

Энергетика углеродных кластеров с пассивированными связями

© В.В. Роткин, Р.А. Сурис

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

Email: Rotkin@theory.ioffe.rssi.ru

Предложена модифицированная феноменологическая модель для расчета энергий образования нанокластеров углерода, позволяющая проанализировать области сосуществования кластеров различной формы. Новый параметр, отвечающий пассивации оборванных связей углерода, включенный в модель, влияет на форму равновесных оптимальных кластеров, т. е. имеющих минимальную энергию при фиксированном числе атомов. Представлены полученные аналитически в рамках модели зависимости равновесных конфигурационных состояний для сосуществования сфероидальных замкнутых кластеров, нанотрубок и фрагментов плоскости графита от параметра энергии оборванной связи.

Теоретическое изучение процессов синтеза углеродных нанокластеров, получаемых в электрической дуге или лазерной абляцией графита, в молекулярных и атомарных пучках, сжиганием углеводородов или иными методами, достаточно затруднено, поскольку условия синтеза (обзор методов получения кластеров представлен в [1]) совершенно различны, набор синтезируемых кластеров обычно разнообразен и нелегко поддается классификации. В настоящее время твердо установлено наличие в продуктах синтеза большого количества малых кластеров углерода: предположительно, линейных цепочек (типа карбина или обладающих свободными связями) или фрагментов монослоя плоскости графита (фрагментов графена). Также установлено наличие более компактных нанокластеров: цилиндрической, сфероидальной формы или их незамкнутых фрагментов, характерного радиуса в несколько нм. Были найдены [2] условия синтеза достаточно длинных (несколько мкм) цилиндрических кластеров — нанотрубок различного диаметра. Среди получаемых кластеров наблюдались фрагменты конических поверхностей, многослойных кластеров и др. Сложность теоретического описания синтеза нанокластеров углерода обусловлена также тем, что до сих пор не существует окончательного мнения о том, насколько этот процесс определяется кинетикой реакций, энергетическим или энтропийным фактором. О кинетике реакций образования различных кластеров известно немного, в то время как энергии образования значительного количества изомеров C_N были вычислены в рамках различных методов: от феноменологических до расчета из первых принципов. Нами был предложен [3] единый подход к энергетике образования нанокластеров углерода с искривленной поверхностью типа графита. Он позволяет сравнивать энергии образования фуллеренов различной формы, что дает возможность определить в континуальном приближении форму наиболее энергетически выгодных кластеров (т. е. кластеров имеющих минимальную энергию образования при фиксированном числе атомов). Данные расчеты позволяют судить о вероятности образования кластеров той или иной формы,

если процесс синтеза является равновесным (а учет энтропийного фактора не изменяет существенно свободную энергию), а также о том, является ли данный изомер равновесным. Отметим, что энергетически неравновесное состояние кластера C_N не обязательно является нестабильным. Вопрос стабильности состояния требует детального изучения кинетики конкретного перехода кластера из одного состояния конфигурационного пространства в другое.

Используемый нами метод сформулирован в предыдущих работах [4] и основан на разложении полной энергии образования кластера на независимые (в нашем приближении) слагаемые, отвечающие: 1) ”затраченной” энергии образования графена (это постоянное слагаемое определяет уровень отсчета и не будет включено в последующие расчеты); 2) энергии кривизны поверхности кластера, аналогичной упругой энергии деформации плоскости; 3) энергии, связанной с нехарактерными для графена пентагональными дефектами; 4) энергии оборванных связей. Данная работа посвящена учету пассивации оборванных связей, что в рамках модели соответствует варьированию параметра энергии оборванной связи. В работе показано, что такая модификация модели ведет к изменению выводов об энергетическом равновесии в конфигурационном пространстве кластеров различной формы. А именно, было показано [5], что ”смягчение” связей меняет энергетическую диаграмму соотношения фаз плоских фрагментов графена и сфер (и нанотрубок) в пользу несвернутых фрагментов.

В первой части работы сформулирована модель и изучено влияние величины энергии оборванной связи на форму оптимального кластера на примере нанотрубки. Энергетическая диаграмма сосуществования нанотрубок и плоских фрагментов графена построена во второй части. Также мы продемонстрируем изменение диаграммы при ”смягчении” связей. Третья часть посвящена вычислению критического значения ”мягкости” связи, определяемого как значение, при котором изменяются равновесные положения различных состояний конфигурационного пространства.

1. Влияние "мягкости" оборванной связи на форму оптимального кластера

Зададим энергию образования кластера через его геометрические размеры и форму. Чем больше кривизна поверхности кластера, тем больше энергия, связанная с деформацией связей. Первый параметр модели — феноменологический параметр, задающий при единичной кривизне характерную энергию деформации одной связи, выбирался равным $E_c \simeq 0.9 \text{ eV}$ [6]. Второй параметр модели частично учитывает неэквивалентность связей: это энергия появления 12 пентагонов в гексагональной решетке графена, образующей замкнутый кластер [3], он составлял $E_5 \simeq 17.7 \text{ eV}$. (Каждый замкнутый полиэдрический кластер, составленный из вершин с тремя ребрами, согласно теореме Гаусса–Бонне должен иметь 12 пятиугольных граней: с каждым пятиугольником в решетке кластера связана топологическая кривизна поверхности $4\pi/12$. Легко понять, что пятиугольная дисклинация соответствует удалению 1/6 части гексагональной решетки.) Энергия оборванной связи — последний параметр модели — считалась неизменной и равной энергии разрыва углеродной связи в графите $E_b = 2.355 \text{ eV}$.

Энергетически выгодно уменьшать радиус кластера, чтобы уменьшить число оборванных связей на открытом периметре. Этот процесс ведет к увеличению кривизны и связанной с ней энергии. Таким образом, возможна оптимизация энергии образования по геометрической форме кластера. Кластер, имеющий минимальную энергию при постоянном числе атомов N , назовем "оптимальным". Оптимум достигается при варьировании размеров кластера, оставляя топологический тип поверхности неизменным. Например для цилиндрической поверхности, общая энергия оптимальной нанотрубки возрастает как $N^{1/3}$ [6], где $N = 8\pi RH/3\sqrt{3}$ — число атомов в нанотрубке, H и R — ее длина и радиус (отметим, что все расстояния здесь и далее измерены в длинах углеродных связей: мы полагаем их одинаковыми и равными $b \simeq 1.4 \text{ \AA}$). Мы можем вычислить H и R оптимальной нанотрубки для любого фиксированного N :

$$R_0 = R_* \left(\frac{N}{N_*} \right)^{1/3}, \quad H_0 = 2R_* \left(\frac{N}{N_*} \right)^{2/3}; \quad (1)$$

тем самым полностью определяется форма оптимального кластера. Здесь использована постоянная $R_* = 3E_c/E_b$, и определяемый через нее $N_* = 16\pi R_*^2/3\sqrt{3} \simeq 13$ атомов. Очевидно, что "смягчение" связей формально проявляется в замене $E_b \rightarrow \xi E_b$, где новый параметр модели — смягчение ξ , изменяется от единицы до нуля при пассивации оборванных связей. Под пассивацией связей мы понимаем как возможные реальные физико-химические процессы, так и частичный учет того, что начальные и конечные продукты реакции могут содержать помимо углерода

иные элементы: например, при сжигании углеводородов с получением чисто углеродных кластеров.

Формальная подстановка ξ в выражение (1) для R и H показывает, что длина оптимальной нанотрубки уменьшается, а радиус растет корневым образом: $H \sim \xi^{1/3}$, $R \sim \xi^{-1/3}$ при уменьшении ξ . При том же числе атомов форма оптимального кластера становится более сплюснутой, что отвечает преобладанию энергии кривизны и росту периметра за счет уменьшения кривизны поверхности.

Выпишем также выражение для полной энергии оптимального кластера (напомним, что это минимальная при фиксированном числе атомов энергия, которую может иметь нанотрубка)

$$E_0 = 6\pi\sqrt{3}E_c \left(\frac{N}{N_*} \right)^{1/3}. \quad (2)$$

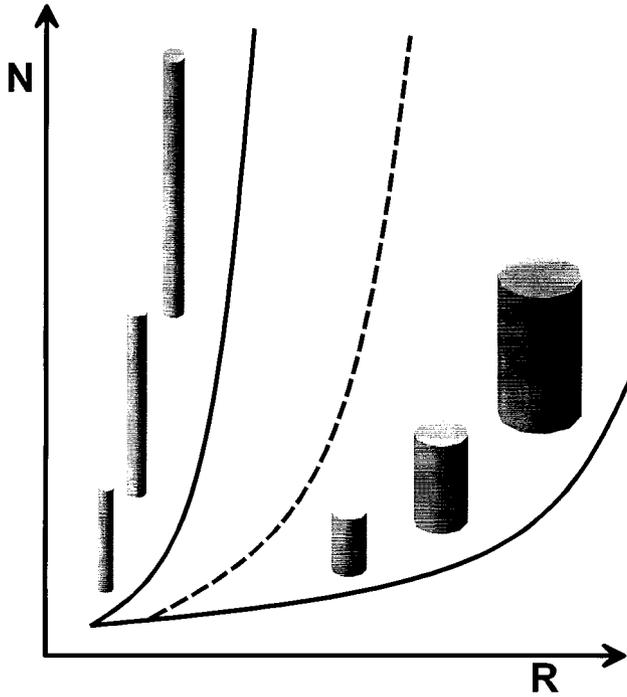
Такой вид зависимости энергии окажется важным при изучении области равновесия между нанотрубками и плоскими кластерами.

2. Равновесие между нанотрубками и плоскими фрагментами графена

Удельная энергия атома углерода в графене в нашей модели точно равно нулю (по определению), поэтому бесконечный плоский лист графита являлся бы наиболее энергетически выгодной (равновесной) конфигурацией. Но для конечного плоского кластера мы неизбежно получим ряд оборванных связей. Общая энергия оборванных связей не мала и часто определяет направление процессов конформации кластеров к образованию максимально замкнутых кластеров. В любом случае, уменьшение открытого периметра незамкнутого кластера энергетически выгодно. Следовательно, из плоских фрагментов минимальной энергией обладают кластеры круглой формы¹. А энергия образования такого кластера, пропорциональная его периметру, зависит от числа атомов как \sqrt{N} .

Найдем теперь область существования нанотрубок с энергией меньшей, чем для плоского фрагмента графена, с учетом возможности пассивации оборванных связей. Минимальной энергией среди произвольных нанотрубок обладают оптимальные кластеры, поэтому сначала вычислим разность энергий оптимальной нанотрубки и плоского круглого кластера. Очевидно, эта разность должна менять знак, так как энергия нанотрубки растет с числом атомов слабее, и при малом размере кластера

¹ Хотя из гексагональной решетки графена нельзя выделить идеально круглый фрагмент, мы можем добиться минимума периметральной энергии оборванных связей при фиксированной площади, выбирая близкий к окружности путь по направляющим гексагональной решетки. Плотность оборванных связей на единицу длины периметра будет минимальна при выборе направляющих в том же направлении, как в случае нанотрубки типа "зигзаг" (см. также В.В. Роткин, Дис. канд. физ.-мат. наук. СПб, 1997).



Область существования нанотрубок с учетом возможности пассивации оборванных связей на плоскости R, N (радиус, число атомов в относительных единицах). Сплошными линиями показаны границы области нанотрубок, энергия образования которых меньше, чем круглого фрагмента графена с тем же числом атомов. Штриховая линия показывает изменение границы области существования нанотрубок при пассивации оборванных связей углерода. Форма кластеров различна на границах области, что определяется соотношением энергий кривизны и оборванных связей на периметре нанотрубки.

эта форма должна быть энергетически невыгодна [5]. В самом деле, это происходит при

$$N \leq N_t = 729N_*/64 \simeq 148 \text{ atoms.} \quad (3)$$

Начиная с этого числа атомов, образование нанотрубки энергетически выгоднее, чем плоского кластера. На рисунке показана энергетическая диаграмма конфигурационного равновесия нанотрубок и плоских кластеров. При $N = N_t$ возможно образование нанотрубки фиксированной формы, определяемой уравнениями (1).

Нами получена аналитическая (в пределе $R \gg R_*$) формула для размеров кластеров, определяющих границы области нанотрубок

$$N_1 \simeq N_* \left(\frac{R}{R_*} \right)^2 - O \left(\frac{R}{R_*} \right) \quad (4)$$

для правой границы, на которой кластеры имеют одинаковые длину и диаметр. Такая сплюснутая форма соответствует пренебрежимой энергии кривизны, а энергии оборванных связей обоих рассматриваемых типов кластеров почти компенсируют друг друга. Очевидно, что положение этой границы не должно быть чувствительно

к "смягчению" энергии связи. Действительно, ни N_1 , ни R_1 , ни H_1 не содержат параметра ξE_b . Напротив, левая граница

$$N_2 \simeq 4N_* \left(\frac{R}{R_*} \right)^4 - 4N_* \left(\frac{R}{R_*} \right)^3 + O \left(\frac{R^2}{R_*^2} \right) \quad (5)$$

существенно смещается: $N_2 \sim \xi^2$ при постоянном R . Это и понятно, поскольку в этом случае форма нанотрубки чрезвычайно удлиненная, а энергия ее оборванных связей пренебрежимо мала по сравнению с энергией кривизны, которая и компенсирует энергию плоского фрагмента графена. Последняя уменьшается при "смягчении" оборванных связей, и ранее энергетически выгодная нанотрубка становится выше по энергии, чем плоский кластер. Таким образом, при "смягчении" связей область существования нанотрубок сужается.

Увеличивается и минимальный, заданный выражением (3), размер нанотрубки, энергетически выгодной по сравнению с фрагментом плоскости

$$N_t(\xi) = N_* \left(1 + \frac{1}{2\xi} \right)^6. \quad (6)$$

При уменьшении ξ в два раза минимальный размер возрастает в 5.6 раз.

3. Энергетика кластеров с пассивированными связями

В рамках нашей модели было установлено, что сферический кластер с минимальной кривизной поверхности и без оборванных связей имеет (при фиксированном числе атомов) наименьшую энергию образования. Поэтому кластер иной формы является неравновесным по отношению к сферическому при любом числе атомов. (Это неверно для сферических кластеров с малым числом атомов, так как их энергия образования в рамках данной модели недооценена — за счет очень большой кривизны и того, что пентагональные дефекты неизбежно граничат друг с другом, начиная с размера кластера $N < 60$. Энергия такого кластера не может быть описана в континуальном приближении. Хотя N_{lim} формально ограничивает область применимости выражения (7), физически ясно, что как только число атомов кластера становится равно или меньше, чем $5 \times$ число дефектов, предположение о малости их взаимодействия становится неверно, так же как и вся интерполяционная формула (7), основанная на том, что большинство атомов принадлежит гексагональной решетке типа графита). Для больших кластеров энергия образования может быть записана в виде [5]

$$E_{\text{sph}} = N_s E_c \left(\frac{1}{N_{\text{lim}}} - \frac{1}{N} \right), \quad (7)$$

где использованы константы $N_s = 2 \times 60 = 120$ и $N_{\text{lim}} = N_s / (E_s / E_c + 16\pi / \sqrt{3}) \simeq 24$,

определяемые через $E_5 \simeq 17.7 \text{ eV}$ (второй параметр нашей модели) — энергию 12 пентагональных не взаимодействующих дефектов в замкнутом сферическом кластере.

В работе [5] нами было показано, что равновесие между сферическими и плоскими кластерами, а также между сферами и нанотрубками при смягчении связи смещается. Рассмотрим разность энергий образования некоторого кластера и сферы. Эта величина положительна при любом числе атомов кластера, поскольку энергия сферы минимальна. Допустим энергия рассматриваемого кластера является универсальной степенной функцией $E = W(N/N_*)^d E_c$ от числа атомов в кластере отнесенного к N_* (как это было получено для оптимальной нанотрубки или для плоского круглого фрагмента графена с показателем степени $d = 1/3$ и $1/2$ соответственно). Тогда при некотором критическом смягчении ξ_c разность энергий образования впервые обращается в ноль при некотором числе атомов N_c . Такой кластер равновесен сфере. Его размер и величина критического смягчения имеют вид

$$N_c = N_{\text{lim}} \left(1 + \frac{1}{d} \right),$$

$$\xi_c = \sqrt{\frac{1}{\sqrt[d]{Wd}} \left(\frac{d}{1+d} \right)^{(1+d)/d} \frac{N_*}{N_{\text{lim}}} \left(\frac{N_*}{N_{\text{lim}}} \right)^{1/d}}, \quad (8)$$

где W — безразмерный коэффициент при универсальной функции энергии рассматриваемых кластеров, равный $4\pi\sqrt{3}$ для плоского круглого кластера и $6\pi\sqrt{3}$ для оптимальной трубы. Числовые значения критического смягчения для этих случаев составляют 0.63 и 0.44.

Таким образом, в работе показано, что феноменологическая континуальная модель, предложенная для расчета энергий образования нанокластеров углерода с искривленной поверхностью, может быть модифицирована с учетом пассивации оборванных связей углерода на границе кластера (или с учетом участия в реакциях соединений углерода помимо кластеров чистого углерода). Величина энергии оборванной связи использована как новый параметр модели. На примере оптимальной нанотрубки продемонстрировано, что данный параметр влияет в общем случае на форму оптимального кластера и, следовательно, может изменять области сосуществования кластеров различной формы. Произведенный анализ указывает на сужение области существования энергетически выгодных (относительно плоского фрагмента графена) кластеров цилиндрической формы при "смягчении" связи. Зависимости чисел атомов для равновесных конфигурационных состояний от параметра энергии оборванной связи получены аналитически в области сосуществования сферических замкнутых кластеров, нанотрубок и фрагментов плоскости графена. Поскольку бесконечный кристалл графита (не имеющий оборванных связей) является наиболее энергетически выгодной конфигурацией для атомов углерода, а равновесная энергетика кластеров относительно малого размера определяется, в основном, величиной открытого

периметра кластера, то даже слабая пассивация связей существенно сдвигает равновесие в пользу плоских фрагментов. Следует ожидать появления энергетически выгодных (равновесных) незамкнутых (несферических) кластеров размером около сотни атомов при "смягчении" энергии оборванной связи как минимум в два раза.

Работа выполнена при частичной поддержке грантов № 98062 Программы "Фуллерены и атомные кластеры", № 1-001 Российской Программы "Физика твердотельных наноструктур", N 96-15-96348 РФФИ.

Список литературы

- [1] P.E. Смолли, Р.Ф. Керл, Г. Крото. УФН **168**, 3, 323 (1998).
- [2] S. Iijima. Nature **354**, 56 (1991); D.S. Bethune et al. Nature **363**, 605 (1993); A. Thess et al. Science **273**, 483 (1996).
- [3] V.V. Rotkin, R.A. Suris. Proc. of 2nd Int. Workshop on Fullerenes and Atomic Clucters. St.Petersburg, Russia (1995). P. 25.
- [4] V.V. Rotkin, R.A. Suris. Mol. Mat. **8**, 111 (1996); V.V. Rotkin, R.A. Suris. MRS Symposium Proc. vol. 529, 169 (1998); S.V. Rotkin. Recent Advances in Chemistry and Physics of Fullerenes and Related Materials. V. VI / Ed. by K.M. Kadish, R.S. Ruoff. ECS, Pennington, NJ (1998). PV 98-8, P. 68.
- [5] S.V. Rotkin, R.A. Suris. Int. Symposium "Nanostructures: Physics and Technology", St.Petersburg, Russia (1997). P. 335.
- [6] V.V. Rotkin, R.A. Suris. Recent Advances in the Chemistry and Physics of Fullerenes and Related Materials. V. II / Ed by R.S. Ruoff and K.M. Kadish. ECS, Pennington, NY (1995). P. 1263.