Письма в ЖЭТФ, том 93, вып. 11, с. 730 – 735 © 2011 г. 10 июня

Влияние водорода на формирование атомной структуры линейно-цепочечного углерода: первопринципный подход

Ю. Г. Коробова[1], *Д. И. Бажанов*

Физический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, 119899 Москва, Россия

Поступила в редакцию 11 апреля 2011 г.

Проведено теоретическое исследование из первых принципов в рамках теории функционала электронной плотности особенностей формирования атомной структуры углеродных цепочек, входящих в состав пленок линейно-цепочечного углерода. Показано, что для формирования и стабилизации экспериментально наблюдаемых изгибов углеродных цепочек необходимо присутствие примесей водорода в камере во время синтеза линейно-цепочечного углерода. Изгиб углеродной цепочки формируется в процессе адсорбции атомов водорода на цепочку. Определен оптимальный угол изгиба углеродных цепочек. Проведена оценка стабильности изогнутых углеродных цепочек в зависимости от длины линейных фрагментов. Предложен дополнительный механизм образования изогнутых углеродных цепочек за счет слияния коротких углеродных цепочек с водородными окончаниями.

В последнее время широкий интерес вызывают исследования углеродных материалов, в частности на основе sp^1-связи углеродных атомов (линейных углеродных цепочек). Данный материал был впервые синтезирован химическими методами в 1959 г. в ИНЭОСе им. Несмеянова и получил название "карбин" [1]. По сути он представляет собой линейные углеродные цепочки, способные либо формировать кристаллическую решетку, в узлах которой вместо атомов находятся углеродные цепочки (такова модель структуры кристалла карбина) [2], либо существовать в виде отдельных волокон [3] и пленок, полученных 1990-е годы методом ионностимулированного осаждения углерода (распыление графита на поверхность подложки, облучаемой ионами Ar$^+$) на поверхность NaCl. Данный пленочный материал назван двумерно-упорядоченным линейноцепочечным углеродом (ДУ ЛЦУ) [4, 5]. На основании данных электронной дифракции и КР-спектроскопии была предложена модель структуры пленок: пленки ДУ ЛЦУ – многослойные, каждый слой состоит из изогнутых линейных углеродных атомных цепочек, плотно упакованных в гексагональную решетку и ориентированных нормально к поверхности пленки. Расстояние между цепочками лежит в диапазоне от 0.490 до 0.503 нм. Такая модель удовлетворяет экспериментальным данным. Однако на основе этих данных не установлено механизма формирования изгибов углеродных цепочек, как отдельных, так и в составе пленок. В связи с этим возникла необходимость проведения детальных теоретических исследований, которые на атомном уровне позволят уточнить особенности строения линейно-цепочечного углерода как в виде пленок, так и в виде отдельных цепочек.

В настоящей работе представлены результаты комплексного теоретического исследования из первых принципов условий формирования изгибов углеродных цепочек, как одиночных, так и в составе пленок ДУ ЛЦУ [4–6], и влияния примеси атомарного и молекулярного водорода на атомную структуру линейно-цепочечного углерода.

Для исследования свойств атомной структуры углеродных материалов были проведены расчеты методом первопринципной молекулярной динамики с помощью теории функционала электронной плотности, которая основана на самосогласованном решении уравнений Кона–Шема [7]. Теоретические расчеты проводились с использованием базиса плоских волн. Обменно-корреляционное взаимодействие и PAW-потенциалы описывались с помощью приближения обобщенных градиентов (GGA) [8]. Динамическая релаксация атомов осуществлялась до того момента, пока остаточные силы, действующие на ионы, не становились меньше 0.01 эВ/А. Энергия обрезания базиса плоских волн составляла 500 эВ. Расчеты в зоне Бриллюэна осуществлялись в k-сетке, построенной методом Монкхорста–Пака [9], размерности $1 \times 1 \times 10$ для идеальных бесконечных цепочек. Для конечных цепочек расчеты проводились в одной гамма-точке. Вычисления проводились с помощью программного пакета VASP (Vienna *ab-initio* simulation package) [10], установленного на суперкомпьютерном комплексе СКИФ – МГУ Чебышев [11]. Для оценки и сравнения энергий ряд основных конфигураций был также рассмотрен с помощью про-

[1])e-mail: KorobovaJG@yandex.ru

граммного пакета SIESTA [12]. Во всех вычислениях начальное расстояние между атомами углерода задавалось равным 1.28 Å (что соответствует кумуленовому типу связи между атомами углерода). При расчетах, связанных с влиянием примесей на структуру линейно-цепочечного углерода, расстояние между атомами углерода и водорода задавалось равным 1.06 Å, водорода и водорода – 0.7 Å.

Нами было проведено исследование возможности образования изгибов углеродных цепочек, предложенных в рамках описанной выше модели структуры пленок ДУ ЛЦУ. Возможность существования подобных изгибов в углеродных цепях впервые указана Хейнманом [13]. Хейнман предположил, что длинные углеродные цепочки будут стабильны только в том случае, если они изогнуты. При этом на изгибе могут оказаться некомпенсированные связи. Эту гипотезу Хейнман основывает на механизме образования линейно-цепочечного углерода, предложенном Уиттакером [14]. Согласно ему углеродные цепочки образуются путем разрыва одинарных связей в основной плоскости графита. При этом электроны сдвигаются к ближайшим двойным связям. Такие изгибы могут обеспечить присутствие некомпенсированных связей из-за с расщепления двойных связей. Расщепление тройных связей освобождает связи, соседние с участком изгиба, но приводит к перестройке цепочки и смене типа связи между атомами углерода (полиинового (−C≡C≡C≡) на кумуленовый (=C=C=C=)).

После проведения расчетов с учетом ионной релаксации беспримесных углеродных цепочек с изначально заданными изгибами хейнмановского типа было обнаружено, что в таких цепочках изгибы хейнмановского типа разрушаются во время ионной релаксации, как это показано на рис. 1a. Поскольку Хейнман выдвигал гипотезу о наличии некомпенсированных связей на изгибе цепочки, было выдвинуто предположение, что с атомом изгиба может быть связан атом примеси, который будет участвовать в формировании изгиба и стабилизировать его. На роль такой примеси идеально подходит водород. Некоторое его количество присутствовало во время эксперимента атмосфере камеры при осаждении sp^1-углерода на подложку [3, 4]. Для проверки этой гипотезы при расчетах в качестве начальной структуры была задана бесконечная цепочка с изгибами хейнмановского типа (угол изгиба задавался равным 120°, как в графите) с атомами водорода, присоединенными к атомам углерода на изгибах. Результат расчета такой цепочки с атомами водорода на изгибах приведен на рис. 1b. Расчет показал, что в присутствии атомов водорода на изгибах углеродной цепочки такой изгиб сохраняется практически неизменным: угол изгиба составил 125.1°. Таким образом, согласно полученным результатам атомы водорода стабилизируют изгибы углеродных цепочек так, что они полностью удовлетворяют модели Хейнмана. При этом изначально заданная геометрия практически не изменяется.

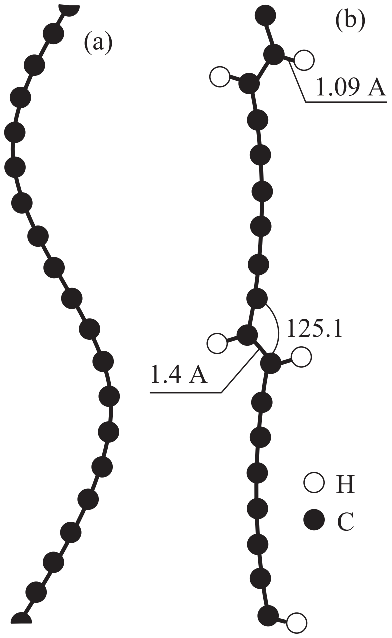

Рис. 1. (a) Результат ионной релаксации беспримесной углеродной цепочки. (b) Изогнутая углеродная цепочка с примесью водорода после ионной релаксации

Поскольку наличие в структуре пленок ДУ ЛЦУ изгибов, разделенных линейными фрагментами, обнаружено экспериментально [4], с целью детального описания структуры пленок были проведены исследования бесконечной изогнутой углеродной цепочки с атомами водорода на изгибах. При этом варьировалась длина линейных фрагментов между изгибами углеродных цепочек n (от двух до двенадцати атомов). Результаты этих расчетов представлены на рис. 2. На рисунке показана зависимость удельной энергии связи изогнутых цепочек (в расчете на один атом) E_b от длины линейных фрагментов. Стабильность различных конфигураций изогнутых цепочек можно рассмотреть в терминах второй производной энергии связи $D_2(n) = E_b(n+1) + E_b(n-1) - 2E_b(n)$, которая показывает относительную стабильность кластеров из n атомов по сравнению с кластерами, состоящими из $n-1$ и $n+1$ атомов. Положительное значение величины $D_2(n)$ означает, что вероятность обнаружить кластеры, состоящие из n атомов, выше, чем состоящие из $n-1$ и $n+1$

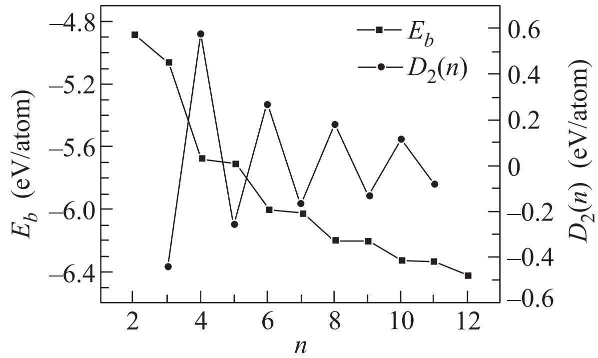

Рис. 2. Зависимость удельной энергии связи и второй производной удельной энергии связи изогнутых углеродных цепочек от числа атомов в линейном фрагменте

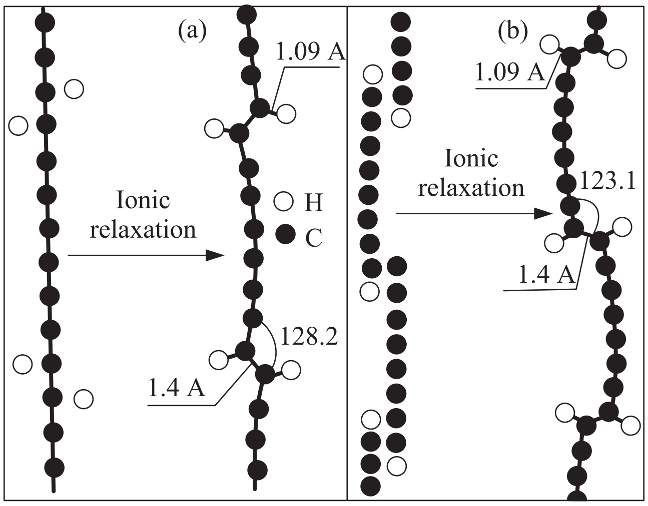

Рис. 3. Формирование изгибов хейнмановского типа в углеродных цепочках: (a) два атома водорода адсорбируются на цепочку сбоку; (b) соединение конечных углеродных цепочек с атомами водорода на концах

атомов. Подобная методика ранее успешно применялась для изучения масс-спектров "магических" свободных кластеров [15]. Таким образом, из рис. 2 видно, что вероятность формирования линейных фрагментов с четным числом атомов выше, чем с нечетным. Стоит отметить, что шестиатомные линейные фрагменты углеродных цепочек ($n = 6$) экспериментально наблюдались в структуре кристаллов карбина [2]. Исходя из экспериментальных данных по определению электронной структуры пленок ДУ ЛЦУ и сравнения этих результатов с теоретически рассчитанными методом ЛКАО для электронной структуры конечных прямых углеродных цепочек был сделан вывод о том, что длины линейных фрагментов цепочек в пленках $n \geq 8$ [16]. Поэтому далее процесс формирования и устойчивость изгиба углеродных цепочек рассматривались на примере восьмиатомных линейных фрагментов.

Поскольку изгиб стабилизируется примесью водорода, следующим шагом стало исследование процесса образования изгиба за счет адсорбции атомов водорода к углеродной цепочке. Для этого был проведен следующий расчетный эксперимент. Рядом с прямой бесконечной кумуленовой цепочкой (в отличие от предыдущего случая, когда изгиб задавался изначально) поместили атомы водорода с разных сторон от цепочки напротив атомов углерода на расстояниях, допускающих взаимодействие углерода с водородом (1.06 Å). После ионной релаксации произошла адсорбция атомов водорода к углеродной цепочке и сформировался изгиб хейнмановского типа (рис. 3a). Энергия адсорбции составила $E_{ads} = 2.88$ эВ. Расстояния между атомами в этом случае получились такими же, как и при расчете с изначально заданным изгибом. Угол сформировавшегося изгиба оказался равным 128.2°. Расчеты показали, что атому водорода энергетически выгодно присоединяться к атомам углерода в цепочке, а не находиться в соседних позициях адсорбции, занимая положение напротив междоузлия углеродной цепочки. Энергия системы в случае присоединения атома водорода к цепочке на 1.06 эВ ниже, чем в том случае, когда он остается неприсоединенным. При этом адсорбированный атом водорода деформирует углеродную цепочку и вытягивает углеродный атом на 0.48 Å относительно оси цепочки, нарушая ее линейность.

Таким образом, нам удалось установить, что для формирования изгибов углеродных цепочек необходимо присутствие в камере атомарного водорода. Однако присутствующий там водород может находиться не только в атомарном, но и в молекулярном состоянии. Поэтому возникает необходимость проведения исследования взаимодействия молекулы H_2 с углеродной цепочкой. Расчеты показали, что диссоциации молекулы водорода вблизи углеродной цепочки не происходит, однако наблюдается физисорбция молекулы водорода на расстоянии 3.3 Å от оси углеродной цепочки с низкой энергией адсорбции порядка 0.05 эВ. Эти результаты хорошо согласуются с недавно полученными в работе [17], где утверждается, что для диссоциации молекулы водорода при ее взаимодействии с углеродной цепочкой должен быть преодолен высокий энергетический барьер порядка 4 эВ, что затрудняет кинетику процесса. Поскольку диссоциация молекулы водорода маловероятна, далее был исследован процесс взаимодействия двух атомов водорода, находящихся вблизи друг от друга, с углеродной цепочкой. С этой целью один атом водорода был помещен напротив атома углерода в цепочке на расстоянии адсорбции 1.09 Å, а второй – рядом с первым на расстоянии 0.7 Å (соответствующем длине связи в молекуле водорода) параллельно цепочке. В результате ионной релаксации атомы водорода разошлись друг от друга и адсорбировались на соседних атомах углерода, сильно деформировав углеродную цепочку. Расстояние между атомами углерода, к которым присоединились атомы водорода, составило $d_\mathrm{C} = 1.4$ Å, а между адсорбированными атомами водорода – $d_\mathrm{H} = 2.1$ Å, что согласуется с результатами, полученными в работе [17]. Адсорбированные атомы водорода сильно деформировали углеродную цепочку и вытянули углеродные атомы, к которым присоединились, из цепочки на 0.76 Å относительно ее оси, нарушая симметрию и линейность углеродной цепочки. Мы предположили, что атомы водорода в процессе адсорбции должны присоединяться с разных сторон углеродной цепочки для уменьшения ее деформации и восстановления симметрии, формируя тем самым изгиб хейнмановского типа. В пользу данного рассуждения свидетельствуют результаты по адсорбции отдельных атомов водорода на графеновом листе [18]. Они показали, что присоединенные атомы водорода деформируют графен и им энергетически выгоднее адсорбироваться с разных сторон от графенового листа, уменьшая его деформацию. Наши расчеты показали, что конфигурация углеродной цепочки с изгибами, на которых атомы водорода присоединены по разные стороны от нее, обладает более низкой энергией, чем та, при которой атомы водорода присоединены с одной стороны углеродной цепочки. Разница энергий оказалась существенной и составила 1.01 эВ[2]. Здесь следует отметить, что похожая ситуация наблюдается в недавно описанном углеродном материале графане, существование которого сначала было предсказано теоретически [19], и лишь затем он был получен экспериментально [20]. Этот материал представляет собой графеновый лист с атомами водорода, присоединенными к каждому атому углерода и расположенными с разных сторон от плоскости графена в шахматном порядке. При таком расположении атомов водорода на графене графеновый лист перестает быть плоским. Атомы углерода вытягиваются из плоскости в сторону атома водорода на величину порядка 0.3 Å, образуя гофрированную структуру [18]. Следующим шагом был анализ устойчивости изгиба к возможному перемещению одного из двух атомов водорода вдоль цепи между идентичными позициями адсорбции. Для этого был проведен следующий расчетный эксперимент. Была рассмотрена идеальная углеродная цепочка, в которой одна пара атомов водорода формировала изгиб, в то время как на соседнем изгибе один атом водорода оставался на месте, а другой двигался вдоль цепи к соседнему изгибу (рис. 4a). Рассчитывалась энергия семейства

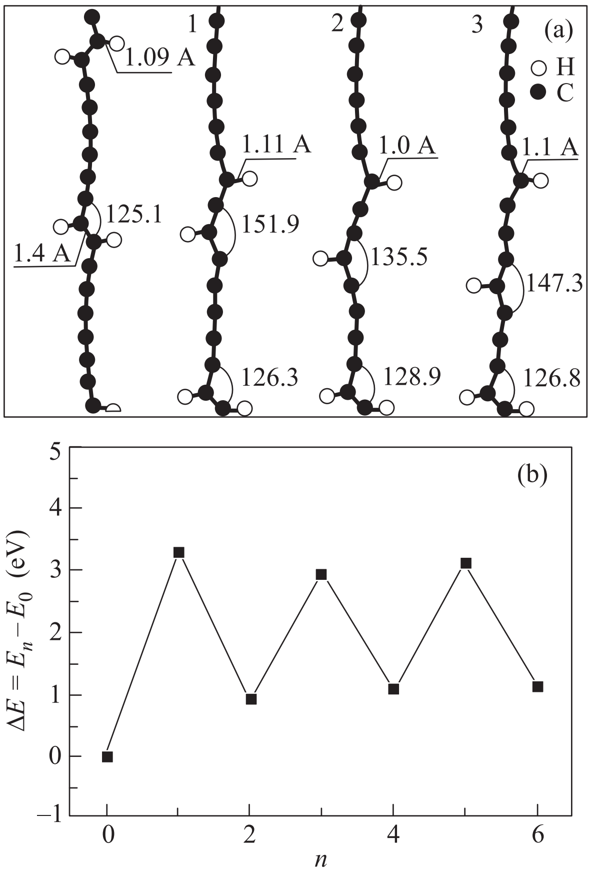

Рис. 4. (a) Четыре атомные конфигурации углеродных цепочек, иллюстрирующие процесс разрушения изгиба хейнмановского типа. (b) Рассчитанная разность свободных энергий (ΔE) между двумя углеродными цепочками с деформированным и нормальным изгибом; E_n – свободная энергия текущей системы; E_0 – свободная энергия системы с нормальным изгибом хейнмановского типа

таких систем с учетом ионной релаксации. Как показал расчет, минимальной энергией обладает углеродная цепочка, в которой атомы водорода присоединяются к соседним атомам углерода, формируя изгиб хейнмановского типа (рис. 4b). Выигрыш в энергии составляет от 0.92 до 3.31 эВ. Также расчеты показа-

[2] Для сравнения была также рассмотрена конфигурация линейной цепочки углерода с двумя атомами водорода, адсорбированными к одному атому углерода с разных сторон от цепочки. Такая конфигурация оказалась энергетически значительно менее выгодна, чем изгиб хейнмановского типа.

ли существование осцилляций энергии в зависимости от длины линейного фрагмента. Конфигурации цепочек с четном числом атомов углерода в линейных фрагментах лежат примерно на 2 эВ ниже по энергии, чем конфигурации с нечетным числом атомов углерода в линейном фрагменте. Как показали наши расчеты, наблюдаемые осцилляции связаны с изменением типа связи между атомами углерода в линейном фрагменте. Линейные фрагменты с четным числом атомов имеют равновесную кумуленовую структуру, а с нечетным – полииновую.

Таким образом, наши расчеты показали, что для формирования стабильных изгибов углеродных цепочек необходимо присутствие атомов примеси (водорода). При этом угол изгиба составляет около 130°. Формируются линейные фрагменты с четным числом атомов. Аналогичные расчеты, проведенные для ансамбля цепочек в пленочной структуре, привели к таким же результатам.

При синтезе пленок ДУ ЛЦУ методом ионностимулированного осаждения углерода [5] происходит распыление графита с последующим осаждением углерода на поверхность подложки. Следовательно, к подложке подходят конечные цепочки атомов углерода, к которым во время пролета через камеру могут присоединяться атомы водорода. Однако атомы водорода могут адсорбироваться как на саму углеродную цепочку, так и на ее окончание по аналогии с процессом пассивации свободной поверхности металла. С другой стороны, существование и стабильность длинных углеродных цепочек, пассивированных водородом, доказаны экспериментально и теоретически (в частности, на примере $\mathrm{HC}_n\mathrm{H}$, $n = 2{-}20$) [21–24]. Наши расчеты показали, что энергия адсорбции атома водорода на конце восьмиатомной углеродной цепочки оказалась существенной и составила 5.49 эВ (для сравнения значение энергии связи водорода в бензоле составляет 4.7 эВ [25]). Следовательно, процесс присоединения атомов водорода к концам углеродных цепочек энергетически более выгоден. В результате был смоделирован следующий процесс роста пленок ДУ ЛЦУ. Углеродные цепочки с атомами водорода на концах сближались концами на расстояния, позволяющие им взаимодействовать друг с другом (рис. 3b) (порядка 1.5 Å). Благодаря ионной релаксации цепочки соединялись концами, причем атомы водорода, изначально присоединенные к концам углеродных цепочек, формировали изгиб хейнмановского типа, располагаясь по разные стороны от углеродной цепочки. Согласно расчетам, расстояние между атомами углерода в линейном фрагменте чередуется: 1.3 Å и 1.2 Å. Расстояния между атомами углерода и водорода 1.09 Å, между атомами углерода на изгибе 1.4 Å. Угол изгиба между атомами углерода 123.1°, между атомами углерода и водорода 118.8°. Таким образом, в результате проведенных расчетов предложен дополнительный механизм образования изогнутых углеродных цепочек в составе пленок ДУ ЛЦУ. Мы допускаем, что к подложке подлетают короткие прямые углеродные цепочки, полученные в результате распыления графита. Во время осаждения углеродных цепочек на подложку атомы водорода из атмосферы камеры присоединяются к концам этих цепочек или адсорбируются на них, формируя изгиб. Наиболее предпочтительный процесс – пассивация концов углеродных цепочек водородом, поскольку он энергетически более выгоден и требует меньшей концентрации водорода в камере. Однако адсорбцию водорода на цепочку также нельзя полностью исключать из рассмотрения. В этой ситуации цепочки возле подложки приближаются на расстояния взаимодействия к уже растущим на подложке цепочкам, на концах которых должны быть атомы водорода. Прилетевшие цепочки присоединяются к растущим на подложке. При этом концевые атомы водорода сразу формируют изгиб хейнмановского типа. Аналогично соединение цепочек и формирование длинной изогнутой цепочки возможно во время пролета углеродных цепочек через камеру, если они сблизятся на расстояния, достаточные для взаимодействия. В этом случае к цепочкам, растущим на подложке, присоединится уже изогнутая углеродная цепочка, формируя очередной изгиб.

Итак, что в настоящей работе проведено исследование атомного строения углеродных цепочек, из которых состоят пленки ДУ ЛЦУ. Расчеты показали, что для формирования и стабилизации хейнмановских изгибов углеродных цепочек необходимо присутствие атомов примеси, например водорода. Исследовано взаимодействие отдельных атомов водорода и молекулы H_2 с углеродной цепочкой. Показано, что молекула водорода физисорбируется на цепочку углерода с малой энергией адсорбции, в то время как атомы водорода адсорбируются на соседние атомы углерода в цепи, сильно ее деформируя. Как показали расчеты, атомам водорода энергетически выгодно присоединяться к соседним атомам углерода с разных сторон от цепочки, формируя изгиб хейнмановского типа. Определен оптимальный угол изгиба углеродных цепочек (около 130°). Предложены механизм роста изогнутых углеродных цепочек в составе пленок ДУ ЛЦУ и два пути образования изгибов углеродных цепочек: через адсорбцию атомов водорода на соседние атомы углеродной цепочки и посредством соединения коротких углеродных цепочек, пассивированных на концах водородом.

Авторы благодарят проф. А.Ф. Александрова и проф. М.Б. Гусеву за предоставление экспериментальных данных, связанных с синтезом ДУ ЛЦУ, и плодотворное обсуждение результатов, полученных в данной работе.

Работа выполнена при поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований # 10-02-01274.

1. Yu. Kudryavtsev, S. Evsyukov, M. Guseva et al., *Chemistry and Physics of Carbon, A Series of Advances*, Eds. P. A. Thrower, Marcel Dekker Inc., New York, 1997.
2. Yu. Kudryavtsev, S. Evsyukov, M. Guseva et al., Carbon **30**, 213(1992).
3. В. Г. Бабаев, В. В. Хвостов, М. Б. Гусева и др., Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования **5**, 89(2007).
4. Franco Cataldo, Polyynes Synthesis, Properties, and Aplications, CRC Press Taylor & Francis Group, 2006 (V. G. Babaev, M. B. Guseva, N. D. Novikov et al., p. 219).
5. В. Г. Бабаев, Н. Д. Новиков, М. Б. Гусева и др., Нанотехнологии: разработка, применение **2**, 53(2010).
6. Н. Д. Новиков, В. Д. Кочаков, Г. Г. Телегин и др., Нанотехника **2**, 3(2006).
7. W. Kohn, Rev. Mod. Phys. **71**, 1253(1999).
8. P. E. Blöchl, Phys. Rev. B **50**, 17953 (1994).
9. H. J. Monkhorst and J. D. Pack, Phys. Rev. B **13**, 5188(1976).
10. G. Kresse and J. Furthmuller, Phys. Rev. B **54**, 11169 (1996).
11. http://www.parallel.ru/cluster.
12. J. M. Soler, E. Artacho, J. D. Gale et al., J. Phys.: Condens. Matter **14**, 2745(2002).
13. R. B. Heimann, J. Kleiman, and N. M. Salansky, Nature **306**, 164(1983).
14. A. Whittaker, Science **200**, 763(1978).
15. W. A. de Heer, RevModPhys. **65**, 611(1993).
16. Yu. Kudryavtsev, S. Evsyukov, M. Guseva et al., Russian Chemical Bulletin **42**, 399 (1993).
17. C-S. Liu, H. An, and Z. Zeng, arXiv:1007.2967v2 [cond-mat.mes-hall], 2010.
18. D. C. Elias, R. R. Nair, T. M. G. Mohiuddin et al., Science **323**, 610 (2009).
19. D. V. Boukhvalov, M. I. Katsnelson, and A. I. Lichtenstein, Phys. Rev. B **77**, 035427 (2008).
20. J. O. Sofo, A. S. Chaudhari, and G. D. Barber, Phys. Rev. B **75**, 153401 (2007).
21. J. P. Maier, J. Phys. Chem. A **102**, 3462 (1998).
22. L. Horny, N. D. K. Petraco, and H. F. Schaefer III, J. Am. Chem. Soc. **124**, 14716 (2002).
23. L. Horny, N. D. K. Petraco, C. Pak, and H. F. Schaefer III, J. Am. Chem. Soc. **124**, 5861 (2002).
24. Y.-J. Wu, H.-F. Chen, C. Camacho et al., Astrophys. J. **701**, 8 (2009).
25. M. J. Travers, M. C. McCarthy, C. A. Gottlieb, and P. Taddeus, The Astrophysical Journal **465**, 77 (1996).