10,11

Механические и тепловые свойства карбина: аналитические оценки

© С.Ю. Давыдов

[1] Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия
[2] Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет „ЛЭТИ“ им. В.И. Ульянова (Ленина),
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: Sergei_Davydov@mail.ru

Поступила в Редакцию 26 марта 2025 г.
В окончательной редакции 4 апреля 2025 г.
Принята к публикации 18 апреля 2025 г.

Для описания механических и тепловых свойств свободного карбина используется модель связывающих орбиталей Харрисона, в рамках которой рассмотрены постоянная Грюнайзена, теплоёмкости, зависимости силовой константы центрального взаимодействия от растяжения и температуры. Полученные результаты сопоставлены с имеющимися данными по графену. Обсуждается характер влияния металлической подложки на характеристики эпитаксиального карбина.

Ключевые слова: кумулен, полиин, упругость, температура.

DOI: 10.61011/FTT.2025.04.60558.58-25

1. Введение

С появлением графена [1] возобновился интерес к единственной действительно одномерной (1D) структуре — карбину, представляющему собой линейную цепочку атомов углерода. Различают два вида карбинов: металлический кумулен с двойными связями (...=C=C=...) и полупроводниковый полиин с чередующимися одинарными и тройными связями (...≡C−C≡C−C≡...) [2–14]. Теоретически ожидаемые прочность, модуль упругости и жесткость карбинов больше, чем у любого известного материала, включая алмаз, углеродные нанотрубки и графен, что позволяет создавать новые композиционные материалы (например, путем армирования матрицы карбиновыми нитями). В работе [8] были рассмотрены гармонические характеристики свободных и эпитаксиальных карбинов. Здесь же мы учтем ангармонизм и получим аналитические оценки характеристик упругих и тепловых свойств карбинов. При этом, как и в [14], мы будем использовать модель связывающих орбиталей Харрисона [15,16], опробованный нами ранее на графене и графеноподобных бинарных соединениях [17].

Согласно [16], энергия двухэлектронной σ-связи E_b sp-орбиталей атомов углерода в кумулене может быть представлена в виде

$$E_b = -2V + 2SV, \tag{1}$$

где $V = \eta(\hbar^2/ma^2)$ — ковалентная энергия, S — интеграл перекрытия, a — расстояние между ближайшими соседями, m — масса электрона, $\hbar$ — приведенная постоянная Планка, коэффициент $\eta = 3.19$ (здесь, в отличие от [16], мы полагаем $V_2 \equiv V > 0$). В кумулене длина двойной связи C=C равна $\bar{a} = 1.282$ Å, так что $\bar{V} = 14.79$ eV; в полиине одинарная связь C−C имеет длину $\bar{a} = 1.265$ Å, а тройной связь C≡C отвечает длина $\bar{a} = 1.301$ Å [18], так что в первом случае $\bar{V}_1 = 15.19$ eV, во втором $\bar{V}_2 = 14.36$ eV. Считая, что $S \propto a^{-1}$, из условия равновесия $(\partial E_b/\partial a)_{\bar{a}}$ получаем $\bar{S} = 2/3$, где здесь и далее черта над символом указывает на его величину в условиях равновесия. Таким образом,

$$\bar{E}_b = -2\bar{V}/3. \tag{2}$$

Так как в настоящее время в наличии имеются сверхдлинные цепочки карбина из 6000 атомов, встроенные в двустенные углеродные нанотрубки [2,3,7], то модель бесконечной углеродной цепочки, которую мы будем здесь использовать, вполне оправдана. Сложнее обстоит дело с предположением о свободном карбине. Это приближение обсуждается в конце следующего раздела.

2. Свободный карбин

Рассмотрим бесконечную свободную цепочку атомов углерода. Для того чтобы в расчете механических и тепловых характеристик учесть ангармонизм, нужно знать значения производных третьего и четвертого порядков от E_b по межатомному расстоянию (ангармонизм первого и второго порядка). Из (1) получаем

$$\bar{f} \equiv E_b^{(2)} = 4\bar{V}/\bar{a}^2, \quad \bar{g} \equiv E_b^{(3)} = -32\bar{V}/\bar{a}^3,$$
$$\bar{h} \equiv E_b^{(4)} = 240\bar{V}/\bar{a}^4, \tag{3}$$

где $E_b^{(n)} \equiv (\partial^n E_b/\partial a^n)_{\bar{a}}$. Так как для полиина $(\bar{a}_1+\bar{a}_2)/2 = 1.283$ Å, что практически совпадает с межатомным расстоянием в кумулене $\bar{a}$, то в дальнейшем, если не оговорено обратное, будем говорить просто о карбине. В случае графена, где σ-связи образованы sp^2-орбиталями, справедливы выражения (1) и (2),

но вместо $\bar{V}$ должно стоять $\bar{V}_{\mathrm{Gr}} = \eta_{\mathrm{Gr}}(\hbar^2/m\bar{a}_{\mathrm{Gr}})$, где $\eta_{\mathrm{Gr}} = 3.26$ [15] и $\bar{a}_{\mathrm{Gr}} = 1.42$ Å, так что $\bar{V}_{\mathrm{Gr}} = 12.32$ eV. Так как силовая константа центрального взаимодействия $k_0 = \bar{f}$, то для карбина получаем $k_0 = 36\,\mathrm{eV/Å^2}$ (для C−C и C≡C цепочек имеем соответственно 38 и $34\,\mathrm{eV/Å^2}$), а для графена (без учета металличности [17]) имеем $k_0 = 24.44\,\mathrm{eV/Å^2}$.

Для дальнейшего нам понадобится фононный спектр карбинов. Как показано в [14],

$$M\omega_{\mathrm{cum}}^2 = 4k_0 \sin^2(q\bar{a}/2), \quad |q| \le \pi/\bar{a},$$

$$M\omega_{\mathrm{pol}}^2(q) = (k_{01} + k_{02})(1 \pm R), \quad |q| \le \pi/2. \tag{4}$$

Здесь q — волновой вектор, M — масса атома углерода, $k_{01(2)} = 4\bar{V}_{1(2)}/\bar{a}_{1(2)}^2$ и $R = \sqrt{1 - 4k_{01}k_{02}\sin^2(qa)/(k_{01} + k_{02})^2}$, знак плюс перед R соответствует оптической ветви полиина $\omega_{\mathrm{pol}}^+(q)$, знак минус — акустической ветви $\omega_{\mathrm{pol}}^-(q)$. Полагая приближенно $k_{01,2} \approx k_0 \pm \Delta k$, где $\Delta k \approx 2\,\mathrm{eV/Å^2}$ [13], с точностью до $(\Delta k/k_0)^2 \approx 3 \cdot 10^{-3}$ получим $(\omega_{\mathrm{pol}}^+)^2 \approx (4k_0/M) \times \cos^2(qa/2)$ и $(\omega_{\mathrm{pol}}^-)^2 \approx (4k_0/M)\sin^2(qa/2)$. Усредненный по зоне Бриллюэна (BZ) параметр Грюнайзена равен

$$\langle\gamma\rangle_{BZ} = -\frac{\bar{a}}{2\langle\omega^2(q)\rangle_{BZ}}\left(\frac{\partial\langle\omega^2(q)\rangle_{BZ}}{\partial a}\right)_{\bar{a}} \tag{5}$$

(см. [19,20]). Тогда, учитывая, что $\langle\omega_{\mathrm{cum}}^2\rangle_{BZ} \approx \langle\omega_{\mathrm{pol}}^2\rangle_{BZ} \approx 2k_0/M$, находим для карбинов $\langle\gamma\rangle_{BZ} \approx -\kappa/4k_0$, где $\kappa = \bar{a}(\partial^2 E_d/\partial a^2)_{\bar{a}}$ — параметр, описывающий реакцию константы k_0 на деформацию $\varepsilon = \delta\bar{a}/\bar{a}$ межатомной связи, равный для кумулена $-288\,\mathrm{eV/Å^2}$, (для C−C и C≡C цепочек имеем соответственно -304 и $-271\,\mathrm{eV/Å^2}$, а для графена $-186\,\mathrm{eV/Å^2}$ [17]). Для усредненного параметра Грюнайзена в случае карбина получаем $\langle\gamma\rangle_{BZ} = \bar{g}\bar{a}^2/\bar{f} = 2$, что практически совпадает со значением для графена 2.1 [17], где отклонение от 2 связано с учетом металличности.

Квазигармоническое приближение в динамике решетки заключается в том, что колебательная энергия F_{vib} представляется в том же виде, что и в гармоническом приближении, но силовые константы считаются зависящими от деформации [19–24]. Тогда свободную энергию можно представить в виде $F = E_b + F_{vib}$, где

$$F_{vib} \approx 3k_BT\ln\left(2\,\mathrm{sh}\,\frac{\hbar\langle\omega^2\rangle_{BZ}^{1/2}}{2k_BT}\right). \tag{6}$$

При температурах $T \ll \Theta = \hbar\langle\omega^2\rangle_{BZ}^{1/2}/k_B \approx 1500$ K имеем $F_{vib} \approx 3\hbar\langle\omega^2\rangle_{BZ}^{1/2}/2$, а при температурах $T \gg \Theta$

$$F_{vib} \approx \frac{3k_BT}{2}\ln\left(\frac{\hbar^2\langle\omega^2\rangle_{BZ}}{k_B^2T^2}\right). \tag{7}$$

Именно это приближение использовано для описания температурных эффектов в графене [17,20]. Коэффициент теплового расширения $\alpha = -\bar{g}k_B/2\bar{f}^2\bar{a}$ [17,19], откуда имеем $\alpha = k_B/\bar{V}$, где k_B — постоянная Больцмана, что для карбинов дает $\alpha \approx 6 \cdot 10^{-6}\,\mathrm{K^{-1}}$, тогда как для графена $\alpha \approx 8 \cdot 10^{-6}\,\mathrm{K^{-1}}$. Температурный коэффициент силовой константы центрального взаимодействия $\mathrm{TK}(k_0) = k_0^{-1}(\partial k_0/\partial T) = \kappa\alpha \approx -0.5 \cdot 10^{-4}\,\mathrm{K^{-1}}$. Аналогом этой характеристики для графена является коэффициент $\mathrm{TK}(B) = B^{-1}(\partial B/\partial T) \approx -0.75 \cdot 10^{-4}\,\mathrm{K^{-1}}$, где B — двумерный аналог модуля всестороннего сжатия [16] (полуторное превышение $|\mathrm{TK}(B)|$ над $|\mathrm{TK}(k_0)|$ равно отношению $\bar{a}/\bar{a}_{\mathrm{Gr}} = 1.5$). Воспользовавшись результатами [18] для теплоемкостей C_p и C_V, имеем $C_p \approx Nk_B[1 + 3k_BT/\bar{V}]$ и $C_p - C_F = 4Nk_B^2T/\bar{V}$, где под $C_{p(V)}$ следует понимать теплоемкость при постоянном натяжении (длине) цепочки (при $T = 1500$ K отношение $k_BT/\bar{V} \sim 10^{-2}$). Для удобства сводка формул, определяющих рассмотренные параметры, приведена в табл. 1. В табл. 2 представлены результаты оценок для кумулена в сопоставление с оценками для графена.

Таблица 1. Аналитические результаты (k_0 — силовая константа центрального взаимодействия, $\kappa = \bar{a}\bar{g}$ — реакция связи на ее удлиннение, α — коэффициент теплового расширения, $\mathrm{TK}(k_0)$ — температурный коэффициент силовой константы k_0)

Символ	k_0	κ	$\langle\gamma\rangle_{BZ}$	α	$\mathrm{TK}(k_0)$
Формула	$\bar{f}$	$\bar{a}\bar{g}$	$\bar{a}\bar{g}/4\bar{f}$	$-\bar{g}k_B/2\bar{f}^2\bar{a}$	$\kappa\alpha + k_B(\bar{h} - \bar{g}^2/\bar{f})/\bar{f}$

3. Эпитаксиальный карбин

До сих пор мы рассматривали свободный карбин, а сейчас перейдем к эпитаксиальному карбину (эпикарбину). В работе [25] подробно обсуждается возможность формирования цепочек на бороздчатых гранях переходных металлах. Эти грани (например, грани (112) ОЦК-решетки и (110) ГЦК-решетки) построены из параллельных плотноупакованных рядов атомов, разделенных „бороздками“ атомной глубины. Согласно [15] (Гл. 19), матричный элемент σ-связи p_z-состояния углерода с d-состояниями металлической подложки

$$\tilde{V}_1 \equiv V_{pd\sigma} = 2.95\big(\hbar^2 r_d^{3/2}/md^{3/2}\big), \tag{8}$$

где r_d — радиус d-оболочки, равный для W и Mo соответственно 1.27 и 1.20 Å и d — длина адсорбционной связи. Полагая $d \sim 2.5$ Å, получим $\tilde{V}_1 \sim 1$ eV. В работе [26] для тех же целей использовался матричный элемент

$$\tilde{V}_2 = 1.85(\hbar^2/m)(r_p r_d^3)^{1/2}/d^4, \tag{9}$$

где „радиус“ углерода $r_p = 6.59$ Å [27]. Для карбина на подложках Co и Ni ($d = 2.1$ Å, $r_p = 0.76$ Å) имеем $\tilde{V}_2 = 2.77$ eV [26]. Таким образом, матричные элементы связи карбин-субстрат $\tilde{V}_{1,2}$ много меньше матричных элементов межатомного взаимодействия в карбине $\bar{V}$, $\bar{V}_{1,2}$, так как $d \gg \bar{a}, (\bar{a}_{1,2})$. Уже из этого неравенства следует, что влияние подложки на механические и

Таблица 2. Оценки для кумулена и графена ($\bar{a}$ — расстояние между ближайшими атомами углерода, $\bar{V}$ — ковалентная энергия по Харрисону)

Структура	$\bar{a}$, Å	$\bar{V}$, eV	k_0, eV/Å^2	κ, eV/Å^2	$\langle\gamma\rangle_{BZ}$	α, 10^{-6} K^{-1}	TK(k_0), 10^{-4}K^{-1}
кумулен	1.282	14.79	36	−288	2	6	−0.50
графен	1.42	12.32	24	−186	2	8	−0.75

ангармонические свойства карбина, сводящееся к возникновению дополнительного взаимодействия адатомов углерода через электронные состояния переходного металла (непрямой обмен) вида

$$t_{ind}^{met} \approx -\frac{\tilde{V}_{1,2}^2 \bar{a}^2 m^*}{\pi\hbar^2} \cos(\bar{a}k_{met}^*), \qquad (10)$$

где $k_{met}^* = \sqrt{2m^* E_F}/\hbar$ и энергия Ферми E_F отсчитывается от дна зоны проводимости металла с законом дисперсии $\varepsilon_{\mathbf{k}_{met}} = \hbar^2 k_{met}^2/2m^*$, будет достаточно ограниченным (см. подробнее [26]). Косвенным доказательством этого утверждения может служить малость отношения $\Delta\omega_{\mathrm{Gr}}(\Gamma)/\omega_{\mathrm{Gr}}(\Gamma) \approx 0.01$, где $\Delta\omega_{\mathrm{Gr}}(\Gamma)$ — красный сдвиг G-пика эпиграфена, сформированного на политипе 6H-SiC, $\omega_{\mathrm{Gr}}(\Gamma)$ — частота G-пика свободного графена в точке Γ зоны Бриллюэна [28].

4. Заключение

Воспользовавшись теорией и скэйлингом ($V \propto a^{-2}$ и $S \propto a^{-1}$) Харрисона [16], мы показали, что коэффициенты разложения упругой энергии связи E_b равны $f \propto a^{-4}$, $g \propto -a^{-5}$ и $h \propto a^{-6}$. Таким образом, все упругие характеристики, связанные с центральным взаимодействием атомов графена, меньше соответствующих характеристик кумулена (см. табл. 2). То же можно сказать о гипотетических одномерных структурах, состоящих из атомов Si и Ge [17]. Причем с ростом $\bar{a}$ отмеченное уменьшение возрастает. Второй момент, который следует отметить: вследствие малости отношения $|\bar{a}_2 - \bar{a}_1|/\bar{a} \approx 3 \cdot 10^{-2}$ полученные для кумулена результаты могут служить оценками упругих и термоупругих характеристик полиина. И, в-третьих, полученные в [17] значения $B \approx 100$ N/m для графена оказались сильно заниженными по сравнению с экспериментальным значением $B \approx 170$ N/m [29]. Анализ показал, что причиной такого расхождения является слабое отталкивание $2SV \propto a^{-3}$ — второе слагаемое в уравнении (1). Если в (1) включить дополнительное отталкивание $\Delta E_{rep} \propto a^{-12}$ [30,31], то согласие вычисленных и измеренных значений B можно значительно улучшить, но при этом величины ангармонических характеристик чрезмерно вырастают. Таким образом, выражения (1)−(3) наилучшим образом подходят для оценок ангармонических свойств как низкоразмерных, так и объемных структур. Подчеркнем, что использованная в настоящей работе расчетная схема Харрисона [16] не использует ни одного подгоночного параметра: все величины выражаются через равновесное расстояние между ближайшими соседями $\bar{a}$ и безразмерный множитель η, определяющий тип гибридизации s и p состояний атомов углерода.

В заключение отметим, что количественные различия между упругими и термоупругими характеристиками кумулена и полиина сравнительно малы, тогда как их электронные свойства качественно различны: кумулен является металлом, а полиин — полупроводником.

Конфликт интересов

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов.

Список литературы

[1] A.K. Geim, K.S. Novoselov. Nature Mater. **6**, 183 (2007).
[2] F. Banhart. Belstein J. Nanotechnol. **6**, 559 (2015).
[3] X. Liu, G. Zhang, Y.-W. Zhang. J. Phys. Chem. C **119**, 24156 (2015).
[4] L. Shi, P. Rohringer, K. Suenaga, Y. Niimi, J. Kotakoski, J.C. Meyer, H. Peterlik, M. Wanko, S. Cahangirov, A. Rubio, Z.J. Lapin, L. Novotny, P. Ayala, T. Pichler. Nature Materials, **15**, 634 (2016).
[5] L. Shi, P. Rohringer, M. Wanko, A. Rubio, S. Waserroth, S. Reich, S. Cambre, W. Wenseleers, P. Ayala, T. Pichler. Phys. Rev. Materials, **1**, 075601 (2017).
[6] C.S. Casar, A. Milani. MRS Commun. **8**, 207 (2018).
[7] E. Ganza, A.B. Ganza, L.-M. Yangb, M. Dornfelda. Comput. Mater. Sci. **149**, 409–415 (2018).
[8] S. Gunasekaran, L. Venkataraman. J. Chem. Phys. **153**, 124304 (2020).
[9] N.L. Costa, K. Sharma, Y.A. Kim, G.B. Choi, M. Endo, N.M.B. Neto, A.R. Paschoal, P.T. Araujo. Phys. Rev. Lett. **126**, 125901 (2021).
[10] G.F. Yang. Mater. Sci. Engineer. R: Reports **151**, 100692 (2022).
[11] A.L. Eaton, M. Fielder, A.K. Nair. MRS Bulletein **47**, 1001 (2022).
[12] J.M.A. Lechner, P. Marabotti, L. Shi, T. Pichler, C.S. Casari, S. Heeg. arXiv: 2410.14820.
[13] G. Candiotto, F.R. Silva, D.G. Costa, R.B. Capaz. Phys. Rev. B **109**, 045405 (2024).
[14] С.Ю. Давыдов. ФТП **53**, 971 (2019) [S.Yu. Davydov. Semiconductors **53**, 954 (2019)].
[15] У. Харрисон. Электронная структура и свойства твердых тел. М.: Мир, 1983 [W.A. Harri- son. Electronic Structure and the Properties of Solids (Freeman, San Francisco, 1980].

[16] W.A. Harrison. Phys. Rev. B, **27**, 3592 (1983).
[17] С.Ю. Давыдов, О.В. Посредник. ФТТ **57**, 819 (2015) [S.Yu. Davydov, O.V. Posrednik. Phys. Solid State **57**, 837 (2015)].
[18] S. Cahangirov, M. Topsakal, S. Ciraci. Phys. Rev. B **82**, 195444 (2010).
[19] Г. Лейбфрид. Микроскопическая теория механических и тепловых свойств кристаллов. Физматгиз, М. (1963) [G. Leibfried. Gittertheorie der Mechanischen und Thermischen Eigenschaf- ten der Kristalle. Springer, Berlin (1955)].
[20] Г. Лейбфрид, В. Людвиг. Теория ангармонических эффектов в кристаллах, ИИЛ, М. (1963) [G. Leibfried, W. Ludwig. Theory of Anharmonic Effects in Crystals, in: Solid State Physics, ed. F. Seitz and D. Turnbull, V. 12 (Acad. Press, N.Y.-London, 1961].
[21] Z. Wu, R.M. Wentzcovitch. arXiv: cond-mat/0606745.
[22] P.B. Allen. arXiv: 1906.07103.
[23] M.A. Mathis, A. Khanolkar, L. Fu, M.S. Bryan, C.A. Dennett, K. Rickert, J.M. Mann, B. Winn, D.L. Abernathy, M. Manley, D.H. Hurley, C.A. Marianetti. Phys. Rev. B **106**, 014314 (2022).
[24] Х. Бёттгер. Принципы динамической теории решетки. Мир, М. (1986). [H. Böttger. Principles of the Theory of Lattice Dynemics. Academie-verlag, Berlin (1983)].
[25] С.Ю. Давыдов. ФТТ **66**, 723 (2024) [S.Yu. Davydov. Phys. Solid State **66**, 701 (2024)].
[26] С.Ю. Давыдов. ФТТ **66**, 1609 (2024) [S.Yu. Davydov. Phys. Solid State **66**, ??? (2024)].
[27] W.A. Harrison, G.K. Straub. Phys. Rev. B **36**, 2695 (1987).
[28] Z.H. Ni, W. Chen, X.F. Fan, J.L. Kuo, T. Yu, A.T.S. Wee, Z.X. Shen. Phys. Rev. B **77**, 115416 (2008).
[29] C. Lee, X. Wei, J.W. Kysar, J. Hone. Science **321**, 385 (2008).
[30] W.A. Harrison, E. Kraut. Phys. Rev. B **37**, 8244 (1988).
[31] F. Bechstedt, W. Harrison. Phys. Rev. B **39**, 5041 (1989).

Редактор Т.Н. Василевская