

Кинетическая устойчивость октаграфена

© А.И. Подливаев, Л.А. Опенов

Национальный исследовательский ядерный университет „МИФИ“,
Москва, Россия

E-mail: LAOpenov@mephi.ru

(Поступила в Редакцию 21 мая 2013 г.)

Методом компьютерного моделирования изучена кинетическая устойчивость октаграфена — монослоя атомов углерода, в котором связи С–С образуют октаэдры и квадраты. На основании анализа данных молекулярной динамики и гиперповерхности потенциальной энергии этой метастабильной квазидвумерной системы определен основной канал ее распада, найдены высота препятствующего распаду энергетического барьера и частотный фактор в формуле Аррениуса для скорости распада. Показано, что образующиеся в октаграфене дефекты не остаются локализованными, а инициируют лавинообразное разрушение всей структуры. Поэтому, несмотря на сравнительно низкую скорость их образования, время жизни макроскопического образца октаграфена при комнатной температуре оказывается недостаточным для практического использования, хотя мезоскопические образцы могут найти применение.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 12-02-00561).

1. Введение

Низкоразмерные углеродные структуры (фуллерены [1], карбин [2], нанотрубки [3], графен [4]) представляют интерес как с фундаментальной, так и с практической точки зрения. В настоящее время значительные усилия направлены на поиск новых аллотропных модификаций углерода, преимущественно квазидвумерных. Так, например, за последние годы синтезированы [5,6] давно предсказанные [7,8] графин (graphyne) и графдин (graphdiyne) — монослои, в которых гексагональную решетку формируют не атомы углерода, как в графене, а шестиугольники из связей С–С, соединенные друг с другом углеродными цепочками.

Недавно в работе [9] был предсказан еще один квазидвумерный аллотроп углерода — октаграфен (octagraphene), в котором связи С–С образуют узор из октаэдров и квадратов (рис. 1). Расчеты из первых принципов показали, что энергия связи атомов в октаграфене на 0.53 eV/atom меньше, чем в графене, т.е. с термодинамической точки зрения он менее устойчив и метастабильен по отношению к графену.

Важной характеристикой метастабильных твердотельных систем является их кинетическая (или термическая) устойчивость — способность сохранять свою структуру при нагревании. Если термодинамическая устойчивость определяется абсолютной величиной потенциальной энергии E_{pot} (и энтропии при $T \neq 0$), то кинетическая — высотой U энергетических барьеров, ограничивающих локальный минимум E_{pot} как функцию координат атомов \mathbf{R}_i , т.е. рельефом гиперповерхности $E_{\text{pot}}(\{\mathbf{R}_i\})$ в окрестности этого минимума. Известно, что высокая термодинамическая устойчивость может сопровождаться низкой кинетической (фуллерен C_{46} [10], и наоборот (фуллерен C_{20} [11]).

В работе [9] было показано, что квадраты всех частот собственных колебаний октаграфена положительны, т.е.

его структура действительно отвечает локальному минимуму E_{pot} . Об этом же свидетельствуют и данные молекулярной динамики [9]: октаграфен сохраняет устойчивость при температуре $T = 500$ К. Заметим, однако, что из-за больших затрат компьютерных ресурсов проследить за эволюцией системы из ~ 100 атомов посредством *ab initio* молекулярной динамики [9] удастся лишь в течение очень непродолжительного времени ~ 1 ps. Этого недостаточно для набора необходимой статистики и определения температурной зависимости времени жизни метастабильного состояния τ до момента его распада или изомеризации. Между тем именно величина τ является количественной мерой кинетической устойчивости и потому представляет основной интерес.

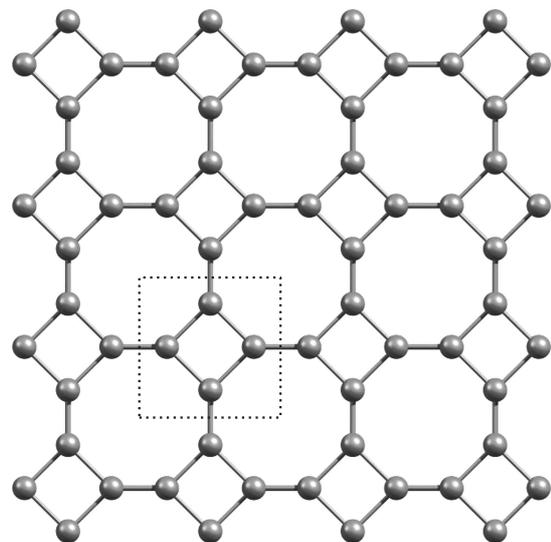


Рис. 1. Структура октаграфена. Пунктиром показана элементарная ячейка.

Цель настоящей работы заключается в определении времени жизни октаграфена как функции температуры, исследовании каналов его распада и расчете высоты препятствующих распаду энергетических барьеров. Для решения этих задач мы используем комбинацию методов молекулярной динамики и статического моделирования.

2. Методы расчета

Время жизни τ определяется скоростью протекания термоактивированных процессов k , которая описывается формулой Аррениуса

$$k = \frac{1}{\tau(T)} = A \exp \left[-\frac{E_a}{k_B T} \right], \quad (1)$$

где E_a — энергия активации процесса, A — частотный фактор с размерностью s^{-1} , k_B — постоянная Больцмана. Зависимость $\tau(T)$ можно в принципе найти непосредственно путем численного моделирования динамики системы при различных температурах („компьютерный эксперимент“) [10–12]. Недостаток этого подхода заключается в том, что даже при использовании упрощенной модели межатомного взаимодействия требуются очень длительные расчеты, особенно при низких температурах, когда время жизни экспоненциально велико (см. зависимость (1)).

Альтернативой является определение значений E_a и A в формуле (1) путем не динамического, а статического моделирования на основании анализа гиперповерхности $E_{\text{pot}}(\{\mathbf{R}_i\})$ в окрестностях локального минимума и ближайшего к нему локального максимума E_{pot} . При этом энергия активации E_a равна высоте U соответствующего энергетического барьера, а частотный фактор A рассчитывается по формуле Виньярда [13], которая для периодических граничных условий имеет следующий вид:

$$A = \frac{\prod_{i=1}^{3N-3} \nu_i}{\prod_{i=1}^{3N-4} \nu'_i}, \quad (2)$$

где ν_i и ν'_i — действительные частоты нормальных колебаний системы в конфигурациях, отвечающих локальному минимуму и локальному максимуму E_{pot} соответственно, N — число атомов в сверхъядерке, которая используется для моделирования макроскопического образца. Поскольку максимуму E_{pot} соответствует седловая точка гиперповерхности $E_{\text{pot}}(\{\mathbf{R}_i\})$, одна из $3N - 3$ частот ν'_i является мнимой и в знаменателе выражения (2) не входит. Значения ν_i и ν'_i мы определяли путем диагонализации гессиана — матрицы вторых производных по координатам атомов.

Мы проанализировали результаты, полученные нами ранее при моделировании устойчивости различных метастабильных систем (фуллеренов [10,11,14], кубанов [12,15], графана [16], графона [17] и пр.), и убедились, что расчет по формуле (2) дает практически такие

же значения частотных факторов, которые получаются из выражения (1) при непосредственном моделировании зависимости $\tau(T)$ методом молекулярной динамики.

Единственным препятствием для применения „статического подхода“ к нахождению времени жизни той или иной метастабильной системы (и в том числе октаграфена) является отсутствие априорного знания о путях ее распада (изомеризации), а значит, и об атомных конфигурациях, отвечающих седловым точкам $E_{\text{pot}}(\{\mathbf{R}_i\})$. По этой причине в настоящей работе для исследования кинетической устойчивости октаграфена использована комбинация методов молекулярной динамики и статического моделирования. Сначала мы изучаем динамику октаграфена при высокой температуре (детали метода и потенциал межатомного взаимодействия приведены в [10,12,18]), представляем полученные результаты в виде компьютерной анимации и определяем как основной путь распада, так и встречающиеся на этом пути атомные конфигурации. Затем мы проводим детальный анализ гиперповерхности $E_{\text{pot}}()$ в окрестности найденных метастабильных и седловых конфигураций (подробности методики см. в [19,20], находим высоты соответствующих потенциальных барьеров и рассчитываем соответствующие частотные факторы. Все результаты получены для квадратной 256-атомной сверхъядерки, состоящей из $8 \times 8 = 64$ элементарных ячеек (рис. 1). Дальнейшее увеличение размера сверхъядерки не оказывает существенного влияния на результаты.

3. Результаты и их обсуждение

Мы обнаружили, что процесс дефектообразования в октаграфене всегда начинается с разрыва одной из общих для квадрата и октаэдра связи C–C. Это неудивительно, поскольку длина такой связи $l_{4-8} = 1.48 \text{ \AA}$ существенно больше длины связи C–C, общей для двух смежных октаэдров, $l_{8-8} = 1.35 \text{ \AA}$ (см. [9]), т.е. она является гораздо менее прочной. В результате формируется вытянутое десятиугольное „окно“, имеющее форму „капли“ (рис. 2). Высота потенциального барьера на пути образования такого дефекта составляет $U = 2.09 \text{ eV}$ (рис. 3), что типично для углеродных (а также углеводородных) систем и кластеров с ковалентными связями (например, $U = 4.5$ и 5.2 eV для фуллеренов C_{36} и C_{60} соответственно [14], $U = 1.9 \text{ eV}$ для кубана C_8H_8 [15] и т.п.). Расчет частотного фактора по формуле (2) дает $A = 1.6 \cdot 10^{17} \text{ s}^{-1}$ (ср. с $A = 10^{16}$ и $8 \cdot 10^{19} \text{ s}^{-1}$ для распада кубана C_8H_8 и фуллерена C_{60} соответственно [15,21]). Используя найденные значения U и A , с помощью закона Аррениуса (1) можно определить время τ_1 , требующееся для образования одного дефекта типа „капли“ при различных температурах. Оно оказывается макроскопически большим: $\tau_1 \sim 10^{18} \text{ s}$ даже при $T = 300 \text{ K}$ (понижение температуры приводит к экспоненциальному росту τ_1).

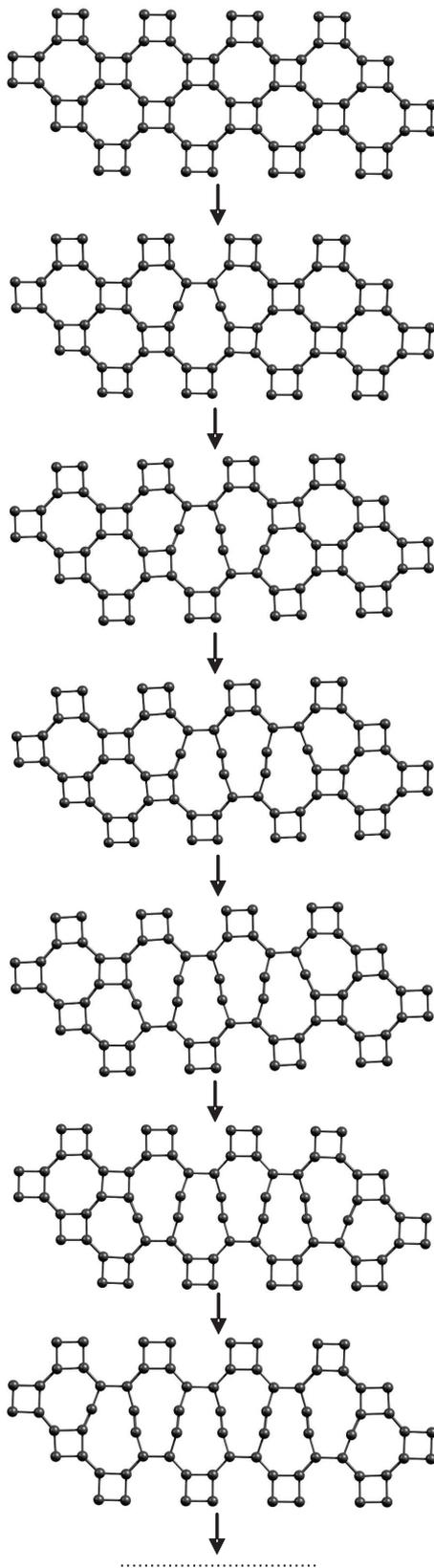


Рис. 2. Развитие дефектной структуры октаграфена, происходящее путем последовательного разрыва связей С-С, общих для смежных квадратов и октаэдров. Для большей наглядности показана не вся сверхъячейка C_{256} , для которой проводились расчеты, а только ее фрагмент, содержащий дефекты.



Рис. 3. Изменение потенциальной энергии E_{pot} сверхъячейки октаграфена C_{256} в процессе дефектообразования (рис. 2). За начало отсчета принята энергия исходной бездефектной сверхъячейки. Координата реакции измеряется в условных единицах. Минимумы E_{pot} отвечают метастабильным, а максимумы — переходным атомным конфигурациям.

При моделировании эволюции нагретого октаграфена методом молекулярной динамики мы ни разу не наблюдали отжига описанного выше дефекта (т.е. восстановления исходной бездефектной конфигурации), несмотря на сравнительно низкий барьер для обратного перехода: $U = 0.15$ eV (рис. 3). Напротив, за очень короткое время (~ 100 шагов молекулярной динамики, т.е. ~ 30 fs) в непосредственной близости от дефекта разрывалась еще одна связь 4–8 и формировался второй дефект, смежный с первой „каплей“, затем третий, четвертый и т.д. (рис. 2). Анализ гиперповерхности потенциальной энергии показал, что быстрое развитие дефектной структуры обусловлено очень низкими барьерами $U \approx 0.02$ eV, отделяющими конфигурации с N „каплями“ от конфигураций с $N + 1$ „каплей“ (рис. 3). Поэтому, несмотря на малые частотные факторы процессов образования каждой новой „капли“ (начиная со второй) $A = 3.3 \cdot 10^{13}$ см $^{-1}$, скорость таких процессов оказывается большой, а соответствующие времена τ_2 — малыми (на много порядков меньше τ_1 при той же температуре): $\tau_2 \sim 60$ fs при $T = 300$ K (в хорошем согласии с данными молекулярной динамики), $\tau_2 \sim 0.5$ ps при $T = 77$ K и $\tau_2 \sim 3 \cdot 10^{10}$ s при $T = 4.2$ K.

Таким образом, принципиальное различие дефектообразования в октаграфене и, например, фуллерене C_{60} [21] или графене заключается в том, что в октаграфене дефекты не только не отжигаются, но и не остаются изолированными и инициируют лавинообразное возникновение новых дефектов. Поэтому возникновение одного-единственного дефекта приводит к быстрому распространению дефектной области на весь образец. Это происходит за время $\sim (S/S_0)^{1/2} \tau_2 \ll \tau_1$, где S — площадь образца, а $S_0 \approx 0.1$ nm 2 — площадь элементарной ячейки (рис. 1). Следовательно, образец октаграфена полностью разупорядочивается практически сразу же после образования первого дефекта. Принимая во внимание, что такой дефект с равной вероятностью может сформироваться в результате разрыва

любой из $\sim (S/S_0)$ эквивалентных связей 4–8, получим для времени жизни образца до момента полной утраты им своей кристаллической структуры следующую оценку: $\tau \sim \tau_1(S_0/S)$. Так, например, для макроскопического образца ($S \sim 1 \text{ cm}^2$) найдем $\tau \sim 1000 \text{ s}$ при $T = 300 \text{ K}$. Уменьшение размера образца и/или понижение температуры приводит к соответствующему росту τ (для мезоскопического образца площадью $S \sim 1 \mu\text{m}^2$ на восемь порядков величины).

4. Заключение

Представленные в настоящей работе результаты численного моделирования выявили специфические особенности дефектообразования в октаграфене — недавно предсказанном, но пока еще не синтезированном квазидвумерном углеродном материале. В отличие от типичного для большинства систем процесса постепенного накопления дефектов возникновение в октаграфене одного-единственного дефекта инициирует лавинообразное разрушение всего образца. По этой причине октаграфен вряд ли можно рассматривать с точки зрения его практического использования, хотя его физические характеристики, по-видимому, можно будет всесторонне исследовать, по крайней мере если использовать для этой цели мезоскопические образцы и проводить исследования при криогенных температурах, чтобы свести к минимуму вероятность термостимулированного образования дефектов структуры.

Список литературы

- [1] H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl, R.E. Smalley. *Nature* **318**, 162 (1985).
- [2] В.И. Касагочкин, А.М. Сладков, Ю.П. Кудрявцев, Н.М. Попов, В.В. Коршак. *ДАН СССР* **177**, 358 (1967).
- [3] S. Iijima. *Nature* **354**, 56 (1991).
- [4] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I.V. Grigorieva, A.A. Firsov. *Science* **306**, 666 (2004).
- [5] M.M. Haley. *Pure Appl. Chem.* **80**, 519 (2008).
- [6] G.X. Li, Y.L. Li, H.B. Liu, Y.B. Guo, Y.J. Li, D.B. Zhu. *Chem. Commun.* **46**, 3256 (2010).
- [7] R.H. Baughman, H. Eckhardt, M. Kertesz. *J. Chem. Phys.* **87**, 6687 (1987).
- [8] N. Narita, S. Nagai, S. Suzuki, K. Nakao. *Phys. Rev. B* **58**, 11 009 (1998).
- [9] X.-L. Sheng, H.-J. Cui, F. Ye, Q.-B. Yan, Q.-R. Zheng, G. Su. *J. Appl. Phys.* **112**, 074 315 (2012).
- [10] L.A. Openov, A.I. Podlivaev, M.M. Maslov. *Phys. Lett. A* **376**, 3146 (2012).
- [11] И.В. Давыдов, А.И. Подливаев, Л.А. Опенов. *ФТТ* **47**, 751 (2005).
- [12] М.М. Маслов, А.И. Подливаев, Л.А. Опенов. *ФТТ* **53**, 2403 (2011).
- [13] G.H. Vineyard. *J. Phys. Chem. Solids* **3**, 121 (1957).
- [14] А.И. Подливаев, К.П. Катин, Д.А. Лобанов, Л.А. Опенов. *ФТТ* **53**, 199 (2011).
- [15] М.М. Маслов, Д.А. Лобанов, А.И. Подливаев, Л.А. Опенов. *ФТТ* **51**, 609 (2009).
- [16] Л.А. Опенов, А.И. Подливаев. *Письма в ЖТФ* **36**, 69 (2010).
- [17] А.И. Подливаев, Л.А. Опенов. *ФТП* **45**, 988 (2011).
- [18] M.M. Maslov, A.I. Podlivaev, L.A. Openov. *Phys. Lett. A* **373**, 1653 (2009).
- [19] V.F. Elesin, A.I. Podlivaev, L.A. Openov. *Phys. Low-Dim. Struct.* **11/12**, 91 (2000).
- [20] А.И. Подливаев, Л.А. Опенов. *ФТТ* **48**, 2104 (2006).
- [21] Л.А. Опенов, А.И. Подливаев. *Письма в ЖЭТФ* **84**, 73 (2006).