

Процессы трансформации квазидвумерных наночастиц с ковалентными и металлическими связями

Введение. Поиски фундаментального уровня мезомира в двумерном пространстве в последние годы приводят к значительным открытиям. Достаточно упомянуть эффекты, обнаруживаемые в двумерном электронном газе (дробный эффект Холла), связанные с энионами (частицами с произвольным дробным спином, на основе которых планируется построение квантового топологического компьютера). Другим ярким примером являются открытые сравнительно недавно и полученные в свободном состоянии монослойные двумерные углеродные структуры – графен [1, с. 10451]. Графен обнаруживает удивительные электронные и структурно-механические свойства [2, с. 20]. Не менее интересны и значительны свойства одномерных аллотропных модификаций углерода – нанотрубок [3, с. 945] и нульмерных фуллеренов [4, с. 977]. Поверхность однослойных нанотрубок может быть получена изометрическим изгибанием монослойного графенового пласта в бесшовный цилиндр (см. рис. 1). Мысленное введение в структуру графена двенадцати пентагонов приводит к формированию структуры фуллерена. Трехмерные структуры графита можно представить как упорядоченно выстроенные массивы графеновых сеток. Таким образом,

эти системы возможно рассматривать, по существу, как графеновые материалы, что в некотором смысле придает фундаментальность пространству двумерных структур.

Методы компьютерного моделирования процессов реконструкции и квантово-химические расчеты из первых принципов позволяют формировать надежную картину атомной структуры квантово-размерных наночастиц. При этом, как будет показано ниже, физико-химическая эволюция двумерных наноструктур с металлическими и ковалентными связями приводит к кардинально отличающимся результатам. В работе рассмотрены эффекты трансформации автономных ковалентных графеновых и металлических монослоев, а также эффекты индуцированной адсорбцией деформации однослойных углеродных нанотрубуленов.

1. Моделирование и реконструкция поверхности графеновых наноматериалов. В качестве отправной точки для поиска стабильной формы двумерного листа графена удобно выбрать идеальную плоскость графитового монослоя. При этом центры ядер атомов принадлежат двумерному планарному многообразию в евклидовом пространстве. Геометрия нанотрубулена отличается от графеновой в той же мере,

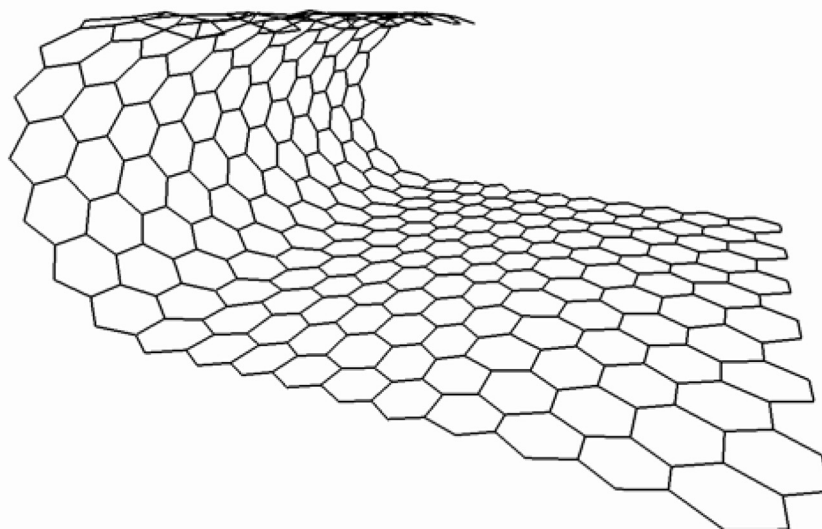


Рис. 1. Формирование углеродной нанотрубки из графенового монослоя

в какой двумерная риманова геометрия отличается от евклидовой. Иными словами, внутреннюю геометрию искривленной поверхности нанотрубки можно рассматривать как геометрию двумерного искривленного пространства, а сама поверхность есть двумерное риманово пространство, которому принадлежат центры ядер атомов нанотубулена. Топология связевого графа модельных графеновых наноструктур строится соединением ребрами инцидентных вершин, в которых располагаются сингулярные каспы ядер углеродных атомов. Результаты компьютерного моделирования планарных и аксиально-симметричных графеновых структур показаны на рисунках 2–3 (случай *a*).

Процесс реконструкции наноматериалов моделируется в работе как движение изображающей точки в конфигурационном пространстве системы в направлении, задаваемом антиградиентом энергии. Шаг единичной трансляции точки задается как параметр алгоритма эволюции; его величина регулируется для лучшей локализации системы в состоянии минимума потенциала. Поверхность потенциальной энергии наноструктур получена в работе в виде линейной комбинации потенциалов Морзе, аппроксимирующих электронные термы двухатомных склеек, численно рассчитываемых по схеме нелокального функционала плотности [5, с. 72].

Эксперименты последних нескольких лет указывают на отсутствие атомарной гладкости поверхности графенового монослоя [2, с. 21]. Это объясняют нелинейным взаимодействием между продольными и поперечными длинноволновыми модами колебаний. Поставленный по описанной выше схеме компьютерный эксперимент доказал существование волн на поверхности графена и большую стабильность этой конфигурации по сравнению с планарной сеткой (см. рис. 2б). Обобщая полученный результат, отметим, что следующая из теории проблема невозможности существования дальнего порядка в двумерных системах разрешается в случае структур с ковалентным типом связывания путем формирования квазидвумерных объектов.

Экспериментальный факт существования бездефектных однослойных нанотубов углерода также вытекает из произведенных в работе квантово-химических расчетов по указанной схеме. Так, процедура минимизации потенциала не привносит в геометрию нанотубулена каких-либо изменений или новых структурных особенностей в виде изломов, изгибов и т.п. (см. рис. 3б). Таким образом, в целом можно говорить о большей стабильности аксиально-симметричной модификации графена, подразумевая как большую глубину минимума потенциала за счет образования

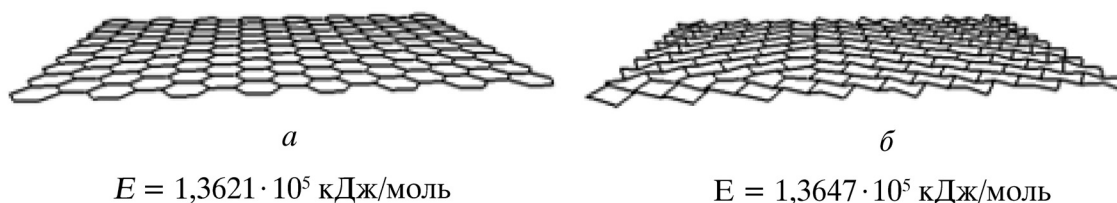


Рис. 2. Результаты моделирования (*a*) и реконструкции (*б*) двумерного листа графена

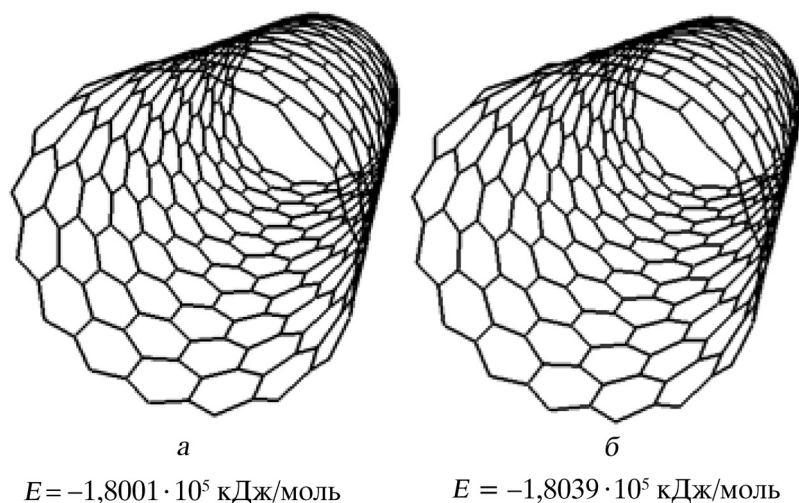


Рис. 3. Результаты моделирования (*a*) и реконструкции (*б*) нанотрубки C_{390}

дополнительных связей графеновых краев, так и структурно-геометрическую стабильность формы нанотубулена.

Адсорбция атомов или молекул поверхностью нанотрубки существенно изменяет картину ее реконструкции. Взаимодействие между адсорбированными атомами влечет упругую деформацию поверхности нанотубулярного адсорбента. Так, на рисунках 4 и 5 представлены результаты реконструкции нанотубулярного темплата под действием адсорбируемых атомов и молекул водорода соответственно. При этом, как и следовало ожидать, полная энергия углеродной матрицы несколько повышается на фоне общего снижения энергии всей системы адсорбата и адсорбента.

2. Реконструкция металлических двумерных наночастиц. Наиболее ярко в компьютерном эксперименте проявляются эффекты неустойчивости планарных монослойных металлических наночастиц

(пленок) в свободном состоянии. Введение эффекта делокализованного металлического взаимодействия путем задания полного связевого графа атомной системы выявляет специфические особенности структурной эволюции металлических двумерных наносистем по сравнению с ковалентными (например, графеном), для которых элементы S_{ij} матрицы смежности приняты отличными от нуля только для первой координационной сферы. Так, если двумерный ковалентный лист графена, не будучи стабильным в «идеально» планарном состоянии, все же сохраняет квазидвумерную структуру, то атомарно гладкие металлические монослойные поверхности принципиально не держат (квази)двумерной формы.

Продемонстрировать сказанное удобно на примере металлических монослоев, извлеченных из объемного кристалла компланарно определенным кристаллографическим плоскостям. Рассмотрим ГЦК решетку никеля и выделим из нее монослой, компланарный,

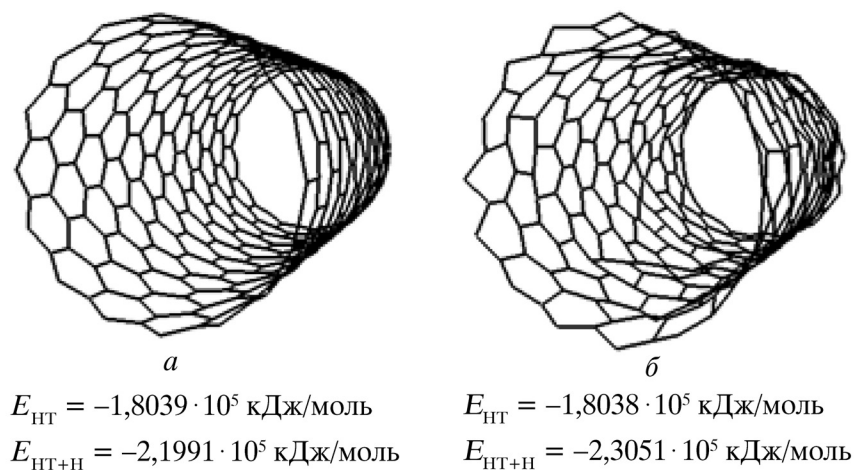


Рис. 4. Реконструкция нанотубулярной матрицы, индуцированная атомарной адсорбцией водорода

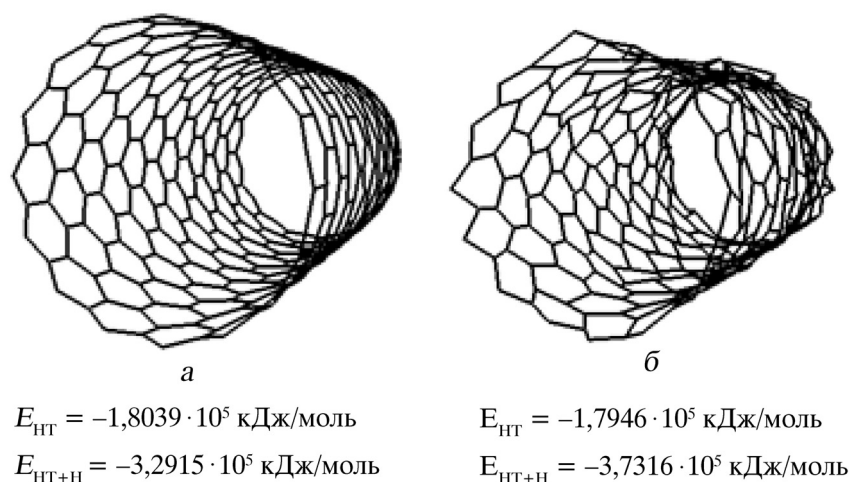
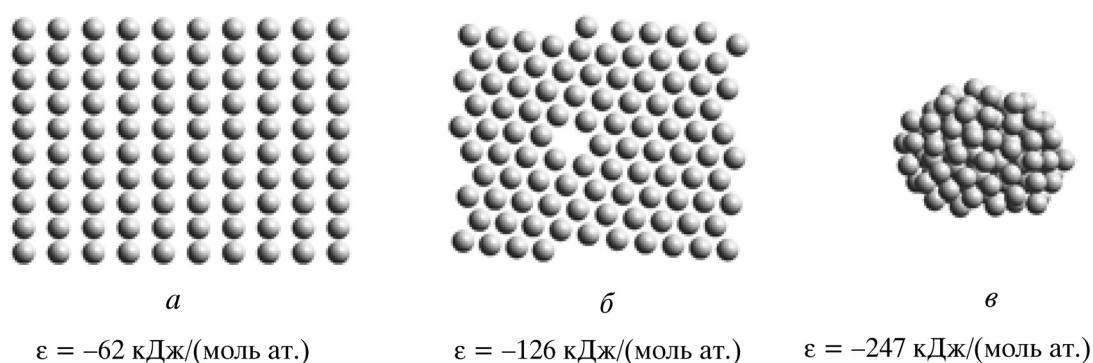


Рис. 5. Реконструкция нанотубулярной матрицы, индуцированная молекулярной адсорбцией водорода

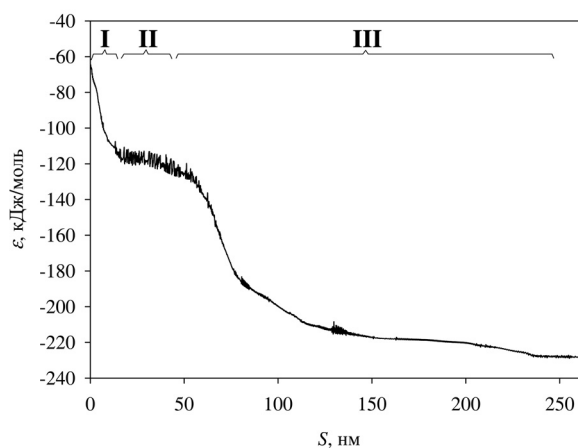

 Рис. 6. Эволюция изолированного монослоя Ni из 100 атомов; ε – энергия связи

например, плоскости (110) (см. рис. 6a). В процессе реконструкции система проходит три этапа.

Первая, короткая, стадия эволюционного процесса заключается в попытке системы выровнять межатомные расстояния Ni—Ni в соответствии с равновесными, не нарушая при этом порядка взаимного расположения атомов, т.е. сохраняя симметрию плоскости (110). Этот этап характеризуется существенным понижением энергии и требует прохождения изображающей точки примерно 15 нм в конфигурационном пространстве (рис. 7, участок I).

На втором этапе эволюции происходят метаморфозы, связанные с перестройкой атомного порядка внутри плоскости. Монослой уплотняется и окончательно приобретает упаковку, характерную для кристаллографической плоскости (111), при прохождении изображающей точки еще ~25 нм. Эта стадия видна на рисунке 7 как область перегиба II с мелкомасштабными осцилляциями на кривой $E(S)$. Уменьшение энергии здесь не такое резкое, что, очевидно, следует из достижения наилучшей конфигурации из всех допустимых на плоскости. На рисунке 6б также видно, что процесс самоорганизованной перестройки не всегда происходит безошибочно, часто во вновь созданной упаковке (111) остаются одна или две вакансии, повышающие полную энергию системы.

Начало третьего протяженного этапа знаменуется спонтанным, лавинообразным нарушением плоскостной симметрии, инициирующим постепенное приобретение системой объема и формы сфероида (рис. 6в). Этот путь эволюции по прохождении достаточно большого количества итераций приводит, таким образом, к известному аттрактору для многих металлических наносистем [6, с. 9]. Выход атомов в ортогональном плоскости направлении сопровождается существенным спаданием энергии, которое по мере дальнейшего движения изображающей точки затухает, незначительно осциллируя (рис. 7, участок III).


 Рис. 7. Развертка алгоритма эволюции монослоя Ni₁₀₀ в координатах энергия ε – путь изображающей точки S

Отметим, что реконструкция монослойных наночастиц с другими типами упаковки протекает по сходному сценарию.

Заключение. Влияние природы межатомного взаимодействия на трансформационные превращения двумерных и квазидвумерных нанообъектов вещества с наибольшей очевидностью отражается в модельном компьютерном эксперименте на формах структурной организации продуктов их физико-химической эволюции. Общей чертой двумерных ковалентных и металлических систем является разрушение идеальной планарности, однако характер реконструкции в обоих случаях различен. Так, если стабилизация графеновой поверхности достигается формированием квазидвумерных структур или сворачиванием в нанотрубы углерода, то изолированные металлические монослойные пленки в процессе реконструкции претерпевают коллапс, образуя устойчивые близкие к сфероидным компактные нанокластеры. Модификация поверхности квантово-размерных наночастиц атомами или молекулами адсорбата способствует

понижению симметрии матрицы адсорбента и росту ее энергетической насыщенности, сопровождаемому, однако, более сильным эффектом общей стабилизации

системы адсорбции. Этот феномен проиллюстрирован в работе на примере систем сорбции водорода нанотубулярными углеродными аккумуляторами.

Библиографический список

1. Novoselov, K.S. Two dimensional atomic crystals / K.S. Novoselov et al. // *Proc. Natl Acad. Sci. USA.* – 2005. – 102.
2. Katsnelson, M.I. Graphene: carbon in two dimensions / M.I. Katsnelson // *MaterialsToday.* – 2007. – №1–2.
3. Елецкий, А.В. Углеродные нанотрубки / А.В. Елецкий // *Успехи физических наук.* – 1997. – №9.
4. Елецкий, А.В. Фуллерены и структуры углерода / А.В. Елецкий, Б.М. Смирнов // *Успехи физических наук.* – 1995. – №9.

5. Безносюк, С.А. Многоуровневое строение, физико-химические и информационные свойства вещества / С.А. Безносюк, А.И. Потекаев, М.С. Жуковский и др. – Томск, 2005.
6. Безносюк, С.А. Компьютерное моделирование алгоритмической эволюции квантово-размерных наночастиц / С.А. Безносюк, С.В. Важенин, М.С. Жуковский, Т.М. Жуковская, О.А. Маслова // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения.* – 2006. – №4.