

**ЕЛЕКТРОННЕ МАТЕРІАЛОЗНАВСТВО І ТЕХНОЛОГІЇ**

УДК 539.1; 544.227; 544.182.32

**МОДЕЛИРОВАНИЕ ЦЕНТРОВ АДсорбЦИИ АТОМОВ
ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ НА ПОВЕРХНОСТИ ГРАФЕНА****Горбенко В.И.***Классический частный университет
ул. Жуковского, 70-б, Запорожье, Украина, 69002***Введение**

Графен представляет собой монослой графита с двумерной гексагональной кристаллической структурой. Связь между атомами углерода в такой решетке образуется в результате sp^2 -гибридизации молекулярных орбиталей. Основная особенность этого уникального материала заключается в высокой подвижности электронов, что делает его одним из наиболее перспективных для использования в нанoeлектронике [1-3]. Также графен представляет большой интерес для экспериментального изучения различных квантовых эффектов, имеющих до сегодняшнего дня только теоретические предположения [4; 5]. Однако графеновый лист какого-либо значимого размера не может быть получен в свободном состоянии и требует плоскостного контакта с подложкой, атомами различных металлов и других химических элементов, возможных в среде его получения или получения устройств на его основе [6; 7]. В связи с этим актуальной задачей является изучение взаимодействия атомов различных химических элементов с атомами углерода в структуре графена. В настоящей работе квантово-химическим моделированием проводится исследование центров адсорбции на графене атомов химических элементов 1, 2, 3 и 4-го периодов.

Техника моделирования

Квантово-химические расчеты были выполнены с использованием пакета PC GAMESS [8; 9] на вычислительном кластере Национального технического университета «КПИ». Расчеты выполнены в приближении МО ЛКАО, для чего использовался метод PM3, который среди полуэмпирических методов обладает одним из наилучших наборов параметров для элементов. Применение этого метода позволило в качестве адсорбата рассмотреть следующие химические элементы: H, Be, C, N, O, F, Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Zn, Ga, Ge, As, Se, Br.

Модель графена была представлена 88 атомами углерода и 36 атомами водорода, расположенными по его периметру (рис. 1). До включения атомов адсорбата в изучаемую систему выполнялся расчет, оптимизирующий геометрию модели листа графена. Для этого также использовался метод PM3.

Для атомов адсорбата, независимо от их типа, в качестве начального было выбрано мостиковое положение (рис. 2, положение В). Оно располагалось вблизи центра выбранной модели графена, на одном и том же расстоянии (1.21 Å) относительно каждого из двух центральных атомов углерода. Эти атомы углерода имеют между собой спаренную и, следовательно, наиболее короткую связь – начальное расстояние между ними равно 1.37 Å и соответствует обычной геометрии графена.

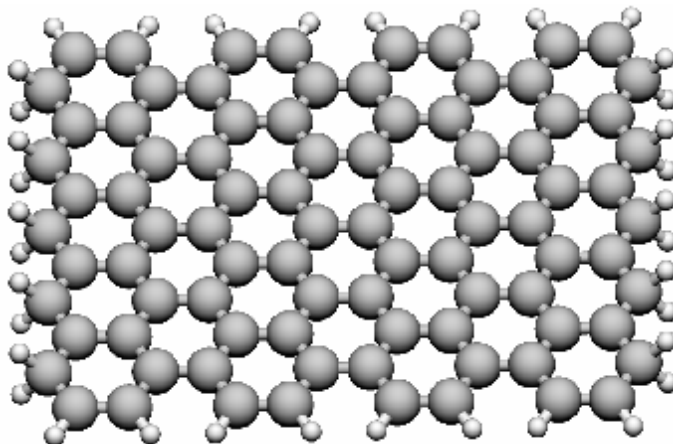


Рис. 1. Модель графена C88H36

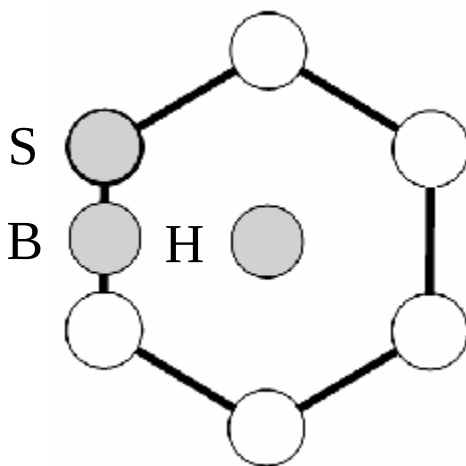


Рис. 2. Возможные положения адсорбата относительно атомов гексагональной ячейки графена: В – над серединой связи C-C (мостиковое); S – над одним из атомов углерода; H – над центром ячейки

Результаты моделирования

Выполненное моделирование показало, что месторасположения возможных центров адсорбции атомов различного типа относительно подложки существенно отличаются (рис.2). Кроме того, образуемые связи между атомом адсорбата и атомами графена ведут к реконструкции самого графенового листа. Наиболее значимые изменения происходят с атомами в центре адсорбции, меньшие – с атомами второго круга. На рис. 3 показаны изменения длин связей между атомами графена при адсорбции атома водорода. Центр адсорбции атома водорода находится над одним из атомов углерода на расстоянии $\sim 1.13 \text{ \AA}$ от него. Образование связи H-C влияет на связь между этим атомом углерода и его ближайшими соседями, обусловленную изменением гибридизации молекулярных орбиталей с sp^2 на sp^3 . Длины трех связей C-C в центре становятся практически одинаковыми и равными $1.495 \pm 0.001 \text{ \AA}$. Изменение других связей менее существенны и, по сути, являются противодействием системы на структурные изменения в центре адсорбции.

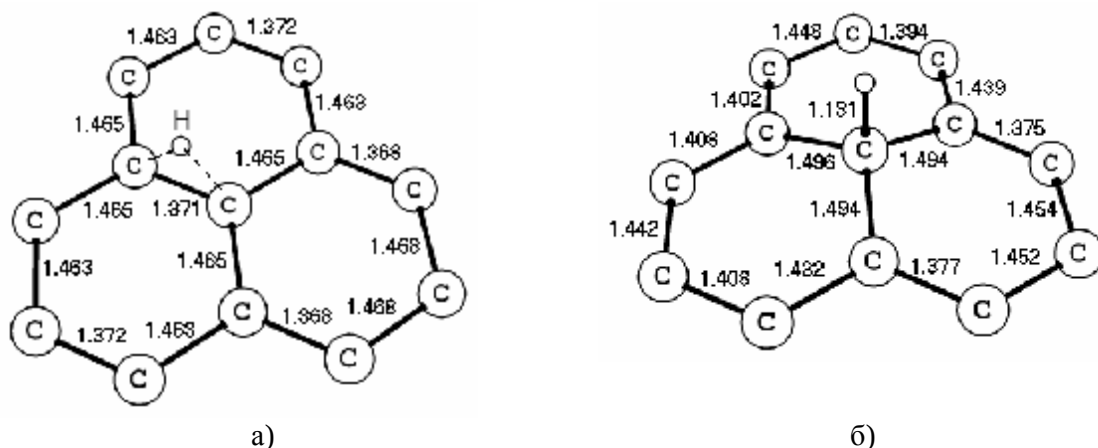


Рис. 3. Длины связей C-C соседних атомов до (а) и после (б) расчетной оптимизации в центре адсорбции атома водорода

В табл. 1 показано соответствие между типом атома адсорбата и типом возможного центра его адсорбции на листе графена. Равновесное положение атома Ga находится между положениями S и H, а для атомов Be и Al – между положениями B и H.

Таблица 1

Центры адсорбции атомов химических элементов

Центр адсорбции	S	B	H	S-H	B-H
Адсорбат	H, F, Ge, Br	C, N, O, Mg, Si, P, S, Cl, K, Zn, As, Se	Na	Ga	Be, Al

Таблица 2

Геометрические характеристики положения адсорбата в центре типа S

Атом-адсорбат	Межатомные расстояния, Å				Углы между связями, град.		
	ад.-C1	C1-C2	C1-C3	C1-C4	ад.-C1-C2	ад.-C1-C3	ад.-C1-C4
Без адсорбата	-	1.371	1.465	1.465	-	-	-
H	1.128	1.495	1.494	1.495	103.88	103.45	104.17
F	1.392	1.519	1.518	1.519	106.43	106.62	106.55
Ge	2.122	1.442	1.444	1.446	93.42	95.30	95.13
Br	2.124	1.455	1.464	1.460	99.03	97.32	98.34
Ga	1.690	1.417	1.434	1.443	68.01	107.07	73.93

Геометрические характеристики равновесных положений атомов приведены в табл. 2, 3, обозначения в которых соответствуют рис. 4.

Моделирование адсорбции атомов как в положении S, так и в положении B показало ослабление самой короткой связи C-C в центре адсорбции, вплоть до ее разрыва в случае адсорбции атома Cl. Однако образуемые молекулярные орбитали при адсорбции в S и B положение различны. Если атом адсорбата находится в S-центре, то образуется σ -связь с C-атомом в листе графена, что обусловлено перекрытием s или p_z орбиталей адсорбата с $2p_z$ орбиталью атома углерода. Адсорбция атома в B-положение приводит к образованию π -связи между ним и двумя атомами углерода подложки. В отсутствии адсорбатов ближайшие друг к другу атомы углерода в графене образуют π -связь, что является результатом перекрытия их $2p_z$ орбиталей. С точки зрения ЛКАО, связывающее перекрытие характеризуется одинаковыми знаками коэффициентов при соответствующих



атомных орбиталях в уравнении получаемой молекулярной орбитали. Приближение к такой паре С-атомов чужеродного атома, способного адсорбироваться в В-центре, приводит к изменению знака коэффициента при $2p_z$ орбитали одного из С-атомов. Это обуславливает образование связующих перекрытий между p_x орбиталью атома адсорбата и двумя $2p_z$ орбиталями атомов углерода (рис. 5). С другой стороны, разные знаки коэффициентов при $2p_z$ орбиталях атомов углерода указывают на разрыхляющий тип молекулярной орбитали между ними, что и приводит к ослаблению связи и увеличению межатомного расстояния.

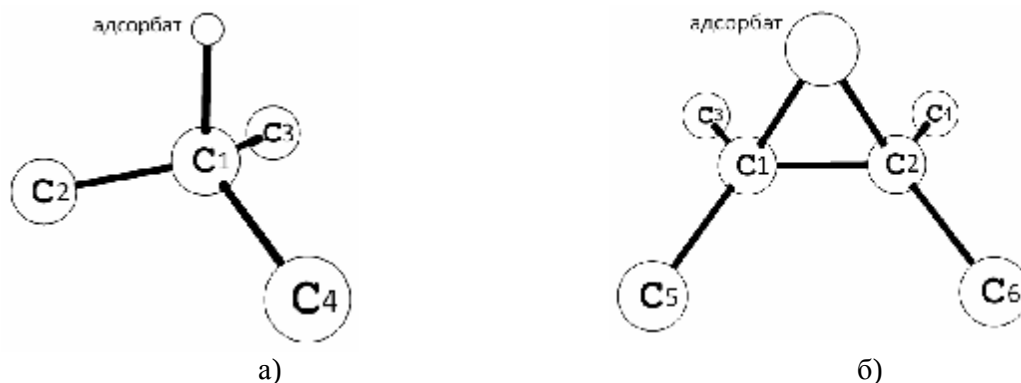


Рис. 4. Обозначения атомов для табл. 2 (а) и табл. 3 (б)

Таблица 3

Геометрические характеристики положения адсорбата в центре типа В

Атом-адсорбат	Межатомные расстояния, Å							Углы, град.	
	ад.-C1	ад.-C2	C1-C2	C1-C3	C1-C5	C2-C4	C2-C6	ад.-C2-C4	ад.-C2-C6
без адсорбата	-	-	1.371	1.465	1.465	1.465	1.465	-	-
Be	1.633	1.635	1.538	1.438	1.450	1.433	1.453	131.94	92.91
C	1.503	1.504	1.515	1.477	1.476	1.476	1.474	115.09	115.14
N	1.470	1.470	1.520	1.470	1.471	1.470	1.471	114.88	115.87
O	1.451	1.451	1.499	1.480	1.481	1.481	1.480	114.35	114.31
Mg	1.880	1.880	1.444	1.445	1.441	1.444	1.441	103.48	103.57
Al	2.335	2.335	1.424	1.446	1.439	1.446	1.436	84.13	106.87
Si	1.914	1.915	1.506	1.463	1.462	1.463	1.462	110.29	113.50
P	2.014	2.014	1.488	1.453	1.456	1.454	1.454	108.62	112.36
S	1.893	1.893	1.505	1.477	1.478	1.477	1.478	114.13	114.08
Cl	1.350	1.351	2.262	1.461	1.472	1.461	1.473	122.50	115.38
K	2.878	2.897	1.417	1.432	1.432	1.431	1.431	97.78	97.73
Zn	3.725	3.736	1.414	1.427	1.426	1.429	1.428	96.18	94.97
As	2.126	2.128	1.482	1.449	1.451	1.449	1.450	109.68	109.58
Se	2.023	2.023	1.487	1.459	1.459	1.460	1.458	109.67	109.86

В результате моделирования также было установлено, что единственным адсорбатом, занимающим положение над центром гексагональной ячейки, является Na (рис. 6). Местоположение атома адсорбата и шести атомов подложки образуют семигранную пирамиду. До адсорбции атома Na длины двух противоположных связей С-С были равны 1.371 Å, остальные четыре связи имели длины 1.465 Å. После адсорбции различие в

длинах связей C-C существенно уменьшилось, что указывает на ослабление sp^2 -гибридизации молекулярных орбиталей.

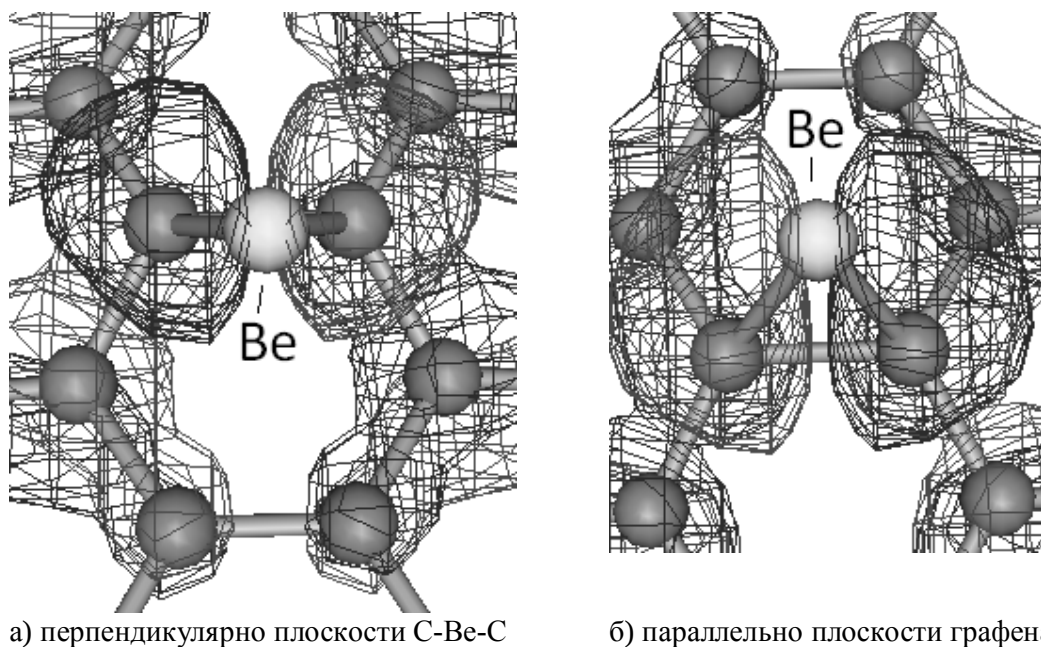


Рис. 5. Связеобразующие молекулярные орбитали в В-центре при адсорбции атома Be

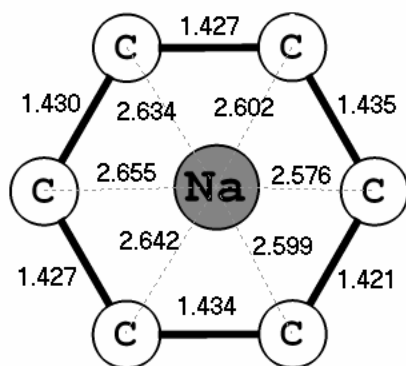


Рис. 6. Местоположение адсорбированного атома Na, определенное в расчетах методом РМЗ.

Заклучение

В результате выполненных квантово-химических расчетов МО ЛКАО методом РМЗ были определены наиболее вероятные центры адсорбции на графене для атомов 20 химических элементов. Установлено, что центры могут быть условно подразделены на 3 типа, в зависимости от их расположения относительно атомов гексагональной ячейки: над одним из атомов углерода, над серединой связи C-C и над центром гексагональной ячейки. Полученные геометрические характеристики расположения атомов адсорбатов и атомов в листе графена позволят провести дальнейший анализ молекулярных орбиталей и определить энергетические характеристики адсорбции атомов рассмотренных элементов.



Література

1. Novoselov K.S., Geim A.K., Morozov S.V., et al. Electric field effect in atomically thin carbon films // Science. – 2004. – V. 306 (5696). – P. 666-669.
2. Berger C., Song Z., Li X., et al. Electronic confinement and coherence in patterned epitaxial graphene // Science. – 2006. – V. 312. – No. 5777. – P. 1191-1196.
3. Peres N.M.R., Guinea F., Castro Neto A.H. Electronic properties of disordered two-dimensional carbon // Phys. Rev. – 2006. – V. B 73. – P. 125411.
4. Novoselov K.S., Geim A.K., Morozov S.V., et al. Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene // Nature. – 2005. V. – 438. – P. 197-200.
5. Miller D.L., Kubista K.D., Rutter G.M., et al. Observing the quantization of zero mass carriers in graphene // Science. – 2009. – V. 324. – No. 5929. – P. 924-927.
6. Schultz M.J., Zhang X., Unarunotai S., et al. Synthesis of linked carbon monolayers: Films, balloons, tubes, and pleated sheets // PNAS. – 2008. – V. 105. – P. 7353-7358.
7. Stankovich S., Dikin D.A., Dommett G.H.B., et al. Graphene-based composite materials // Nature. – 2006. – V. 442. – P. 282-286.
8. Granovsky A.A. PC GAMESS / Firefly version 7.1.F. [електронний ресурс]. – Режим доступа: <http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html>.
9. Gordon M.S., Schmidt M.W. Advances in electronic structure theory: GAMESS a decade later // Theory and Applications of Computational Chemistry: the first forty years / by ed. C.E. Dykstra, G. Frenking, K.S. Kim, G.E. Scuseria. – Elsevier; Amsterdam, 2005. – P. 1167-1189.

Інформація

Рамбиди Н.Г., Березкин А.В. Физические и химические основы нанотехнологий. – М. : Физматлит, 2008. – 456 с.

В доступной для широкого круга читателей форме рассматриваются история возникновения, основные направления и физико-химические принципы современных нанотехнологий, включая планарную технологию, супрамолекулярную химию, молекулярную электронику, получение наночастиц и наноструктурированных материалов. Подробно обсуждаются два основных пути создания наноматериалов: "снизу-вверх" и "сверху-вниз", а также методы изучения наноструктур и влияния размерных эффектов на их свойства. В основу книги положен курс лекций, которые в течение нескольких лет читаются одним из авторов на кафедре физики полимеров и кристаллов физического факультета Московского государственного университета.

Афанасьев В.В., Кидин Н.И. Диагностика и управление устойчивостью горения в камерах сгорания энергетических установок. – М. : Физматлит, 2008. – 176 с.

В книге изложены результаты экспериментальных исследований механизмов возникновения неустойчивого режима горения в модельных камерах сгорания. Рассмотрены механизмы излучения звуковых колебаний модулированным зарядом, вопросы диагностики и управления неустойчивостью горения с помощью электрических полей и разрядов специального вида. Приведены данные по управлению устойчивостью горения, скоростью горения преддетонационными процессами при переходе медленного горения в детонацию.

Ахромеева Т.С., Курдумов С.П., Малинецкий Г., Самарский А.А. Структуры и хаос нелинейных средах. – М. : Физматлит, 2008. – 488 с.

В книге дано достаточно полное и аккуратное обсуждение основных подходов к исследованию диссипативных структур, автоволновых процессов и диффузионного хаоса в большом классе различных нелинейных сред. Акцент сделан на классических результатах, полученных в ИПМ им. М.В. Келдыша РАН в научных школах академика А. А. Самарского и чл.-корр. РАН С. П. Курдюмова, — на теории режимов с обострением и на теории диффузионного хаоса.