Письма в ЖЭТФ, том 93, вып. 9, с. 588 – 591 © 2011 г. 10 мая

Исследование взаимодействия палладиевого наноконтакта с молекулой водорода

А. Л. Клавсюк[1], *С. В. Колесников, И. К. Гайнуллин, А. М. Салецкий*

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, 119991 Москва, Россия

Поступила в редакцию 30 марта 2011 г.

Методом молекулярной статики было исследовано взаимодействие палладиевого наноконтакта с молекулой водорода. Показано влияние примеси на атомную структуру и механические свойства палладиевого наноконтакта. Определены наиболее характерные межатомные расстояния в контакте. Установлено, что при взаимодействии с атомами наноконтакта молекула водорода диссоциирует.

В последние годы большое внимание уделяется исследованию свойств наноконтактов, которые являются квазиодномерными наноструктурами, поэтому их свойства кардинально отличаются от свойств других видов наноструктур, таких как свободные кластеры, кластеры на поверхности металлов и тонкие пленки [1–12]. Экспериментально наноконтакты получают обычно либо с помощью иглы сканирующего туннельного микроскопа [2] при взаимодействии с поверхностью или с помощью техники механически управляемого разрыва при разрыве тонкой проволоки [3].

К характерным свойствам наноконтактов можно отнести квантовый характер проводимости наноконтактов, при которой проводимость наноконтактов принимает значения, кратные кванту проводимости. Некоторые немагнитные металлы, как, например, палладий, именно в наноконтактах становятся магнитными [4, 5]. В ряде экспериментов металлические наноконтакты формируются с большим межатомным расстоянием, которое значительно больше расстояний между атомами в идеальном кристалле [2, 6]. Кроме того, наличие примесей молекул легких газов, например, таких как водород, приводит к изменению атомной и электронной структур наноконтактов [7–9]. Поэтому исследование свойств наноконтактов при взаимодействии с молекулами легких газов становится особенно актуальным, так как они являются перспективными для использования в электронике.

Однако практическое применение выше перечисленных свойств наноконтактов ограничивается тем фактом, что наноконтакты являются метастабильными, и время их жизни при комнатной температуре составляет несколько минут [2, 3]. Способность формирования металлических линейных атомных контактов, а также их свойства в большой степени зависят от таких факторов, как температура, способ получения, а также наличие примесей [10, 11].

Главной целью данной работы было исследование механических свойств палладиевых наноконтактов при наличии молекул водорода и влияние наноконтакта на энергию диссоциации молекулы водорода при взаимодействии.

Выбор палладиевых наноконтактов и молекул водорода в качестве примеси обусловлен рядом причин. Во-первых, палладий способен формировать линейные атомные контакты [12]. Во-вторых, палладий обладает способностью легко диссоциировать водород и накапливать его.

Для моделирования процесса формирования металлических наноконтактов был использован метод молекулярной статики с многочастичными потенциалами [13]. В данном подходе атомы рассматриваются как классические частицы, а потенциальная энергия системы задается следующим образом:

$$E_C = \sum_i \left(E_R^i + E_B^i \right), \tag{1}$$

$$E_B^i = - \left\{ \sum_j \xi_{\alpha\beta}^2 \exp\left[-2q_{\alpha\beta} \left(\frac{r_{ij}}{r_0^{\alpha\beta}} - 1 \right) \right] \right\}^{1/2}, \tag{2}$$

$$E_R^i = \sum_j \left[A_{\alpha\beta}^1 \left(\frac{r_{ij}}{r_0^{\alpha\beta}} - 1 \right) + A_{\alpha\beta}^0 \right] \exp\left[-p_{\alpha\beta} \left(\frac{r_{ij}}{r_0^{\alpha\beta}} - 1 \right) \right], \tag{3}$$

где r_{ij} – расстояние между атомами i и j, α и β – типы атомов, $r_0^{\alpha\beta}$ – расстояние между атомами в массиве (ближайшие соседи), $q_{\alpha\beta}$, $\xi_{\alpha\beta}$, $A_{\alpha\beta}^0$, $A_{\alpha\beta}^1$, $p_{\alpha\beta}$ – параметры межатомного взаимодействия, зависящие от свойств атомов, входящих в систему. Отметим, что данный подход хорошо зарекомендовал себя при исследовании разных наноструктур [12, 14, 15].

[1] e-mail: klavsyuk@physics.msu.ru

В большинстве экспериментов образуются атомные контакты длиной два-три атома [2, 4]. Поэтому моделирование растяжения наноконтактов проводилось следующим образом: была выбрана цепочка из трех атомов, расположенных между поверхностями двух палладиевых электродов, атомы наноконтакта, ближайшие к поверхности, находились в ГЦК узлах, центральный атом был расположен между двумя крайними атомами. Были рассмотрены два случая. Первый случай, когда молекула водорода присоединилась к наноконтакту. Второй случай, когда молекула водорода диссоциировала, а два атома водорода расположились рядом.

Расчеты показывают, что конечная конфигурация наноконтакта не зависит от шага растяжения в том случае, если он меньше 0.1 Å. Поэтому для вычислительного эксперимента был выбран шаг, равный 0.05 Å. Минимизация потенциальной энергии для каждого расстояния между электродами происходила в течение 50000 шагов, один шаг составляет 2 fs. Каждый электрод состоял из 8 атомных слоев; два крайних слоя являлись статическими. Подобный выбор параметров моделирования является стандартным при исследовании свойств наноконтактов [16].

Сперва нами был смоделирован процесс разрыва наноконтактов для трех конфигураций: Pd_3 – наноконтакт палладия без содержания водорода, $Pd_3{-}H_2$ – наноконтакт с молекулой водорода и $Pd_3{-}2H$ – наноконтакт с двумя атомами водорода. Для случая чистого палладиевого наноконтакта сила упругости, возникающая в контакте, растет при увеличении расстояния между электродами и в точке, соответствующей точке разрыва, резко уменьшается до нуля (рис. 1a). На рис. 1b и 1c представлены результаты для растяжения наноконтактов в случае наличия атомов водорода в наноконтакте. Как видно из рис. 1b и 1c, при некоторых расстояниях между поверхностями значение силы упругости имеет локальные минимумы и максимумы, однако при первом уменьшении силы упругости разрыва наноконтакта не наблюдается. Подобное поведение силы упругости при растяжении характерно и для широких палладиевых наноконтактов [12], и в том и в другом случае это связано со структурными изменениями в контакте при его растяжении. При больших расстояниях между поверхностями значение силы упругости резко падает до нуля, что соответствует разрыву. Стоит отметить, что наноконтакт с молекулой водорода разрывается раньше, чем наноконтакт с двумя атомами водорода, при расстояниях между поверхностями, равными 10.9 и 11.7 Å, соответственно.

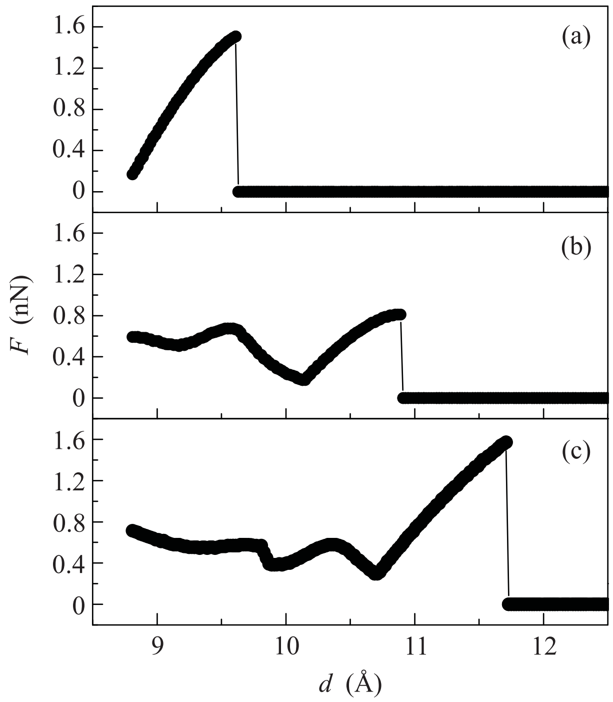

Рис. 1. Изменение силы упругости, возникающей в наноконтакте при растяжении: (a) Pd_3–наноконтакта палладия без содержания примесей, (b) $Pd_3{-}H_2$ – наноконтакта с молекулой водорода и (c) $Pd_3{-}2H$ – наноконтакта с двумя атомами водорода

Остановимся теперь более подробно на структурных изменениях при растяжении палладиевых наноконтатов при наличии примесей атомов водорода. При расстояниях между поверхностями, меньших чем 9.6 Å, молекула водорода может присоединиться разными способами. Наши многочисленные расчеты показывают, что наиболее предпочтительной является конфигурация, когда молекула водорода ориентирована перпендикулярно оси наноконтакта и расположена сбоку от оси наноконтакта (рис. 2a). При дальнейшем растягивании наноконтакта молекула водорода встраивается в наноконтакт (рис. 2b) и далее наноконтакт растягивается вплоть до разрыва (рис. 2c). Если же водород диссоциировал и на наноконтакте находятся два атома водорода при расстояниях, меньших, чем 9.7 Å, то линейный атомный контакт становится зигзагообразным (рис. 2d). При дальнейшем увеличении расстояния между поверхностями сначала один атом водорода встраивается в цепочку (рис. 2e), а затем, при расстояниях, больших чем 10.4 Å, образует линейный атомный контакт из атомов водорода и палладия (рис. 2f).

Расстояния между атомами в палладиевом наноконтакте перед разрывом достигают своего максимального значения 2.63 Å. В случае наличия водорода

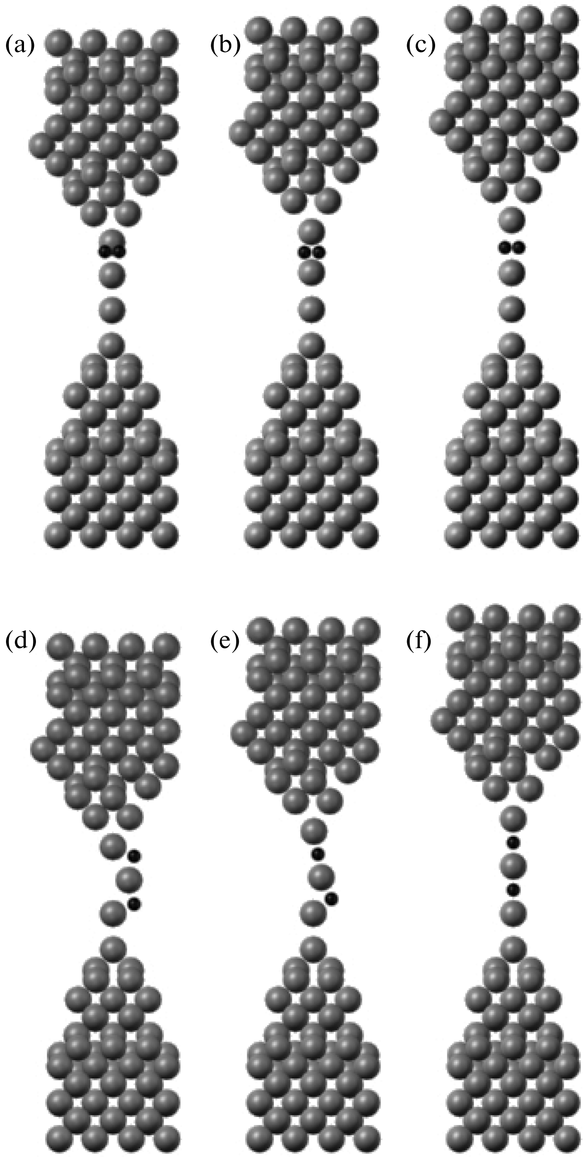

Рис. 2. Структура наноконтакта в процессе растяжения для разных расстояний между поверхностями 9.0 Å, 10.0 Å, 10.9 Å для наноконтакта с молекулой водорода (a)–(c) и наноконтакта с двумя атомами водорода (d)–(f). Серые шарики – атомы палладия, черные – атомы водорода

в наноконтакте расстояния между атомами палладия достигают значений 4.0 и 3.6 Å для палладиевого наноконтакта с молекулой водорода и двумя атомами водорода, соответственно, что в полтора раза больше, чем расстояние между ближайшими атомами в идеальном кристалле палладия (2.78 Å). Наличие примесей в наноконтакте объясняет, почему в ряде экспериментов металлические наноконтакты формируются с большим межатомным расстоянием [2, 6].

Как видно из таблицы, сила разрыва контактов сильно зависит от расположения атомов водорода. Присоединение молекулы водорода к наноконтакту ухудшает его прочность, и значение силы разрыва уменьшается примерно в два раза в сравнении с палладиевым наноконтактом без примеси.

Длина связи перед разрывом и сила разрыва для Pd_3–наноконтакта палладия без содержания примесей, Pd_3–H_2 – наноконтакта с молекулой водорода и Pd_3–2H– наноконтакта с двумя атомами водорода

	Pd_3	Pd_3-H_2	Pd_3-2H	Кристалл
r, Å	2.63	1.58	2.42	2.78
$F10^{-9}$, Н	1.59	0.81	1.57	0.57

Немаловажным является вопрос диссоциации молекулы водорода при взаимодействии с палладиевым наноконтактом. Присоединение молекулы водорода к наноконтакту может происходить разными способами. В одном случае молекула водорода встраивается в цепь наноконтакта параллельно оси и сразу диссоциирует вследствие взаимодействия с атомами палладия, так как значение потенциальной энергии для наноконтакта с двумя атомами водорода, находящимися по соседству, меньше значений потенциальной энергии для наноконтакта с молекулой водорода (рис. 3) для всех расстояний, при которых сущест-

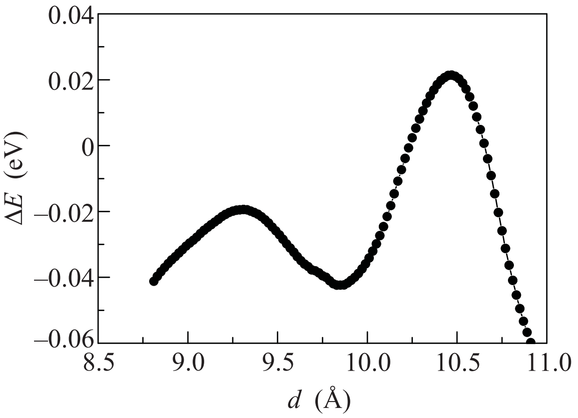

Рис. 3. Разность потенциальной энергии наноконтакта с двумя атомами водорода и с молекулой водорода как функция расстояния между поверхностями

вует чистый наноконтакт (меньших чем 9.6 Å). В другом случае молекула может присоединиться перпендикулярно оси наноконтакта и при дальнейшем растяжении наноконтакта диссоциировать, поскольку наноконтакт с молекулой водорода – менее предпочтительная конфигурация. Из рис. 3 видно, что разность потенциальной энергии наноконтакта с двумя атомами водорода и с молекулой водорода осциллирует при изменении расстояния между поверхностями и практически всегда отрицательна. Только в узком интервале расстояний между поверхностями (10.3–10.7 Å) наноконтакт с молекулой водорода является более выгодным, при всех остальных расстояниях между поверхностями более предпочтительной оказывается конфигурация наноконтакта с двумя атомами водорода. Данный результат показывает, что наноконтакты, наряду с другими наноструктурами, например такими, как свободные кластеры, являются хорошими катализаторами для химических реакций по диссоциации молекул водорода [17].

Теоретические расчеты, представленные в данной работе, показывают, что наличие молекулы водорода в наноконтакте увеличивает расстояния между атомами палладия и ухудшает прочность. Атомарный водород в наноконтакте приводит также к увеличению расстояний, но практически не изменяет силу разрыва в сравнении с чистым наноконтактом. Сравнение потенциальной энергии наноконтакта с молекулой водорода и наноконтакта с двумя атомами водорода показывает, что наноконтакт с атомарным водородом является более стабильной конфигурацией. Поэтому в большинстве случаев молекула водорода диссоциирует сразу же при взаимодействии с палладиевым наноконтактом.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований # 10-02-01274-а. При выполнении работы были использованы вычислительные ресурсы Научно-исследовательского вычислительного центра Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова (НИВЦ МГУ).

---

1. V. S. Stepanyuk, P. Bruno, A. L. Klavsyuk et al., Phys. Rev. B **69**, 033302 (2004).
2. Hideaki Ohnishi, Yukihito Kondo, and Kunio Takayanagi, Nature, **395**, 780 (1998).
3. J. M. Krans, J. M. van Ruitenbeek, V. V. Fisun et al., Nature **375**, 767 (1995).
4. Varlei Rodrigues, Jefferson Bettini, Paulo C. Silva, and Daniel Ugarte, Phys. Rev. Lett. **91**, 096801 (2003).
5. V. S. Stepanyuk, A. L. Klavsyuk, W. Hergert et al., Phys. Rev. B **70**, 195420 (2004).
6. Sergio B. Legoas, Douglas S. Galvao, Varlei Rodrigues, and Daniel Ugarte, Phys. Rev. Lett. **88**, 076105 (2004).
7. Pavel Jelínek, Rubén Pérez, José Ortega, and Fernando Flores, Phys. Rev. Lett. **96**, 046803 (2006).
8. R. H. M. Smit, Y. Noat, C. Untiedt et al., Nature **419**, 906 (2002).
9. Akihiro Enomoto, Shu Kurokawa, and Akira Sakai, Phys. Rev. B **65**, 125410 (2002).
10. Yunhong Liu, Fenying Wang, Jianwei Zhao et al., Phys. Chem. Chem. Phys. **11**, 6514 (2009).
11. Eduardo Anglada, José A. Torres, Félix Yndurain, and José M. Soler, Phys. Rev. Lett. **98**, 096102 (2007).
12. А. Л. Клавсюк, С. В. Колесников, Е. М. Смелова, А. М. Салецкий, Письма в ЖЭТФ **91**, 169 (2010).
13. W. Zhong, Y. Cai, and D. Tomanek, Phys. Rev. B **46**, 80998 (1992).
14. F. Calvo and D. Costa, J. Chem. Theory Comput. **6**, 508 (2010).
15. H. L. Meyerheim, V. S. Stepanyuk, A. L. Klavsyuk et al., Phys. Rev. B **72**, 113403 (2005).
16. Qing Pu, Yongsheng Leng, Leonidas Tsetseris et al., J. Chem. Phys. **126**, 144707 (2007).
17. Chenggang Zhou, Jinping Wu, Aihua Nie et al., J. Phys. Chem. C **111**, 12773 (2007).