

## ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА СОРБЦИИ И МИГРАЦИИ АТОМА УГЛЕРОДА НА ПОВЕРХНОСТИ ГРАФИТА И ГРАФЕНА

Калякин Д.С.,

научный руководитель - канд. физ.-мат. наук Кузубов А.А.

*Сибирский федеральный университет*

Различные углеродные структуры вызывают интерес исследователей в связи с тем, что являются весьма перспективными материалами для микроэлектроники, создания новых источников энергии, эффективных сорбентов. В частности, нанослой графена обладает удельной электропроводностью, соизмеримой с медью. Для создания устройств на основе графена важно иметь возможность модифицировать его отдельные участки. Одним из таких способов является генерация различных дефектов, в частности адатомов.

Теоретические методы (моделирование свойств графена с применением квантово-химических расчетов) позволяют предсказать новые свойства графена, исследовать различные модификации структуры и появления надструктур. При теоретическом изучении надструктур графена, таких как двухслойный графен АВ-типа, в котором половина атомов каждого слоя располагается над и под центрами шестиугольника, важно найти методику расчета, корректно описывающую силы Ван-дер-Ваальса.

Цель данной работы – теоретическое исследование поведения адатомов в углеродных структурах. Для достижения поставленной цели нужно было решить следующие задачи:

- поиск методики расчета, наиболее полно описывающей силы Ван-дер-Ваальса в углеродных структурах;
- исследование поведения адатома на поверхности графена;
- определение энергии взаимодействия слоев в графите;
- определение энергии взаимодействия слоев в двухслойном графене АА-типа;
- исследование поведения адатома в графите.

Исследование проводили в два этапа. На первом этапе проводили поиск функционала и набора базисных функций, наиболее полно описывающих силы Ван-дер-Ваальса.

Расчеты проводили с использованием программного пакета NWChem в рамках теории функционала плотности (DFT) с применением функционалов SVWN5, B3LYP, LC-BOP, PBE, LC-PBE в сочетании с базисами 6-311++G (3df,3pd); 6-311G\*\*;; 6-311G\*\*++ , дисперсионной коррекцией (DFT-D) и коррекцией ошибки суперпозиции базисного набора (BSSE коррекция).

Для сравнения точности различных методик рассчитывали энергию взаимодействия двух молекул бензола, образующих Т-образный димер (рисунок 1).

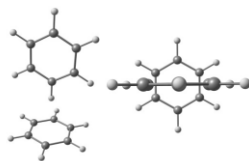


Рисунок 1 - Модельная структура Т-образного димера бензола

Энергию взаимодействия мономеров в Т-образном димере бензола рассчитывали по формуле:

$$E_{вз} = E_{C_{12}H_{12}} - E_{C_6H_6(верт)} - E_{C_6H_6(гор)}, \quad (1)$$

где  $E_{вз}$  - энергия взаимодействия мономеров,  $E_{C_{12}H_{12}}$  – полная энергия димера,  $E_{C_6H_6(верт)}$  - полная энергия бензола, расположенного вертикально,  $E_{C_6H_6(гор)}$  - полная энергия бензола, расположенного горизонтально.

На втором этапе работы проводили расчеты:

1. энергии взаимодействия атома углерода с поверхностью графена в различных положениях;
2. энергии взаимодействия плоскостей графита (двухслойного графена АВ-типа);
3. энергии взаимодействия плоскостей двухслойного графена АА-типа;
4. взаимодействия атома углерода в различных положениях с графитом.

Исследования проводили как в кластерном приближении, так и с использованием периодических структур. Расчеты в рамках кластерного приближения проводили с использованием программного пакета NWChem в рамках теории функционала плотности (DFT) с использованием функционала Пердью-Бурке-Эрзенхова (PBE), набора базисных функций 6-311G\*\*++, дисперсионной коррекции (DFT-D) и коррекции ошибки суперпозиции базисного набора (BSSE коррекция), кроме того, все расчеты дублировали с использованием метода DFT LDA.

Расчеты периодических структур осуществляли с использованием программного пакета VASP в рамках теории функционала плотности (DFT) с использованием функционала Пердью-Бурке-Эрзенхова (PBE), базиса плоских волн, ультрамягких псевдопотенциалов Вандербильта и дисперсионной коррекции (DFT-D), кроме того, все расчеты дублировали с использованием метода DFT LDA. При расчете периодических структур не применялась BSSE коррекция, так как данная поправка может быть использована только для базисных функций гаусового типа.

Для изучения в рамках кластерного приближения энергии взаимодействия плоскостей графита (двухслойного графена АВ-типа) и двухслойного графена АА-типа, а так же энергии взаимодействия атома углерода с поверхностью графита и графена в различных положениях были созданы модельные участки графена (рисунок 2), графита (рисунок 3) и двухслойного графена АА-типа (рисунок 4).

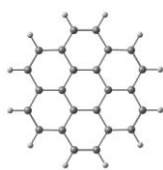


Рисунок 2 – Модельный участок графена

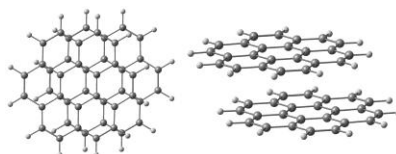


Рисунок 3 – Модельный участок графита

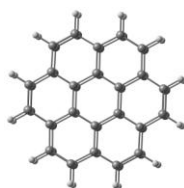


Рисунок 4 – Модельный участок двухслойного графена АА-типа

Энергию взаимодействия адатома углерода с поверхностью графена рассчитывали по формуле:

$$E_{\text{вз}} = E_{\text{слой графена с адатомом}} - E_{\text{слой графена}} - E_{\text{адатома}}, \quad (2)$$

где  $E_{\text{вз}}$  - энергия взаимодействия адатома углерода с поверхностью графена,  $E_{\text{слой графена с адатомом}}$  - полная энергия графена с адатомом углерода,  $E_{\text{слой графена}}$  - полная энергия слоя графена,  $E_{\text{адатома}}$  - полная энергия адатома.

Энергию взаимодействия плоскостей двухслойного графена рассчитывали по формуле:

$$E_{\text{вз}} = E_{2 \text{ слоя графена}} - 2E_{\text{слой графена}}, \quad (3)$$

где  $E_{\text{вз}}$  - энергия взаимодействия слоев графена,  $E_{2 \text{ слоя графена}}$  - полная энергия двухслойного графена,  $E_{\text{слой графена}}$  - полная энергия слоя графена.

Энергию взаимодействия адатома углерода с двухслойным графеном рассчитывали по формуле:

$$E_{\text{вз}} = E_{2 \text{ слоя графена с адатомом}} - E_{2 \text{ слоя графена}} - E_{\text{адатома}}, \quad (4)$$

где  $E_{\text{вз}}$  - энергия взаимодействия адатома углерода с двухслойным графеном,  $E_{2 \text{ слоя графена с адатомом}}$  - полная энергия двухслойного графена с адатомом углерода,  $E_{2 \text{ слоя графена}}$  - полная энергия двухслойного графена,  $E_{\text{адатома}}$  - полная энергия адатома.

В ходе исследования энергии взаимодействия мономеров в T-образном димере бензола различными методиками было выявлено, что наиболее точный результат дает методика PBE-D+BSSE 6-311G\*\*++, основанная на использовании PBE функционала, набора базисных функций 6-311G\*\*++, дисперсионной коррекции и BSSE коррекции. Согласно данному расчету энергия взаимодействия мономеров в T-образном димере бензола равна 12,2 кДж/моль, что сопоставимо с экспериментальными данными ( $10,0 \pm 1,7$  кДж/моль) и результатами расчетов методом объединенных кластеров CCSD (11,4 кДж/моль).

Для подтверждения эффективности выбранной методики был проведен расчет димера бензола PD-типа (рисунок 5).

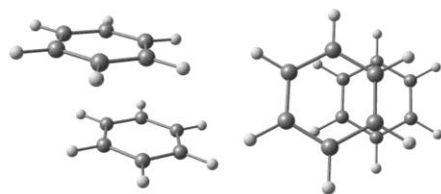


Рисунок 5 – Модельная структура димера бензола PD-типа

Рассчитанная энергия составила 10,4 кДж/моль, что так же хорошо согласуется с экспериментальными ( $10,0 \pm 1,7$  кДж/моль) и CCSD (11,5 кДж/моль) данными.

После определения наиболее точной методики расчета, провели исследование взаимодействия адатома углерода с поверхностью графена в различных положениях. Наиболее оптимальным положением адатома углерода на поверхности графена является положение над связью углерод – углерод (рисунок 6). Энергия взаимодействия адатома с поверхностью графена в этом положении равна 153,1 кДж/моль.

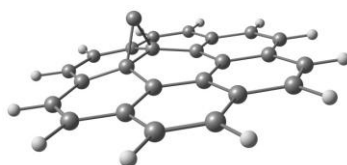


Рисунок 6 – Наиболее энергетически выгодное положение адатома на поверхности графена

Расположение адатома над атомом углерода энергетически невыгодно и, следовательно, неосуществимо.

Энергии взаимодействия плоскостей графита равны 30,6 кДж/моль.

Двухслойный графен АА-типа при оптимизации геометрии переходит в двухслойный графен АВ-типа, следовательно, образование двухслойного графена АА-типа энергетически невыгодно.

Исследование взаимодействия адатома углерода с графитом (двухслойным графеном АВ-типа), показало, что энергия взаимодействия адатома, расположенного между шестиугольником, образованным атомами углерода одной плоскости и связью С-С другой плоскости (рисунок 7), равна 68.1 кДж/моль. Положение адатома между шестиугольником, образованным атомами углерода одной плоскости и атомом углерода другой плоскости, и между атомами двух плоскостей энергетически невыгодно и нереализуемо.

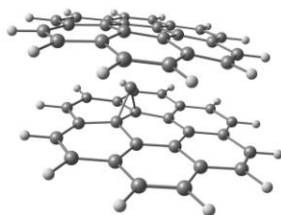


Рисунок 7 - Наиболее энергетически выгодное положение адатома в графите

Из проделанной работы можно сделать следующие выводы:

1. Установлено, что методикой расчета, наиболее эффективно описывающей силы Ван-дер-Ваальса, является методика основанная на расчете периодических структур с использованием РВЕ функционала, набора базисных функций 6-311G\*\*++ и дисперсионной коррекции.

2. Наиболее энергетически выгодным положением адатома на поверхности графена является положение над связью углерод-углерод, с энергией взаимодействия 153,1 кДж/моль. Прочие геометрически возможные положения адатома энергетически невыгодны и нереализуемы.

3. Энергия взаимодействия плоскостей двухслойного графена АВ-типа составляет 30,6 кДж/моль.

4. Двухслойный графен АА-типа при оптимизации геометрии переходит в двухслойный графен АВ-типа, следовательно, образование двухслойного графена АА-типа энергетически невыгодно

5. Наиболее энергетически выгодным положением адатома в двухслойном графене АВ-типа является положение над связью углерод-углерод, с энергией взаимодействия 68.1 кДж/моль. Прочие геометрически возможные положения адатома энергетически невыгодны и неосуществимы.

6. Внедрение адатома как на поверхность графена, так и в двухслойный графен АВ-типа вызывает частичное искажение структуры.