

12,13,18

Упругие характеристики углеродных 2D-супракристаллов в сравнении с графеном

© Р.А. Браже, А.А. Каренин, А.И. Кочаев, Р.М. Мефтахутдинов

Ульяновский государственный технический университет,
Ульяновск, Россия

E-mail: a.kochaev@ulstu.ru

(Поступила в Редакцию 6 декабря 2010 г.)

Вычислены константы центрального и нецентрального взаимодействия атомов углерода в 2D-супракристаллах — обобщенных двумерных кристаллах, в узлах кристаллической решетки которых находятся не отдельные атомы, а их симметричные комплексы. Показано, что эти константы существенным образом зависят от симметрии 2D-супракристалла и могут значительно отличаться от соответствующих констант для графена.

Работа поддержана грантом РФФИ (проект № 10-02_97002-р_поволжье_a).

Получение графена [1] и его кремниевого аналога — силицена [2] — стимулировало возрастание интереса исследователей и к более сложным 2D-кристаллическим структурам, как углеродным [3–5], так и неуглеродным [6]. К ним относятся и названные нами супракристаллами [7] надатомные периодические структуры, в узлах кристаллической решетки которых находятся не отдельные атомы, а их симметричные комплексы (см. рисунок).

Ввиду исключительно большой механической жесткости графена [8] представляет интерес исследование упругих характеристик и других углеродных 2D-структур. В настоящей работе проведен расчет силовых констант для углеродных 2D-супракристаллов. Основы используемого здесь метода были заложены в работах Давыдова [9–12]. Его суть сводится к выражению констант центрального и нецентрального взаимодействий через энергию системы, приходящуюся на один атом. В свою очередь последняя выражается через энергию металлизации и ковалентную энергию.

В обозначениях, принятых в [11], ковалентная энергия определяется выражением

$$V_2 = \eta_2 \frac{\hbar^2}{m_0 l^2}, \quad (1)$$

где $\eta_2 = -3.26$ для sp^2 -орбитали и -3.22 для sp^3 -орбитали, \hbar — приведенная постоянная Планка, m_0 — масса свободного электрона, l — длина связи.

Особенностью использованного здесь подхода является вычисление энергии металлизации V_1 не через энергии s - и p -состояний, как в [11], поскольку их нахождение затруднительно из-за сложного характера гибридизации атомных орбиталей в супракристаллах, а из выражения для энергии связи на один атом [11]

$$E_{\text{atom}} = -\frac{n_2}{3} |V_2| \left[1 + \frac{10}{3} \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^2 \right], \quad (2)$$

где n_2 — число ближайших соседей в 2D-структурах. Зная V_2 и E_{atom} , можно найти V_1 из (2)

$$|V_1| = \sqrt{\frac{3}{10n_2}} \left[|V_2| (3|E_{\text{atom}}| - n_2|V_2|) \right]^{\frac{1}{2}}. \quad (3)$$

Для рассматриваемых супракристаллов величины l и E_{atom} вычислялись на основе теории функционала плотности [13] в приближении Хартри–Фока с использованием программного пакета Abinit-5.8.4 [14]. Для генерации k -точек в зоне Бриллюэна использовался алгоритм Монкхорта–Пака [15]. В качестве математического приближения применялся метод итераций Бройдена. Энергия обрезания выбиралась из расчета $k = 6$.

Определив l и E_{atom} и вычислив $|V_1|$, $|V_2|$ по выражениям (1), (3), можно было найти константы центрального (α) и нецентрального взаимодействий (β) [11]

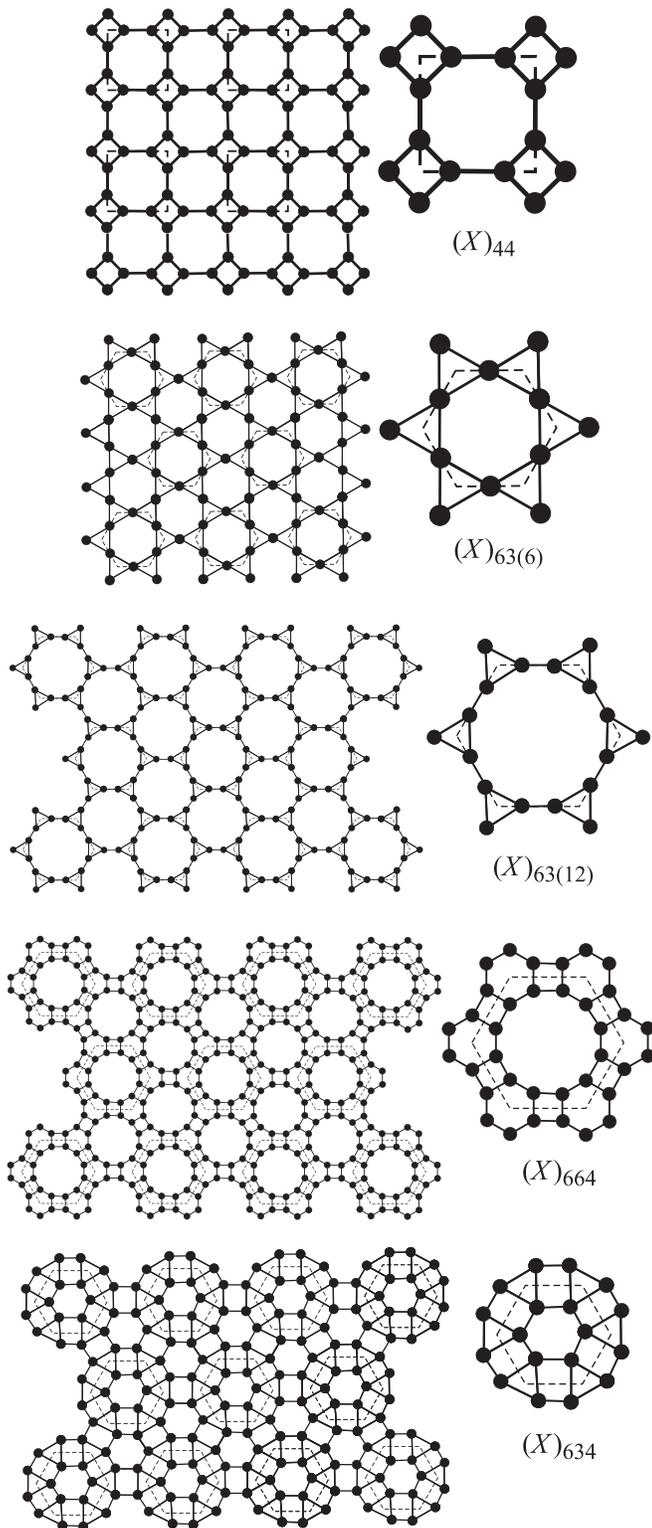
$$\alpha = \frac{2}{l^2} |V_2| \left[1 - \frac{10}{3} \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^2 \right], \quad (4)$$

$$\beta = \frac{\lambda}{3} \alpha, \quad (5)$$

где коэффициент λ выражается через матричные элементы оператора ковалентной энергии между соответствующими атомными волновыми функциями s - и p -состояний [10,11,15]. Для 2D-структур типа графена в работах [10,11] принято значение $\lambda = 0.66$. Применительно к углеродным 2D-супракристаллам нами использовалось значение $\lambda = 0.69$ из [15].

Результаты вычислений сведены в таблицу.

Из приведенных в таблице результатов следует, что силовые константы, характеризующие взаимодействие атомов в углеродных 2D-супракристаллах, существенно зависят от их структуры и могут различаться в десятки раз. Закономерно, что sp^3 -наноаллотропы углерода в отличие от sp^2 -аллотропов различаются наименьшими значениями силовых констант, так как все



2D-супракристаллические структуры и вид соответствующей супракристаллической ячейки. X — символ химического элемента, индексы располагаются в следующем порядке: первый индекс определяет вид супраячейки, последующие индексы описывают вид ячеек вложения. Сначала указывается количество сторон узловой ячейки, количество сторон окружающих ячеек (если они существуют). Числа в скобках указывают вид многоугольника в центре ячейки.

Параметры и результаты расчета для графена и углеродных 2D-супракристаллов

Параметр	(C) ₆	(C) ₄₄	(C) ₆₃₍₆₎	(C) ₆₃₍₁₂₎	(C) ₆₆₄	(C) ₆₃₄
Гибридизация	sp^2	sp^2	sp^3	sp^2	sp^2	sp^3
n_2	3	3	4	3	3	4
$l, \text{Å}$	1.42	1.43	1.86	1.71	1.56	2.17
$ E_{\text{atom}} , \text{eV}$	13.5	12.9	14.2	14.7	11.3	13.3
$ V_2 , \text{eV}$	12.32	12.1	7.1	8.5	10.2	5.2
$ V_1 , \text{eV}$	2.08	1.70	2.75	3.98	1.83	2.73
$\alpha, \text{N/m}$	177	177	3.27	25.1	120	3.47
$\beta, \text{N/m}$	38.9	40.8	0.75	5.80	27.6	0.80

Примечание. Результаты расчетов для графена (C)₆ цитируются по [11].

их четыре валентных электрона связаны в плоскости 2D-супракристалла сильными σ -связями. Соответственно при соизмеримых значениях энергии металлизации ковалентная энергия в sp^3 -наноаллотропах выше (меньше по модулю), и из формул (4), (5) следует, что константы α и β в них меньше, чем в sp^2 -аллотропах углерода.

Из таблицы также видно, что энергия, приходящаяся на один атом, в исследованных углеродных 2D-супракристаллах, а стало быть и их устойчивость, могут отличаться как в большую, так и в меньшую сторону по сравнению с графеном.

Следует отметить, что полученные расчетные зависимости силовых констант 2D-супракристаллов являются оценочными. Для их уточнения требуются экспериментальные данные по параметрам решетки, длине связей, модулям упругости соответствующих структур, которые пока отсутствуют. Однако представляющая практический интерес возможность варьировать в широких пределах структурные, электрические и механические характеристики 2D-наноразмерных материалов, состоящих из одного и того же базового химического элемента, может стимулировать работы по их синтезу.

Список литературы

- [1] K.S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T.J. Booth, V.V. Khotkevich, S.V. Morozov, A.K. Geim. PNAS **102**, 10451 (2005).
- [2] A. Kara, C. Leandri, M.E. Davila, P. de Padova, B. Ealet, H. Oughaddou, B. Aufray, G. Le Lay. ArXiv: 08.11.2611 (2008).
- [3] A.T. Balaban, M. Terrones, E. Ciupitu. Rev. Roum. Chim. **13**, 231 (1968).
- [4] H. Terrones, M. Terrones, E. Hernández, N. Grobert, J.-C. Charlier, P.M. Ajayan. Phys. Rev. Lett. **84**, 1716 (2000).
- [5] T. Balaban. Comput. Math. Appl. **17**, 397 (1989).
- [6] С.В. Лисенков, Г.А. Виноградов, Т.Ю. Астахова, Н.Г. Лебедев. ФТТ **48**, 1, 179 (2006).

- [7] Р.А. Браже, А.А. Каренин. Математические модели двумерных супракристаллов: математическое моделирование физических, экономических, технических, социальных процессов и систем / Под ред. Ю.В. Полянского. Ульяновск (2009).
- [8] J.S. Bunch, A.M. van der Zande, S.S. Verbridge, I.W. Frank, D.M. Tanenbaum, J.M. Parpia, H.G. Craighead, P.L. McEuen. *Science* **315**, 490 (2007).
- [9] С.Ю. Давыдова, А.А. Лебедев, Н.Ю. Смирнова. *ФТТ* **51**, 452 (2009).
- [10] С.Ю. Давыдов. *ФТТ* **51**, 2041 (2009).
- [11] С.Ю. Давыдов. *ФТТ* **52**, 172 (2010).
- [12] С.Ю. Давыдов. *ФТТ* **52**, 756 (2010).
- [13] P. Hohenberg, W. Kohn. *Phys. Rev.* **136**, В 864 (1964).
- [14] URL <http://www.abinit.org>.
- [15] У. Харрисон. Электронная структура и свойства твердых тел. Мир, М. (1983). Т. 1. 381 с.