

ДИСКРЕТНЫЕ БРИЗЕРЫ В ГРАФАНЕ: ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ

Ю. А. Байдмова^{a,b*}, Р. Т. Мурзаев^b, И. П. Лобзенко^{b,c}, С. В. Дмитриев^{b,d}, Кун Жоу^{e**}

^a *Институт физики металлов им. М. Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук
620137, Екатеринбург, Россия*

^b *Институт проблем сверхпластичности металлов Российской академии наук
450001, Уфа, Россия*

^c *Институт физики молекул и кристаллов Уфимского научного центра Российской академии наук
450075, Уфа, Россия*

^d *Национальный исследовательский Томский государственный университет
634050, Томск, Россия*

^e *Nanyang Technological University
639798, Singapore*

Поступила в редакцию 6 октября 2015 г.

Методом молекулярной динамики исследуются дискретные бризеры в графене в термодинамическом равновесии в интервале температур 50–600 К. Дискретные бризеры представляют собой один атом водорода, совершающий колебания с большой амплитудой перпендикулярно плоскости листа графена. Ранее было установлено, что при нулевой температуре время жизни дискретного бризера составляет десятки тысяч колебаний. В настоящей работе исследуется влияние температуры на время затухания дискретных бризеров и на вероятность его отрыва от листа графена. При нулевой температуре показана возможность обмена энергией между близко расположенными бризерами. На основе полученных данных делается вывод о том, что термоактивированные дискретные бризеры могут участвовать в процессе разводороживания графена, что имеет значение для водородной энергетики.

DOI: 10.7868/S0044451016050096

1. ВВЕДЕНИЕ

Графен, представляющий собой моноатомный слой атомов углерода, экспериментально полученный в 2004 г., к настоящему моменту является одним из самых активно исследуемых и перспективных материалов [1]. Как было показано в последнее десятилетие, графен является материалом, обладающим целым набором уникальных свойств, среди которых рекордная прочность, сверхбольшая удельная поверхность, низкая плотность и химическая инертность. Большой интерес представляют его оптические [2], динамические [3], механические [4, 5] и электронные [6, 7] свойства. Одной из разновидностей графена является его наводороженная модификация, где каждый атом углерода связан с тремя

другими атомами углерода и с одним атомом водорода. Материал, у которого атомы водорода присоединены упорядоченно с двух сторон листа графена, получил название графен. В последние годы активно изучаются перспективы его использования в водородной энергетике для транспортировки и хранения водорода.

Несколько ранее были проведены многочисленные исследования по наводороживанию углеродных нанотрубок [8–10]. Главными отличиями углеродных нанотрубок от графена являются наличие кривизны монослоя углерода и наличие внутренней полости, что, безусловно, меняет картину присоединения водорода. Так, например, было показано, что при наводороживании углеродных нанотрубок атомы водорода стремятся образовать молекулы внутри нанотрубки [9]. Как показывают исследования, количество адсорбированного водорода пропорционально площади поверхности наноструктур-

* E-mail: julia.a.baimova@gmail.com

** Kun Zhou.

ного углеродного образца, поэтому при максимальной площади свободной поверхности, составляющей $1315 \text{ м}^2/\text{г}$, максимальная измеренная способность к адсорбции водорода равна 2 масс. %. Представленные в литературе данные подтверждают большое значение различных углеродных структур, включая графен, для хранения и транспортировки водорода [11–13], однако механизмы наводороживания и разводороживания графена до сих пор остаются мало изученными.

С другой стороны, большой интерес представляет изучение нелинейной динамики решетки графена и графана, что может пролить свет на понимание процессов разводороживания. Большая разница в атомном весе атомов водорода и углерода приводит к появлению в фоновом спектре графана широкой щели [14]. Наличие такой щели обуславливает возможность возбуждения дискретных бризеров (ДБ) или нелинейных локализованных колебаний в графене, что было показано как методом молекулярной динамики [14], так и с помощью *ab initio* вычислений на основе теории функционала плотности [15]. ДБ способны концентрировать достаточно большую энергию, которая может либо рассеиваться по кристаллу, либо привести к отрыву атома водорода от листа графена. Уже было показано, что существование ДБ возможно в различных углеродных материалах, например в графене [16–18], углеродных нанотрубках [19], графеновых нанолентах [20, 21] и т. д. Однако ранее ДБ в углеродных материалах рассматривались только при нулевой температуре [22], поэтому их изучение при конечных температурах является важной и интересной задачей.

Интерес к изучению ДБ в графене при повышенных температурах связан с работой [23], где было показано существование двух механизмов разводороживания с различными энергетическими барьерами. Можно выдвинуть гипотезу об участии ДБ в данном процессе.

В данной работе рассматриваются ДБ в графене в условиях термодинамического равновесия. При различных значениях температуры исследуется время затухания ДБ при различных начальных амплитудах бризера, а также вероятность отрыва атома водорода, на котором возбужден ДБ.

2. МЕТОДИКА ЧИСЛЕННОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Моделирование проводилось методом молекулярной динамики с помощью программного пакета LAMMPS [24], находящегося в свободном доступе.

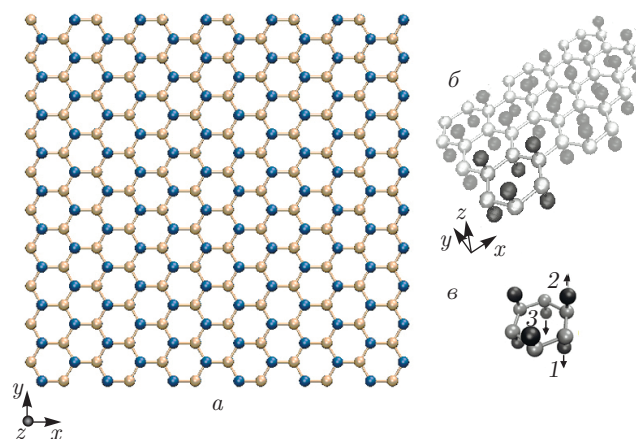


Рис. 1. Расчетная ячейка графана с периодическими граничными условиями вдоль осей x и y , содержащая 240 атомов углерода и столько же атомов водорода: a — изображение в проекции на плоскость xy ; b — трехмерное изображение фрагмента расчетной ячейки. Темным (светлым) показаны атомы водорода (углерода). К каждому атому углерода присоединен атом водорода снизу или сверху листа графена таким образом, что образуется периодическая структура. $в$) Кластер, состоящий из трех ДБ, возбужденных на атомах водорода 1, 2 и 3

Межатомные взаимодействия описывались потенциалом AIREBO [25], который с достаточной точностью воспроизводит свойства углеродных и углеводородных материалов [26–29]. Отметим, что следует помнить об ограничениях метода молекулярной динамики, появляющихся вследствие влияния квантовых эффектов, которые с достаточной точностью могут быть описаны лишь в рамках квантового подхода (например, методом функционала плотности). Тем не менее метод молекулярной динамики и потенциал AIREBO хорошо зарекомендовали себя для исследования ДБ в графене и графене [14, 16, 17, 20, 21].

Исходная структура графана представляет собой слой атомов углерода, уложенных в гексагональную решетку (графен) с межатомным расстоянием 1.55 \AA , к которым с обеих сторон листа в шахматном порядке присоединены атомы водорода на расстоянии 1.1 \AA (рис. 1). Следует отметить, что в равновесном состоянии каждый атом углерода слегка выходит из плоскости в направлении присоединенного к нему атома водорода, что связано с тем, что тип гибридизации углерода меняется с sp^2 (графен) на sp^3 (графан).

Поскольку в фоновом спектре графана существует широкая щель [14], в данном материале может быть возбужден ДБ, который локализован на

одном атоме водорода, колеблющемся в направлении z с большой амплитудой. При этом соседние атомы углерода и водорода имеют на порядок меньшие амплитуды колебаний [14].

Из эксперимента известно, что при вакуумном отжиге разводороживание начинается при температурах 375–400 К [23]. Однако для достижения полного разводороживания за время порядка одного часа температуру отжига необходимо поднять до 700 К [23, 30]. С другой стороны, температуру отжига нельзя поднимать существенно выше 700 К поскольку активные тепловые флуктуации будут приводить к появлению дефектов в структуре графена [13, 30].

Отметим, что методом молекулярной динамики не представляется возможным моделирование динамики на макроскопических временных интервалах. Поэтому процесс термофлуктуационного зарождения ДБ в данной работе не рассматривался, поскольку при применяемых на практике температурах отжига вероятность их зарождения крайне мала. В наших расчетах ДБ вводился в систему искусственно.

В данной работе рассматриваются ДБ в тепловом равновесии в интервале температур 50–600 К. Сначала лист графана термализовался при заданной температуре в течение 1.65 пс с использованием термостата Носе–Хувера, после чего возбуждался ДБ. Результаты моделирования при конечных температурах усреднялись как минимум по 100 случайным реализациям исследуемого процесса.

В графене ДБ возбуждались следующим образом. В термализованной системе увеличивалось расстояние от одного атома водорода в центре расчетной ячейки до листа графана на величину A , а его скорость не изменялась. Величина A заметно превышала среднюю амплитуду тепловых колебаний атомов водорода. Таким образом, на данном атоме возбуждался ДБ, который мог либо затухнуть спустя время t^* , либо с вероятностью p привести к отрыву атома водорода от листа за счет вклада тепловых колебаний. Далее величина A будет называться амплитудой возбуждения ДБ.

Амплитуда возбуждения ДБ рассматривалась в интервале от 0.1 до 0.75 Å. При меньших амплитудах в случае повышенных температур происходит очень быстрое затухание ДБ. Верхняя граница амплитуд соответствует отрыву атома водорода с вероятностью близкой к единице во всем изученном интервале температур. В ходе нашего численного моделирования при $A < 0.4$ Å не наблюдалось отрыва атома водорода от листа графана.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Время до затухания ДБ в тепловом равновесии

На рис. 2а показаны типичные примеры зависимостей кинетической энергии атома водорода, на котором возбужден ДБ и кинетической энергии, приходящейся на каждый атом, для всей остальной системы от времени моделирования при температуре 50 К. Как видно из рисунка, кинетическая энергия ДБ постепенно уменьшается до полного выравнивания с фоном при затухании локализованного динамического объекта. В данном примере время до затухания ДБ составляет около $t^* = 10$ пс. При этом считается, что бризер полностью разрушен в тот момент, когда кинетическая энергия ДБ становится близка к кинетической энергии кристалла.

Как будет показано ниже, для $A \leq 0.5$ Å вероятность отрыва атома водорода близка к нулю для всего исследованного температурного интервала. В данном диапазоне амплитуд возбуждения бризера основным сценарием динамики являлось постепенное затухание ДБ. График зависимости времени t^* до полного затухания в логарифмической шкале от температуры показан на рис. 2б для трех различных начальных амплитуд возбуждения ДБ. Каждая точка — результат усреднения как минимум по 100 случайным реализациям. Видно, что с повышением амплитуды возбуждения растет время затухания ДБ, что вполне ожидаемо. Понижение температуры приводит к росту времени затухания бризеров.

Как видно из рис. 2б, зависимость $t^*(T)$ может быть аппроксимирована с помощью экспоненциальной функции:

$$t^*(T) = K_A e^{-\lambda T}, \quad (1)$$

где K_A зависит от амплитуды бризера, а коэффициент λ является общим для различных бризеров и равен $1.98 \cdot 10^{-3} \text{ К}^{-1}$. Значения коэффициента K_A для бризеров с амплитудами $A = 0.4, 0.45, 0.5$ Å (данные для которых изображены на рис. 2б) равны соответственно 4.22, 6.47, 8.92 пс.

3.2. Вероятность отрыва атома водорода, на котором возбужден ДБ

Большой интерес представляет изучение процесса термоактивированного разводороживания графена, поэтому важно изучить при различных температурах вероятность отрыва от графана атома водорода, на котором искусственно возбужден ДБ.

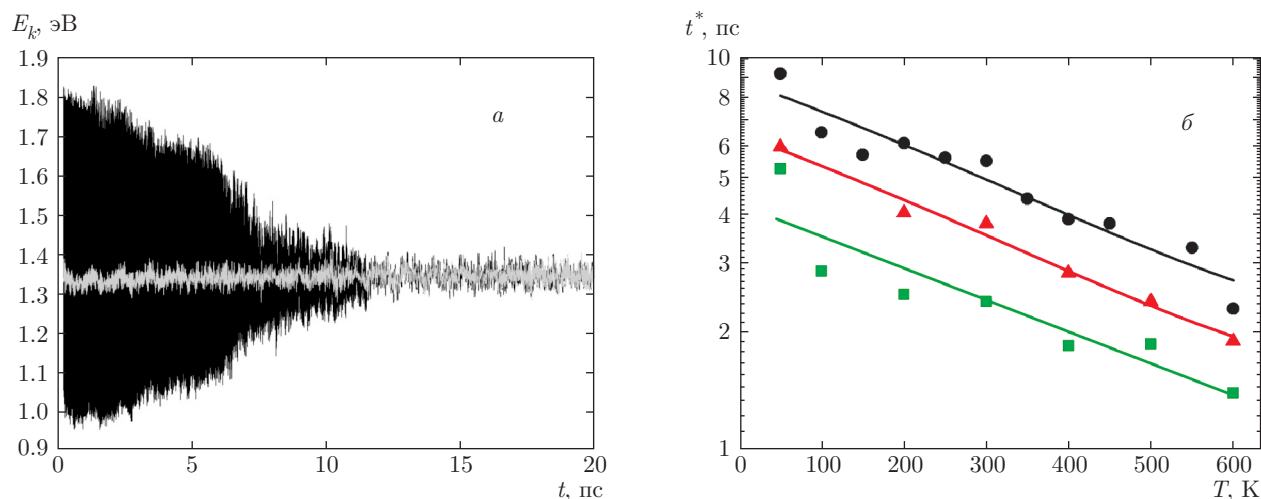


Рис. 2. *а)* Кинетическая энергия атома водорода, на котором возбужден ДБ с начальной амплитудой 0.5 Å (черный цвет), и кинетическая энергия, приходящаяся на один атом, для всего остального кристалла (серый цвет) как функции времени. ДБ затухает на протяжении примерно $t^* = 10$ пс. *б)* Зависимости времени t^* до полного затухания ДБ от температуры для следующих значений амплитуды возбуждения ДБ: $A = 0.4$ Å (квадраты), $A = 0.45$ Å (треугольники) и $A = 0.5$ Å (кружки). Сплошными линиями показана аппроксимация данных численных экспериментов

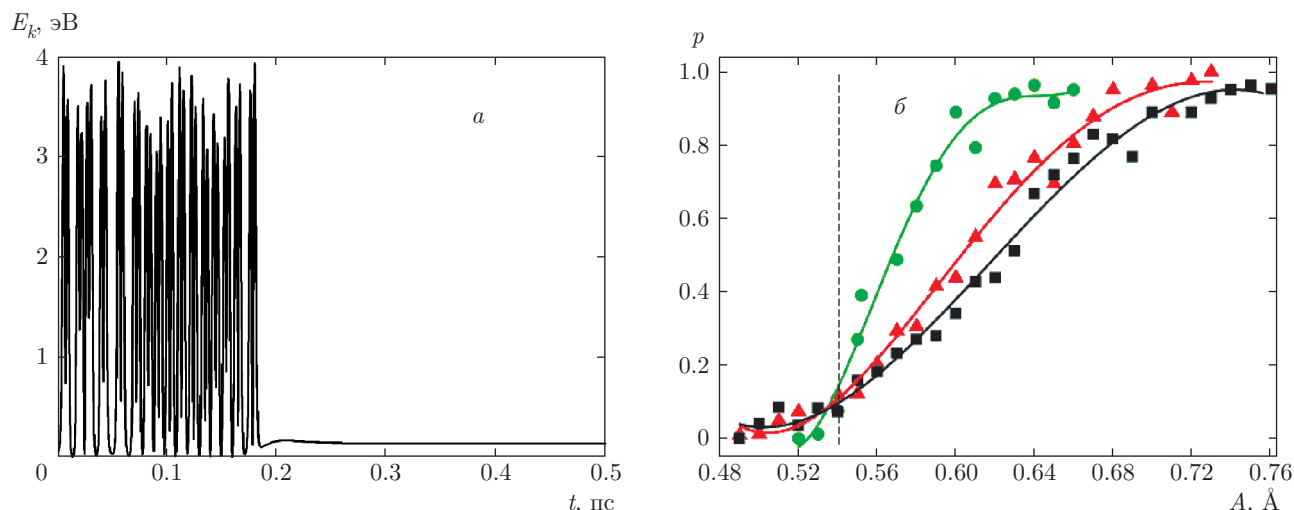


Рис. 3. *а)* Зависимость кинетической энергии атома водорода, на котором возбужден ДБ, от времени в случае отрыва атома от графана при $t = 0.19$ пс. Результат для $T = 300$ К, $A = 0.61$ Å. *б)* Зависимости вероятности p отрыва атома водорода от амплитуды A возбуждения ДБ для $T = 50$ К (кружки), 300 К (треугольники), 600 К (квадраты)

На рис. 3а показана кривая зависимости кинетической энергии атома водорода, на котором возбужден ДБ, от времени в случае отрыва атома водорода от графана. Время до отрыва составило приблизительно 0.19 пс. До отрыва атом водорода совершает колебания с большой амплитудой, а после отрыва движется с постоянной скоростью. Величина скорости мала, поскольку большую часть энергии атом затратил на преодоление потенциального барьера отрыва.

На рис. 3б представлена зависимость вероятности p отрыва атома от амплитуды A возбуждения ДБ. Каждая точка была рассчитана по 100 случайным реализациям. Было рассмотрено три значения температуры. Аппроксимирующие кривые, показанные сплошными линиями, — это полиномы четвертой степени, построенные по методу наименьших квадратов. Чем выше температура, тем меньше наклон аппроксимирующей кривой. Отметим, что для амплитуд $A < 0.54$ Å вероятность отрыва атома

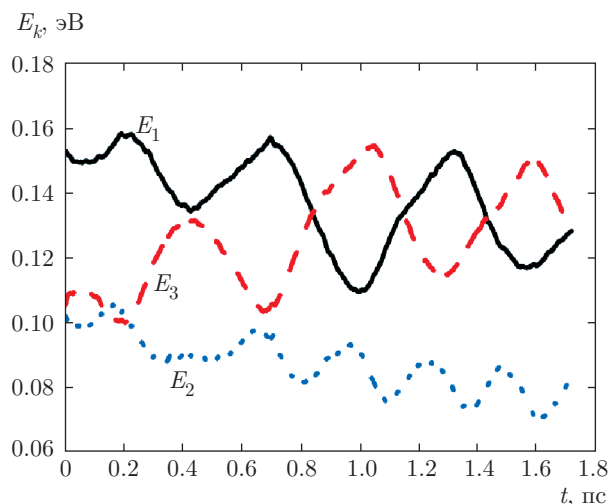


Рис. 4. Зависимости кинетической энергии трех атомов водорода, на которых возбуждены ДБ, от времени при $T = 0$ К. Хорошо виден обмен энергией между ДБ

близка к нулю для всех температур. Это связано с тем, что при температуре 0 К атом водорода, находясь от листа графана на расстоянии, превышающем равновесное более чем на 0.54 \AA , практически полностью теряет с ним связь. Вертикальная штриховая прямая показывает границу, левее которой при 0 К вероятность отрыва равна нулю, а правее — единице. За счет роста амплитуды тепловых колебаний атомов с повышением температуры происходит уменьшение вероятности отрыва атома водорода при $A > 0.54 \text{ \AA}$, как это видно из рис. 3б. Значение величины A , при котором вероятность отрыва атома водорода становится практически равной единице, растет с температурой и примерно составляет 0.64 для 50 К, 0.70 для 300 К и 0.76 для 600 К.

Отметим, что согласно нашим расчетам частота ДБ заданной амплитуды с ростом температуры практически не меняется.

3.3. Обмен энергией между ДБ

Ранее было показано, что ДБ в деформированном графене могут обмениваться энергией [16]. Оказывается, что этот процесс возможен и в графене. При $T = 0$ К нами были возбуждены три ДБ, как показано на рис. 1в. Атомы водорода 1, 2 и 3 получили начальные перемещения 0.1 , 0.1 и 0.08 \AA вдоль оси z . Кинетическая энергия этих атомов как функция времени представлена на рис. 4. Видно, что ДБ взаимодействуют как слабосвязанные осцилляторы,

в результате чего наблюдается обмен энергией между ними.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе методом молекулярной динамики показано, что ДБ в графене могут существовать в присутствии тепловых колебаний на достаточно больших промежутках времени. Возможны два сценария эволюции ДБ после его возбуждения: либо атом водорода, на котором возбужден ДБ, постепенно (за время t^*) отдаст избыток своей энергии решетке, либо он преодолеет потенциальный барьер и оторвется от углеродного остова. Вероятность этих событий и время затухания t^* ДБ зависят от амплитуды A возбуждения ДБ и от температуры T системы.

Время t^* , за которое бризер полностью затухает, растет с увеличением A и с уменьшением T (см. рис. 2б).

При $A \leq 0.5 \text{ \AA}$ ($A > 0.75 \text{ \AA}$) вероятность отрыва атома водорода близка к нулю (к единице) для всего исследованного температурного интервала (от 50 до 600 К). В интервале $0.5 \text{ \AA} \leq A < 0.75 \text{ \AA}$ вероятность отрыва атома водорода увеличивается с ростом A и уменьшается с ростом T (см. рис. 3б).

Показано, что при $T = 0$ К близко расположенные ДБ взаимодействуют как слабосвязанные осцилляторы, в результате чего может наблюдаться обмен энергией между ними.

Данная работа дает аргументы в пользу того, что термоактивируемые ДБ могут вносить вклад в процесс разводороживания графана. В тепловом равновесии существует вероятность термофлуктуационного зарождения бризеров [31–33], которые имеют значительное время жизни, что повышает вероятность отрыва атома водорода от углеродного остова. Кроме того, показано, что ДБ могут обмениваться энергией. Это вскрывает механизм накачки ДБ энергией, в результате которого атомы водорода могут получать энергию достаточную для отсоединения от графана.

Несмотря на то что участие ДБ в процессе разводороживания графана требует дальнейших исследований, данная работа является первым шагом в изучении роли дискретных бризеров в таких сферах как транспортировка и хранение водорода.

Б. Ю. А. благодарит за финансовую поддержку стипендию Президента РФ молодым ученым и аспирантам (СП-4037.2015.1), Л. И. П. благодарит за фи-

нансовую поддержку грант Президента РФ для молодых ученых МК-5283.2015.2, Д. С. В. благодарит Российский Научный Фонд (грант № 14-13-00982). Работа частично поддержана фондом Д. И. Менделеева. Расчеты проведены на суперкомпьютере Межведомственного суперкомпьютерного центра РАН.

ЛИТЕРАТУРА

1. A. K. Geim and K. S. Novoselov, *Nature Mater.* **6**, 183 (2007).
2. Л. А. Фальковский, *ЖЭТФ* **133**, 663 (2008).
3. Л. А. Фальковский, *ЖЭТФ* **142**, 560 (2012).
4. Ю. А. Баимова, С. В. Дмитриев, А. В. Савин, Ю. С. Кившарь, *ФТТ* **54**, 813 (2012).
5. С. В. Дмитриев, Ю. А. Баимова, А. В. Савин, Ю. С. Кившарь, *Письма в ЖЭТФ* **93**, 632 (2011).
6. А. А. Грешнов, *Письма в ЖЭТФ* **100**, 577 (2014).
7. Л. А. Чернозатонский, А. А. Артюх, Д. Г. Квашнин, *Письма в ЖЭТФ* **95**, 290 (2012).
8. G. Stan and M. W. Cole, *J. Low Temp. Phys.* **110**, 539 (1998).
9. K. A. Williams and P. C. Eklund, *Chem. Phys. Lett.* **320**, 352 (2000).
10. S. M. Lee and Y. H. Lee, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 2877 (2000).
11. G. E. Froudakis, *Materials Today* **14**, 324 (2011).
12. Yu. S. Nechaev and N. T. Veziroglu, *Int. J. Phys. Sci.* **10**, 54 (2015).
13. D. C. Elias, R. R. Nair, T. M. G. Mohiuddin et al., *Science* **323**, 610 (2009).
14. B. Liu, J. A. Baimova, S. V. Dmitriev et al., *J. Phys. D* **46**, 305302 (2013).
15. G. M. Chechin, S. V. Dmitriev, I. P. Lobzenko, and D. S. Ryabov, *Phys. Rev. B* **90**, 045432 (2014).
16. J. A. Baimova, S. V. Dmitriev, and K. Zhou, *Europhys. Lett.* **100**, 36005 (2012).
17. Y. Yamayose, Y. Kinoshita, Y. Doi et al., *Europhys. Lett.* **80**, 4008 (2007).
18. Л. З. Хадеева, С. В. Дмитриев, Ю. С. Кившарь, *Письма в ЖЭТФ* **94**, 580 (2011).
19. T. Shimada, D. Shirasaki, and T. Kitamura, *Phys. Rev. B* **81**, 035401 (2010).
20. E. A. Korznikova, J. A. Baimova, and S. V. Dmitriev, *Europhys. Lett.* **102**, 60004 (2013).
21. Е. А. Корзникова, А. В. Савин, Ю. А. Баимова и др., *Письма в ЖЭТФ* **96**, 238 (2012).
22. J. A. Baimova, E. A. Korznikova, I. P. Lobzenko, and S. V. Dmitriev, *Rev. Adv. Mater. Sci.* **42**, 68 (2015).
23. Z. Q. Luo, T. Yu, K.-j. Kim et al., *ACS Nano* **3**, 1781 (2009).
24. S. Plimpton, *J. Comput. Phys.* **117**, 1 (1995).
25. S. Stuart, A. Tutein, and J. Harrison, *J. Chem. Phys.* **112**, 6472 (2000).
26. J. A. Baimova, B. Liu, and K. Zhou, *Letters on Materials* **4**, 96 (2014).
27. Q. X. Pei, Y. W. Zhang, and V. B. Shenoy, *Carbon* **48**, 898 (2010).
28. V. Varshney, S. S. Patnaik, A. K. Roy et al., *ACS Nano* **4**, 1153 (2010).
29. N. Wei, L. Q. Xu, H. Q. Wang, and J. C. Zheng, *Nanotechnology* **22**, 105705 (2011).
30. J. D. Jones, W. D. Hoffmann, A. V. Jesse et al., *Appl. Phys. Lett.* **97**, 233104 (2010).
31. M. V. Ivanchenko, O. I. Kanakov, V. D. Shalfeev, and S. Flach, *Physica D* **198**, 120 (2004).
32. M. Eleftheriou and S. Flach, *Physica D* **202**, 142 (2005).
33. L. Z. Khadeeva and S. V. Dmitriev, *Phys. Rev. B* **84**, 144304 (2011).