

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ГИДРИРОВАНИЯ АТОМА УГЛЕРОДА ПРИ ЕГО ОСАЖДЕНИИ НА ГРАФЕН

Н.А. Сайфуллаева¹, Х.И. Жабборов¹, В.Г. Стельмах², И.Д. Ядгаров²

¹Ташкентский университет информационных технологий, Ташкент, Узбекистан

²Институт ионно-плазменных и лазерных технологий АН РУз, Ташкент, Узбекистан

vasiliyca17@rambler.ru

(Получена 27.03.2019)

Компьютер модели билан молекуляр динамика усули доирасида нуқсонсиз графенга водородланган ва водородланмаган углерод атомларининг чўкиши жараёни углерод атомларининг водородлашиш даражасига боғлиқлиги аниқланди.

Компьютерным моделированием в рамках молекулярной динамики было установлено, что процессы осаждения на бездефектный графен негидрированного и гидрированного атома углерода зависят от степени гидрирования атома углерода

By computer simulation in the framework of molecular dynamics, it was found that the processes of deposition of non-hydrogenated and hydrogenated carbon atoms onto defect-free graphene depend on the hydrogenation degree of the carbon atom.

Бездефектный графен с двумерной гексагональной углеродной кристаллической решёткой является одним из уникальных объектов [1]. Присоединение к бездефектному графену дополнительных атомов или молекул изменяет и расширяет свойства свободного графена. Причем графен с такими дополнительными объектами называется функционализированным. Графен можно функционализировать присоединением углеродных атомов [2-4], димеров [2, 4] и тримеров [4], молекул CH_4 и CO_2 [5] и др. В настоящей работе посредством компьютерного моделирования рассматривается возможность функционализации графена путем осаждения на него атомов углерода с разной степенью гидрирования и влияния гидрирования на вероятность осаждения.

Вначале методом минимизации энергии с использованием потенциала Бреннера второго поколения (REBO), который хорошо описывает углеродные и водород-углеродные структуры [6], были построены компьютерные модели свободного атома углерода с разной степенью его гидрирования: метин CH , метилен CH_2 , метил CH_3 и метан CH_4 .

Согласно компьютерному моделированию, расстояние между атомами в метине $1.09 \text{ \AA}$, энергия когезии атома водорода 2.263 эВ , в метиле атомы водорода находятся на противоположных сторонах от атома углерода по одной линии на расстоянии $1.105 \text{ \AA}$ от атома углерода и энергия когезии атома водорода 2.117 эВ . Метил представляет собой плоский правильный треугольник, в середине которого находится атом углерода, а в углах находятся атомы водорода, расстояние между атомами углерода и водорода равно $1.093 \text{ \AA}$, энергия когезии атома водорода равна 2.229 эВ . Метан имеет правильную объёмную фигуру (тетраэдр)

[7], в середине которого находится атом углерода, а в углах находятся атомы водорода, расстояние между атомами углерода и водорода равно $1.089 \text{ \AA}$, энергия когезии атома водорода равна 2.273 эВ .

Компьютерная модель бездефектного графена прямоугольной формы, состоящая из 112 атомов углерода (подробности и обоснования такой модели рассмотрены в [7]), строилась также методом минимизации энергии с использованием потенциала Бреннера с дополнительным наложением периодических условий на граничные атомы графена вдоль плоскости этой структуры. Затем модель графена прошла процесс демпфирования (введение сил взаимодействия при $T=0 \text{ К}$) и процесс термализации демпфированной структуры, в результате которой модель графена «разогрели» до 300 К . В итоге была получена двумерная гексагональная кристаллическая решётка с расстоянием между ближайшими атомами $1.42 \text{ \AA}$ и энергией когезии каждого атома углерода 7.395 эВ .

С помощью компьютерных моделей свободных гидрированных атомов углерода CH , CH_2 , CH_3 , CH_4 и бездефектного графена, разогретого до 300 К , исследовали процессы осаждения гидрированного и негидрированного атомов углерода с кинетическими энергиями 1.0 , 1.2 , 1.5 , 2.3 и 3.1 эВ на графен. Для формирования набора данных при каждой энергии осаждения 100 раз случайным образом задавали место вертикального падения осаждаемой частицы на графен, а для частиц CH , CH_2 , CH_3 , CH_4 дополнительно случайным образом задавали их ориентацию относительно графена.

Согласно результатам компьютерного моделирования, энергия связывания одиночного атома углерода, метина, метилена и метила больше 1 эВ , что соответствует хемосорбции, т.е. образуются химические связи неспаренными валентными электронами падающих частиц и бездефектного графена. Метан не имеет неспаренных валентных электронов, и в пределах изучаемых энергий осаждения его хемосорбция на графене не наблюдалась.

Возможность физической сорбции метана с энергией связывания меньше (или намного меньше) 1 эВ подробно рассмотрена, например, в работе [5], методами теории функционала плотности. Вероятности связывания осаждаемых частиц C , CH , CH_2 , CH_3 представлены на рис. 1. Видно, что вероятности возрастают при энергиях осаждения до 2.3 эВ . Кроме того, чем больше степень гидрирования атома углерода, тем меньше вероятность связывания.

Путем статистического анализа зависимости вероятности осаждения P негидрированного и частично гидрированного атома углерода от количества N его неспаренных валентных электронов установлено, что эта зависимость при фиксированной энергии осаждения имеет линейный вид типа

$$P(N) = (AN) + C,$$

где A и C – константы, зависящие от энергии осаждения, они приведены в табл. 1.

Нами также установлено, что если осаждаемые частицы C , CH , CH_2 и CH_3 образуют связанное состояние с графеном, то эти частицы находятся вблизи характерных точек A , B , C и D (рис. 2), причём вероятность нахождения связанной частицы над графеном в этих точках (см. табл. 2) имеет различные значения. Точка A – это один из атомов графена, точка B – точная середина между двумя ближайшими атомами графена, точка C – геометрическая середина гексагона, точка D находится посередине между точками A и C (см. рис. 2).

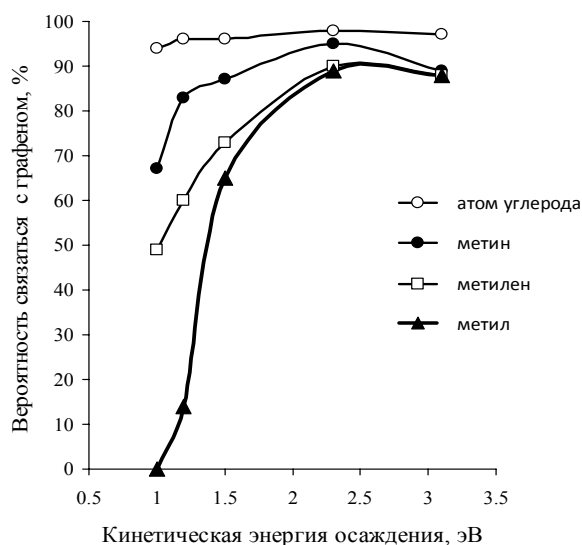


Рис. 1. Вероятности связывания с графеном осаждаемых атома углерода, метина, метилена и метила в зависимости от их энергии осаждения.

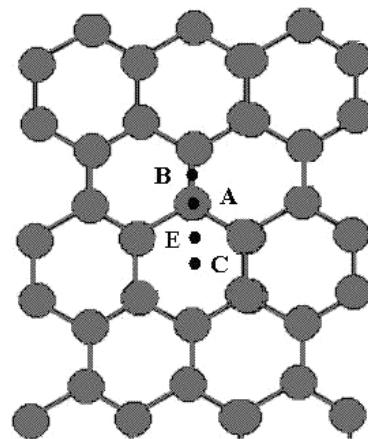


Рис. 2. A, B, C и D – характерные точки, вблизи которых находятся химически связанные частицы C, CH, CH₂ и CH₃, осажденные на графене.

Таблица 1. Параметры линейной аппроксимации зависимости вероятности осаждения негидрированного и частично гидрированного атома углерода от количества его неспаренных валентных электронов.

Энергия осаждения, эВ	A, эВ	C, эВ	Максимальная относительная ошибка аппроксимации, %
1.0	23.3	0	4.9 ^{*)}
1.2	18.0	25.7	4.0 ^{*)}
1.5	10.7	53.5	2.5
2.3	3.2	85.0	1.5
3.1	2.8	83.5	3.5

^{*)} Вероятность осаждения метила в данной аппроксимации не учитывается.

Таблица 2. Количество частиц C, CH, CH₂ и CH₃, химически связавшихся над характерными точками графена, при осаждении 100 частиц каждого сорта на графен.

Энергия осаждаемой частицы, эВ	Над точкой A				Над точкой B				Над точкой C				Над точкой E			
	C	CH	CH ₂	CH ₃	C	CH	CH ₂	CH ₃	C	CH	CH ₂	CH ₃	C	CH	CH ₂	CH ₃
1.0	76	61	42	0	7	6	7	0	7	0	0	0	4	0	0	0
1.2	92	78	49	14	3	5	11	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1.5	93	66	57	65	1	21	16	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2.3	93	57	71	89	3	36	19	0	0	2	0	0	0	0	0	0
3.1	84	49	64	88	8	35	24	0	3	5	0	0	1	1	0	0

Таким образом, компьютерным моделированием в рамках молекулярной динамики установлено, что процессы осаждения на бездефектный графен негидрированного и гидрированного атомов углерода зависят от степени гидрирования атома углерода: чем сильнее гидрирован атом углерода, тем меньше его вероятность хемосорбироваться на графене. Метан, полностью гидрированный атом углерода, не хемосорбирует на графене при энергиях осаждения от 1 до 3.1 эВ. Также установлено, что максимальная вероятность хемосорбции C, CH, CH₂ и CH₃ на графен должна наблюдаться при энергии их осаждения около 2.3 эВ.

ЛИТЕРАТУРА

1. A.K. Geim, K.S. Novoselov, Nature Mater. **6**, 183 (2007).
2. O. Lehtinen, N. Vats, G. Algara-Siller, P. Knyrim, U. Kaiser, Nano Lett. **15**, №1, 235 (2015).
3. А.А. Джурахалов, В.Г. Стельмах, Н.Ю. Тураев, И.Д. Ядгаров, Узбек. физич. журн. **17**, №6, 400 (2015).
4. А.А. Джурахалов, Н.Ю. Тураев, В.Г. Стельмах, И.Д. Ядгаров, Докл. АН РУз №2, 13 (2016).
5. B.C. Wood, Sh.Y. Bhide, D. Dutta, V.S. Kandaga, A.D. Pathak, J. Chem. Phys. **137**, 054702 (2012).
6. D.W. Brenner, O.A. Shenderova, J.A. Harrison, S.J. Stuart, B. Ni, S.B. Sinnott, J. Phys: Condens. Matter. **14**, 783 (2002).
7. A.A. Dzhurakhalov, F.M. Peeters, Carbon **49**, 3258 (2011).