

## К вопросу о термической устойчивости пентаграфена

Л. А. Опенов<sup>1)</sup>, А. И. Подливаев

Национальный исследовательский ядерный университет “МИФИ”, 115409 Москва, Россия

Поступила в редакцию 10 апреля 2018 г.

После переработки 24 апреля 2018 г.

В рамках неортогональной модели сильной связи методом молекулярной динамики численно изучена термическая устойчивость пентаграфена – недавно предсказанного квазидвумерного аллотропа углерода, в котором связи С–С образуют только пятиугольники, а характерные для углеродных наноструктур шестиугольники отсутствуют. Обнаружено, что термоактивированный поворот одной из связей С–С на угол  $45^\circ$  инициирует образование дефектной области, которая не остается локализованной, а быстро распространяется на весь образец, приводя в конечном итоге к полному разрушению его структуры. Тем не менее вероятность такого поворота оказывается настолько мала, что даже при комнатной температуре пентаграфен может сохранять свою структуру в течение достаточно длительного времени. При увеличении размеров образца это время уменьшается.

DOI: 10.7868/S0370274X18110103

После первой успешной попытки механического отщепления монослоя графена от объемного образца графита в 2004 г. [1] было теоретически предложено много других квазидвумерных углеродных структур (Т-графен [2], октаграфен [3], фаграфен [4] и др.), а также их химических модификаций (графан [5], графон [6], диаман [7] и др.). Некоторые из них (например, графан [8], графин и графдин [9]) удалось синтезировать, но в целом эксперимент пока отстает от теории.

Общим элементом структуры многих низкоразмерных углеродных материалов являются шестиугольники из связей С–С. Нанотрубки [10] и графен состоят только из них. В фуллерене  $C_{60}$  [11] двадцать шестиугольников соседствуют с двенадцатью изолированными друг от друга пятиугольниками. По мере уменьшения размера фуллеренов количество шестиугольников в них уменьшается, а количество пятиугольников остается неизменным. В самом маленьком фуллерене  $C_{20}$  [12] нет ни одного шестиугольника, он состоит из 12 граничащих друг с другом пятиугольников. Известно, что наличие в фуллерене пятиугольников с общими сторонами энергетически невыгодно [13], поэтому с термодинамической точки зрения фуллерен  $C_{20}$  неустойчив. Тем не менее он характеризуется чрезвычайно большой термической устойчивостью [14] – способностью сохранять свою структуру при высокой температуре. Это объясняется наличием на поверхности потенциальной энергии (“potential energy surface” – PES) высоких барьеров,

отделяющих метастабильную конфигурацию фуллерена  $C_{20}$  от конфигураций с более низкой энергией.

В работе [15] на основании расчетов из первых принципов предсказан пентаграфен – квазидвумерный углеродный материал, состоящий только из пятиугольников. В пентаграфене имеются как трехкратно координированные атомы (С2) с  $sp^2$  гибридизацией электронных орбиталей, так и четырехкратно координированные атомы (С1) с  $sp^3$  гибридизацией орбиталей (рис. 1). При этом атомы С1 и С2 рас-

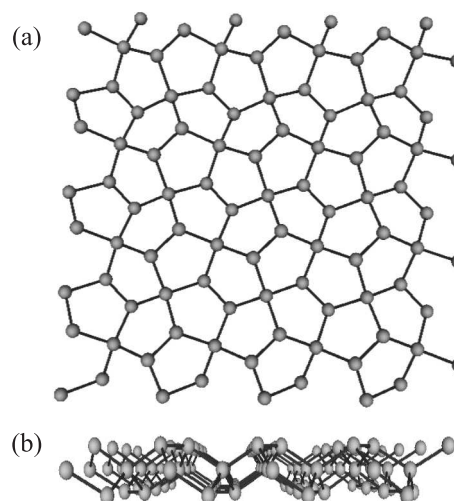


Рис. 1. Пентаграфеновая сверхъячейка  $4 \times 4$ . Вид сверху (а) и сбоку (б)

положены в трех параллельных плоскостях так, что плоскость атомов С1 находится между плоскостями атомов С2 и отстоит от каждой из них на величину  $h = 0.6 \text{ \AA}$ , в результате чего толщина слоя пен-

<sup>1)</sup>e-mail: LAOpenov@mephi.ru

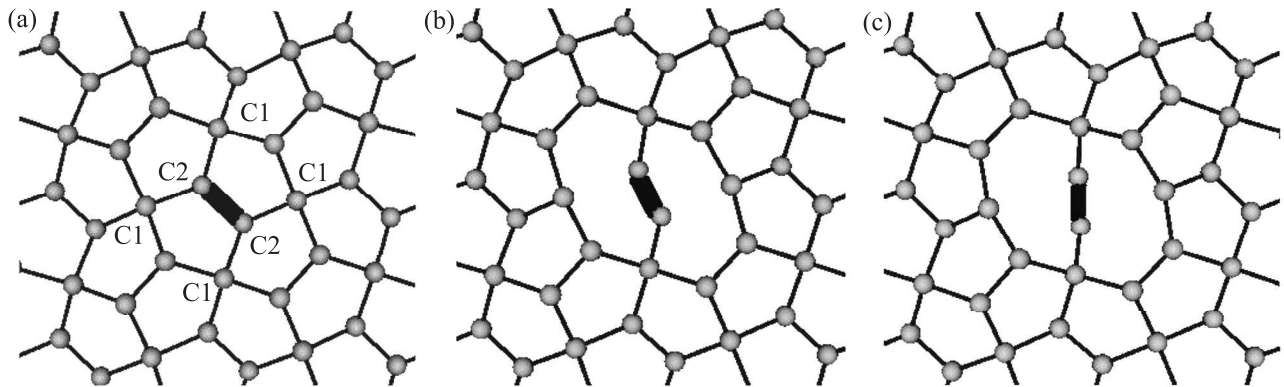


Рис. 2. Образование дефекта 2O в пентаграфене. (a) – Бездефектная атомная конфигурация. (b) – Конфигурация, соответствующая точке перевала (седловой точке PES первого порядка). (c) – Дефект 2O. Поворачивающаяся связь C2–C2 выделена черным цветом

таграфена оказывается равной  $1.2 \text{ \AA}$ . Примитивная элементарная ячейка состоит из шести атомов (двух атомов C1 и четырех атомов C2).

Термодинамически пентаграфен неустойчив: его энергия связи выше, чем у графена [16, 17]. Из этого авторы [16] делают вывод, что пентаграфен не может быть получен экспериментально. Нельзя, однако, исключать возможность существования пентаграфена в метастабильном состоянии – по аналогии с фуллереном  $C_{20}$ . Действительно, *ab initio* молекулярная динамика показала, что при  $T = 1000 \text{ K}$  пентаграфен сохраняет свою структуру в течение, по крайней мере, 6 пс [15], что указывает на его термическую устойчивость.

В отсутствие экспериментальной информации о свойствах пентаграфена представляется целесообразным расчет его характеристик в рамках самых различных подходов с последующим сопоставлением полученных результатов. Например, в работах [17, 18] представлены результаты, полученные как из первых принципов, так и с использованием разнообразных классических межатомных потенциалов. В настоящей работе термическая устойчивость пентаграфена изучена методом молекулярной динамики в рамках неортогональной модели сильной связи, [19], которая учитывает вклад всех четырех валентных электронов каждого атома углерода в полную энергию и продемонстрировала свою применимость к численному моделированию различных углеродных наноструктур (см. работы [20–22] и ссылки в них).

Для моделирования пентаграфена использовались сверхъячейки  $4 \times 4$  (рис. 1) и  $6 \times 6$ , состоящие из 16 и 36 элементарных ячеек соответственно. Граничные условия выбирались периодическими в двух пла-

нарных направлениях и свободными в поперечном направлении. Периоды каждой сверхъячейки определялись из условия минимума ее энергии после релаксации по координатам всех атомов. После вычисления действующих на атомы сил уравнения движения решались численно методом скоростей Верле с шагом по времени 0.3 фс. Для визуализации процесса разупорядочения пентаграфена мы периодически записывали координаты всех атомов, а затем представляли полученные результаты в виде компьютерной анимации.

Параметры модели сильной связи мы намеренно не стали подбирать исходя из требования наилучшего соответствия основных характеристик пентаграфена (межатомных расстояний, энергии связи и т.п.) с расчетами из первых принципов, а оставили их такими же, как при моделировании графена [20]. И тем не менее наши результаты неплохо согласуются с данными более строгих подходов. Так, для энергии связи мы получили величину  $E_b = -6.51 \text{ эВ/атом}$ , которая на  $\Delta E_b = 0.84 \text{ эВ/атом}$  больше, чем в графене, что не сильно отличается от значения  $\Delta E_b = 0.76 \text{ эВ/атом}$ , найденного методами *ab initio* [16, 17], а для длин связей  $d(C1-C2)$ ,  $d(C2-C2)$  и расстояния C1–C2 в поперечном направлении нашли, соответственно, 1.56, 1.35 и 0.66  $\text{ \AA}$ , что близко к данным расчетов из первых принципов (1.55, 1.34 и 0.6  $\text{ \AA}$  соответственно [17]). Модель сильной связи воспроизводит также обнаруженную в работе [15] щель в фононном спектре при  $f = 35-47 \text{ ТГц}$  (за тем небольшим отличием, что согласно нашим расчетам эта щель находится в диапазоне  $f = 38-47 \text{ ТГц}$ ). Заметим, что в классических моделях такая щель отсутствует [18].

При анализе термической устойчивости пентаграфена нашей целью было изучение процесса термо-

активированного разупорядочения его структуры в широком диапазоне температур и определение времени  $\tau$  полного разрушения структуры на наносекундной временной шкале (при моделировании динамики пентаграфена методами *ab initio* характерные времена составляют  $\sim 10$  пс [15]).

Выяснилось, что разрушение структуры пентаграфена всегда начинается с синхронного разрыва двух соседних связей C1–C2, в результате чего электронные орбитали участвовавших в образовании этих связей атомов C2 становятся *sp*-гибридизованными, а связь C2–C2 между ними поворачивается на угол около  $45^\circ$  (см. рис. 2), т.е. в два раза меньше, чем при трансформации Стоуна–Уэльса [23], что дает основание говорить о “неполной” трансформации Стоуна–Уэльса [24]. В результате этого поворота образуются два смежных восьмиатомных кольца (рис. 2с). Похожие дефектные конфигурации мы наблюдали при моделировании фуллеренов C<sub>20</sub> [14] и C<sub>36</sub> [24]. Следуя работе [24], будем называть такую конфигурацию “дефект 2O”. Этот дефект отвечает локальному минимуму потенциальной энергии (см. рис. 3), тогда как в фуллерене C<sub>60</sub> сходная конфигурация является седловой точкой PES.

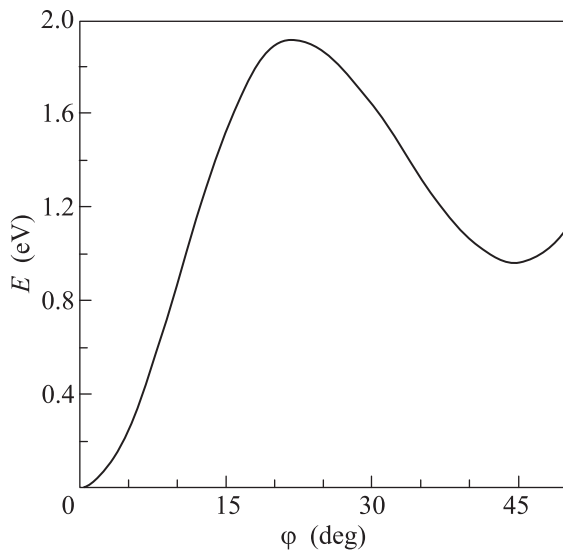


Рис. 3. Зависимость потенциальной энергии  $E$  пентаграфеновой сверхъячейки  $6 \times 6$  от угла  $\phi$  поворота связи C2–C2 при неполной трансформации Стоуна–Уэльса и образовании дефекта 2O (см. рис. 2). За начало отсчета принята энергия бездефектной конфигурации  $E(\phi = 0)$ . Энергия формирования дефекта  $E_f = E(\phi = 44.8^\circ) - E(\phi = 0) = 0.966$  эВ. Барьер для формирования дефекта  $U_f = E(\phi = 21.4^\circ) - E(\phi = 0) = 1.915$  эВ. Барьер для отжига дефекта  $U_a = E(\phi = 21.4^\circ) - E(\phi = 44.8^\circ) = 0.949$  эВ

Как видно из рис. 3, в сверхъячейке  $6 \times 6$  энергия формирования дефекта 2O составляет  $E_f = 0.97$  эВ, а высоты барьеров для образования и отжига этого дефекта равны  $U_f = 1.92$  эВ и  $U_a = 0.95$  эВ соответственно. Расчет по формуле Виньярда [25] (после определения спектров собственных колебаний в стационарных точках PES) дает следующие значения частотных факторов термоактивированных процессов образования и отжига дефекта 2O:  $A_f = 1.8 \cdot 10^{15} \text{ c}^{-1}$ ,  $A_a = 5.0 \cdot 10^{13} \text{ c}^{-1}$  (для сверхъячейки  $4 \times 4$  мы получили  $E_f = 0.99$  эВ,  $U_f = 1.94$  эВ,  $U_a = 0.95$  эВ,  $A_f = 1.7 \cdot 10^{15} \text{ c}^{-1}$ ,  $A_a = 5.5 \cdot 10^{13} \text{ c}^{-1}$ ). Эти барьеры и частотные факторы определяют характерные времена  $\tau$  образования и отжига дефекта, согласно закону Аррениуса

$$\tau^{-1}(T) = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right), \quad (1)$$

где  $k_B$  – постоянная Больцмана,  $E_a$  – энергия активации данного процесса, которая обычно близка к высоте  $U$  соответствующего энергетического барьера.

На рисунке 4 показана типичная последовательность атомных конфигураций, возникающих в результате нагрева сверхъячейки  $6 \times 6$  до высокой температуры. После образования первого дефекта 2O с двумя смежными восьмиатомными кольцами (рис. 4а) развитие дефектной структуры происходит следующим образом. Сначала поворачивается одна из ближайших к дефекту связей C2–C2 и образуется еще одно восьмиатомное кольцо, примыкающее к дефекту 2O (рис. 4б). Затем одна за другой разрываются соседние с дефектным участком связи (рис. 4с). В результате этот участок не остается локализованным (как точечные дефекты в графене [26]), а быстро увеличивается в размерах за счет разрыва все новых и новых связей. Образуются и другие дефекты 2O (рис. 4д). Они инициируют появление и рост новых дефектных участков (рис. 4е). Мы ни разу не наблюдали отжига дефектов 2O. Причина заключается в том, что высота барьера  $U_a \approx 1$  эВ для их отжига значительно превышает высоту барьеров  $U'_f = 0.4$ – $0.5$  эВ для дальнейшего расширения дефектной области. Таким образом, после образования первого дефекта 2O процесс разрушения структуры пентаграфена становится необратимым.

Из рисунка 4 видно, что спустя время  $\Delta t \approx 3$  пс разупорядоченной становится уже вся сверхъячейка (рис. 4h). Примечательно, что это время на два порядка величины меньше времени  $t_0 \approx 0.29$  нс образования первого дефекта при данной температуре. Сильное неравенство  $\Delta t \ll t_0$  имеет место и при дру-

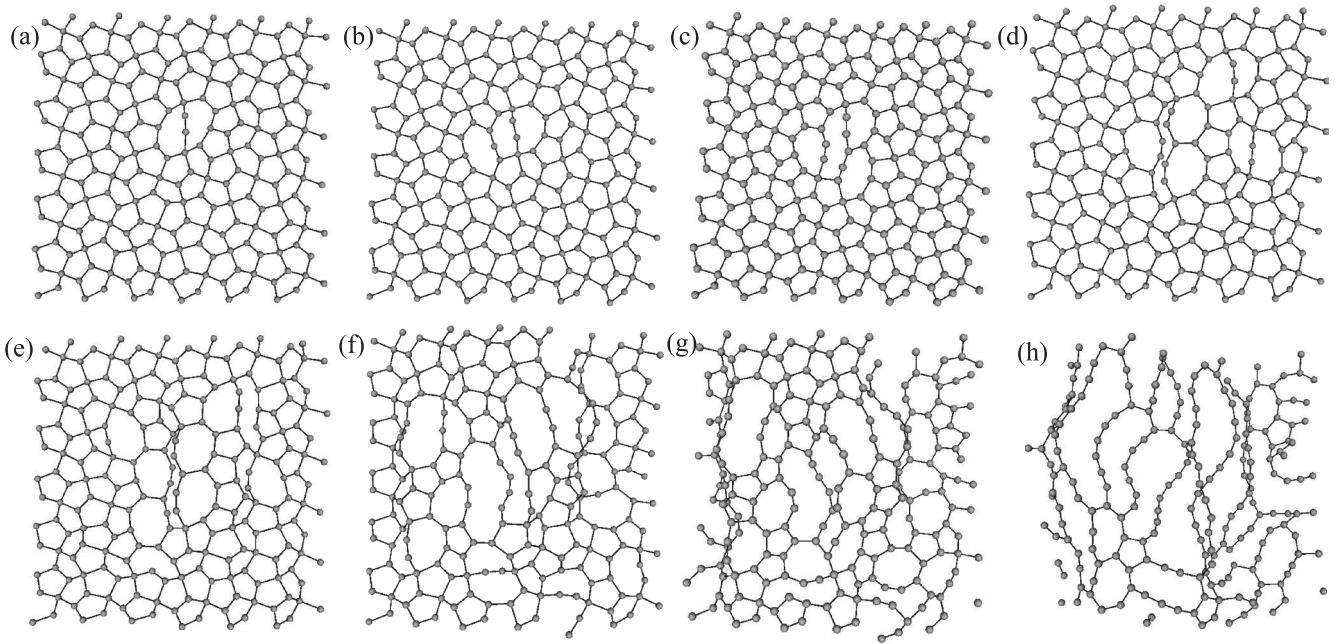


Рис. 4. Динамика разупорядочения пентаграфеновой сверхъячейки  $6 \times 6$  при  $T = 1320$  К. Показаны атомные конфигурации при  $t = 0$  (a), 0.5 пс (b), 1.2 пс (c), 1.5 пс (d), 1.7 пс (e), 2.3 пс (f), 2.6 пс (g), 3.2 пс (h). За начало отсчета принят момент образования первого дефекта  $2O$ , которое имеет место спустя время  $t_0 = 0.29$  нс после повышения температуры до заданной величины

гих температурах, как для сверхъячейки  $6 \times 6$ , так и для сверхъячейки  $4 \times 4$  (мы не заметили сколь угодно существенной зависимости  $\Delta t$  от температуры). Таким образом, время  $\tau = t_0 + \Delta t$ , которое требуется для полного разрушения структуры сверхъячейки после повышения температуры до заданной величины (т.е. время жизни сверхъячейки) можно в хорошем приближении считать равным времени  $t_0$  образования первого дефекта  $2O$  в этой сверхъячейке.

На рисунке 5 представлены результаты расчета времени жизни  $\tau_{4 \times 4}$  сверхъячейки  $4 \times 4$  при температуре  $T = 1300$ – $2300$  К. Видно, что понижение температуры приводит к экспоненциальному росту  $\tau_{4 \times 4}$  – в соответствии с законом Аррениуса (1). Статистический анализ полученных данных дает следующие значения энергии активации и частотного фактора процесса разупорядочения:  $E_a = 2.3 \pm 0.2$  эВ,  $A = (4 \pm 1) \cdot 10^{17} \text{ с}^{-1}$ . Знание этих величин позволяет оценить время жизни при температурах вне изученного диапазона. Так, например, при  $T = 1000$  К из формулы (1) найдем  $\tau_{4 \times 4} \sim 1$  мкс, что не противоречит полученному из первых принципов результату  $\tau_{4 \times 4} > 6$  пс [15].

Теперь оценим время жизни  $\tau$  образца пентаграфена произвольных размеров. В соответствии со сказанным выше будем считать это время равным вре-

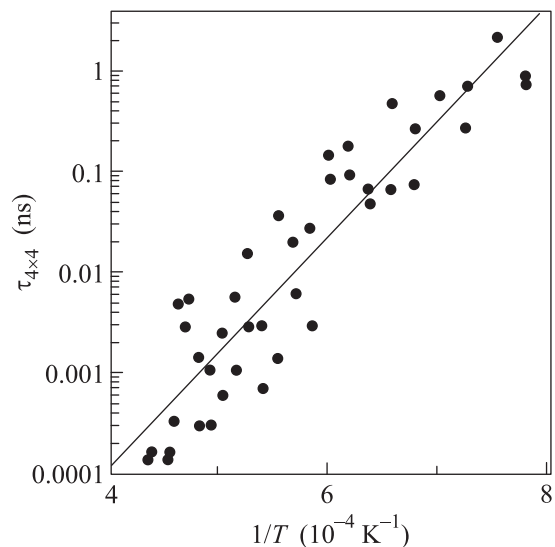


Рис. 5. Температурная зависимость времени  $\tau_{4 \times 4}$  жизни пентаграфеновой сверхъячейки  $4 \times 4$  до полного разрушения ее структуры. Точки – результаты расчета, сплошная линия – линейная аппроксимация методом наименьших квадратов

мени образования в образце первого дефекта  $2O$ . Учтем, что определяемая формулой (1) вероятность образования такого дефекта в единицу времени прямо пропорциональна числу  $\nu$  имеющихся в образце

связей C2–C2, которые играют роль “сырья” для дефектов 2O, причем каждая такая связь может поворачиваться в двух противоположных направлениях. По этой причине рассчитанную выше для поворота одной определенной связи C2–C2 величину частотного фактора  $A_f \sim 10^{15} \text{ с}^{-1}$  в формуле (1) нужно умножить на  $2\nu$ . Так как примитивная элементарная ячейка пентаграфена содержит две связи C2–C2, то для образца площадью  $S$  получим  $\nu = 2(S/S_0)$ , где  $S_0 \approx 0.1 \text{ нм}^2$  – площадь примитивной ячейки [15]. Полагая энергию активации равной высоте барьера  $U_f \approx 2 \text{ эВ}$  для образования дефекта 2O, из формулы (1) найдем, что время жизни образца пентаграфена площадью  $S = 1 \text{ мм}^2$  составляет  $\tau \sim 1 \text{ нс}$  при  $T = 500 \text{ К}$  и  $\tau \sim 1 \text{ сут}$  при  $T = 300 \text{ К}$ , тогда как для образца площадью  $S = 1 \text{ см}^2$  эти времена в 100 раз меньше. Таким образом, при выборе путей изготовления пентаграфена следует, во-первых, избегать методик, требующих использования высоких температур, и, во-вторых, отдавать предпочтение образцам небольших размеров. При комнатной температуре мезоскопические образцы пентаграфена должны обладать достаточно большой термической устойчивостью.

Может, впрочем, оказаться, что под действием механических напряжений (создаваемых двумя взаимно ортогональными подрешетками димеров C2) такие образцы в процессе своего роста будут очень сильно изгибаться или даже сворачиваться в пентатрубки [27]. Действительно, замена периодических граничных условий на свободные приводит к тому, что сверхъячейка  $6 \times 6$  в процессе релаксации искривляется и принимает форму седла. Ее энергия при этом понижается на  $\sim 0.1 \text{ эВ/атом}$ .

Уникальную структуру пентаграфена можно попытаться стабилизировать путем его двустороннего гидрирования, в результате которого  $sp^2$  гибридные атомы C2 становятся  $sp^3$  гибридованными, как и атомы C1 (авторы работы [16] заметили, что в устойчивых кристаллических полимерах углерода все атомы находятся в состояниях с одинаковой гибридизацией электронных орбиталей: либо  $sp^2$ , либо  $sp^3$ ). При гидрировании пентаграфена образуется пентаграфан [28]. Термодинамически он более устойчив, чем, например, кресельная конформация графана [29]. Наши предварительные результаты указывают на сходство процессов термоактивированного разупорядочения пентаграфена и углеродного скелета пентаграфана, но надо иметь в виду, что существенное влияние на термическую устойчивость пентаграфана может оказывать еще и такой фактор как десорбция водорода.

В заключение отметим, что все приведенные в настоящей работе результаты относятся к свободному (“suspended”) пентаграфену. Эффекты, обусловленные взаимодействием с подложкой, требуют отдельного рассмотрения.

Работа поддержана грантом РФФИ #18-02-00278-а и выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках Программы повышения конкурентоспособности НИЯУ МИФИ.

1. K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov, *Science* **306**, 666 (2004).
2. Y. Liu, G. Wang, Q. Huang, L. Guo, and X. Chen, *Phys. Rev. Lett.* **108**, 225505 (2012).
3. X.-L. Sheng, H.-J. Cui, F. Ye, Q.-B. Yan, Q.-R. Zheng, and G. Su, *J. Appl. Phys.* **112**, 074315 (2012).
4. Z. Wang, X.-F. Zhou, X. Zhang, Q. Zhu, H. Dong, M. Zhao, and A. R. Oganov, *Nano Lett.* **15**, 6182 (2015).
5. J. O. Sofo, A. S. Chaudhari, and G. D. Barber, *Phys. Rev. B* **75**, 153401 (2007).
6. J. Zhou, Q. Wang, Q. Sun, X. C. Chen, Y. Kawazoe, and P. Jena, *Nano Lett.* **9**, 3867 (2009).
7. Л. А. Чернозатонский, П. Б. Сорокин, А. Г. Квашнин, Д. Г. Квашнин, *Письма в ЖЭТФ* **90**, 144 (2009).
8. D. C. Elias, R. R. Nair, T. M. G. Mohiuddin, S. V. Morozov, P. Blake, M. P. Halsall, A. C. Ferrari, D. W. Boukhvalov, M. I. Katsnelson, A. K. Geim, and K. S. Novoselov, *Science* **323**, 610 (2009).
9. Y. Li, L. Xu, H. Liu, and Y. Li, *Chem. Soc. Rev.* **43**, 2572 (2014).
10. S. Iijima, *Nature* **354**, 56 (1991).
11. H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, and R. E. Smalley, *Nature* **318**, 162 (1985).
12. H. Prinzbach, A. Weller, P. Landenberger, F. Wahl, J. Worth, L. T. Scott, M. Gelmont, D. Olevano, and B. von Issendorff, *Nature* **407**, 60 (2000).
13. V. Georgakilas, J. A. Perman, J. Tucek, and R. Zbori, *Chem. Rev.* **115**, 4744 (2015).
14. И. В. Давыдов, А. И. Подливаев, Л. А. Опенов, *ФТТ* **47**, 751 (2005).
15. S. Zhang, J. Zhou, Q. Wang, X. Chen, Y. Kawazoe, and P. Jena, *Proc. Nat. Acad. Sci.* **112**, 2372 (2015).
16. C. P. Ewels, X. Rocquefelte, H. W. Kroto, M. J. Rayson, P. R. Briddon, and M. I. Heggie, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* **112**, 15609 (2015).
17. S. Winczewski, M. Y. Shaheen, and J. Rybicki, *Carbon* **126**, 165 (2018).
18. W. Xu, G. Zhang, and B. Li, *J. Chem. Phys.* **143**, 154703 (2015).
19. M. M. Maslov, A. I. Podlivaev, and K. P. Katin, *Molecular Simulation* **42**, 305 (2016).

20. А. И. Подливаев, Л. А. Опенов, Письма в ЖЭТФ **101**, 190 (2015).
21. K. P. Katin, V. S. Prudkovskiy, and M. M. Maslov, Physica E **81**, 1 (2016).
22. А. И. Подливаев, Л. А. Опенов, Письма в ЖЭТФ **103**, 204 (2016).
23. A. J. Stone and D. J. Wales, Chem. Phys. Lett. **128**, 501 (1986).
24. А. И. Подливаев, К. П. Катин, Д. А. Лобанов, Л. А. Опенов, ФТТ **53**, 199 (2011).
25. G. H. Vineyard, J. Phys. Chem. Solids **3**, 121 (1957).
26. F. Banhart, J. Kotakoski, and A. V. Krashennnikov, ACS Nano **5**, 26 (2011).
27. P. Avramov, V. Demin, M. Luo, C. H. Choi, P. B. Sorokin, B. Yakobson, and L. Chernozatonskii, J. Phys. Chem. Lett. **6**, 4525 (2015).
28. H. Einollahzadeh, S. M. Fazeli, and R. S. Dariani, Sci. Technol. Adv. Mat. **17**, 610 (2017).
29. J. O. Sofo, A. S. Chaudhari, and G. D. Barber, Phys. Rev. B **75**, 153401 (2007).