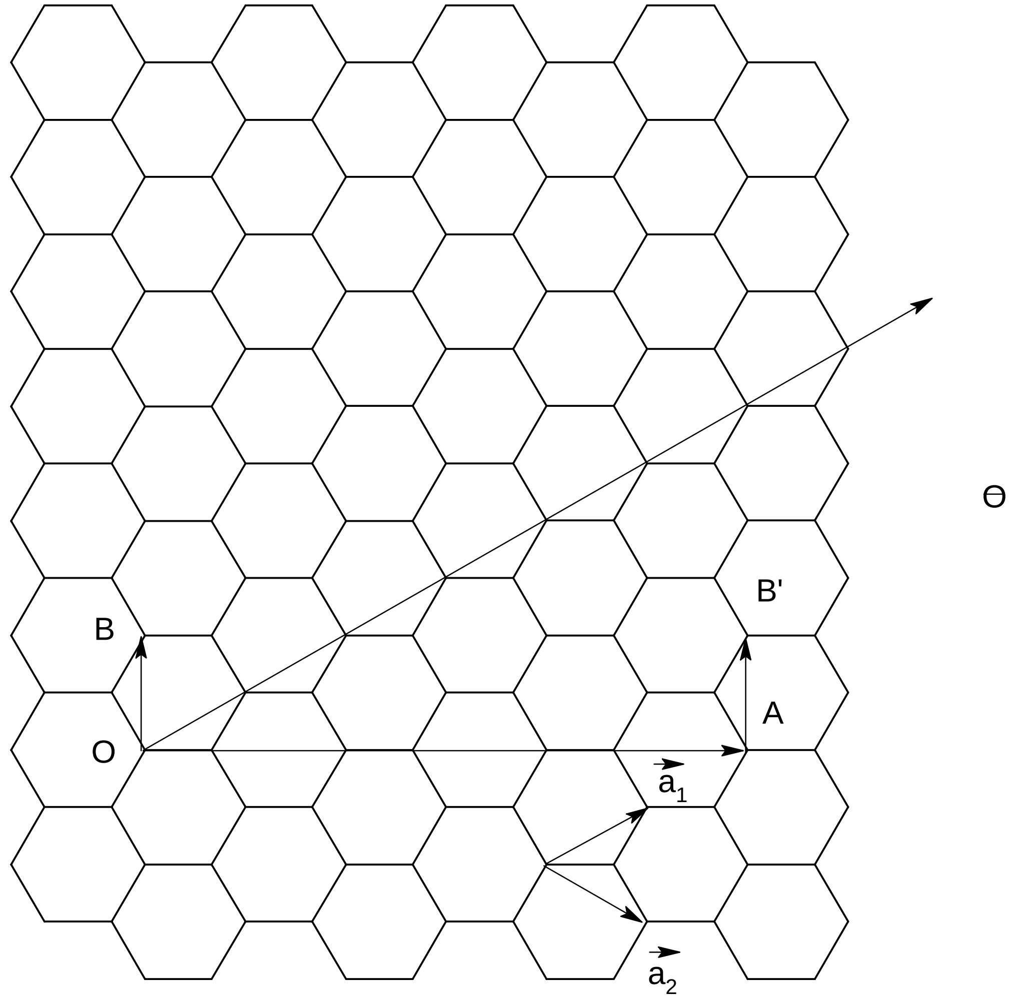
Projekt 3. Bestem vektor OA's koordinater.

Man kan inddele i følgende tre tilfælde:

- Hvis n = m kaldes det for en Armchair.
- Hvis f.eks. m = 0 er det en Zigzag.
- Ellers kaldes det for Chiralt. Ovenstående figur er altså chiralt.

Nedenfor i fig. 6 ses en Armchair med:

$(n, m) = (3,3)$	NAN(1.5)



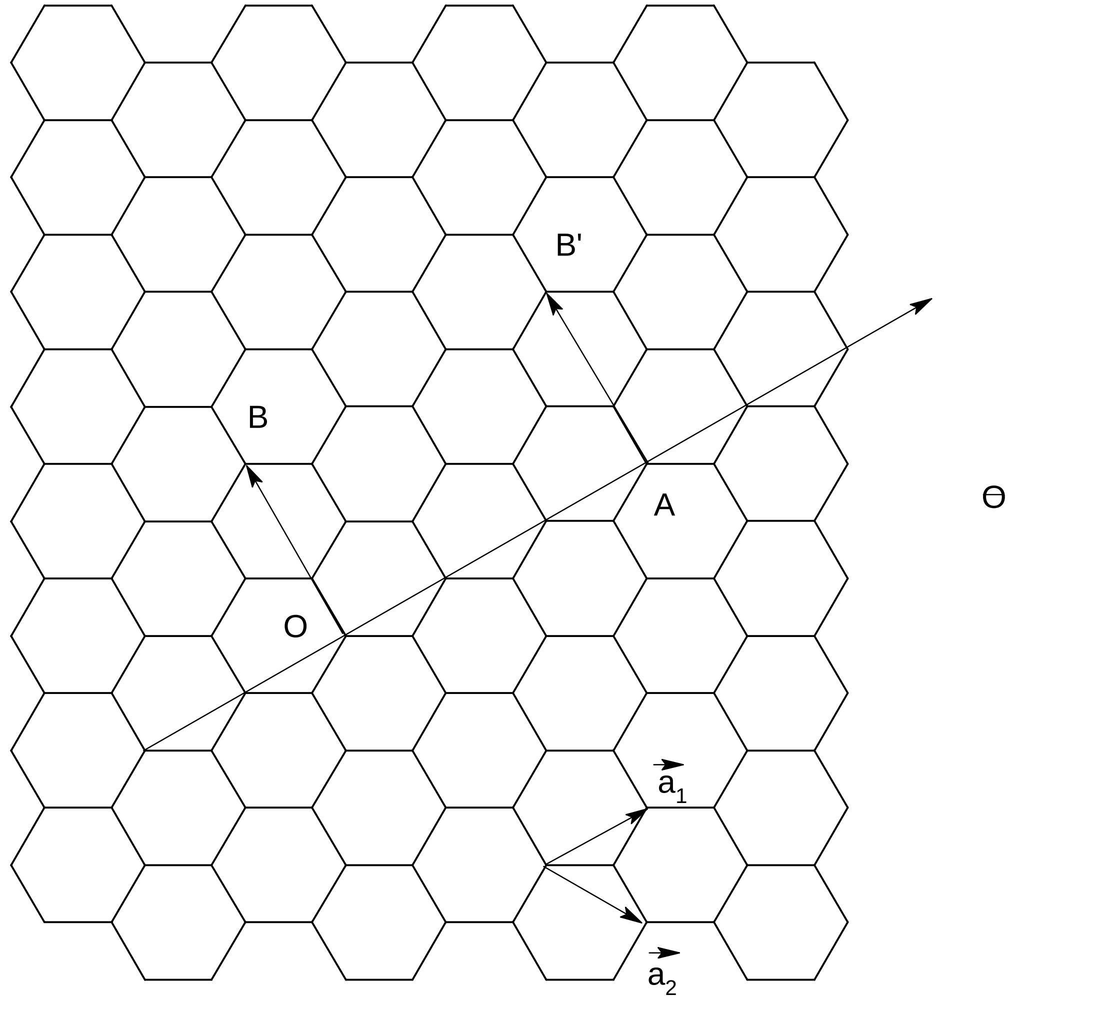
Figur 6. En Armchair (3,3) konfiguration.

Projekt 4. Bestem vektor OA's koordinater for denne Armchair. Oprulningen sker her omkring y-aksen eller vektor OB.

Endelig ses og en Zigzag i fig. 7 :

$(n, m) = (3,0)$	NAN(1.6)

Oprulningen sker her omkring den skrå akse der danner vinklen 30^o med x-aksen.



Figur 7. En Zigzag (3,0) konfiguration.

Projekt 5. Bestem vektor OA’s koordinater for en Zigzag.

Vi vil finde ud af hvor stor diameteren er udtrykt ved hjælp af tallene n og m. Fra vektorregning fås for længden af rollup vektoren:

$\lvert\overrightarrow{OA}\rvert^2 = n^2\lvert\overrightarrow{a_1}\rvert^2 + m^2\lvert\overrightarrow{a_2}\rvert^2 + 2\cdot n\cdot m\cdot \overrightarrow{a_1}\cdot\overrightarrow{a_2} \Leftrightarrow$ $\lvert\overrightarrow{OA}\rvert^2 = n^2\lvert\overrightarrow{a_1}\rvert^2 + m^2\lvert\overrightarrow{a_2}\rvert^2 + 2\cdot n\cdot m\cdot \lvert\overrightarrow{a_1}\rvert\lvert\overrightarrow{a_2}\rvert\cos(60)$	NAN(1.7a)

Det giver ifølge NAN(1.1)

$\lvert\overrightarrow{OA}\rvert^2 = (n^2 + m^2 + n\cdot m)\cdot\lvert\overrightarrow{a_1}\rvert^2 \Leftrightarrow$ $\lvert\overrightarrow{OA}\rvert = \sqrt{n^2 + m^2 + n\cdot m}\cdot\lvert\overrightarrow{a_1}\rvert \Leftrightarrow$ $\lvert\overrightarrow{OA}\rvert = \sqrt{n^2 + m^2 + n\cdot m}\cdot\sqrt{3}\cdot a_{cc}$	NAN(1.7b)

Dermed fås for diameteren af nanotuben:

$\lvert\overrightarrow{OA}\rvert = \sqrt{n^2 + m^2 + n\cdot m}\cdot\sqrt{3}\cdot a_{cc}$ $d = \frac{\lvert\overrightarrow{OA}\rvert}{\pi} \Leftrightarrow$ $d = \frac{\sqrt{n^2 + m^2 + n\cdot m}\cdot\sqrt{3}\cdot a_{cc}}{\pi}$	NAN(1.7c)

Specielt for en armchair er:

$d = \frac{3\cdot a_{cc}}{\pi}\cdot n$	NAN(1.8)

og for en zigzag:

$d = \frac{\sqrt{3}\cdot a_{cc}}{\pi}\cdot n$	NAN(1.9)

Projekt 6a. Bestem diameteren i nanometer for de tre nævnt tilfælde.

Fra vektorregning fås for vinklen mellem rollup vektoren og a_1 vektoren:

$\cos(v) = \dfrac{\overrightarrow{a_1} \cdot \overrightarrow{OA}}{\lvert\overrightarrow{a_1}\rvert \lvert\overrightarrow{OA}\rvert} \Leftrightarrow$ $\cos(v) = \dfrac{n \cdot \lvert\overrightarrow{a_1}\rvert^2 + m \cdot \overrightarrow{a_1} \cdot \overrightarrow{a_2}}{\lvert\overrightarrow{a_1}\rvert \lvert\overrightarrow{OA}\rvert}$	NAN(1.10a)

Projekt 6b. Gør rede for at det fører til følgende resultat:

$\cos(v) = \dfrac{n + 1/2 \cdot m}{\sqrt{n^2 + m^2 + n \cdot m}}$	NAN(1.10b)

Projekt 6c. For armchair er n = m. Gør rede for NAN(1.11) og at   vinkel v er 30 grader.

$\cos(v) = \dfrac{\sqrt{3}}{2}$	NAN(1.11)

Projekt 6d. For zigzag er n = 0. gør rede for NAN(1.12) og at vinkel v er 0 grader.

$\cos(v) = 1$	NAN(1.12)

Projekt 6e. Bestem vinklen i det chirale tilfælde nævnt tidligere.

Projekt 6f. Gør rede for at i det chirale tilfælde vil vinklen ligge mellem nul og 30 grader. Hint: sæt m = 1 i NAN(1.10b) og indtegn på lommeregneren udtrykket for cos(v) og bestem minimum mht. n.

Fysiske forhold for SWNT:

Der gælder nogle interessante fysiske forhold for sådanne SWNT. Man kan vise at hvis:

$2 \cdot n + m = 3 \cdot q$	NAN(1.13)

hvor q er et helt tal , så vil en SWNT opføre sig som et metal (stof som er ledende) og ellers som en halvleder (stof der er ledende/isolerende ved forskellige påvirkninger).

Projekt 7a. Gør rede for at enhver armchair SWNT må opføre sig som et metal.

Projekt 7b. Undersøg om der er nogle n-værdier der fører til et metal for en zigzag SWNT.

Projekt 7c. Det chirale tilfælde vist på fig. 5. Opfører det sig som et metal eller halvleder?

Projekt 7d. Lav en chiral SWNT der udgør et metal.

Et problem ved fremstillingen er at ikke alle tubes skabes efter samme mønster, men som en blanding af f.eks. armchair og zigzag SWNT's.

Translationsvektoren*:

Tubeaksen også kaldet translationsvektoren T er vinkelret på vektor OA . Vektor T er bestemt af talparret (t_1,t_2) hvor t_1 og t_2 er hele tal så at:

$\vec{T} = t_1 \cdot \vec{a_1} + t_2 \cdot \vec{a_2}$	NAN(1.14)

Denne vektor svarer til det første gitterpunkt hvor systemet gentages. Da den chirale vektor og translationsvektoren er vinkelrette på hinanden gælder:

$\overrightarrow{OA} \cdot \vec{T} = 0$	NAN(1.15)

Det giver:

$(n \cdot \overrightarrow{a_1} + m \cdot \overrightarrow{a_2}) \cdot (t_1 \cdot \overrightarrow{a_1} + t_2 \cdot \overrightarrow{a_2}) = 0$	NAN(1.16)

og dermed:

$n \cdot t_1 \cdot \left\lvert\overrightarrow{a_1}\right\rvert^2 + m \cdot t_2 \cdot \left\lvert\overrightarrow{a_2}\right\rvert^2 + (n \cdot t_2 + m \cdot t_1)\overrightarrow{a_1} \cdot \overrightarrow{a_2} = 0$	NAN(1.17)

Benyttes NAN(1,1) fås efter lidt regnerier:

$t_1 \cdot (n + \frac{1}{2} \cdot m) + t_2 \cdot (m + \frac{1}{2} \cdot n) = 0$	NAN(1.18)

en løsning er:

$t_1 = \frac{2 \cdot m + n}{d_R}$ $t_2 = -\frac{2 \cdot n + m}{d_R}$	NAN(1.19)

Hvor d_R er største fælles divisor for (2n+m) og (2m+n).

Regneeksempel.. Det chirale tilfælde (n,m) = (4,2). Vi finder (2n+m) = 10 og (2m+n) = 8. Den største fælles divisor er da 2. Det giver: t_1 = 4 og t_2 = - 5.

Og dermed:

$\vec{T} = \begin{pmatrix} -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{9}{2} \end{pmatrix} \cdot \lvert\vec{a_1}\rvert$	NAN(1.20)

Projekt 8a. Gør rede for at en Armchair (3,3) har: t_1 = 1 og t_2 = - 1 og bestem vektor T.

Projekt 8b. Gør rede for at en Zigzag (3,0) har: t_1 = 1 og t_2 = - 2 og bestem vektor T.

For længden af T finder vi som under NAN(1.7a):

$\lvert\vec{T}\rvert^2 = t_1^2 \cdot \lvert\vec{a_1}\rvert^2 + t_2^2 \cdot \lvert\vec{a_2}\rvert^2 + 2 \cdot t_1 \cdot t_2 \cdot \vec{a_1} \cdot \vec{a_2}$	NAN(1.21)

Det giver ifølge NAN(1.7b) :

$\lvert\vec{T}\rvert^2 = (t_1^2 + t_2^2 + t_1 \cdot t_2) \cdot \lvert\vec{a}_1\rvert^2$	NAN(1.22)

Projekt 9. Vis at det fører til følgende udtryk. Her skal du holde tungen lige i munden og kunne håndtere kvadratet på en toleddet størrelse.

$\lvert\vec{T}\rvert^2 = \frac{3 \cdot (n^2 + m^2 + n \cdot m)}{d_R^2} \cdot \lvert\vec{a}_1\rvert^2$	NAN(1.23)

Det giver i alt:

$\left\lvert\vec{T}\right\rvert = \frac{3 \cdot a_{cc} \cdot \sqrt{(n^2 + m^2 + n \cdot m}}{d_R}$	NAN(1.24)

Hvor stort er egentlig arealet af OBB'A og hvor mange hexagoner er der egentlig?

Projekt 10. Gør først rede for at

$\left\lvert\det(\vec{a}_1, \vec{a}_2)\right\rvert = \frac{\sqrt{3}}{2} \cdot \left\lvert\vec{a}_1\right\rvert \cdot \left\lvert\vec{a}_2\right\rvert = \frac{3 \cdot \sqrt{3}}{2} \cdot a_{cc}^2$	NAN(1.25)

Projekt 10. Gør rede for (Hint: vektor OA og T er orthogonale):

$\left\lvert\det(\overrightarrow{OA}, \vec{T})\right\rvert = \frac{3 \cdot \sqrt{3} \cdot (n^2 + m^2 + n \cdot m)}{d_R} \cdot a_{cc}^2$	NAN(1.26)

Projekt 11. Bestem arealet for de tre eksempler.

Det giver følgende resultat for antallet af hexagoner:

$\frac{\left\lvert\det(\overrightarrow{OA}, \vec{T})\right\rvert}{\left\lvert\det(\vec{a}_1, \vec{a}_2)\right\rvert} = \frac{2 \cdot (n^2 + m^2 + n \cdot m)}{d_R}$	NAN(1.27)

Da der er 2 carbonatomer for hver hexagon (overvej det ved at markere på en figur af grafit) fås endelig antallet af atomer:

$\frac{4 \cdot (n^2 + m^2 + n \cdot m)}{d_R}$	NAN(1.28)

Projekt 12. Bestem for de tre eksempler antallet af carbonatomer for hver hexagon.

Et par gode referencer:

http://en.wikipedia.org/wiki/Carbon_nanotube

http://eoeml-web.gtri.gatech.edu/jready/main.shtml

http://www.pa.msu.edu/cmp/csc/ntproperties/

http://physicsweb.org/articles/world/13/06/7

http://physicsweb.org/articles/world/13/6/8

Literatur. Physical Properties of Carbon Nanotubes. R. Saito et al, Imperial College Press.