

Катин Константин Петрович

**ВЛИЯНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ ДЕФОРМАЦИЙ НА ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА И
АДСОРБЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ ГРАФЕНА И РОДСТВЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ
НАНОСТРУКТУР**

Специальность

02.00.04 – физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

Диссертации на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук

Автор:



Работа выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ» (НИЯУ МИФИ)

Научный консультант

Каргин Николай Иванович доктор технических наук, профессор, проректор НИЯУ МИФИ

Официальные оппоненты:

Бамбуров Виталий Григорьевич доктор химических наук, главн. науч. сотр. Института химии твердого тела УрО РАН, профессор, член-корр. РАН

Баимова Юлия Айдаровна доктор физико-математических наук, вед. науч. сотр. Института Проблем сверхпластичности металлов РАН, профессор РАН

Сибатов Ренат Тимергалиевич доктор физико-математических наук, доцент кафедры теоретической физики ФГАОУ ВО «Московский физико-технический институт (Национальный исследовательский университет)»

Глухова Ольга Евгеньевна доктор физико-математических наук, заведующая кафедрой радиотехники и электродинамики ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского», профессор

Защита состоится «14» мая 2021 г. в 15 час. 00 мин. на заседании диссертационного совета МИФИ.02.01 федерального автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ» (115409, г. Москва, Каширское шоссе, 31).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте <http://ds.mephi.ru> федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ».

Автореферат разослан « » _____ 2021 года

Ученый секретарь диссертационного
совета МИФИ.02.01, канд. физ.-мат. наук



Рындя С.М.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Диссертация посвящена атомистическому моделированию устойчивости, зонной структуры и функционализации деформированного (растянутого или изогнутого) графена, а также родственных структур – углеродных пиподов, состоящих из нанотрубок и помещенных в них фуллеренов. Благодаря большой удельной поверхности, графен может адсорбировать различные молекулы и радикалы, образуя с ними ковалентные или ван-дер-ваальсовы связи. В настоящей диссертации мы ограничиваемся случаем ковалентной функционализации. Для улучшения адсорбционных характеристик графена в нем формируют дефекты – вакансии, нарушения гексагональной структуры, связанные с поворотами C–C связей (например, трансформации 5-5-7-7), а также замещающие атомы других элементов (в первую очередь – азота; но используются и другие элементы: B, P, Si и др.). Дефекты графенового листа являются реакционными центрами, способствующими процессу адсорбции. Особенность графена (и других двумерных материалов) состоит в том, что его адсорбционную способность и электронные свойства можно дополнительно настраивать, прилагая к листу механические напряжения или меняя его кривизну при изгибе. Преимущество этого способа состоит в том, что изменение свойств происходит обратимо: за счет своей упругости, графен возвращается в исходное состояние после прекращения механического воздействия. Исключительные механические свойства графена допускают его обратимую деформацию до 6%, а теоретический предел, полученный в рамках первопринципного моделирования растяжения бездефектного графенового листа, достигает 30%.

Высокая реакционность выпуклых участков графенового листа доказана прямыми наблюдениями при помощи сканирующего туннельного микроскопа. Функционализация выпуклых участков выгоднее энергетически, поскольку в этом случае углы между образующимися гибридными орбиталями оказываются ближе к своему равновесному значению в 109.5° . В то же время вогнутые участки более инертны, поскольку их функционализация приводит к слишком напряженным конфигурациям орбиталей с малыми углами между ковалентными связями.

Механическое растяжение графена также влияет на энергию адсорбции. Обычно адсорбция сопровождается двумя процессами: образованием химической связи (понижение энергии) и значительным искривлением листа в точке адсорбции и на протяжении десяти и более межатомных расстояний от нее (повышение энергии). Растянутый графен меньше искривляется, поэтому адсорбция на него оказывается энергетически выгоднее. Изменение энергии адсорбции, вызванное растяжением графена, исчисляется десятками процентов. Кроме того, взаимодействие адсорбатов на поверхности графена отчасти обусловлено наложением искажений, которые они

вносят в плоскую структуру листа. Поэтому натяжение и искривление графена меняет эффективный потенциал взаимодействия между адсорбатами на его поверхности. В некоторых случаях это позволяет получать новый тип упорядочения адсорбатов.

Экспериментально реализовано несколько способов, обеспечивающих управление натяжением и кривизной графена. Первый способ связан с помещением графена на пластичную или пьезоэлектрическую подложку, которая может растягиваться или сжиматься. Растягивая подложку, можно получить напряженный (растянутый) графен. Сжатие подложки приводит к возникновению складок, имеющих выпуклые и вогнутые участки. Второй способ связан с образованием газовых пузырей между графеном и подложкой. Молекулы газов (H_2 , He, Ar, C_2H_6 , H_2O и др.) могут специально подмешиваться на этапе синтеза графена, или заранее имплантироваться в подложку и выделяться из нее при нагревании. Меняя температуру, можно управлять давлением внутри пузырей, их размером, формой и кривизной их поверхности. Еще один способ связан с воздействием электрического поля на графен, подвешенный между двумя опорами. Под действием поля он способен выгибаться то в одну, то в другую сторону, так что вогнутая поверхность будет становиться выпуклой, и наоборот.

Атомистическое моделирование напряженного и искривленного графена помогает объяснить результаты экспериментов. Эмпирические межатомные потенциалы относительно точно воспроизводят упругие свойства графена, но не всегда корректно описывают функционализацию. Теория функционала плотности и другие *ab initio* методики во многих случаях не могут прямо применяться к искривленному графену из-за их требовательности к вычислительным ресурсам ввиду большого числа атомов в исследуемых структурах. Иногда искривленная поверхность графена имитируется нанотрубками или синусоидально изогнутыми полосками, что не всегда соответствует условиям эксперимента. Диаметры экспериментально наблюдаемых графеновых пузырей составляют от нескольких нанометров до микрометров, поэтому пузыри не всегда могут рассматриваться атомистически в рамках *ab initio* подходов. Современные способы моделирования основаны на QM/MM (квантово-механических/молекулярно-механических) моделях, при которых относительно небольшая часть атомов системы описываются квантово-механически, а остальные – эмпирически. Другой подход состоит в задании нестандартных периодических граничных условий, которые позволяют рассматривать небольшую ячейку искривленной поверхности, несмотря на отсутствие у такой поверхности трансляционной симметрии.

Помимо графена, в диссертации рассматриваются родственные структуры – углеродные пиподы, представляющие собой заполненные фуллеренами нанотрубки. Известно, что различные кластеры и молекулы, помещенные внутрь углеродной нанотрубки, могут радикально менять ее электронные свойства. Одной из первых подобных систем стали пиподы,

синтезированные в 1998 году, в которых нанотрубки заполнялись фуллеренами C_{60} . В ходе экспериментальных и теоретических исследований пиподов, длившихся последние 15 лет, было установлено, что их электронная структура не сводится к простой сумме вкладов электронных подсистем нанотрубки и фуллеренов. Необычное квазиодномерное строение пиподов, а также возможность смещения и частичной коалесценции фуллеренов внутри нанотрубки позволяют рассматривать их в качестве перспективной основы для модулей памяти, логических элементов, датчиков и наноустройств с управляемыми электронными свойствами. Пиподы активно исследовались экспериментально, в том числе при помощи рамановской спектроскопии, сканирующей туннельной микроскопии, фотоэмиссионной и фотолюминесцентной спектроскопии, транспортных измерений, в том числе в сильных магнитных полях до 60 Тл. Численное моделирование пиподов проводилось при помощи теории функционала плотности (DFT), в приближении сильной связи и с использованием эмпирических потенциалов межатомного взаимодействия; вычислялась энергия адгезии фуллеренов к нанотрубке, плотность электронных состояний, электронная трансмиссия и проводимость пиподных систем. К настоящему моменту установлено, что заполнение нанотрубки фуллеренами с образованием пипода термодинамически выгодно, если диаметр трубки превышает определенную величину (около 11 Å для кластеров C_{60}). Наблюдается значительный перенос заряда между фуллеренами и нанотрубкой, который сходит на нет при увеличении диаметра последней примерно до 25 Å. Электронная структура пипода сложным образом зависит от диаметра и хиральности нанотрубки, размеров и взаимного расположения фуллеренов, а также их ориентации. Осевая деформация пипода может приводить к изменению ориентации фуллеренов и переносу заряда между нанотрубкой и фуллеренами. Поэтому даже небольшие механические напряжения, не выходящие за предел упругости пипода, могут приводить к значительному изменению его электронной структуры.

Целью диссертационной работы является исследование влияния механических напряжений и искривлений графенового листа на его адсорбционные свойства, а также установление взаимосвязи между приложенным механическим напряжением и зонной структурой графена и углеродных пиподов.

Для достижения данной цели решались следующие **задачи**:

1. Разработка и реализация неортогональной модели сильной связи, пригодной для атомистического моделирования фуллеренов, нанотрубок, пиподов и графена, в том числе допированных азотом и функционализированных различными радикалами.
2. Разработка и реализация гибридной QM/QM модели, основанной на согласованном исследовании теории функционала плотности и метода сильной связи и позволяющей совместить

высокую точность при описании адсорбции с рассмотрением достаточно большого фрагмента системы, недоступного для непосредственного моделирования в рамках *ab initio* подходов.

3. Исследование эволюции зонной структуры графена и углеродного пипода при приложении к этим системам механического напряжения в зависимости от его величины и направления.

4. Исследование энергии адсорбции и эффективного взаимодействия адсорбатов на поверхности растянутого или искривленного графенового листа в зависимости от его кривизны, степени натяжения и наличия азотных дефектов.

5. Построение эмпирического силового поля для описания взаимодействия атомов никеля и других переходных металлов с графеном; молекулярно-динамическое моделирование процесса термического изгибания никелированной графеновой пленки.

6. Исследование влияния замещающих атомов азота на устойчивость графена и фуллеренов;

7. Формулировка закономерностей изменения адсорбционных свойств и электронной структуры графена в результате механических деформаций.

Научная новизна. В диссертации впервые проведены подробные исследования осаждения функциональных групп на напряженный или изогнутый графен и их взаимодействия на его поверхности, а также эволюции электронных свойств пиподов при механическом воздействии. В частности, впервые получены следующие результаты:

- экспериментально наблюдаемая высокая устойчивость к озонированию графена, выращенного на 4H-SiC подложке, объяснена его низкой шероховатостью;

- показано, что натяжение и искривление графена влияет на эффективное взаимодействие адсорбатов на его поверхности и может приводить к изменению их наиболее выгодного расположения; предсказана возможность синтеза новых полиморфов графана путем гидрогенирования волнистого графена;

- объяснена причина экспериментально наблюдаемого скачка проводимости в пиподе на основе фуллеренов C_{60} в результате УФ облучения: под действием облучения происходит коалесценция фуллеренов, и пипод превращается в двустенную нанотрубку;

- предсказан переход в металлическое состояние пипода на основе фуллеренов C_{36} при небольших осевых деформациях, лежащих в пределах его упругости;

- установлено влияние азотного допирования на адсорбционную способность растянутого графена, а также на устойчивость графена и фуллерена C_{20} .

Теоретическая и практическая значимость. В ходе работы над диссертацией были разработаны, реализованы и зарегистрированы в качестве программ для ЭВМ новые алгоритмы, необходимые для атомистического моделирования устойчивости и адсорбционной способности растянутого или искривленного графена, а также родственных структур – фуллеренов, нанотрубок, пиподов. Во-первых, это неортогональная модель сильной связи с H-C-N-O

параметризацией, демонстрирующая лучшую точность, чем распространенные полуэмпирические подходы (AM1, PM3, PM7, DFTB), и высокую производительность по сравнению с более точными *ab initio* подходами. Во-вторых, это гибридный QM/QM алгоритм, позволяющий описывать центральную часть системы вблизи точки адсорбции в рамках теории функционала плотности, а периферийную часть, в которой не происходит разрыва и образования химических связей, – при помощи модели сильной связи. В-третьих, это гипердинамический алгоритм, позволяющий распространить молекулярно-динамический подход на макроскопические времена, недоступные для обычной молекулярной динамики, что необходимо для исследования устойчивости и механизмов дефектообразования в рассматриваемых углеродных системах.

На основе как традиционных методов расчета, так и новых разработанных алгоритмов объяснены результаты экспериментов – резкое увеличение проводимости пиподов в результате УФ облучения и аномальная устойчивость графена, выращенного на 4H-SiC подложке, к озонированию. Последний результат может послужить теоретической основой для разработки технологии очистки графена от остаточных полимеров. Предсказано новое физическое явление – переход пипода на основе фуллеренов C₃₆ в металлическое состояние при небольших осевых деформациях. Оно может быть положено в основу при создании новых наноустройств. Предсказана возможность формирования нового полиморфа графана путем гидрогенизации волнистого графена. Этот полиморф отличается пониженной температурой десорбции, что может использоваться в системах хранения водорода.

Методология и методы исследования.

Атомистическое моделирование исследуемых систем основывалось на трех методах описания межатомного взаимодействия: эмпирические силовые поля, неортогональная модель сильной связи и теория функционала электронной плотности. В ряде случаев применялся метод молекулярной динамики, а также специально разработанный гипердинамический алгоритм, подробно описанный в диссертации.

На защиту выносятся следующие положения.

1. QM/QM методика расчета энергии адсорбции радикалов на поверхность натянутого графена; утверждение о линейной зависимости энергии адсорбции и скорости Ферми в графене от его механической деформации.
2. Утверждение о влиянии растяжения и кривизны графенового листа на взаимодействие между функциональными группами, адсорбированными на его поверхности, а также утверждение об энергетической выгодности неклассического упорядочения атомов водорода на поверхности волнистого графена.

3. Гипердинамический алгоритм для исследования механизмов дефектообразования в углеродных системах в течение макроскопических времен, недоступных для обычной молекулярной динамики, а также результаты исследования устойчивости допированного азотом додекаэдрического фуллерена C_{20} .
4. Эмпирическая модель для описания взаимодействия атомов никеля с искривленной поверхностью графена; утверждение о независимости равновесной кривизны никелированного графена от температуры.
5. Утверждение о влиянии внешней нанотрубки на относительную устойчивость изомеров фуллерена C_{36} и на высоту минимального энергетического барьера, разделяющего эти изомеры.
6. Результаты исследования эволюции зонной структуры пипода, содержащего фуллерены C_{36} , при его осевом растяжении; переход пипода из полупроводящего в металлическое состояние при механических деформациях в пределах области его упругости.

Достоверность результатов и выводов диссертации обусловлена тщательной верификацией используемых методов. Адекватность теории функционала плотности и модели сильной связи проверялась путем сопоставления их с данными экспериментов и расчетов независимых авторов таких систем, для которых необходимые данные приведены в литературе. Проверялась сходимость данных, полученных на основе теории функционала плотности, по внутренним параметрам применяемого метода – размер электронного базиса, тип обменно-корреляционного функционала, энергия обрезания плоских волн и размер периодической ячейки (при моделировании систем с периодическими граничными условиями). Проверялась сходимость QM/QM алгоритма по размеру области, описываемой в рамках теории функционала электронной плотности. Данные гипердинамики сопоставлялись с данными классической молекулярной динамики в тех временных областях, где это было возможно. Параметры эмпирических силовых полей вычислялись исходя из сопоставления энергий, длин связей и частот колебаний с результатами более точных расчетов, основанных на теории функционала электронной плотности.

Апробация работы. Автором работы были сделаны устные и стендовые доклады на следующих научных конференциях: Научной сессии НИЯУ МИФИ (Москва, 2013, 2014); XXIII Международной научной конференции «Релаксационные явления в твердых телах (RPS-23)» (Воронеж, 2015); Международной научно-практической конференции по физике и технологии наногетероструктурной СВЧ-электроники «Мокеровские чтения» (Москва, 2016, 2017, 2018); IX Международной научной конференции «Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация и материалы будущего» (Иваново, 2016); IV Всероссийской научной молодежной конференции с международным участием «Актуальные проблемы микро- и наноэлектроники» (Уфа, 2016); 6-ой Международной школе-конференции молодых исследователей «Smart Nanomaterials»

(Ростов-на-Дону, 2017); II Международной научно-практической конференции «Графен и родственные структуры: синтез, производство и применение» (Тамбов, 2017); XV Международной школе-семинаре «Эволюция дефектных структур в конденсированных средах» (Барнаул, Белокураха, 2018); Открытой школе – конференции стран СНГ «Ультрамелкозернистые и наноструктурные материалы (УМЗНМ)» (Уфа, 2018); 5-ой международной школе-конференции «Saint-Petersburg OPEN 2018» по оптоэлектронике, фотонике, нано- и нанобиотехнологиям (Санкт-Петербург, 2018); Международной конференции «Материаловедение будущего: исследование, разработки, подготовка научных кадров (MSF-2019)» (Нижний Новгород, 2019); II Международной конференции молодых ученых, работающих в области углеродных материалов (Троицк, 2019); Международной научной конференции «Nanomeeting – 2019» (Минск, Белоруссия, 2019); Международном симпозиуме «Inaugural Symposium for Computational Materials Program of Excellence» (Сколково, 2019); 3-ей Международной школе-конференции «Applied Nanotechnology and Nanotoxicology (ANT-2019)» (Сочи, 2019).

Вклад автора. Автору диссертации принадлежит основная роль в постановке задач, выборе адекватных методов их решения, проведении расчетов, анализе, объяснении и обобщении результатов, формулировке выводов. Диссертация является самостоятельной работой, обобщившей результаты, полученные лично автором либо при его непосредственном участии. Отдельные излагаемые результаты получены при участии М.М. Маслова и иных соавторов, указанных в соответствующих публикациях по теме диссертационного исследования, а именно: неортогональная модель сильной связи – при участии А.И. Подливаева; исследование адсорбции одиночных радикалов на растянутый графен – при участии В.С. Прудковского; исследование полиморфов полностью функционализированного графена – при участии В.С. Прудковского и К.С. Гришакова; исследование взаимодействия переходных металлов с графеном – при участии А.Е. Галашева и В.С. Прудковского; исследование пиподов – при участии К.С. Гришакова; разработка визуализатора ClustVis – при участии А.Ю. Пищулиной, С.А. Шостаченко, В.С. Прудковского, Р.В. Рыжука и Н.И. Каргина; исследование допированного азотом графена – при участии И.Ю. Долинского, К.С. Гришакова, В.С. Прудковского, Н.И. Каргина. Полученные результаты обсуждались с М. Berd, G. Deligeorgis, W. Escoffier, M. Goiran, F. Iakovella, M. Monthioux, Е. Павленко, Р. Puech, В. Raquet и R. Yakimova, которые проводили эксперименты для проверки сделанных выводов, а также с К.И. Иваничкиной, К.С. Крыловым и В.Д. Муром, которые использовали изложенные результаты для дальнейших теоретических построений.

Публикации. Результаты исследований опубликованы в 20 статьях в журналах, индексируемых базами Web of Science и/или Scopus, а также зарегистрированы в виде 4 программ

для ЭВМ. Общее число публикаций автора диссертации в журналах Web of Science и/или Scopus составляет 60, общее число зарегистрированных программ и патентов – 10.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, шести глав, заключения, списка цитируемой литературы, содержащего 191 наименование, и приложения. Исследование изложено на 236 страницах машинописного текста и содержит 48 рисунков.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

ГЛАВА 1. ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА И АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ДЕФОРМИРОВАННОГО ГРАФЕНА

Для изучения электронной структуры растянутого графена была использована теория функционала электронной плотности. Из таблицы 1 видно, что одноосные деформации способны открывать малые запрещенные зоны в графене, а зависимость ширины запрещенной зоны от деформации имеет выраженный немонотонный характер. Обнаружено, что одноосные деформации вдоль направления «кресло» и «зигзаг» неодинаково влияют на зонную структуру графена.

Таблица 1. Энергетическая щель в зонной структуре графена (Δ , мЭв) при одноосной деформации листа (σ) в направлениях «зигзаг» (Z) и «кресло» (A).

σ , %	0	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20
Δ_Z	0	10	0	10	70	10	60	60	20	30	30
Δ_A	0	20	30	30	20	10	10	50	90	110	80

Напротив, изотропная двухосная деформация не приводит к открытию запрещенной зоны. Разница объясняется тем, что при приложении одноосной деформации происходит уменьшение симметрии решетки графена: наблюдается переход от гексагональной к ромбической симметрии. Такие деформации затрагивают неприводимую часть первой зоны Бриллюэна. Она трансформируется от своей первоначальной треугольной формы до многоугольной. В результате вершины дираковских конусов больше не находятся в точках высокой симметрии, они движутся вдоль зоны Бриллюэна при деформации как в направлении «кресло», так и в направлении «зигзаг». Открытие запрещенной зоны является проявлением этого эффекта. Напротив, в случае равномерного растяжения сохраняется начальная симметрия решетки графена, и, следовательно,

запрещенная зона не возникает. На рисунке 1 сопоставлены зонные структуры и плотности электронных состояний ненапряженного графена и графена, равномерно растянутого на 20%.

Зависимость скорости Ферми от изотропного растяжения (в %) близка к линейной и может быть аппроксимирована простым уравнением (скорость выражена в Мм/с):

$$v_F(\sigma) = -0.0113\sigma + 0.8268$$

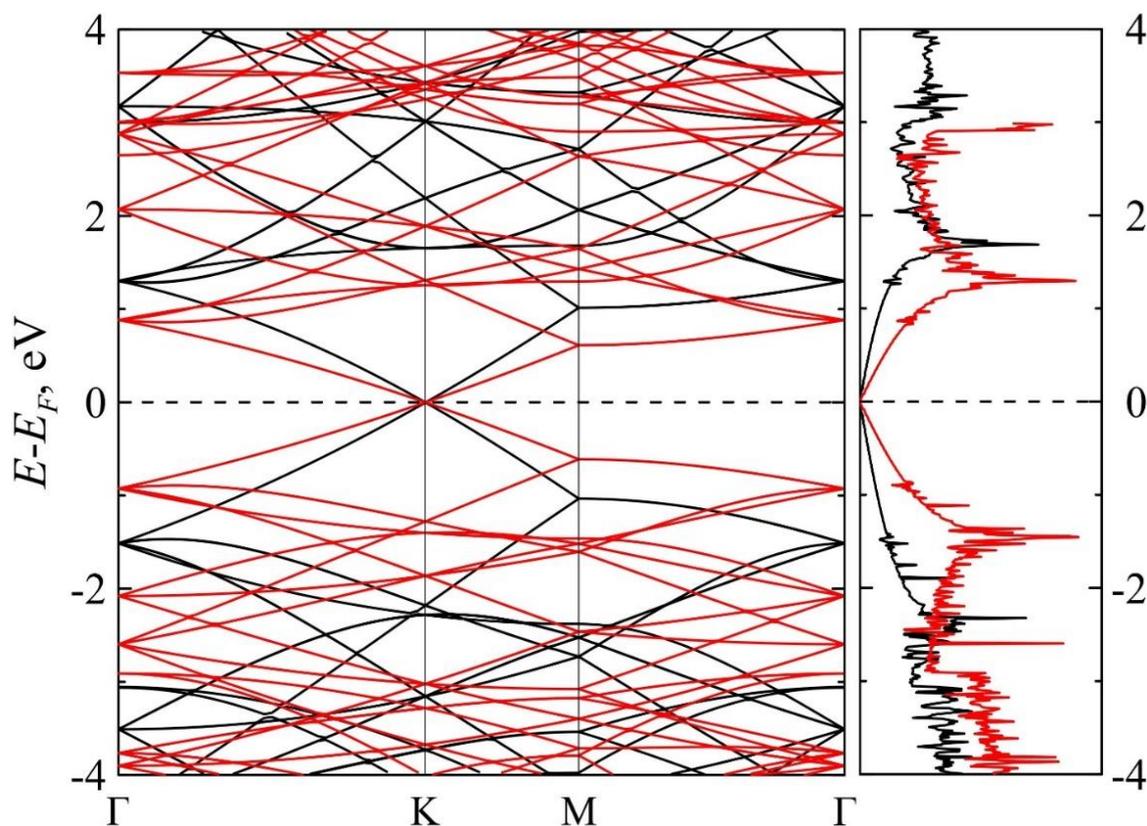


Рисунок 1. Графики зонной структуры (слева) и плотности состояний (справа) для ненапряженного графена (черная линия) и для графена, равномерно растянутого на 20% (красная линия). Буквами Г, К и М обозначены характерные точки высокой симметрии в зоне Бриллюэна: Г соответствует центру зоны Бриллюэна, К – точка Дирака.

Растяжение графена также существенно влияет на энергию хемосорбции, диффузию и взаимодействие адсорбентов. По этой причине графен может рассматриваться как платформа для проведения механически активируемых химических реакций.

Атомарный водород и кислородсодержащие радикалы (эпоксидные, гидроксильные, карбоксильные группы) являются наиболее изученными и практически интересными малыми функциональными группами среди множества возможных адсорбатов. Настоящая глава диссертационного исследования направлена на расчет адсорбции одиночных радикалов и

взаимодействия двух радикалов (атомарных водородов или ОН-групп), одновременно адсорбированных на графене. Мы исследуем влияние растяжения листа на это взаимодействие.

Ранее предполагалось, что точное значение энергии адсорбции атома водорода можно получить, используя кластерную модель графена. Для проверки адекватности использования конечного кластера мы рассчитали энергии адсорбции атома водорода на графеновые кластеры различного размера, см. рисунок 2. Хотя значение энергии адсорбции для наибольшего рассмотренного кластера хорошо совпадает с соответствующим значением для периодической сверхячейки, осцилляции этой энергии подтверждают, что рассматриваемые системы недостаточно велики для обеспечения сходимости. Отметим, что осцилляции являются следствием влияния границ на адсорбцию, а не погрешностей используемой теории.

Таким образом, необходимо рассматривать по крайней мере около 200 – 300 атомов углерода, чтобы избежать эффектов конечного размера. Такое количество атомов слишком велико, чтобы рассматривать его с помощью первопринципных методов, особенно если помимо оптимизации геометрии требуется учет фононов, поиск адсорбционных барьеров или молекулярная динамика.

В рамках работы над диссертацией мы разработали и применили гибридную модель, сочетающую теорию функционала электронной плотности и метод сильной связи (QM1/QM2), которая основана на двухуровневой схеме ONIOM. QM1 представляет собой метод теории функционала электронной плотности с гибридным функционалом RO-B3LYP, а QM2 – специально разработанная неортогональная модель сильной связи, как показано на рисунке 3.

Связь радикала с графеном становится более прочной по мере увеличения растяжения листа как для атома водорода, так и для гидроксильной группы, см. рисунок 4, что сопровождается выполаживанием листа и укорочением связи «графен-радикал». Одновременная адсорбция двух радикалов в пределах одного углеродного кольца в *орто* и *пара* положениях приводит к энергетическому выигрышу в ~ 1 эВ, тогда как адсорбция радикалов в *мета* положении энергетически невыгодна (рисунок 5). Анализ положения пар адсорбированных радикалов подтверждает правило минимального дисбаланса подрешеток: адсорбция радикалов на разных подрешетках (*орто* и *пара* позиции) является более энергетически благоприятной, чем адсорбция на одной и той же подрешетке (*мета* позиция).

Рассчитанная энергия адсорбции радикалов, а также эффективная энергия их взаимодействия оказались очень чувствительны к размеру рассматриваемой модельной системы (конечной или периодической).

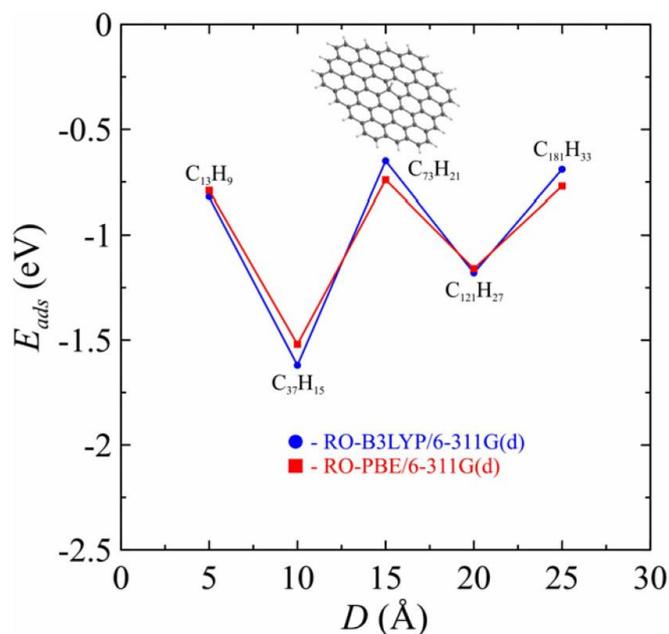


Рисунок 2. Энергии адсорбции E_{ads} атомарного водорода, адсорбированного в центре конечного графенового кластера, в зависимости от эффективного диаметра кластера D . Все рассматриваемые кластеры имеют симметрию D_{3h} . Расчеты проводились в рамках теории функционала электронной плотности (уровни теории DFT/RO-B3LYP/6-311G(d) и DFT/RO-PBE/6-311G(d)). Граничные атомы углерода терминированы атомами водорода, чтобы избежать оборванных связей на краях кластера. Вставка: атомная структура кластера $C_{73}H_{21}$ с симметрией D_{3h} с адсорбированным атомом водорода.

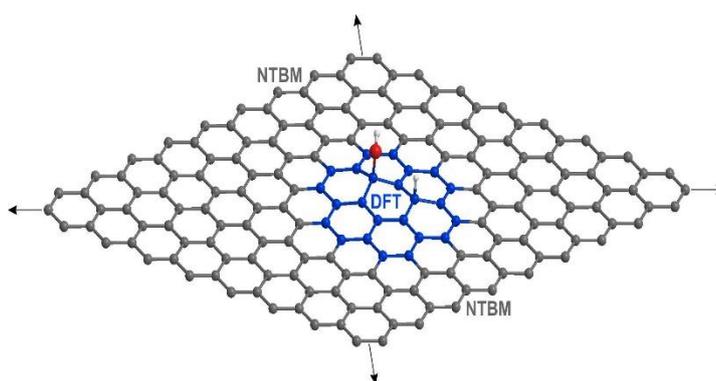


Рисунок 3. Схематичное изображение модели QM1/QM2, применяемой к напряженному графену. Область вблизи места адсорбции радикалов описывается в рамках теории функционала электронной плотности (DFT), а периферийная область – в рамках специально параметризованной неортогональной модели сильной связи (NTBM).

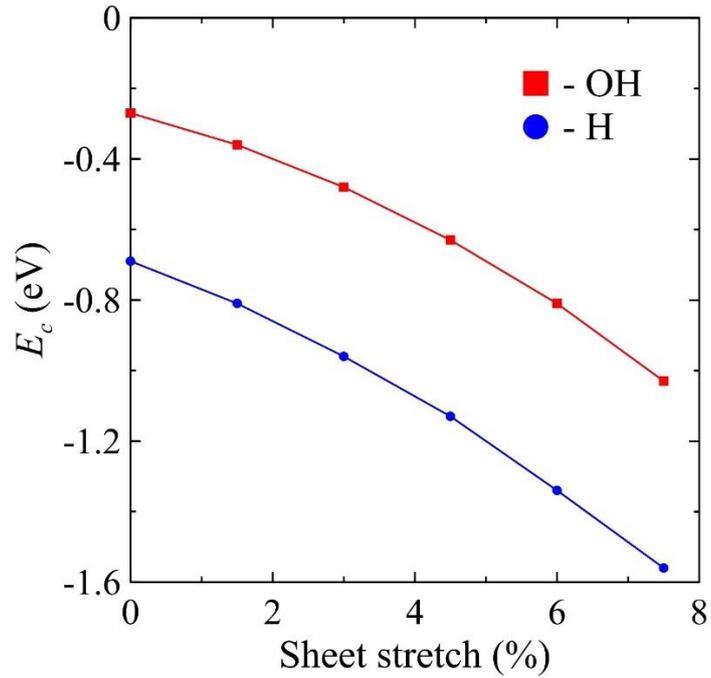


Рисунок 4. Зависимость энергии адсорбции E_c атома Н и группы ОН на растянутый графен от его деформации (предполагается одновременная деформация по обеим осям).

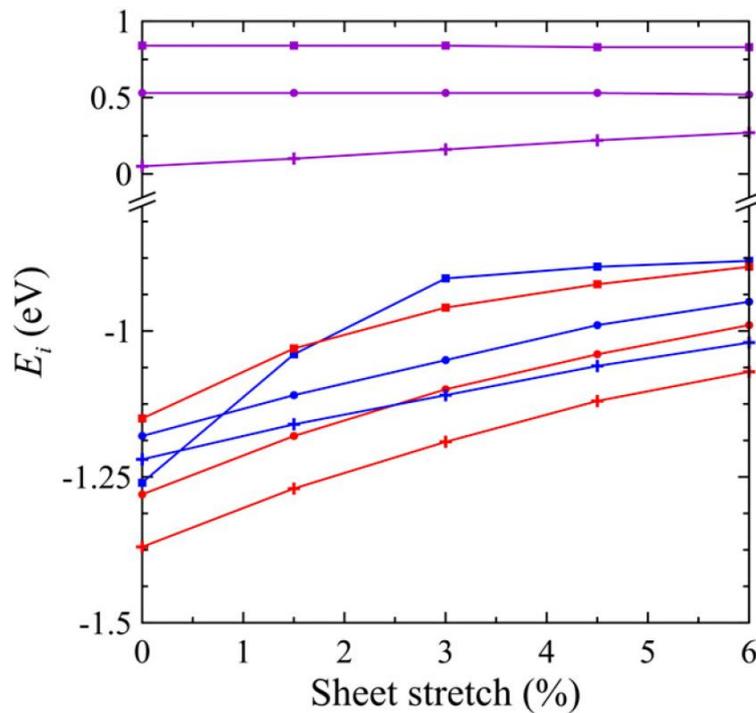


Рисунок 5. Энергии взаимодействия двух радикалов, одновременно адсорбированных на одном и том же углеродном шестиугольнике свободного и растянутого графенового листа в *орто* (красный), *пара* (синий) и *мета* (фиолетовый) положениях. Круги, квадраты и кресты соответствуют парам радикалов Н и Н; ОН и ОН; Н и ОН.

Для достижения сходимости мы реализовали QM1/QM2 алгоритм, сочетающий теорию функционала электронной плотности с неортогональным методом сильной связи NTBM. Эта модель была параметризована нами таким образом, чтобы обеспечить точные значения энергии и геометрии для набора из более чем 200 H–C–N–O соединений. Для удобства анализа результатов расчета, мы разработали визуализатор ClustVis, подключаемый к NTBM в виде динамической библиотеки.

Согласно нашим расчетам, энергия адсорбции гидроксильной группы примерно в 2.5 раза ниже соответствующего значения для атомарного водорода. Установлено, что одновременная адсорбция двух радикалов в *орто* и *пара* положениях является более энергетически благоприятной, чем в *мета* положении, для всех рассмотренных деформаций. По мере увеличения растяжения графенового листа связь радикала с графеном становится сильнее, в то время как притяжение между двумя радикалами в *орто* и *пара* положениях становятся слабее. Энергетические различия между *орто* и *пара* конфигурациями уменьшаются по мере увеличения деформации. Растяжение около 6% является достаточным для практически полного исчезновения этих различий. Таким образом, предпочтительное относительное положение двух радикалов исчезает по мере роста деформации графена, то есть его растяжение существенно влияет на эффективное взаимодействие адсорбатов на поверхности.

ГЛАВА 2. УПОРЯДОЧЕНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ГРУПП НА ПОВЕРХНОСТИ ДЕФОРМИРОВАННОГО ГРАФЕНА

В этой главе представлены результаты моделирования графена, полностью функционализированного атомами водорода, хлора и фтора, а также гидроксильными группами. В отличие от случая одиночного адсорбата, рассмотренного в предыдущей главе, полностью функционализированный графен не требует рассмотрения больших элементарных ячеек и может моделироваться в рамках теории функционала электронной плотности. Это связано с тем, что одиночный адсорбат вызывает искривление графенового листа на большой площади, которое взаимодействует с границами рассматриваемой области или с аналогичными искривлениями от периодических образцов адсорбата. При рассмотрении полностью функционализированного листа такой проблемы не возникает, поскольку в этом случае искажения плоской структуры листа носят периодический характер.

Мы рассмотрели влияние постоянного электрического поля, растягивающей деформации и вызванных сжатием искривлений плоской структуры графенового листа на относительную устойчивость различных полиморфов, отличающихся друг от друга способом упорядочения радикалов (см. рисунок 6). Мы обнаружили, что влияние электрического поля оказалось

незначительным для всех исследуемых систем. При растягивающих деформациях хлорированный графен оказывается неустойчивым, тогда как графен, а также фторированный и гидроксильный графен сохраняют свою идентичность. Растяжение приводит к умеренному уменьшению разности энергий между обычными («шахматными») и «кресельными» полиморфами и другими структурами, но этого недостаточно для изменения наиболее выгодного способа упорядочивания радикалов. Напротив, вызванные сжатием искривления делают необычные полиморфы графана, а также фторированного и гидроксильного графена такими же термодинамически стабильными, как и обычные «шахматные» полиморфы.

Энергетические диаграммы, полученные для двух самых низкоэнергетических полиморфов, представлены на рисунке 7. Электрическое поле приводит к понижению полной энергии для всех рассматриваемых систем. Это объясняется переносом заряда между адсорбатами, расположенными по разные стороны от графенового листа. Такой перенос можно оценить как разность дробных Мулликеновых зарядов Δq на радикалах, расположенных сверху и снизу относительно листа. Для наиболее сильного рассматриваемого поля, составляющего 1 В/Å, значения Δq равны $0.053e$, $0.071e$, $0.078e$ и $0.065e$ для «шахматных» полиморфов $(\text{CH})_n$, $(\text{COH})_n$, $(\text{CCl})_n$ и $(\text{CF})_n$, соответственно (e – элементарный заряд).

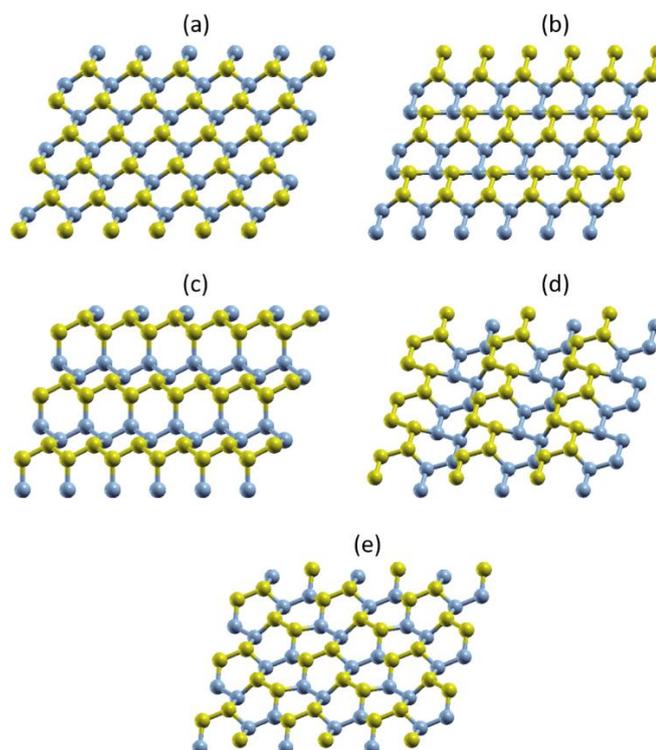


Рисунок 6. Пять возможных полиморфов А (а), В (b), С (c), D (d) и E (e) полностью функционализованного графена с кристаллографически эквивалентными узлами. Желтые и синие круги представляют собой атомы углерода, связанные с радикалами, расположенными на верхней и нижней сторонах листа соответственно. Сами радикалы не показаны.

Произведение величины Δq на расстояние, на которое переносится заряд вдоль поля (около 2\AA , зависит от типа радикала), дает качественную оценку понижения полной энергии системы в электрическом поле. Таким образом, вызванное полем уменьшение полной энергии значительно превышает разности энергий между полиморфами. Несмотря на это, полные энергии обоих полиморфов под действием поля уменьшаются на практически одинаковую величину. В результате мы наблюдаем незначительное влияние поля на энергетическую разность между полиморфами, как это видно из рисунка 7. Несмотря на то, что рассматриваемые радикалы Н, ОН, Сl и F имеют разную электроотрицательность, все функционализированные графены ведут себя одинаковым образом при приложении электрического поля. Это позволяет сделать вывод о том, что электрическое поле не изменяет относительную энергию полиморфов друг относительно друга.

Следует отметить, что мы рассматриваем очень сильные поля до 1 эВ/\AA , тогда как большинство экспериментов имеют дело с полями 0.1 эВ/\AA или еще меньше. Согласно приведенным выше результатам, даже такое экстремально сильное поле оказывает незначительное влияние на относительные энергии различных полиморфов.

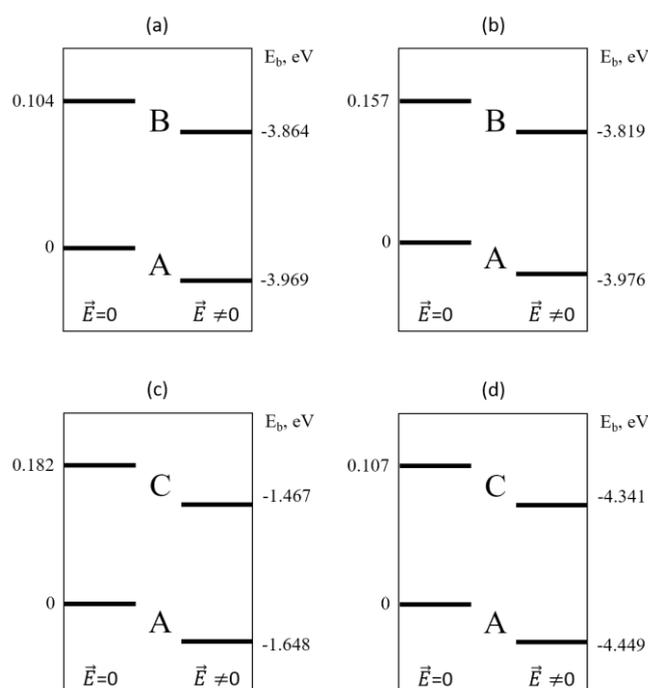


Рисунок 7. Относительные энергии (в эВ на атомную группу CR) двух самых низкоэнергетических полиморфов $(\text{CH})_n$ (a), $(\text{COH})_n$ (b), $(\text{CCl})_n$ (c) и $(\text{CF})_n$ (d) полностью функционализированных графеновых листов при отсутствии поля и в постоянном электрическом поле 1 В/\AA . В качестве начала отсчета энергии взяты «шахматные» структуры в отсутствии электрического поля.

Меньшие поля, достижимые в экспериментах, приведут к еще более слабым эффектам. Таким образом, электрические поля едва ли могут быть использованы для получения необычных полиморфов функционализированных графеновых листов.

На рисунке 8 представлены полные энергии полностью функционализированных графеновых листов как функции размера соответствующих периодических ячеек. Отметим, что стандартное «шахматное» упорядочение радикалов перестает быть самым энергетически выгодным при сжатии на $\sim 6.5\%$ для всех трех систем $(\text{CH})_n$, $(\text{COH})_n$ и $(\text{CF})_n$. При таком сжатии другие полиморфы обладают почти такими же энергиями (см. рисунок 8). Это означает, что в результате функционализации сжатого графена могут появляться домены, состоящие из полиморфов разных типов.

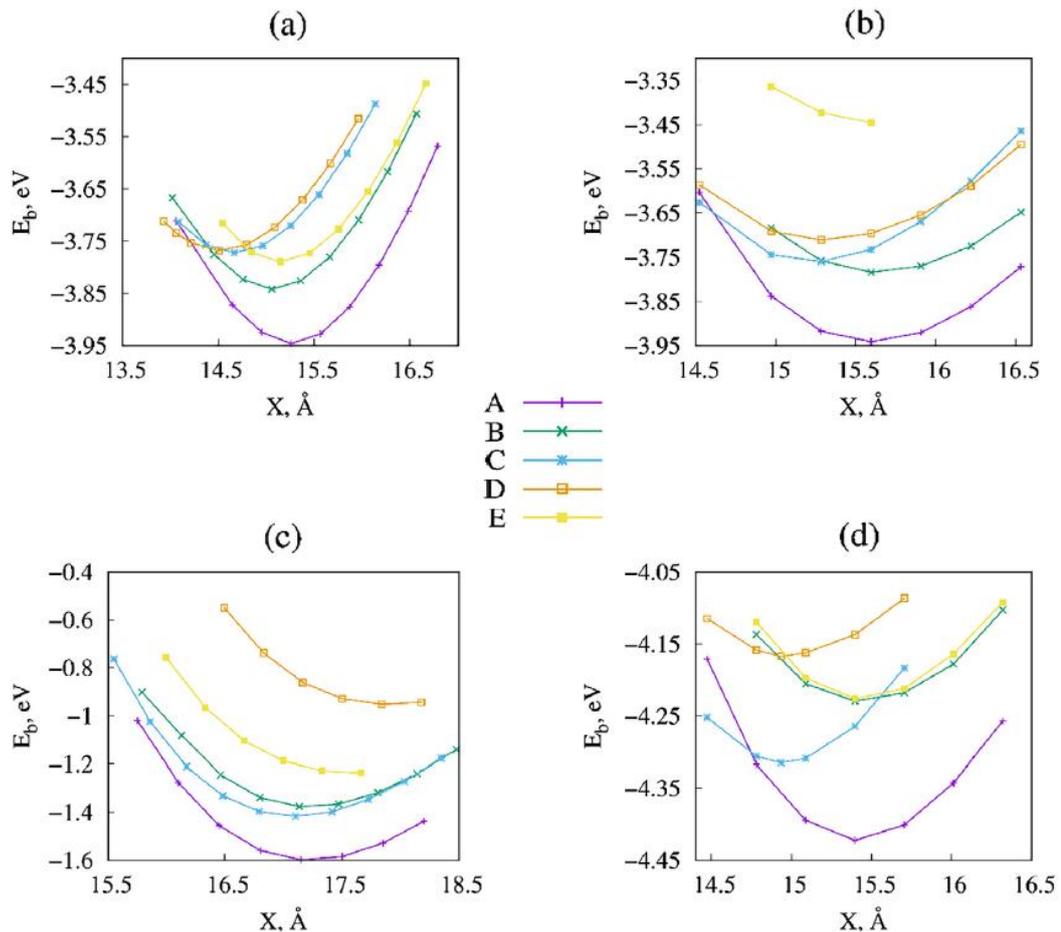


Рисунок 8. Энергии связи E_b (эВ на атомную группу CR) различных полиморфов А – Е для систем $(\text{CH})_n$ (а), $(\text{COH})_n$ (б), $(\text{CCl})_n$ (в) и $(\text{CF})_n$ (д) как функции размера периодической ячейки рассматриваемой системы. Фиолетовые, зеленые, синие, оранжевые и желтые линии отвечают соответственно полиморфам А, В, С, D и Е.

Обычный графен с «шахматным» типом упорядочения водородов состоит из доменов типа А, разделенных границами из атомов, осевших с нарушением этого порядка: фрустрации обязательно случайным образом появляются при гидрировании. В случае сжатого и изогнутого листа подобные фрустрации могут привести к образованию нового домена с другим типом упорядочения водородов. Таким образом, мы прогнозируем образование «полиграфана», состоящего из различных полиморфных областей. Это также верно для графена, функционализированного фтором и гидроксильными группами. В то же время полиморфы хлорированного графена становятся нестабильными под действием механической деформации, что качественно согласуется с ранее полученными результатами. Основной вывод схематически изображен на рисунке 9: сжатие графена приводит к возникновению складок на нем и делает возможным необычный тип упорядочения радикалов на его поверхности.

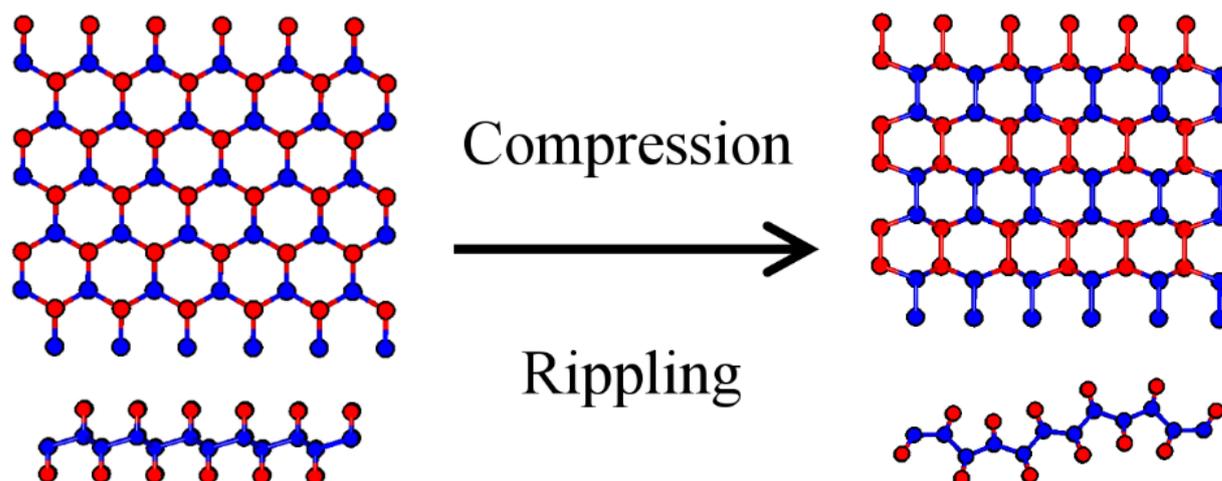


Рисунок 9. Сжатие полностью функционализированного графена приводит к его искривлению и меняет наиболее энергетически выгодный способ упорядочения функциональных групп на его поверхности.

Таким образом, в этой главе мы исследовали, как внешние условия (электрическое поле, растяжение и вызванные сжатием искривления) влияют на относительную устойчивость различных полностью функционализированных полиморфов графена. Рассмотренные нами радикалы H, OH, Cl и F представляют типичные адсорбаты: атомарный водород, галогены и кислородсодержащие группы. Согласно нашим расчетам, только вызванное сжатием искривление графена может обеспечить образование стабильных полиморфов $(\text{CH})_n$, $(\text{COH})_n$ и $(\text{CF})_n$ с необычным типом упорядочения радикалов. Подобные структуры на основе хлорированного графена обладают низкой стабильностью и поэтому не могут быть

синтезированы. Кроме того, механическое растяжение и внешнее электрическое поле вряд ли окажутся полезными при получении новых полиморфов.

Энергия, связанная с образованием границ между доменами различных полиморфов графана, значительно ниже, чем для графеновых листов, функционализированных радикалами F и OH. Таким образом, графан является наиболее перспективным с точки зрения получения новых полиморфов материалом (для него энергия границы составила всего 4 мЭв/СН). Мы предсказываем, что гидрирование волнистого графена на пластичной подложке с предварительно сформированными отверстиями, обеспечивающими доступ водорода к обеим сторонам листа, приведет к образованию доменов из разных полиморфов. Эти домены можно наблюдать, например, при помощи сканирующей туннельной микроскопии.

В обычном «шахматном» полиморфе графана, атомы водорода находятся сравнительно далеко друг от друга. В то же время во втором низкоэнергетическом полиморфе они осаждаются на соседних атомах углерода, и расстояние между ними резко сокращается. Этот факт обеспечивает более легкий обмен кинетической энергией между ними, а также облегчает их соединение, приводящее к десорбции в виде молекулярного водорода. Таким образом, можно ожидать различий в температуре десорбции, колебательных и тепловых характеристиках различных полиморфов графана. В случае успешного синтеза новых полиморфов, увеличится количество основанных на графене 2D-материалов. В частности, новые полиморфы будут обладать пониженной температурой десорбции водорода, что может оказаться полезным при проектировании систем его хранения и доставки.

ГЛАВА 3. ОЗОНИРОВАНИЕ ВОЛНИСТОГО ГРАФЕНА

Настоящая глава посвящена исследованию взаимодействия кислорода O с волнистой поверхностью графена. В отличие от радикалов, рассмотренных в предыдущих главах, кислород образует эпоксидную группу на поверхности графена, связываясь сразу с двумя соседними атомами углерода. Это ослабляет соответствующую C–C связь, поэтому графен с эпоксидными группами имеет тенденцию разрываться при растягивающих деформациях. При сжимающих деформациях, приводящих к возникновению складок, разрывы менее вероятны. Образование эпоксидных групп является первой стадией окисления графена в озоновой атмосфере под действием ультрафиолетового излучения. То же самое справедливо и для углеродных нанотрубок. Озонирование играет важную роль при очистке графена, поэтому взаимодействие кислорода с искривленным графеном имеет практическое значение.

В настоящей главе мы исследуем влияние волнистости графена на энергию его связи с эпоксидной группой.

Рассчитанная энергия связи E_b эпоксидной группы с плоской поверхностью графена составила 1.35 эВ. В случае синусоидально изогнутого графена, значение E_b демонстрирует сильную монотонную зависимость от локальной кривизны листа (см. рисунок 10). Согласно нашим расчетам, самые сильные связи с эпоксидной группой получены для выпуклых областей, тогда как вогнутые области менее реакционны. Таким образом, энергия связи эпоксидной группы с криволинейной поверхностью графена колеблется в пределах от 0.67 до 2.19 эВ. Максимальное значение E_b сравнимо по модулю с энергией диссоциации молекулы кислорода, которая составляет 2.70 эВ/атом.

Представленные расчеты показывают, что шероховатость графена может изменить энергетический выигрыш от адсорбции эпоксидной группы на несколько десятых электронвольта. Таким образом, кривизна графенового листа может значительно влиять на стабильность графена при обработке озоном под действием ультрафиолетового излучения. Волнистый графен менее устойчив к озонированию, чем плоский, из-за наличия выпуклых областей, которые более реакционноспособны по отношению к адсорбции эпоксидных групп.

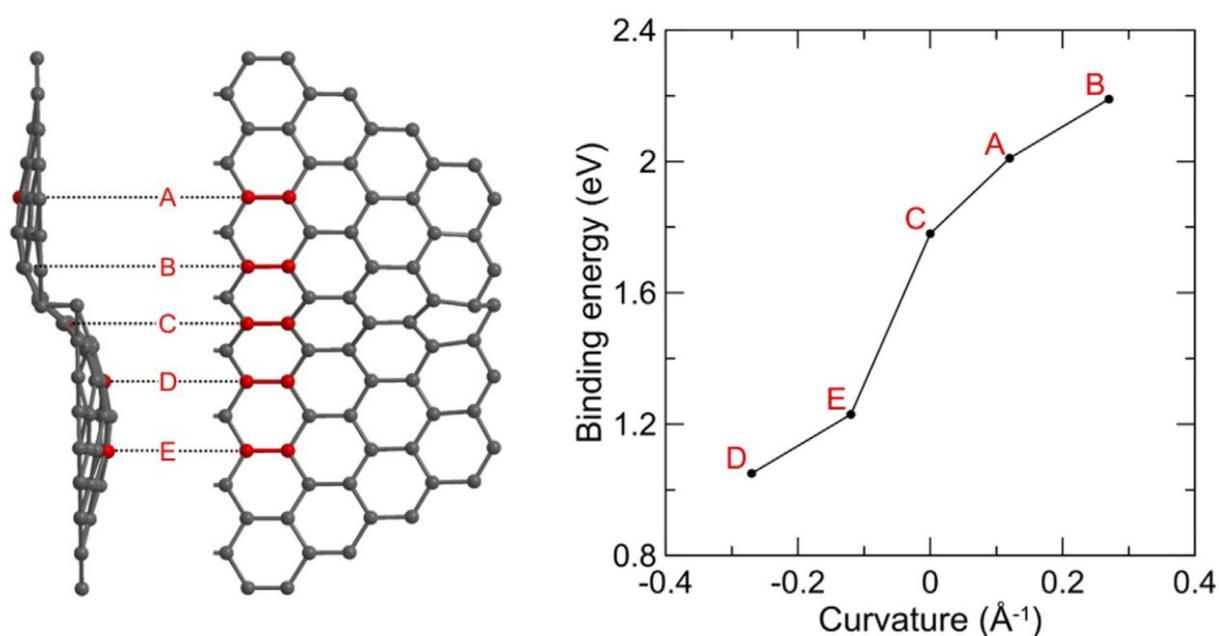


Рисунок 10. Места прикрепления эпоксидной группы на синусоидально изогнутый графен (слева) и зависимость энергии связи E_b эпоксидной группы с графеном как функция его локальной кривизны (справа).

Проведенные расчеты позволяют объяснить повышенную устойчивость эпитаксиального графена на подложке SiC к озонированию, которая была выявлена экспериментально с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния света.

ГЛАВА 4. АДсорбционная СПОСОбность ДЕформированного ГРАФЕНА, ДОПИРОВАННОГО АЗОТОМ

Настоящая глава диссертационного исследования посвящена моделированию адсорбции радикалов H, O, OH, COOH на растянутый графен, легированный замещающими атомами азота. Перечисленные радикалы являются распространёнными адсорбатами: H интересен с точки зрения запасания водорода; O и OH играют важную роль при приготовлении, очистке и функционализации графена; OH и COOH обеспечивают его биосовместимость; COOH улучшает его адсорбционные свойства.

Прежде всего мы рассмотрели адсорбцию радикалов на нерастянутый N-легированный графен. Наши расчёты подтвердили, что радикалы H, OH и COOH связываются только с одним атомом адсорбента, а атомы O образует эпоксидную группу и располагаются над центром C–C или C–N связи. Мы рассчитали энергии адсорбции каждого из радикалов H, OH и COOH на семь различных узлов N-легированного графена, расположенных неэквивалентно относительно замещающего атома азота. Эти узлы отмечены как A0–A7 на рисунке 11, A0 соответствует положению атома азота. В качестве места прикрепления эпоксидной группы рассматривались неэквивалентные пары узлов, отмеченные как B0–B6 на рисунке 11.

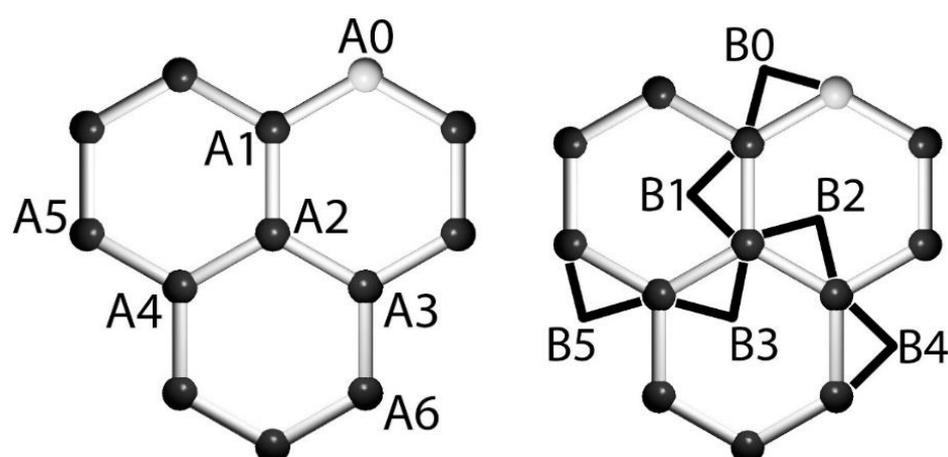


Рисунок 11. Различные неэквивалентные расположения атомов (слева) и пар атомов (справа) N-легированного графена вблизи замещающего атома азота.

Полученные энергии адсорбции представлены на рисунке 12. Расчёты показывают, что радикалы OH, H способны прикрепляться непосредственно к атому азота, в отличие от группы COOH. Из рисунка 12 видно, что наибольший выигрыш в энергии достигается при адсорбции на атом, являющийся ближайшим соседом азота.

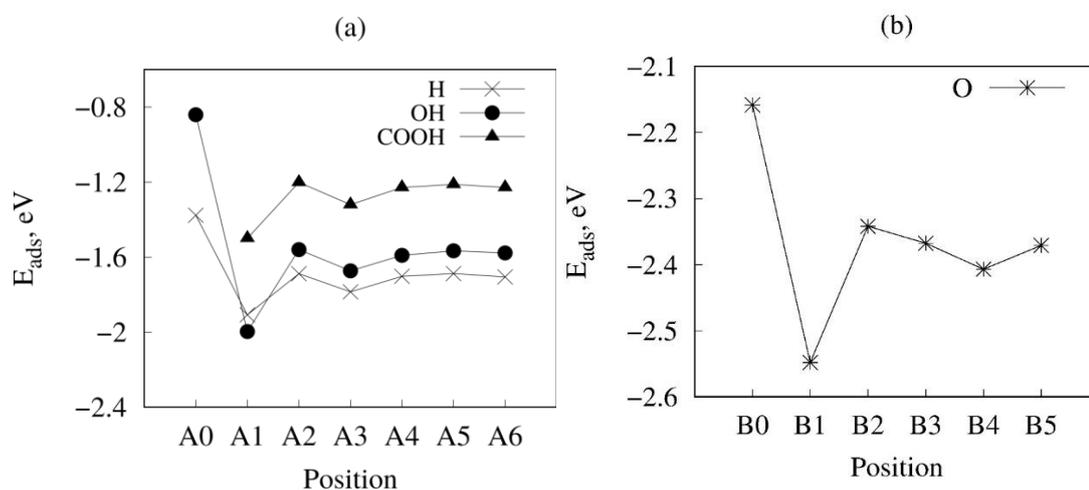


Рисунок 12. Энергии адсорбции E_{ads} радикалов H, OH, COOH (a) и O (b) для их различных взаимных расположений на поверхности N-легированного графена относительно замещающего атома азота.

Отметим, что характер изменения энергии адсорбции, вызванный растяжением, слабо зависит от электроотрицательности и химических свойств адсорбируемого радикала. Адсорбция радикала на графен сопровождается двумя процессами: образованием химической связи, приводящим к понижению полной энергии системы, и искривлением графенового листа, приводящим к её повышению. Энергия адсорбции E_{ads} определяется балансом между двумя указанными факторами. Растяжение графена влияет на оба процесса в сторону увеличения абсолютного значения E_{ads} . Длина связи между адсорбентом и атомом графена монотонно уменьшается при растяжении, что подтверждает наличие химического вклада в изменение энергии адсорбции. С другой стороны, растяжение способствует “разглаживанию” графена и возвращению его в недеформированное “плоское” состояние. Уменьшение энергии деформации, связанной со смещением атомов перпендикулярно плоскости графена, дополнительно повышает абсолютное значение энергии адсорбции.

Наши расчёты показали, что растяжение допированного азотом графена способствует адсорбции, что характерно и для недопированного графена. Однако поведение N-легированного графена демонстрирует несколько важных отличий. Во-первых, узлы N-легированного графена неэквивалентны, и адсорбция должна происходить преимущественно вблизи внедрённого атома азота вне зависимости от химического состава и строения радикала.

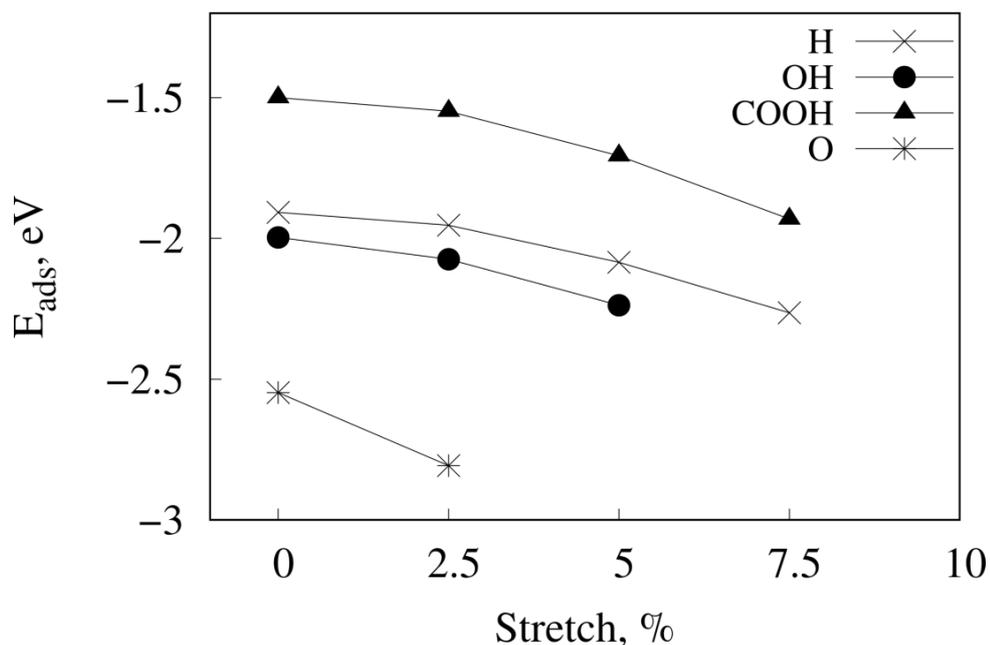


Рисунок 13. Зависимость энергии адсорбции радикалов Н, ОН, СООН и О от величины обратимого растяжения легированного азотом графена.

В этом случае даже небольшого растяжения $\sim 5\%$ достаточно для того, чтобы изменить энергию адсорбции на несколько десятых электрон-вольта. В-третьих, адсорбция на наиболее активные узлы N-легированного графена приводит к гораздо большему энергетическому выигрышу по сравнению с обычным графеном. Этот выигрыш сравним с энергией диссоциации устойчивых молекул H_2 , O_2 , H_2O , HCOOH и других. В зависимости от степени растяжения графена, диссоциация этих соединений с последующей адсорбцией на графен может оказаться как экзо-, так и эндотермической. Разумеется, для протекания таких реакций необходимо преодоление соответствующих энергетических барьеров, и их практическое осуществление, скорее всего, потребует специальных катализаторов. Тем не менее, нами продемонстрирована принципиальная возможность управления подобными реакциями посредством обратимого механического растяжения.

ГЛАВА 5. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ИЗОГНУТОГО ГРАФЕНА С НИКЕЛЕМ

Эта глава диссертационного исследования посвящена моделированию изгибания никелированного графена. В первой части главы описывается и обосновывается эмпирический потенциал, корректно воспроизводящий взаимодействие атомов никеля с графеном. Чтобы подчеркнуть общность подхода, используемого при разработке эмпирического потенциала, мы

добавили в исследование литий и серебро, а помимо графена рассмотрели родственный 2D материал – силицен.

Выбор металлов (Ni, Li, Ag) обусловлен их практической значимостью. Высокая растворимость графена в никеле позволяет использовать последний для получения графена на большой площади. Серебро является традиционным материалом подложки для получения силицена. Взаимодействие 2D материалов с литием играет важную роль в конструкции литий-ионных аккумуляторов. Литий является основным элементом, поставляющим носители заряда для электрохимических источников тока на основе графена, силицена или комбинированных графен/силициновых анодов.

Первопринципные подходы не всегда применимы к относительно большим системам, содержащим сотни или тысячи атомов, из-за ограниченных вычислительных ресурсов. Они также неэффективны при молекулярно-динамическом моделировании в течение длительного промежутка времени. Поэтому менее точные, но гораздо более производительные эмпирические силовые поля также активно используются в молекулярно-динамических исследованиях. Уже разработаны несколько эмпирических металл-углеродных и металл-кремниевых многочастичных потенциалов. Наиболее известными из них являются потенциалы, основанные на порядке связей (bond order), предложенные Шибутой и Маруямой и Лебедевой с соавторами, а также некоторые параметризации силового поля ReaxFF. Однако потенциалы, основанные на порядке связей, часто разрабатываются и тестируются на кластерах и наноструктурах, которые сильно отличаются от sp^2 -гибридизованного листа графена или силицена с адсорбированным атомом металла. По этой причине такие подходы иногда не воспроизводят геометрию, энергии связи и частоты колебаний адсорбированных атомов металлов на графене или силиcene, если только они не были специально подобраны к соответствующим системам. Поэтому многие исследователи выбирают более простой трехпараметрический парный потенциал Морзе для описания взаимодействий между металлами и поверхностями графена и силицена (ссылки приведены в диссертации). Одни и те же расчеты часто повторяются с различными наборами параметров Морзе, чтобы выявить влияние этих параметров на результаты моделирования.

Мы подобрали параметры Морзе для взаимодействия силицена с никелем на основе энергий связи E_b , длин связей l и вторых производных энергии E'' , определяющих частоты колебаний атомов металла, рассчитанных методами DFT-D3 для фуллеренов (см. Таблицу 2).

Таблица 2. Значения E_b , l , и E'' , посчитанные для систем $C_{60}M$ и $C_{59}M$ при помощи потенциала Морзе (для взаимодействия фуллерен-металл) и в рамках теории функционала плотности. Ранее использовавшиеся параметры Морзе обозначены как Морзе I, тогда как предложенные в нами параметры обозначены как Морзе II.

Ме- талл	Метод	Параметры Морзе U_0 (эВ); β (1/Å); R_0 (Å)	E_b (эВ)	l (Å)	E'' (эВ/Å ²)
Фуллерен C ₆₀ M (трехкоординированные углеродные атомы)					
Ni	Morse I	2.431; 3.295; 1.763	-14.82	1.760	93.62
	Morse II	0.363; 1.652; 2.282	-2.73	2.220	8.16
	DFT-D3	–	-2.73	2.220	8.16
Ag	Морзе I, интерполяция	0.897; 1.962; 2.803	-6.25	2.769	35.37
	Morse II	0.009; 1.150; 3.450	-0.09	3.264	0.29
	DFT-D3	–	≈-0.09	≈3.286	≈0.14
Li	Морзе I	1.259; 1.707; 2.065	-9.26	2.009	24.31
	Морзе II	0.214; 1.819; 2.360	-1.53	2.317	5.93
	DFT-D3	–	-1.53	2.317	5.93
Замещенный фуллерен C ₅₉ M (двухкоординированные углеродные атомы)					
Ni	Морзе I [29]	2.431; 3.295; 1.763	-12.03	1.764	29.88
	Морзе II	2.417; 2.147; 1.884	-7.25	1.884	15.77
	DFT-D3	–	-7.25	1.884	15.77
Ag	Морзе I, интерполяция	0.897; 1.962; 2.803	-2.70	2.803	13.61
	Морзе II	0.425; 2.490; 2.179	-1.59	2.143	7.82
	DFT-D3	–	-1.59	2.143	7.82
Li	Морзе I	1.259; 1.707; 2.065	-0.25	2.065	11.06
	Морзе II	2.181; 0.682; 2.247	-3.02	2.247	3.50
	DFT-D3	–	-3.02	2.247	3.50

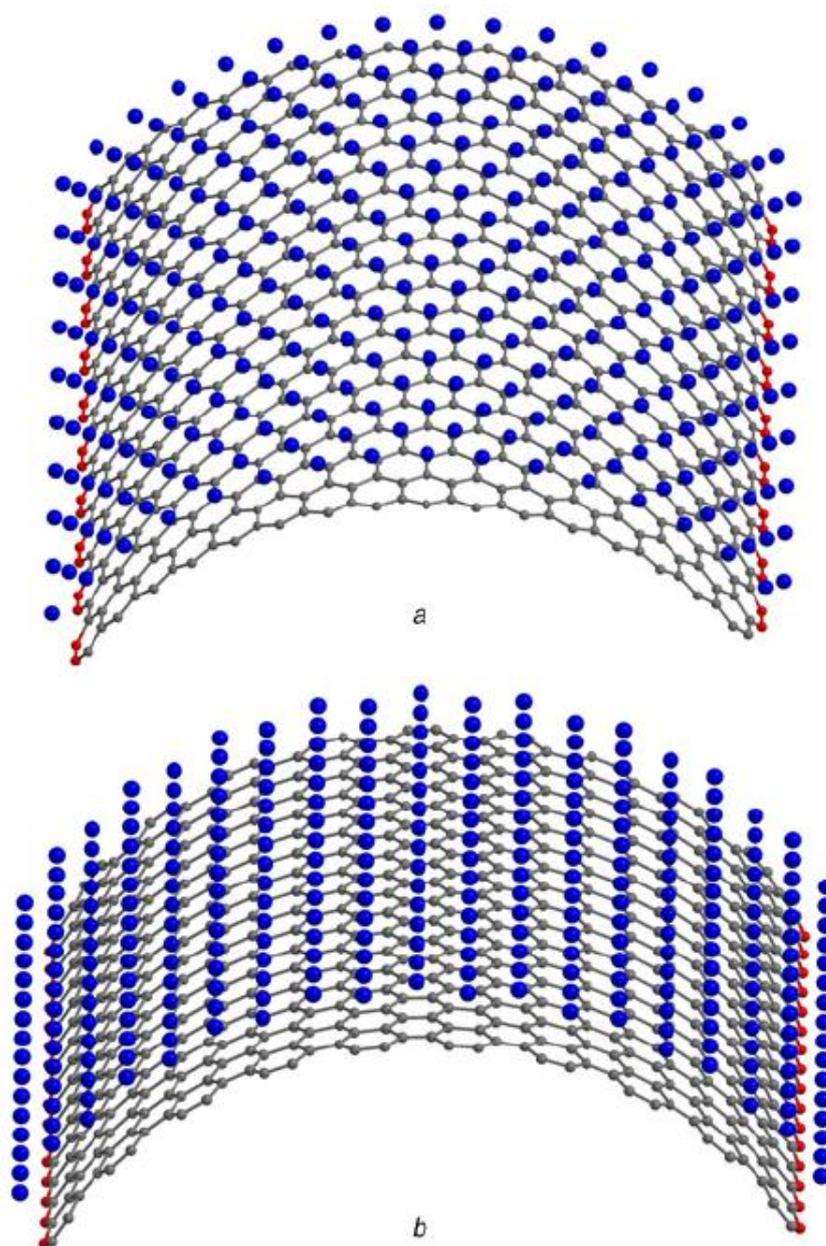


Рисунок 14. Атомистическая модель никелированного графена в виде кластера $C_{678}Ni_{304}$ с кривизной в направлениях зигзаг (а) и кресло (b). Синие, серые и красные сферы соответствуют атомам никеля, свободным атомам углерода и закрепленным атомам углерода.

Как видно из таблицы, найденные нами параметры (Морзе II) значительно лучше воспроизводят данные *ab initio*, чем ранее использовавшиеся параметры Морзе I (все ссылки приведены в диссертации). Далее эти параметры тестировались на больших фуллеренах C_{240} , а затем использовались для описания C-Ni взаимодействия в никелированной пленке графена (см. рисунок 14). C-C и Ni-Ni взаимодействия описывались потенциалами Бреннера и Шибуты-Мариямы, соответственно. Полученная зависимость среднего значения потенциальной энергии

ΔU изогнутого листа $C_{678}Ni_{304}$ от его кривизны в разных направлениях (зигзаг и кресло) представлена на рисунке 15. Энергия плоского листа в наших расчетах полагается равной нулю (берется за точку отсчета энергии). Общий вид зависимости энергии от кривизны одинаков как для разных направлений изгиба (зигзаг и кресло), так и для разных температур (300 и 1300 К). Плоские конфигурации листа $C_{678}Ni_{304}$ оказываются энергетически неблагоприятными во всех случаях. Максимальный прирост энергии достигается при отрицательных значениях кривизны (никель внутри) и соответствует радиусу кривизны $R = 25 \text{ \AA}$. Он составляет 26 и 24 мэВ на атом углерода при $T = 300$ и $T = 1300$ К, соответственно. Для положительной кривизны (никель снаружи) максимальный энергетический выигрыш достигается при $R = 35 \text{ \AA}$. Он составляет 24 и 23 мэВ на атом углерода при $T = 300$ и $T = 1300$ К, соответственно. Эти значения имеют тот же порядок величины, что и типичная энергия ван-дер-Ваальсова взаимодействия графена с подложкой, поэтому присутствие подложки под графеном может предотвратить наблюдаемый изгиб. Интересно, что глобальные энергетические минимумы соответствуют конфигурации с отрицательной кривизной. Этот факт кажется неожиданным ввиду несовпадения констант решетки графена и никелевой пленки. Равновесные кривизны соответствуют радиусам в несколько нанометров и зависят от знака кривизны системы. Направление изгиба (зигзаг или кресло) оказывает незначительное влияние на процесс искривления. Повышение температуры делает изгиб менее энергетически выгодным, но остается незначительным вплоть до 1300 К.

Поведение никелированного графена при изгибе не объясняется простой суммой вкладов от изгибаемых графена и никелевой пленки. В рассматриваемом композите главную роль играет углерод-никелевое взаимодействие, в результате чего свойства системы качественно отличаются от поведения углеродных и никелевых компонентов, рассматриваемых по отдельности. Представленные результаты подтверждают тенденцию графена с никелевым покрытием изгибаться, а не оставаться плоским, что качественно объясняет появление пор нанометрового размера в композитах на основе никеля и графена, наблюдаемых в экспериментах (ссылки приведены в диссертации).

Эмпирический потенциал Морзе, параметризованный нами для проведения данного исследования, может быть обобщен на другие углерод-никелевые системы, такие как легированные фуллерены, покрытые никелем изоморфы графена или углеродные нанотрубки, никелевые кластеры на волнистом или смятом графене и др. Однако следует учитывать, что параметры этого потенциала могут сильно зависеть от кривизны исследуемой графеновой поверхности.

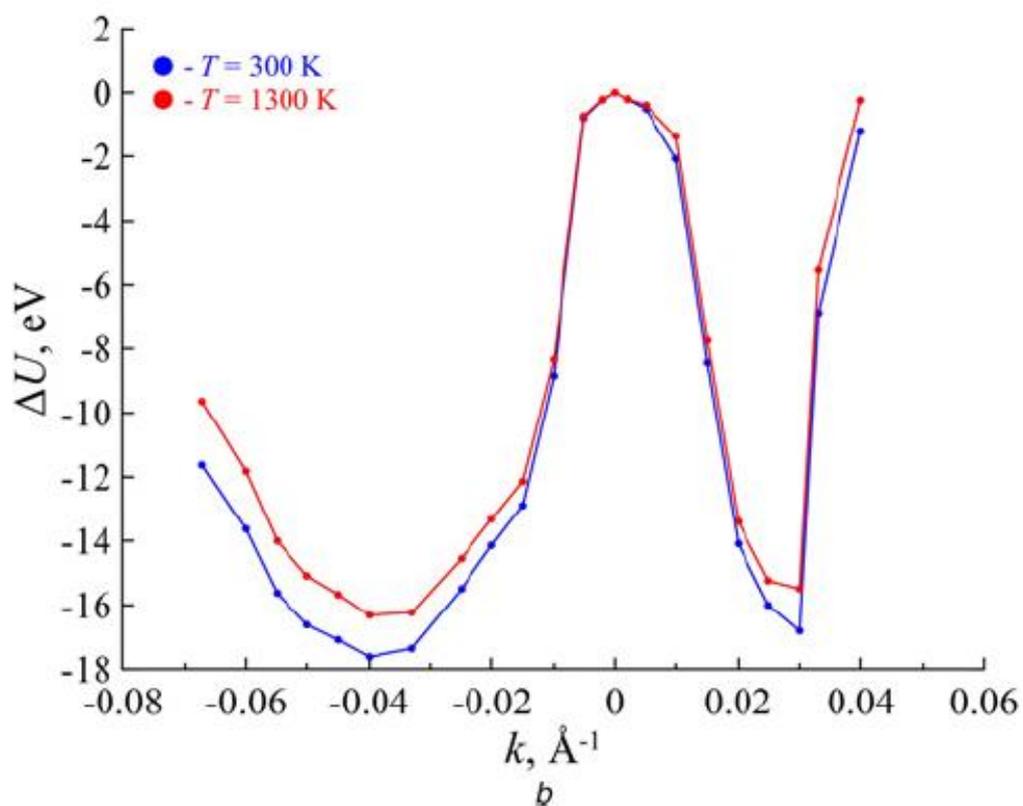
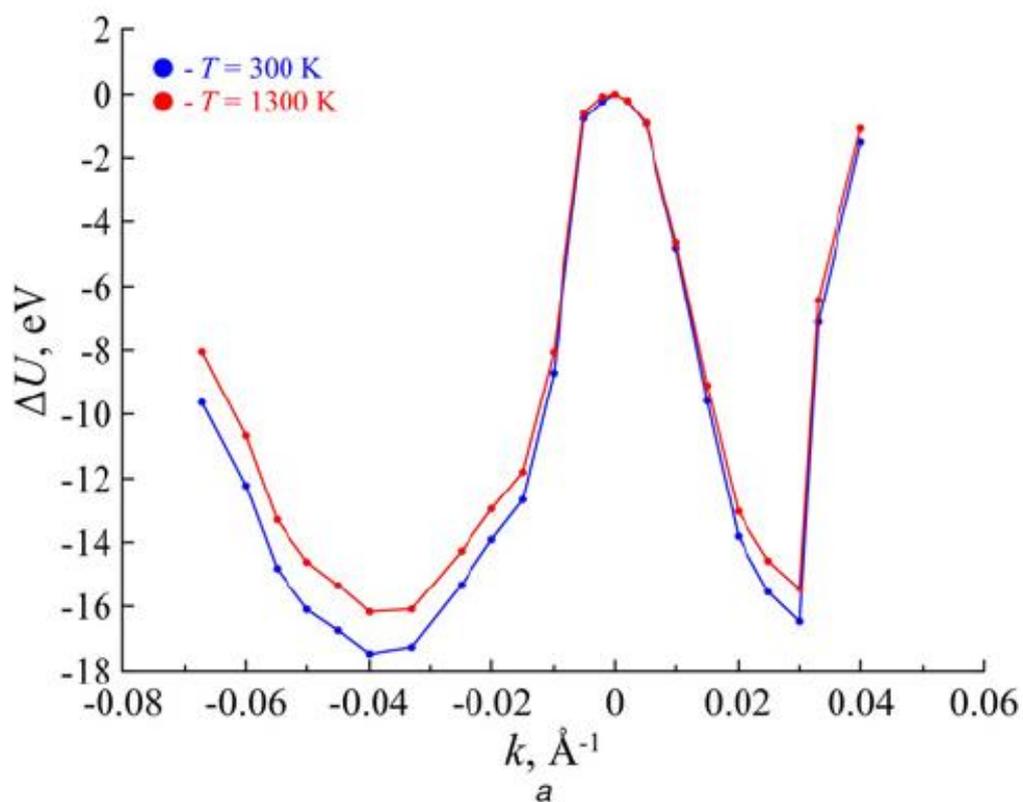


Рисунок 15. Средняя потенциальная энергия ΔU изогнутого листа $\text{C}_{678}\text{Ni}_{304}$ как функция его кривизны k в направлении зигзаг (а) или кресло (б) при температуре 300 К (синие кривые) и 1300 К (красные кривые). За точку отсчета энергии принимается энергия плоского листа.

ГЛАВА 6. ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА ДЕФОРМИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ ПИПОДОВ

В этой главе рассматриваются углеродные пиподы. Эти соединения относятся к типу хозяин-гость (эндоэдрические комплексы) и состоят из фуллеренов, инкапсулированных внутри одностенных углеродных нанотрубок. Пиподы являются перспективным полностью углеродными материалами. В отличие от большинства углеродных систем, они включают в себя наноструктуры с различными размерностями (0D и 1D). Первые пиподы, содержащие только фуллерены C_{60} , были синтезированы в 1998 году путем каталитического импульсного лазерного испарения графита. Позднее были успешно синтезированы пиподы на основе C_{70} и более крупных фуллеренов и металлофуллеренов. Пиподы рассматриваются как перспективные материалы для устройств хранения водорода, генераторы с частотой в десятки гигагерц, высокотемпературные сверхпроводники и полевые транзисторы.

Ранее было установлено, что процесс инкапсуляции фуллеренов C_{60} оказывается экзотермическим только для нанотрубок диаметром более 11.8 Å. При таких значениях диаметра происходит обобществление электронных орбиталей, изначально принадлежавших фуллеренам и нанотрубке. Согласно предыдущим исследованиям, сила гибридизации между углеродной нанотрубкой и фуллереном C_{60} оказывалась достаточно слабой. Поэтому несмотря на то, что состояния C_{60} лежали вблизи уровня Ферми, электронные свойства экзотермически образовавшихся пиподов (металлические или полупроводниковые) оказывались качественно такими же, как у исходных углеродных нанотрубок.

Для достижения более широкой вариабельности электронных характеристик пиподов, внутрь нанотрубки инкапсулируются другие фуллерены, отличные от C_{60} . Выполненные ранее эксперименты показывают, что нанотрубки, полученные методом каталитического дугового испарения, самопроизвольно заполняются различными фуллеренами от C_{36} до C_{120} . Распределение размеров фуллеренов определяется диаметром нанотрубки: чем уже трубка, тем меньшие фуллерены она содержат. Кластер C_{36} является одним из самых маленьких фуллеренов, обнаруженных внутри нанотрубок, что объясняет наш особенный интерес к пиподам на его основе. Хотя C_{36} не так распространен, как и C_{60} , он был успешно синтезирован и отделен в 1998 году.

Известно, что C_{36} имеет два основных изомера с симметриями D_{6h} и D_{2d} . Проведенные расчеты показали, что внешняя нанотрубка оказывает значительное влияние как на относительную устойчивость этих изомеров, так и разделяющий их на энергетический барьер. Рассчитанные зонные структуры для соответствующих пиподов и пустой нанотрубки представлены на рисунке 16. Видно, что исходная углеродная нанотрубка является

полупроводником с запрещенной зоной 0.50 эВ. Оба изомера $D_{6h}-C_{36}$ и $D_{2d}-C_{36}$ имеют состояния внутри запрещенной зоны нанотрубки, что приводит к уменьшению запрещенной зоны пипода по сравнению с полый нанотрубкой. Таким образом, допирование запрещенной зоны оказывается возможным без введения в углеродную систему каких-либо металлов или других химических элементов.

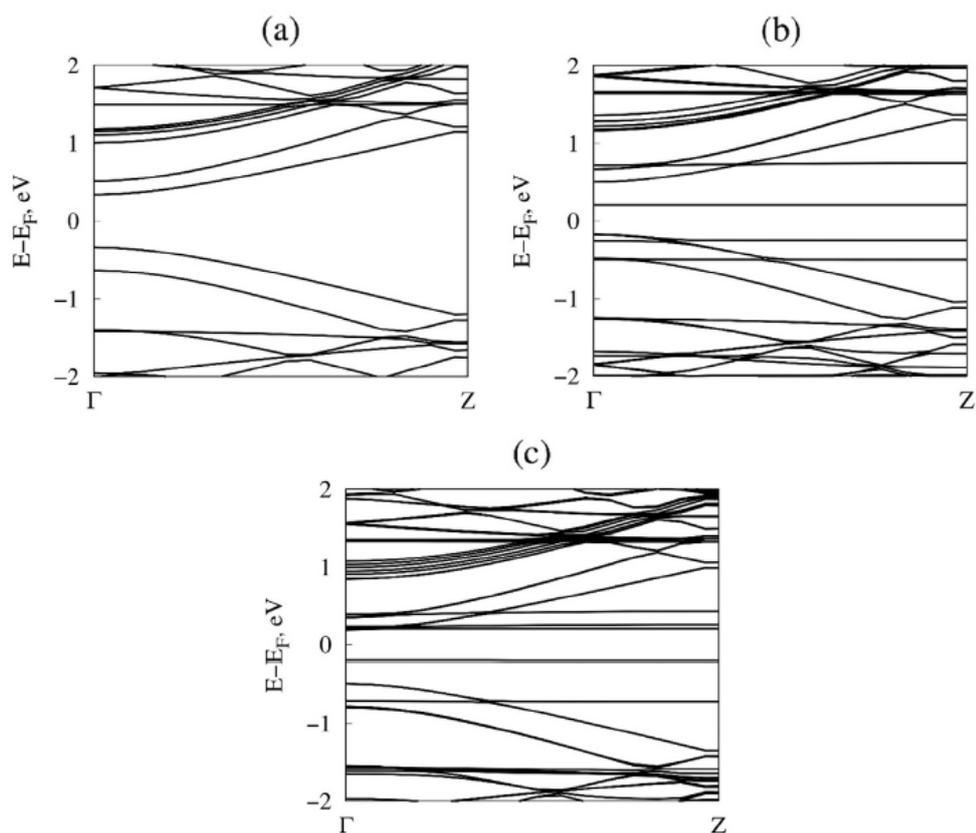


Рисунок 16. Зонные структуры для углеродной нанотрубки (14,0) (a) и пиподов на ее основе, содержащих фуллерены $D_{6h}-C_{36}$ (b) и $D_{2d}-C_{36}$ (c).

Ниже представлены щели углеродных пиподов на основе C_{36} при их одноосной механической деформации, приложенной вдоль оси системы. Мы наблюдали фазовый переход механически деформируемых пиподов из полупроводникового состояния в металлическое. Отметим, что указанный переход в пиподах требует существенно более низких деформаций, чем в исходной полупроводниковой нанотрубке. Таким образом, механическая деформация позволяет настраивать запрещенную зону пиподов для получения необходимых (полупроводниковых или металлических) свойств в одном и том же материале. Важно, что необходимые деформации соответствуют линейной части кривой напряжение-деформация, то есть лежат ниже предела упругости системы. Это позволяет обратимо менять электронную структуру пипода. Учет комнатной температуры, а также изменение плотности фуллеренов

внутри углеродной нанотрубки, не меняют металлических свойств напряженного пипода. Напротив, изменения диаметра системы приводят к качественно иной эволюции запрещенной зоны под действием внешней деформации.

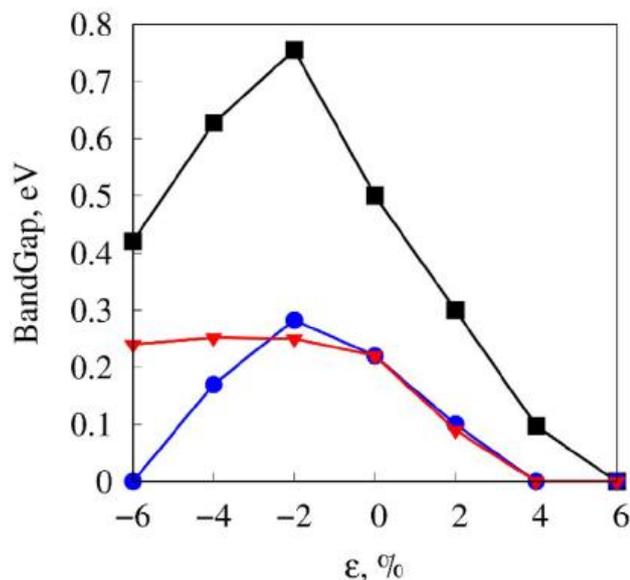


Рисунок 17. Запрещенные зоны углеродной нанотрубки (14,0) (квадраты, черная линия), и пиподов на ее основе, содержащих фуллерены D_{6h}-C₃₆ (круги, синяя линия), и D_{2d}-C₃₆ (треугольники, красная линия) как функции одноосной деформации, приложенной вдоль оси системы.

ВЫВОДЫ

Цель диссертационной работы состояла в исследовании влияния механических напряжений и искривлений графенового листа на его адсорбционные свойства, а также установление взаимосвязи между механической деформацией и зонной структурой графена и углеродных пиподов. Для достижения поставленной цели применялись различные расчетные методики – теория функционала электронной плотности, модель сильной связи и эмпирические силовые поля; молекулярная динамика, гипердинамика, оптимизация седловых точек. В ходе работы были реализованы компьютерные алгоритмы, направленные на эффективное моделирование графена и родственных структур. Как механическое натяжение, так и искривление графена сильно меняет его электронную структуру и адсорбционные свойства. Поэтому механическая деформация может рассматриваться как эффективный способ настройки характеристик графена, углеродных пиподов и родственных систем. На основании проведенных расчетов были сделаны следующие выводы:

1. Для моделирования адсорбции одиночного радикала на графен необходимо учитывать искривления графенового листа на большой площади вокруг узла адсорбции. Для этого приходится рассматривать конечный фрагмент графена или периодическую ячейку, содержащую не менее нескольких сотен атомов. Поскольку моделирование большого числа атомов в рамках *ab initio* подходов может оказаться слишком затратным, предлагается использовать разработанную нами QM/QM методику, в рамках которой некоторая часть атомов вблизи места адсорбции рассчитывается *ab initio* методами, а остальные атомы – при помощи специально параметризованной неортогональной модели сильной связи.
2. При механическом растяжении графена энергия его связи линейно растет с увеличением деформации. Угол наклона этой линейной зависимости слабо зависит от химического строения радикала и определяется количеством связей между ним и графеном (одна или две). При всестороннем растяжении графена его безщелевая структура сохраняется, а скорость Ферми линейно зависит от деформации. В случае одноосной деформации в спектре появляется щель, величина которой немонотонно зависит от деформации.
3. Как растяжение, так и искривление графена меняет эффективный потенциал взаимодействия адсорбатов на его поверхности. В частности, при функционализации шероховатого графена возможно образование доменов с необычным упорядочением радикалов на поверхности листа, которое при этих условиях энергетически выгоднее обычного («шахматного») упорядочения. Особенности взаимодействия радикалов на поверхности графена и способы их упорядочения сильно зависят от химического состава этих радикалов.
4. Шероховатость графена снижает его устойчивость к озонированию. Достаточно гладкий графен способен выдерживать озонирование в течение нескольких минут, что достаточно для его очистки от остаточных полимеров. Данный вывод, сделанный на основе расчетов, был подтвержден экспериментально.
5. Замещающее допирование азотом увеличивает адсорбционную способность графена. Наиболее активным по отношению ко всем рассматриваемым радикалам оказывается атом углерода, ближайший к узлу азотного допирования. При растяжении допированного азотом графена энергия его связи с радикалами линейно увеличивается с ростом деформации. Связь C-N в допированном азотом графене и фуллерене C₂₀ является менее прочной и имеет тенденцию разрываться при деформации или нагреве. Однако даже сильно искривленный фуллерен C₂₀, допированный одним атомом азота, остается устойчивым при комнатной температуре, хотя активационный барьер, препятствующий потере его додекаэдрической формы, снижается с 4.93 до 2.98 эВ.

6. Распространенный потенциал Терсоффа для BNC соединений неудовлетворительно описывает допированный азотом графен. Поэтому нами предложено новое эмпирическое силовое поле на основе потенциалов Бреннера и Морзе, воспроизводящее энергетические и упругие характеристики допированного азота графена. Тем не менее, процессы образования дефектов в графене и родственных системах предпочтительно исследовать в рамках более точных полуэмпирических и неэмпирических методик. Нами разработан и реализован гипердинамический алгоритм, ускоряющий обычную молекулярную динамику в 10^6 и более раз, что дает возможность исследовать образование дефектов при низких температурах. Алгоритм успешно апробирован на углеродных и углеродно-азотных системах.
7. Часто используемые эмпирические межатомные потенциалы (Мариямы-Шибуты, Морзе с интерполированными параметрами) качественно неправильно описывают взаимодействие графена с атомами никеля и других металлов. Нами предложена новая параметризация потенциала Морзе, воспроизводящая энергии, длины связей и частоты колебаний атома металла на графене, фуллеренах C_{60} и C_{240} , а также чашеобразных конфигурациях C_{20} , полученные из *ab initio* вычислений. Проведенные молекулярно-динамические исследования показали, что никелированная пленка графена самопроизвольно изгибается, причем ее поведение качественно отличается от поведения отдельных компонентов (пленки никеля и графена) за счет сильного C–Ni взаимодействия.
8. Экспериментально наблюдаемое резкое падение проводимости углеродного пипода под действием УФ облучения объясняется коалесценцией инкапсулированных фуллеренов C_{60} . Расчеты показали, что фуллерены сильно влияют на электронную структуру нанотрубки, и их коалесценция приводит к падению проводимости системы на несколько порядков величины.
9. Внешняя нанотрубка меняет относительные энергии инкапсулированных в нее изомеров фуллеренов C_{36} , а также активационный барьер, определяющий кинетику перехода от одного изомера к другому. В частности, внутри нанотрубки наименьшей энергией обладает изомер D_{6h} - C_{36} , а в вакууме – D_{2d} - C_{36} .
10. Среди всех зигзагообразных и кресельных нанотрубок, система (14,0) демонстрирует наибольшую адгезию к фуллеренам C_{36} . Пипод на основе этой полупроводниковой нанотрубки уменьшает свою энергетическую щель и даже переходит в металлическое состояние при относительно небольших механических деформациях (в пределах 4%), лежащих в области его упругости. Эффект сохраняется при комнатной температуре и

слабо зависит от плотности инкапсулированных фуллеренов, но пропадает при увеличении диаметра системы.

Публикации по теме диссертации:

Статьи Web of Science/Scopus

- [1] Katin, K.P. Molecular Hyperdynamics coupled with the nonorthogonal tight-binding approach: implementation and validation / K.P. Katin, K.S. Grishakov, A.I. Podlivaev, M. M. Maslov // J. Chem. Theor. Comput. – 2020. Vol. 16(4). P. 2065-2070. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.jctc.9b01229>
- [2] Abdolahi, N. The study of thiazole adsorption upon BC₂N nanotube: DFT/TD-DFT investigation / N. Abdolahi, M.B. Javan, K.P. Katin, A. Soltani, S. Shojaee, S. Kaveh // Struct. Chem. – 2020. V. 31. P. 1959-1967. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11224-020-01557-1>
- [3] Salem, M. Interaction of dopants and functional groups adsorbed on the carbon fullerenes: Computational study / M. Salem, K.P. Katin, S. Kaya, A.I. Kochaev, M.M. Maslov // Physica E: Low Dimensional Systems and Nanostruct. – 2020. – V. 124. – P. 114319. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.physe.2020.114319>
- [4] Galashev, A. Computer Test of a Modified Silicene/Graphite Anode for Lithium-Ion Batteries / A.Y. Galashev, K.A. Ivanichkina, K.P. Katin, M.M. Maslov // ACS Omega – 2020. V. 5 (22). P. 13207-13218. DOI: <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c01240>
- [5] Katin, K.P. Tuning the supercritical effective charge in gapless graphene via Fermi velocity modifying through the mechanical stretching / K.P. Katin, K.S. Krylov, M.M. Maslov, V.D. Mur // Diam.&Related Mater. – 2019. – V. 100. – P. 107566. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2019.107566>
- [6] Galashev, A.Y. Morse parameters for the interaction of metals with graphene and silicene / A.Y. Galashev, K.P. Katin, M.M. Maslov // Phys. Lett. A. – 2019. V. 383. – P. 252-258. <https://doi.org/10.1016/j.physleta.2018.10.025>
- [7] Grishakov, K.S. Relative stabilities of various fully functionalized graphene polymorphs under mechanical strain and electric field / K.S. Grishakov, K.P. Katin, V.S. Prudkovskiy, M.M. Maslov // Appl. Surf. Sci. – 2019. – V. 463. – P. 1051-1057. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.09.044>
- [8] Galashev, A. Computational study of lithium intercalation in silicene channels on a carbon substrate after nuclear transmutation doping / A. Galashev, K. Ivanichkina, K. Katin, M. Maslov // Computation. – 2019. – V. 7. – P. 60. DOI: <https://doi.org/10.3390/computation7040060>
- [9] Katin, K.P. On the impact of substrate uniform mechanical tension on the graphene electronic structure / K.P. Katin, M.M. Maslov, K.S. Krylov, V.D. Mur // Materials. – 2020. – V. 13(20). P. 4683. DOI: <https://doi.org/10.3390/ma13204683>

- [10] Prudkovskiy, V.S. A bottom-up approach for controlled deformation of carbon nanotubes through blistering of supporting substrate surface / V.S. Prudkovskiy, F. Iacovella, K.P. Katin, M.M. Maslov, N. Cherkashin // *Nanotechnology*. – 2018. – V. 29. – P. 365304.
DOI: <https://doi.org/10.1088/1361-6528/aacc5d>
- [11] Grishakov, K.S. Strain-induced semiconductor-to-metal transitions in C₃₆-based carbon peapods: *Ab initio* study / K.S. Grishakov, K.P. Katin, M.M. Maslov // *Diam.&Related Mater.* – 2018. – V. 84. – P. 112-118. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2018.03.023>
- [12] Долинский, И.Ю. Влияние механического растяжения на адсорбционные свойства легированного азотом графена / И.Ю. Долинский, К.П. Катин, К.С. Гришаков, В.С. Прудковский, Н.И. Каргин, М.М. Маслов // *Физика твёрдого тела*. – 2017. – V. 60(4). – P. 816-820. DOI: <https://doi.org/10.1134/s106378341804008x>
- [13] Katin, K.P. Stone-Wales defects in nitrogen-doped C₂₀ fullerenes: Insight from *ab initio* calculations / K.P. Katin, M.M. Maslov // *Physica E: Low Dimensional Systems and Nanostruct.* – 2018. – V. 96. – P. 6-10. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.physe.2017.09.021>
- [14] Katin, K.P. Molecular dynamics simulation of nickel-coated graphene bending / K.P. Katin, V.S. Prudkovskiy, M.M. Maslov // *Micro&Nano Lett.* – 2018. V. 13. – P. 160-164.
DOI: <https://doi.org/10.1049/mnl.2017.0460>
- [15] Prudkovskiy, V.S. High robustness of epitaxial 4H-SiC graphene to oxidation processes / V.S. Prudkovskiy, K.P. Katin, M.M. Maslov, P. Puech, R. Yakimova, G. Deligeorgis // *J. Phys.: Conf. Ser.* – 2018. – Vol. 1124. – P. 81020. DOI: <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1124/8/081020>
- [16] Katin, K.P. Chemisorption of hydrogen atoms and hydroxyl groups on stretched graphene: A coupled QM/QM study / K.P. Katin, V.S. Prudkovskiy, M.M. Maslov // *Phys. Lett. A.* – 2017. – V. 381. – P. 2686-2690. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.physleta.2017.06.017>
- [17] Prudkovskiy, V. Efficient cleaning of graphene from residual lithographic polymers by ozone treatment / V.S. Prudkovskiy, K.P. Katin, M.M. Maslov, P. Puech, R. Yakimova, G. Deligeorgis // *Carbon*. – 2016. – V. 109. – P. 221-226. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2016.08.013>
- [18] Grishakov, K.S. Theoretical studies of the stone-wales defect in C₃₆ fullerene embedded inside zigzag carbon nanotube / K.S. Grishakov, K.P. Katin, M.M. Maslov // *Adv. Phys. Chem.* – 2016. – V. 2016. – P. 1-4. DOI: <https://doi.org/10.1155/2016/1862959>
- [19] Пищулина, А.Ю. CLUSTVIS1: Новый программный пакет для визуализации атомных кластеров и молекул / А.Ю. Пищулина, С.А. Шостаченко, М.М. Маслов, К.П. Катин, В.С. Прудковский, Р.В. Рыжук, Н.И. Каргин // *Научная визуализация*. – 2015. – Т. 7(1). – С. 30-37.
<http://sv-journal.org/2015-1/03.php?lang=ru>
- [20] Prudkovskiy, V.S. Electronic coupling in fullerene-doped semiconducting carbon nanotubes probed by Raman spectroscopy and electronic transport / V.S. Prudkovskiy, M. Berd, E. Pavlenko, K.P. Katin,

M.M. Maslov, P. Puech, M. Monthieux, W. Escoffier, M. Goiran, B. Raquet // Carbon. – 2013. – V. 57. – P. 498-506. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.02.027>

Программы для ЭВМ:

[21] М.М. Маслов, К.П. Катин. Программа для квантово-химического расчета активационных барьеров химических реакций, основанная на сочетании цепочечного подхода и локальной оптимизации / Программа для ЭВМ. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2019662858. Заявка № 2019661625 от 25 сентября 2019 г. Дата государственной регистрации в Реестре программ для ЭВМ 04 октября 2019 г.

[22] К.П. Катин, В.С. Прудковский, М.М. Маслов. Многомасштабная модель, основанная на первопринципных расчетах и потенциале сильной связи, для описания структурных и энергетических характеристик наносистем на основе графена. Программа для ЭВМ. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2017617785. Заявка № 2017612912 от 04 апреля 2017 г. Дата государственной регистрации в Реестре программ для ЭВМ 12 июля 2017 г.

[23] А.Ю. Пищулина, М.К. Борисова, М.М. Маслов, К.П. Катин, Р.В. Рыжук, Н.И. Каргин. Программное обеспечение для трехмерной визуализации наноструктур и расчета их геометрических свойств. Программа для ЭВМ. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2016611331. Заявка № 2015662217 от 11 декабря 2015 г. Дата государственной регистрации в Реестре программ для ЭВМ 01 февраля 2016 г.

[24] М.М. Маслов, К.П. Катин. Определение геометрии переходных (седловых) конфигураций наноструктур с нетрадиционной геометрией углеродного каркаса. Программа для ЭВМ. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2015663117. Заявка № 2015660192 от 20 октября 2015 г. Дата государственной регистрации в Реестре программ для ЭВМ 10 декабря 2015 г.