

# **КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ НАНОСТРУКТУР ГРАФЕНА**

**Сергей Александрович Безносюк**

**доктор физико-математических наук, профессор**

# Цель и план лекции

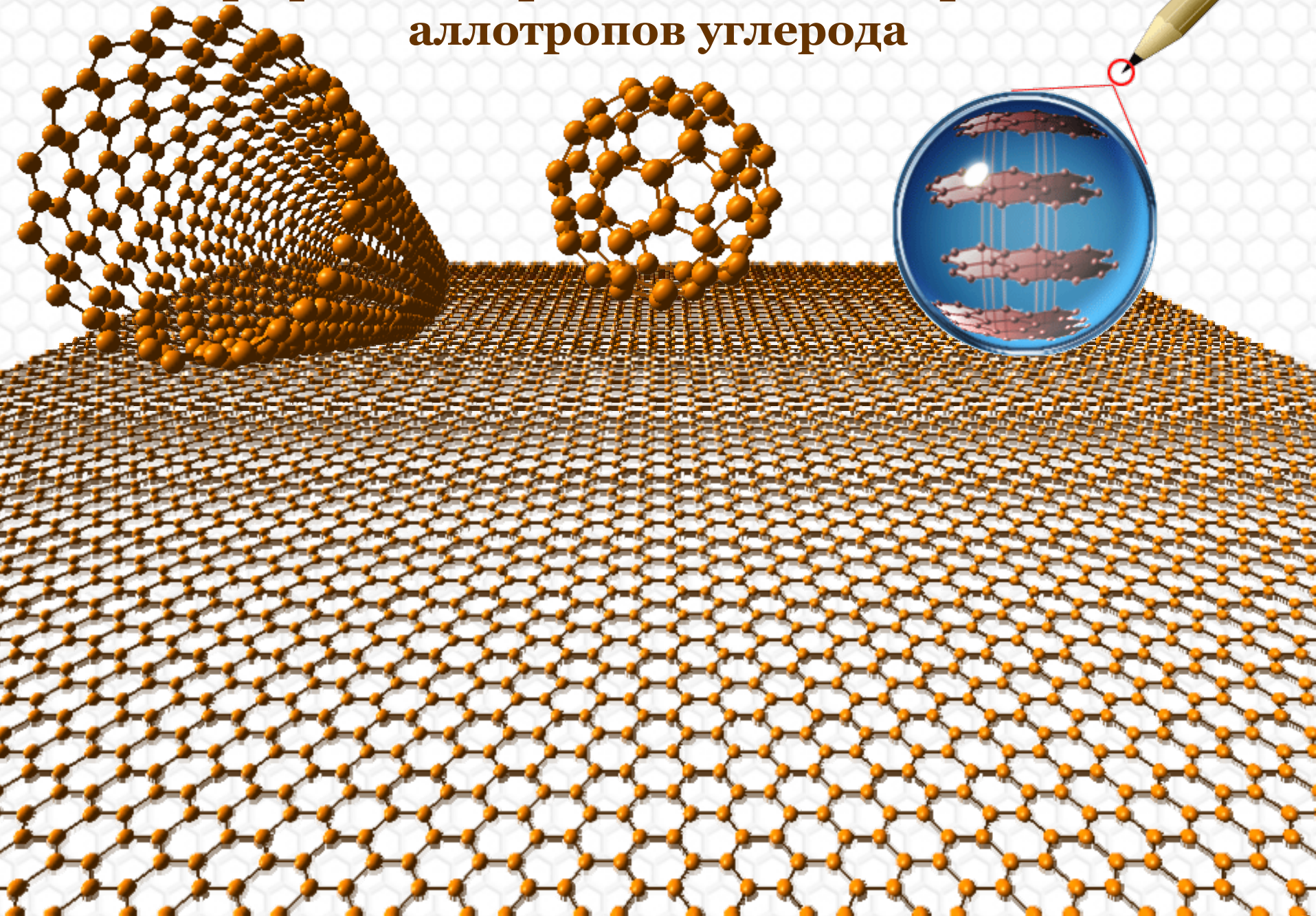
## Цель лекции:

Обзор методов моделирования, а также современного состояния теории и эксперимента по отношению к объектам мембран графена.

## План лекции:

1. Введение базовых понятий. Открытие и будущее графена.
2. Проблема стабильности двумерных систем в теории.
3. Экспериментальные свидетельства о геометрии графеновых мембран.
4. Методы расчета и моделирования наноструктур графена.
5. Основные приближения и математическая форма закона движения.
6. Структура поверхности графена и модель фемтосекундной стохастической эволюции.
7. Подведение итогов.

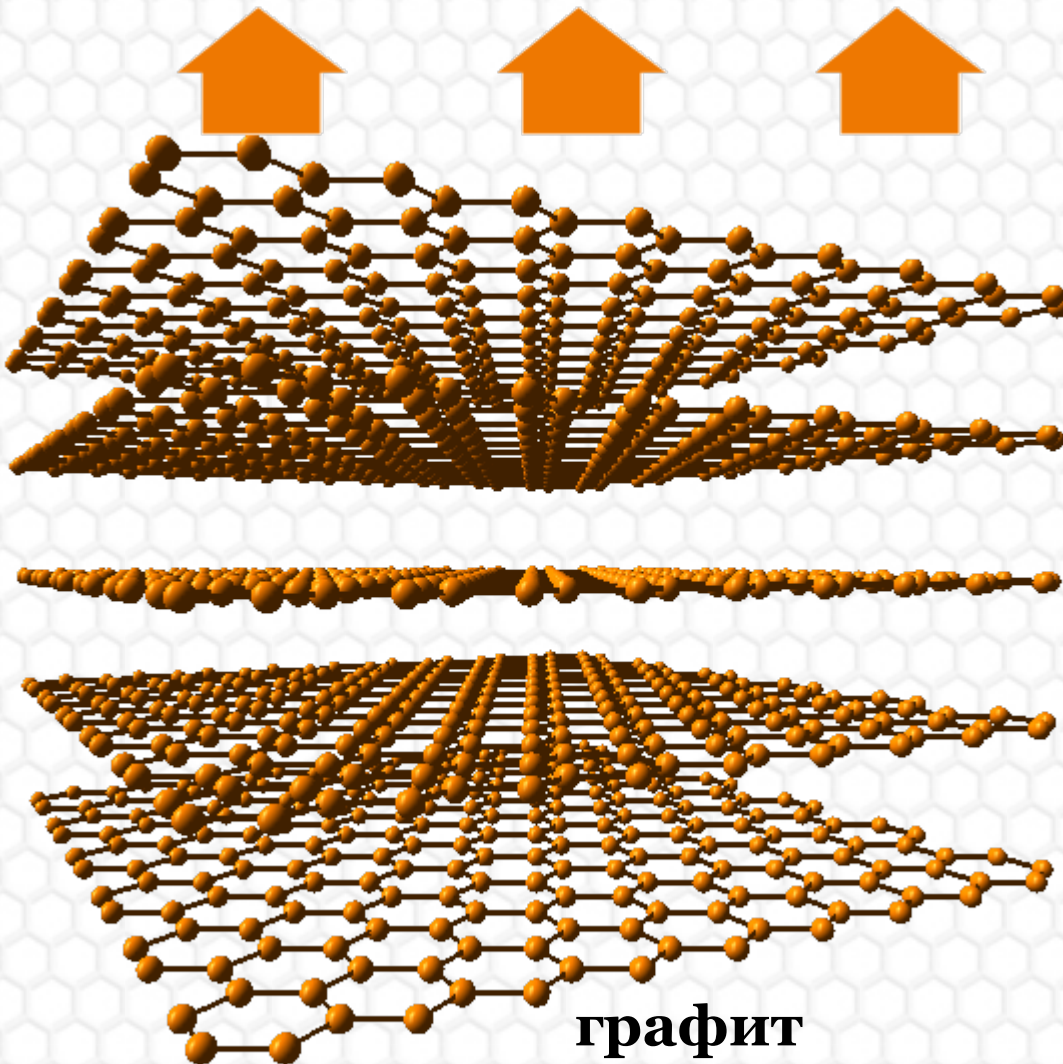
# Графен — отправная точка для расчета аллотропов углерода



# Микромеханическое отслаивание.

Первая оригинальная методика лабораторного получения графена

отслаивание липкой лентой



**Год:**  
2004

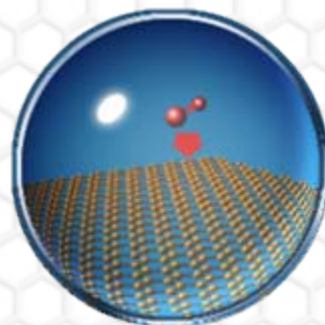
**Авторы:**  
А. Гейм,  
К. Новоселов

**Место:**  
Манчестерский  
университет

# Потенциальные области применения



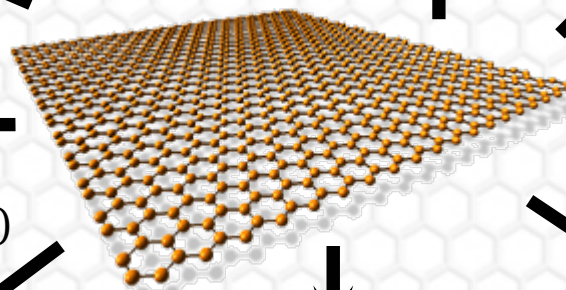
интегральные микросхемы  
и микрочипы



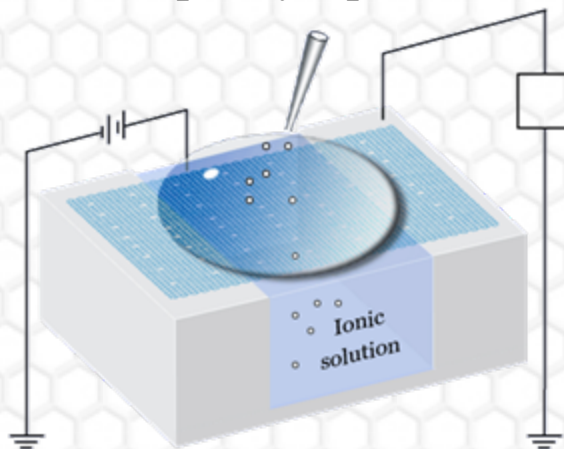
детекторы отдельных  
молекул газа



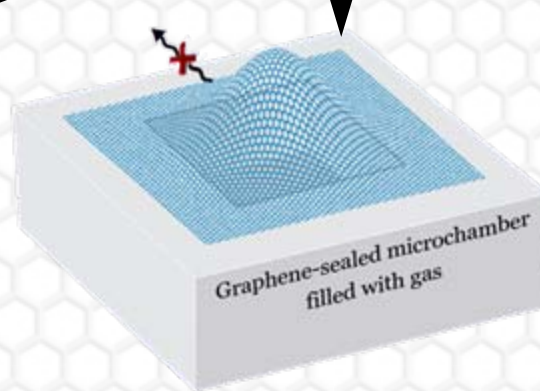
графеновые наноленты



ионисторы (суперконденсаторы)



пористые графеновые  
ионные мембраны



газонепроницаемые покрытия



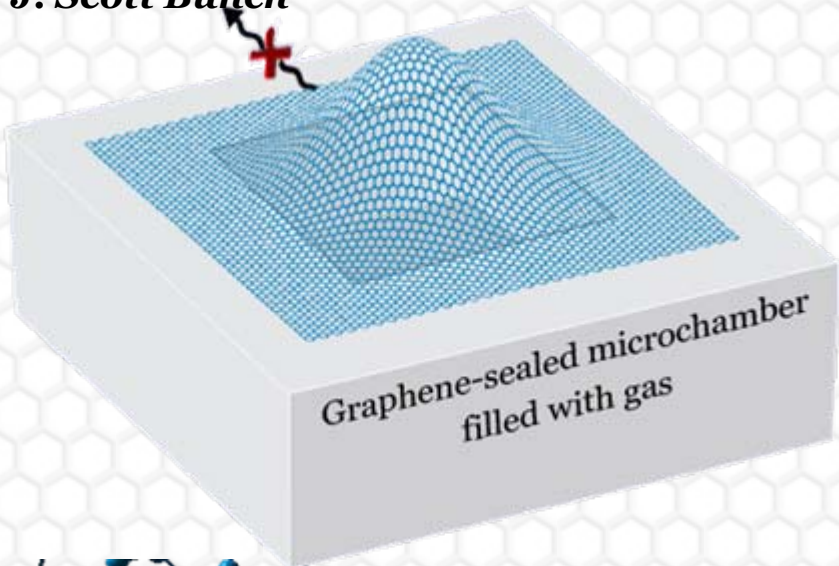
сенсорные и ЖК экраны

# Применение графеновых мембран. Транспорт

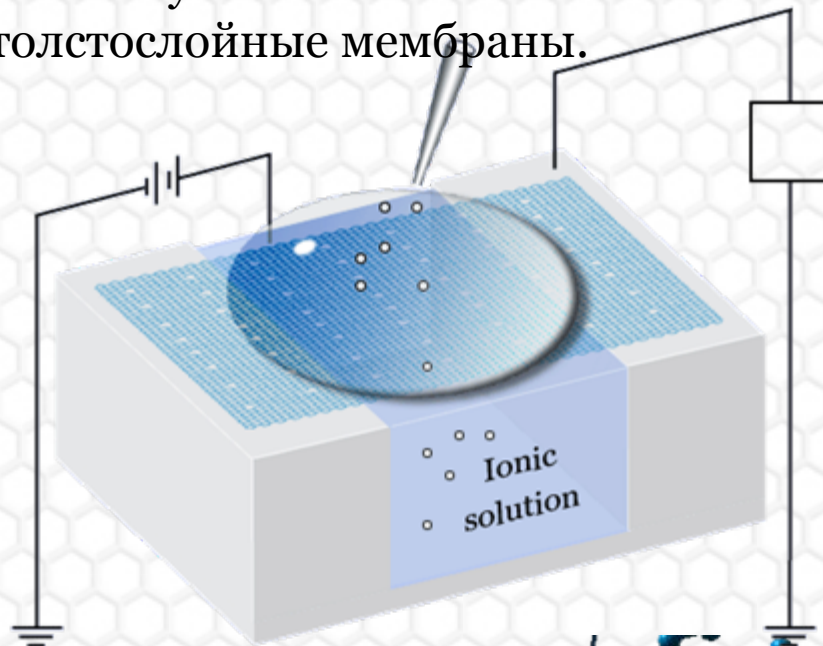
**I. Бездефектный** монослой графита совершенно непроницаем для любых стандартных газов.

“... the leak is not through the graphene sheets, or through defects in these sheets”

*J. Scott Bunch*

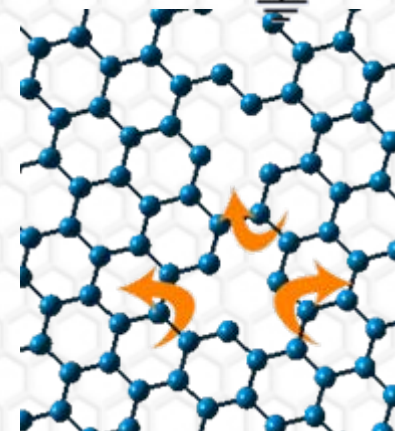
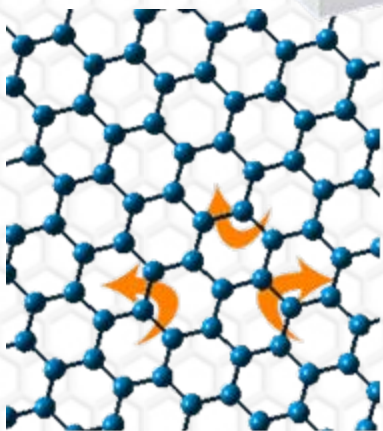


**II. Пористые** графеновые мембраны – перспективный материал, который может полностью вытеснить ныне используемые относительно толстослойные мембраны.



## Преимущества графена как мембраны:

- ❖ Наименьшая возможная толщина (диаметр атома)
- ❖ Наименьшие возможные размеры пор
- ❖ Беспрецедентная механическая устойчивость



# Проблема теоретического обоснования, или стабильность в двух измерениях

Факт существования и — более того — стабильности двумерных атомных кристаллов сам по себе удивителен с точки зрения теории. Согласно теореме Мермина—Вагнера, дальний порядок не может существовать в двух измерениях. Следовательно, в двумерных кристаллах при любых конечных температурах должны возникать дислокации.

Феноменологические теории гибких мембран в целом приводят к похожему заключению.

Ваши феноменологические теории мембран и теорема Мермина—Вагнера не дают полностью корректного объяснения имеющимся у нас экспериментальным фактам по графену. А поскольку вы еще не готовы предоставить новую законченную теорию двумерных атомных кристаллов, вам следует обращаться к результатам модельных построений... Впрочем, и нам пока тоже.



# Предписания теорий и проблемы в случае графена.

## Феноменологическая теория термических флуктуаций мембран

### Важные результаты:

↪ Гармоническое приближение:

$$\langle h^2 \rangle = \sum_{\mathbf{q}} \langle |h_{\mathbf{q}}|^2 \rangle \propto \frac{T}{\kappa} L^2 \quad (*)$$

↪ Учет ангармонического взаимодействия между изгибными и продольными модами:

$$\bar{h} = L^\zeta, \quad \zeta = 1 - \eta/2$$

по различным данным,  $\eta = 0.6-0.8$

### Проблемы:

↪ формула (\*) дает многократно завышенные значения амплитуды по сравнению с данными эксперимента;

↪ теоретическая частота осцилляций мембраны ( $10^{10}-10^{11}$  Гц) не согласуется с реальным фактом уширения пиков корреляционной функции плотностей.

### Обозначения:

$\langle h^2 \rangle$  — среднеквадратичное смещение в направлении нормали к слою;

$\langle |h_{\mathbf{q}}|^2 \rangle$  — фурье-компоненты изгибной корреляционной функции с волновым вектором  $\mathbf{q}$ ;

$\kappa$  — жесткость к изгибу;  
 $T$  — температура в единицах энергии;

$L$  — характеристический линейный размер образца;  
 $\eta$  — экспонент аномальной жесткости



# Предписания теорий и проблемы в случае графена.

## Теорема Мермина—Вагнера—Хоэнберга

### Важные результаты:

⇨ Исходя из неравенства Боголюбова, теорема показывает:

$$\langle a_{\mathbf{k}}^\dagger a_{\mathbf{k}} \rangle \equiv n_{\mathbf{k}} \geq -\frac{1}{2} + \frac{T}{(k^2/m)} \frac{n_0}{n} \quad (*)$$

⇨ Сопоставление (\*) с очевидным требованием финитности величины

$$\Omega^{-1} \sum_{\mathbf{k} \neq 0} n_{\mathbf{k}} = \int \frac{d^s k}{(2\pi)^s} n_{\mathbf{k}} = n - n_0$$

доказывает отсутствие дальнего порядка в одно- и двумерных системах при  $T > 0$ .

### Проблема:

⇨ имеются расчеты, указывающие на то, что для графена эффект, следующий из теоремы Мермина—Вагнера, выражается всего лишь в угловом вращении на расстояниях несоизмеримо больших по сравнению с размерами образца (следствие большого модуля объемного сдвига).

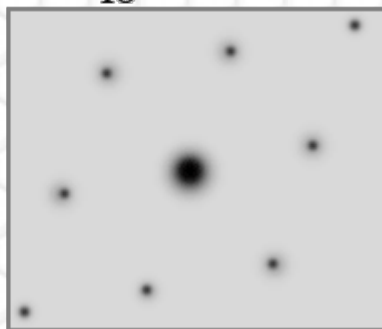
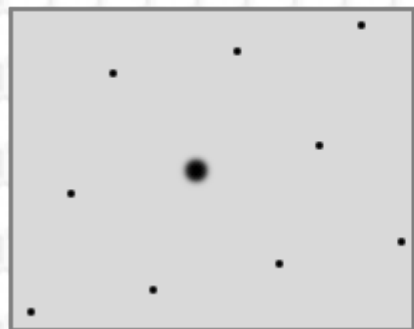
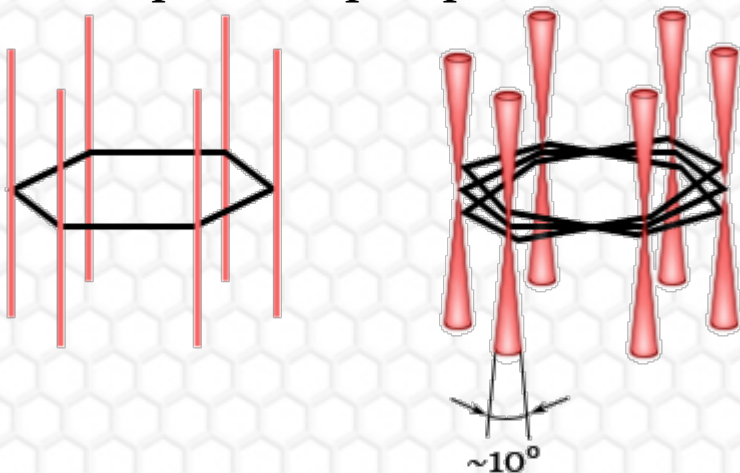
### Обозначения:

$a_{\mathbf{k}}^\dagger, a_{\mathbf{k}}$  — операторы рождения и уничтожения;  
 $n_{\mathbf{k}}$  — числа заполнения;  
 $n$  — число частиц;  
 $\mathbf{k}$  — волновой вектор;  
 $T$  — температура;  
 $\Omega$  — объем системы;  
 $s$  — размерность системы



# Данные эксперимента, или неопровержимые доказательства «шероховатости» графена

Обратное пространство



**Год:**  
2007

**Авторы:**

J.C. Meyer, A.K. Geim,  
M.I. Katsnelson,  
K.S. Novoselov *et al.*

**Оригинальная  
работа:**

Журнал Nature,  
2007 г., том 446

Наблюдаемое в экспериментах уширение дифракционных пиков — прямое указание на отсутствие «идеальной» планарности мембраны.

# Данные по пространственным масштабам поверхностных неоднородностей графена

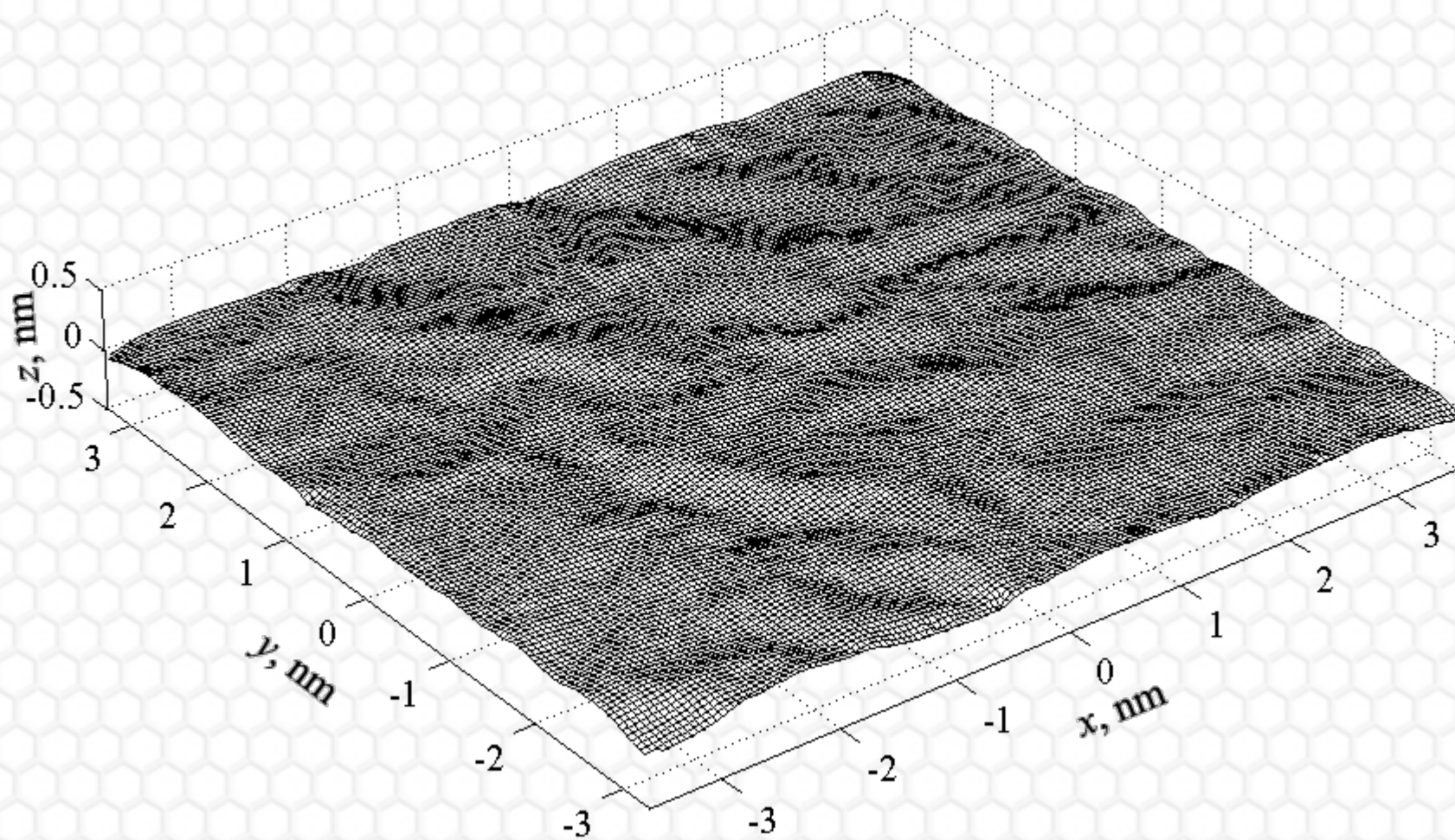
Описание	$\langle h \rangle$ , нм	$\langle L \rangle$ , нм	Авторы
Свободно подвешенный образец. (TEM + расчет)	$\sim 1$	$\leq 25$	J.C. Meyer et al., 2007
Эпитаксиальный графен на подложке SiC. (STM + Ab initio)	0.04	1.9	F. Varchon et al., 2008
Механическое отслаивание; подложка SiO <sub>2</sub> . (STM)	0.5÷1	$\sim 10$	E. Stolyarova et al., 2007
Свободный образец (модель). (Monte Carlo; LCBOPII)	0.06	7.0	A. Fasolino et al., 2008
Адсорбция OH (20%) графеном (модель). (MEAM)	$\sim 1$	$\sim 3$	R.C. Thompson- Flagg et al., 2008

# **Поверхностные неоднородности графена.**

## **Ассоциативный образ из макромира**



# Поверхностные неоднородности графена. Модельная интерполирующая поверхность



# Методы моделирования структуры и динамики графена

Среди наиболее распространенных методов, применяемых для моделирования графеновых мембран, можно выделить

- ❖ метод Монте-Карло <sup>1</sup>;
- ❖ метод молекулярной динамики <sup>2</sup>;
- ❖ различные континуальные методы моделирования;
- ❖ методы, применяющие прямые расчетные схемы из первых принципов <sup>3</sup>.



---

<sup>1</sup> Fasolino A., Los J.H., Katsnelson M.I. Intrinsic ripples in graphene // Nature Materials, 2007. 6. 858—861.

<sup>2</sup> Xu X., Liao K. Molecular and continuum mechanics modeling of graphene deformation // Mater. Phys. Mech. 2001. 4. 148—151.

<sup>3</sup> Varchon F., Mallet P., Veuille J.-Y., Magaud L. Ripples in epitaxial graphene // American Physical Society, 2008 APS March Meeting, March 10—14, 2008.

# Потенциалы межатомного взаимодействия в задачах моделирования графеновых структур

В целом, можно выделить три группы потенциалов, используемых в моделировании структуры и динамики графеновых монослоев:

- ❖ эмпирические параметризованные потенциалы, конструируемые на основе большой базы экспериментальных и теоретических данных по конкретному классу соединений (*пример*: потенциал LCBOPII <sup>1</sup> [Long-range Carbon Bond-Order Potential II]);
- ❖ полуэмпирические параметризованные потенциалы (*пример*: потенциал MEAM <sup>2</sup> [Modified Embedded-Atom Method]);
- ❖ неэмпирические потенциалы, находимые из первых принципов, чаще с помощью каких-либо модификаций метода функционала плотности (*пример*: потенциалы парных взаимодействий, аппроксимирующие электронные термы, полученные методом нелокального функционала плотности <sup>3</sup>).

---

<sup>1</sup> Los, J. H., Ghiringhelli, L. M., Meijer, E. J. & Fasolino, A. Improved long-range reactive bond-order potential for carbon. I. Construction. Phys. Rev. B 72, 214102 (2005).

<sup>2</sup> Thompson-Flagg R.C., Moura M.J.B., Marder M. Rippling of Graphene // Europhysics Letters. 2009. 85. 46002.

<sup>3</sup> Beznosyuk S.A., Vazhenin S.V., Maslova O.A., Zhukovsky M.S., Zhukovsky T.M. Transformation evolution of graphene and nickel nanoparticles // Carbon Nanomaterials in Clean Energy Hydrogen Systems. NATO Science for Peace and Security Series C: Environmental Security 2008, 215–224.

# Построение аналитической формы для поверхности потенциальной энергии

$$E = \sum_i \sum_{j>i} S_{ij} \varepsilon_{ij}(R) + \sum_{angles} K_{\theta}^{Ar} (\theta - \theta_0)^2.$$

## Обозначения:

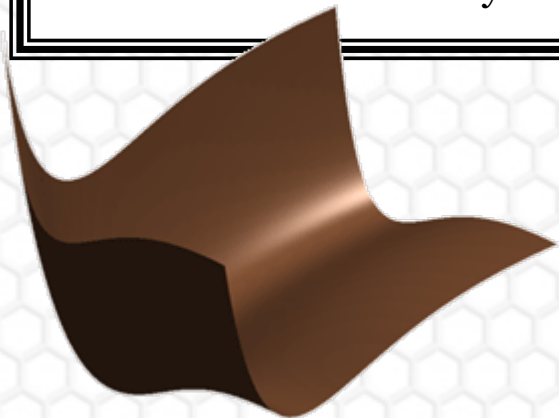
$S_{ij}$  — матрица смежности;  
 $\varepsilon_{ij}$  — аппроксимирующие потенциалы парного взаимодействия;  
 $K_{\theta}^{Ar}$  — константа жесткости при угловой деформации,  
 $\theta_0 = 2\pi/3$  — равновесное значение валентного угла

Потенциал Морзе, *аппроксимирующий* электронный терм связи С—С, рассчитанный из первых принципов методом нелокального функционала плотности:

$$\varepsilon_{ij}(R) = -D_0 + D_0 \left\{ 1 - \exp[-\beta (R - R_e)] \right\}^2$$

## Обозначения:

$D_0$  — энергия диссоциации димера С—С (3.28 эВ);  
 $R_e$  — равновесное межъядерное расстояние (0.142 нм);  
 $\beta$  — коэффициент жесткости связи (22.8 нм<sup>-1</sup>)





# Основной закон движения молекулярно-механических систем

$$\mathbf{X}^{i+1}(t) = \mathbf{X}^i(t) + S_i(t) \cdot \mathbf{e}_i.$$

$$\mathbf{e} = \frac{\mathbf{f}}{\|\mathbf{f}\|}.$$

В наиболее простом частном случае

$$\mathbf{f} = - \frac{\text{grad } E}{\|\text{grad } E\|} \quad \text{и}$$

$$S_i \neq f(t)$$

## Обозначения:

$\mathbf{X}$  – вектор-столбец  
координат;

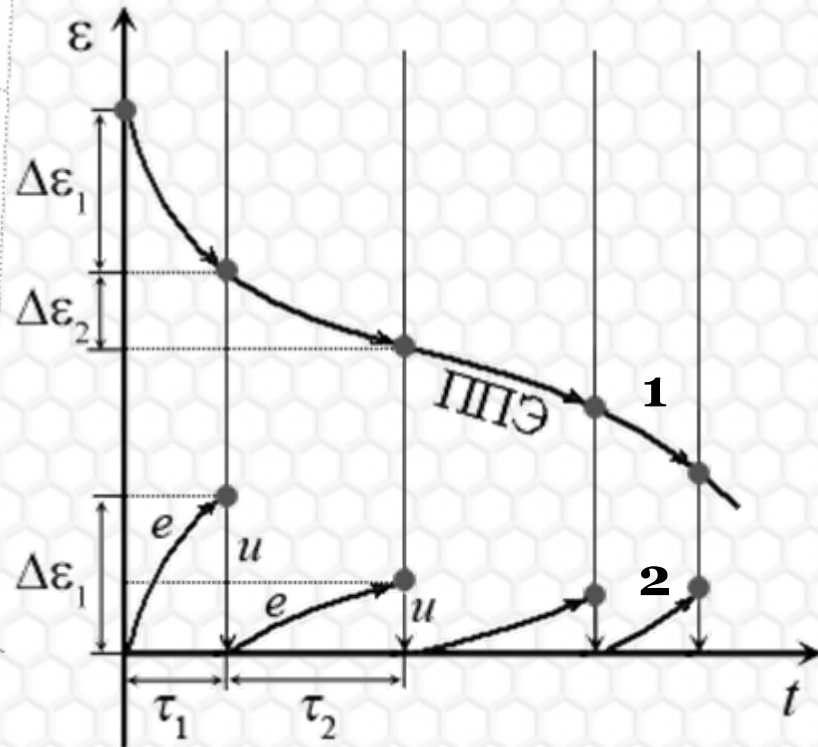
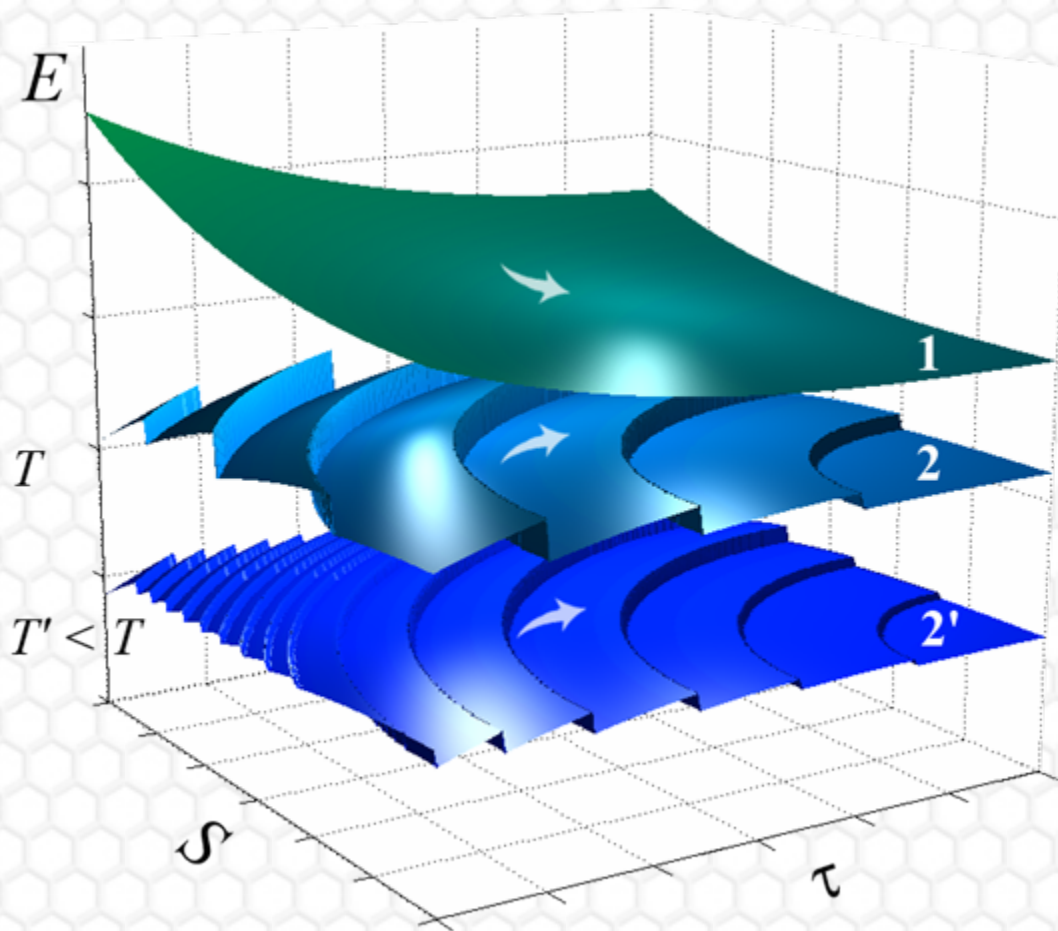
$S$  – длина трансляции;

$\mathbf{e}$  – единичный вектор,  
характеризующий  
направление сил  $\mathbf{f}$ ;

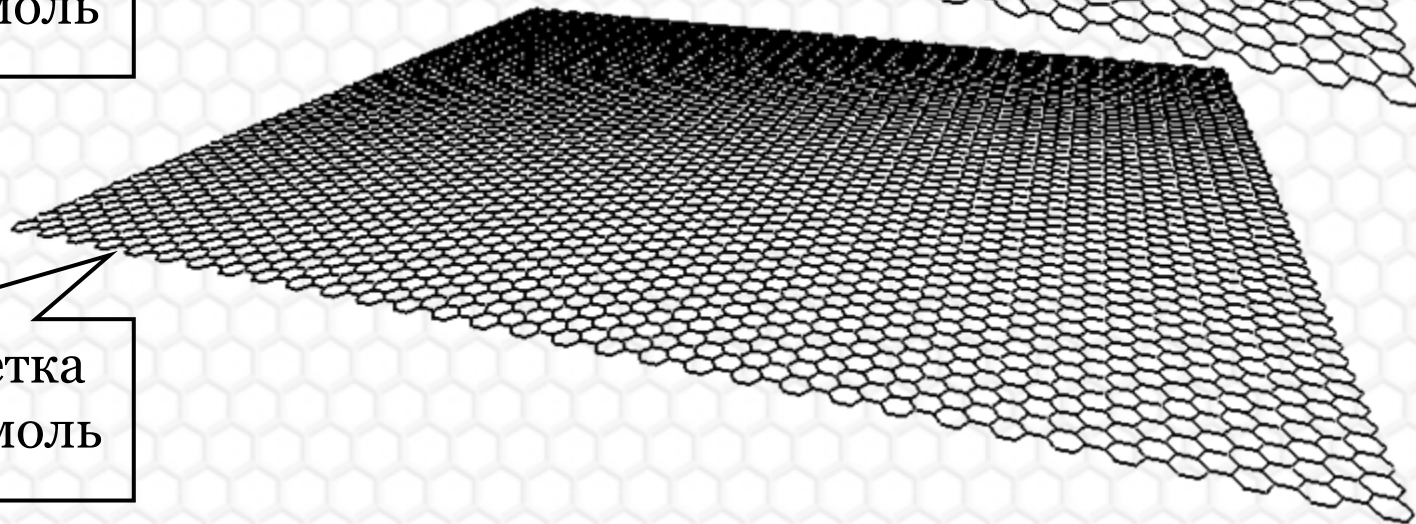
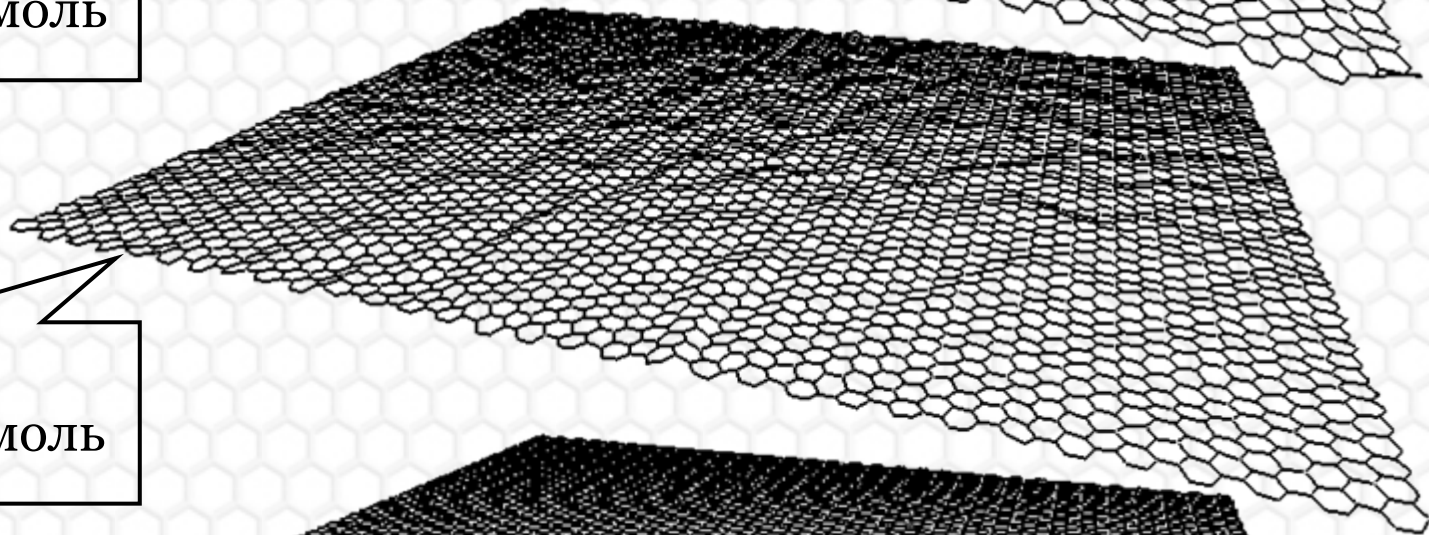
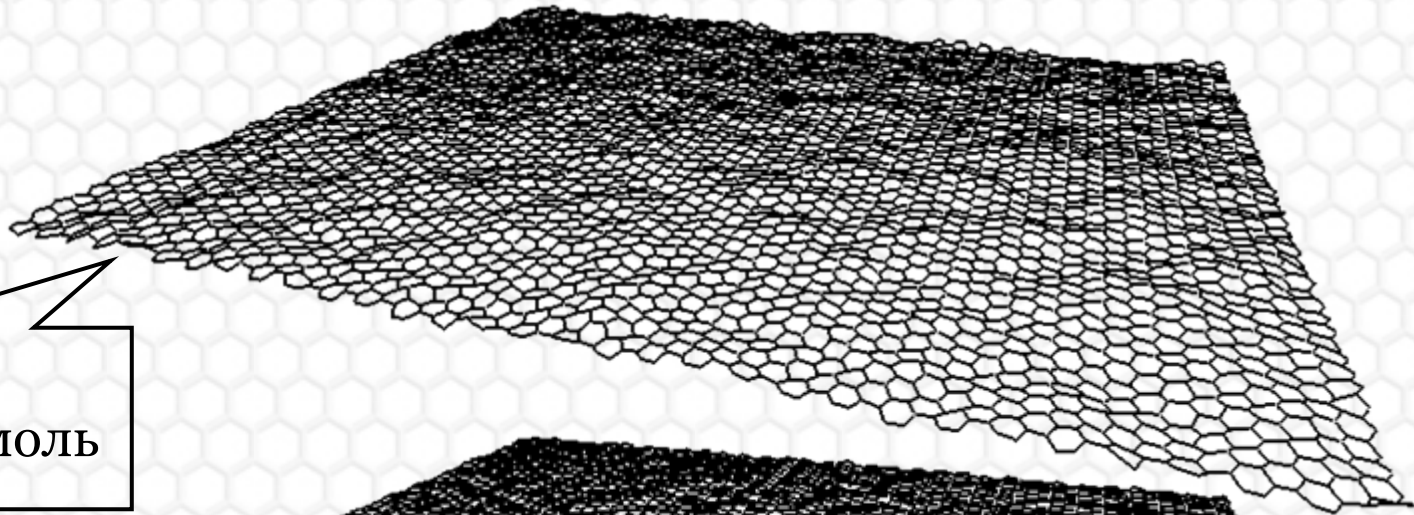
$i$  – номер итерации;

$t$  – время эволюции

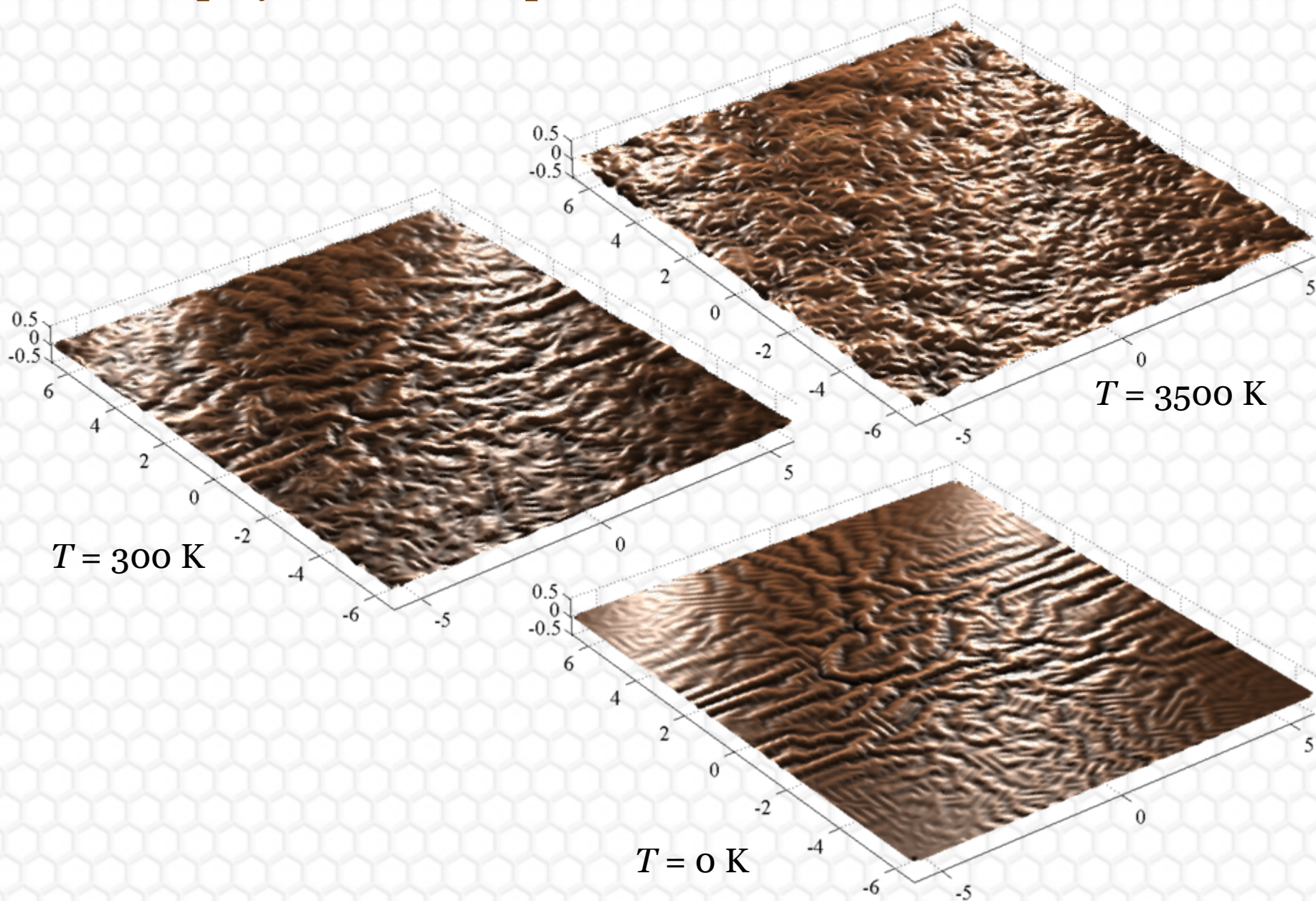
# Принципы модели фемтосекундной корпоративной эволюции наночастиц



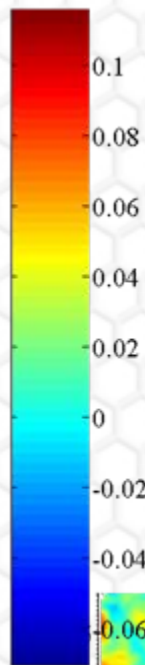
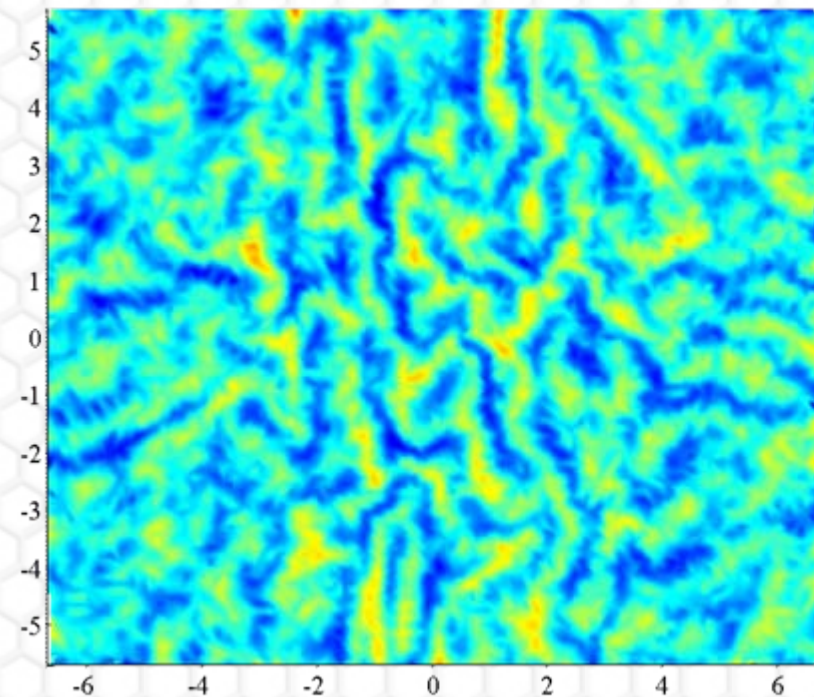
ППЭ — траектория вдоль поверхности потенциальной энергии;  
 $e$  и  $u$  отвечают запутанному (entangled) и распутанному (untangled) состояниям квазиэлектрона



# Текстура графеновой поверхности как результат моделирования стохастической эволюции

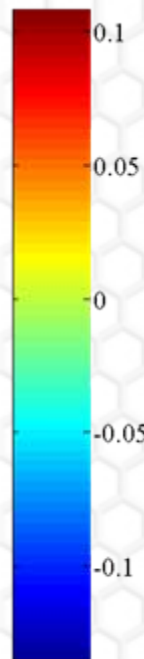
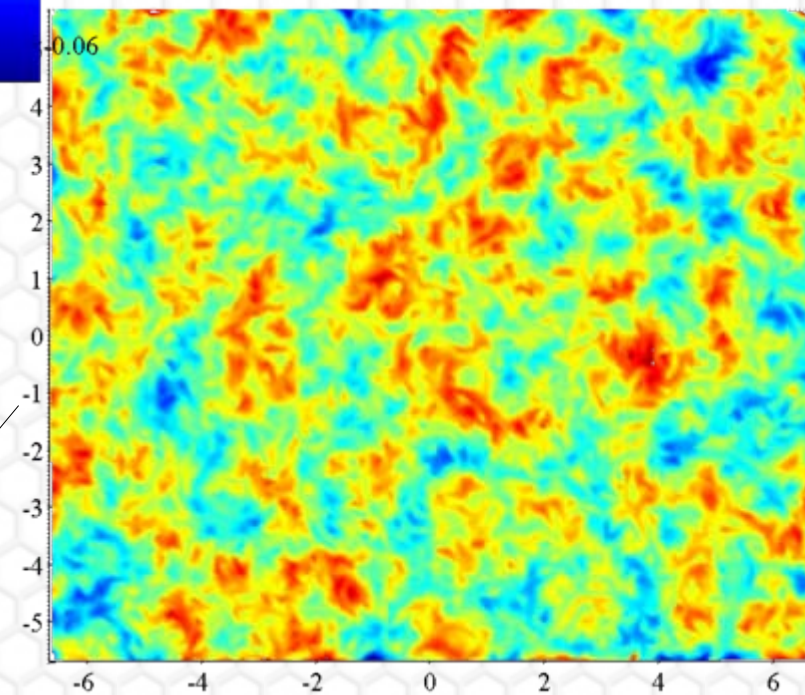


# Топографические карты поверхности графена

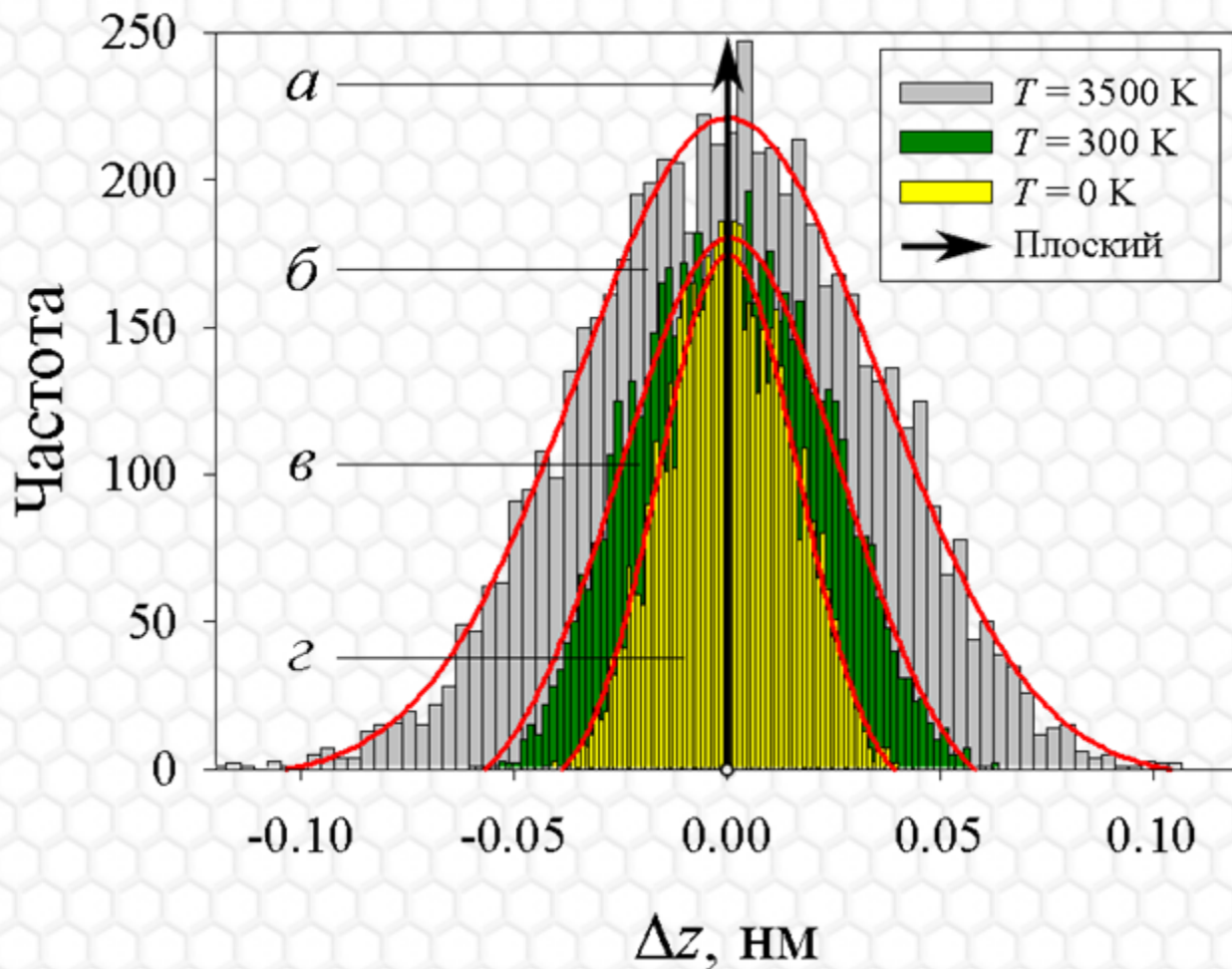


$T = 300$  K  
 $h_{\max} = 0.07$  нм  
 $\langle h \rangle = 0.02$  нм

$T = 3500$  K  
 $h_{\max} = 0.13$  нм  
 $\langle h \rangle = 0.03$  нм



# Распределения высот нормальных отклонений атомов в монослое графена

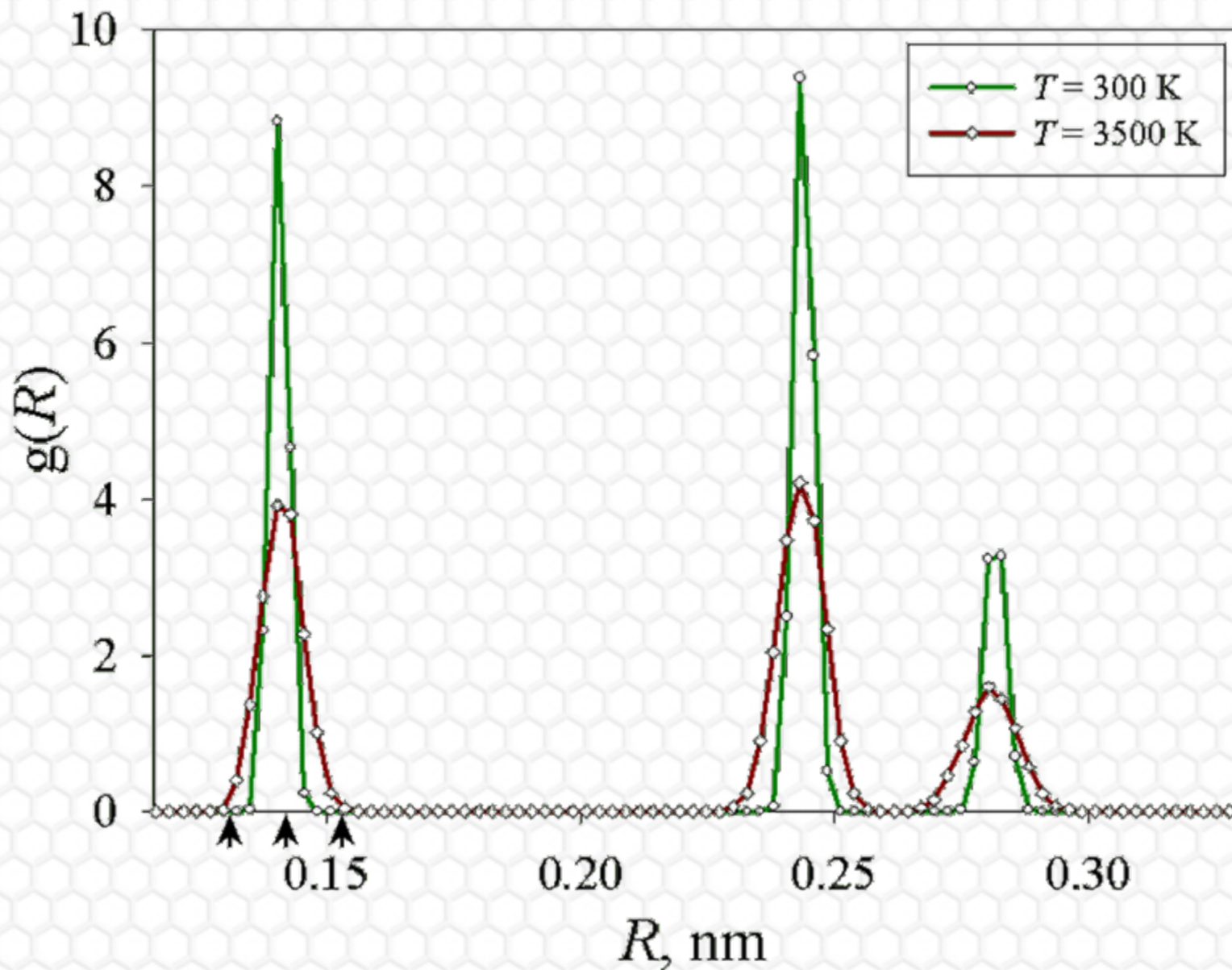


***а*** — стартовая конфигурация идеально планарного графена;  
***б, в*** — распределения для графена в конденсированной среде при температуре  $T = 3500$  К и  $T = 300$  К соответственно;  
***г*** — структура графена в вакууме при абсолютном нуле

## Влияние температурного режима на пространственные характеристики графена

Условия	Площадь $S$ , $\text{нм}^2$	Плотность $\sigma$ , $\text{нм}^{-2}$	Степень сжатия, %
Идеальная равновесная решетка (эталон)	155.4	39.11	0
$T = 300 \text{ К}$	153.9	39.50	0.987
$T = 3500 \text{ К}$	152.6	39.83	1.804

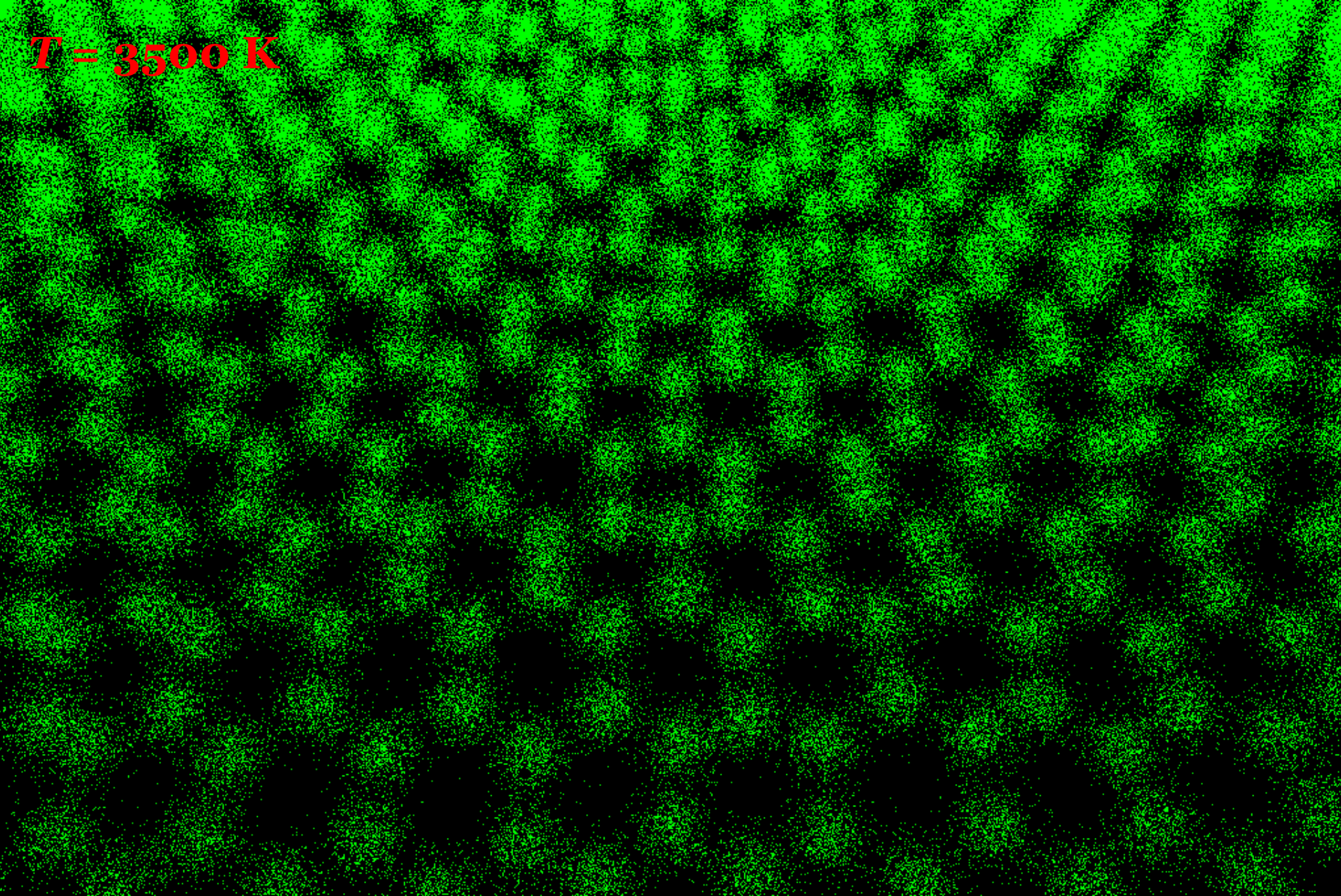
# Радиальные функции распределения в различных температурных режимах



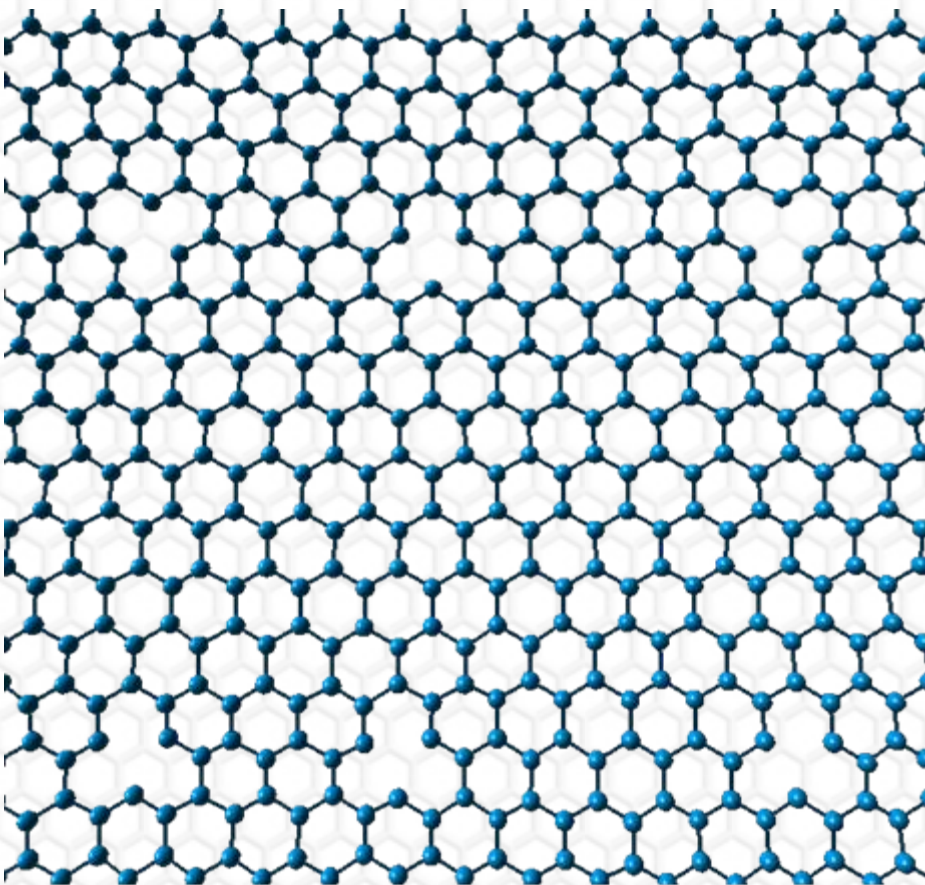


# Иллюстрация к вариациям длин связи

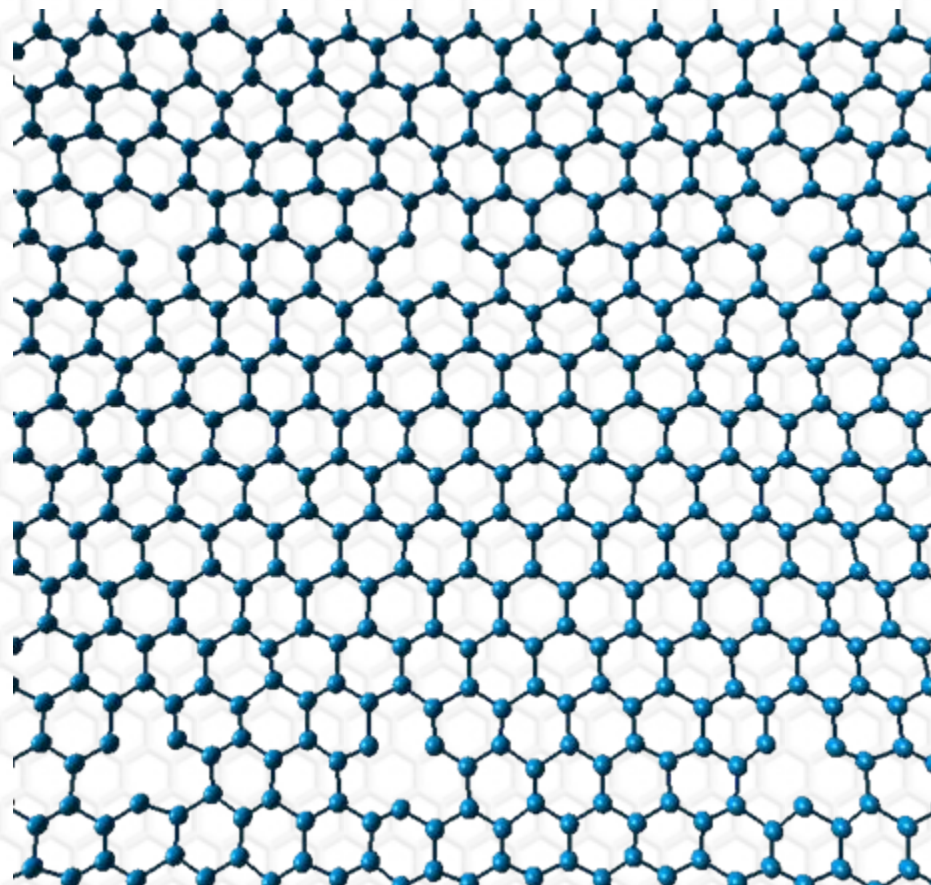
$T = 3500 \text{ K}$



# Влияние температурного режима на размеры и форму одноатомных вакансий и пор в графене



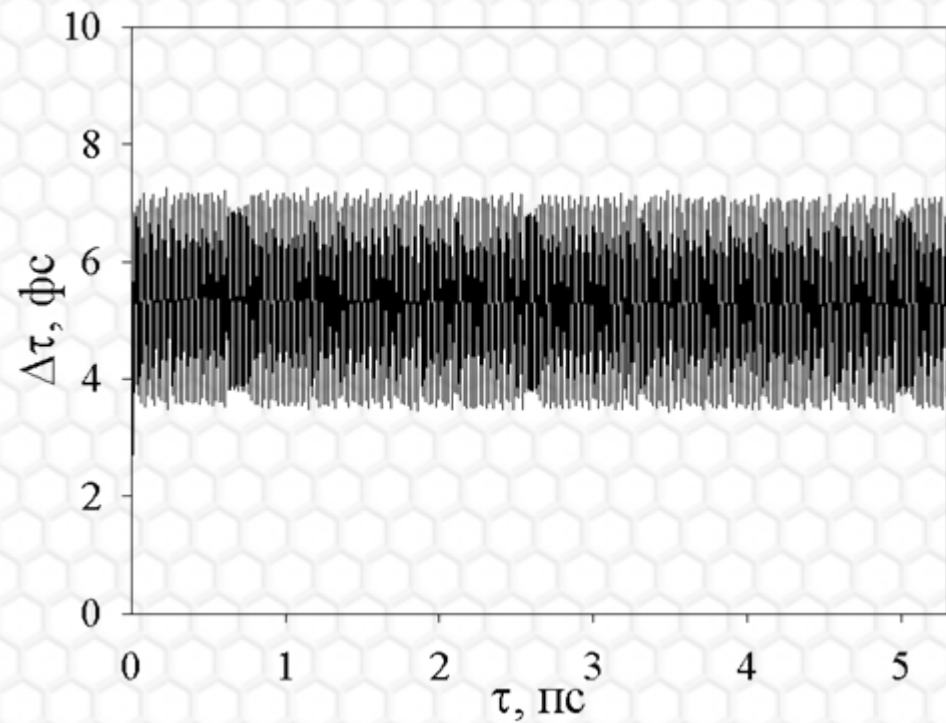
$T = 300 \text{ K}$



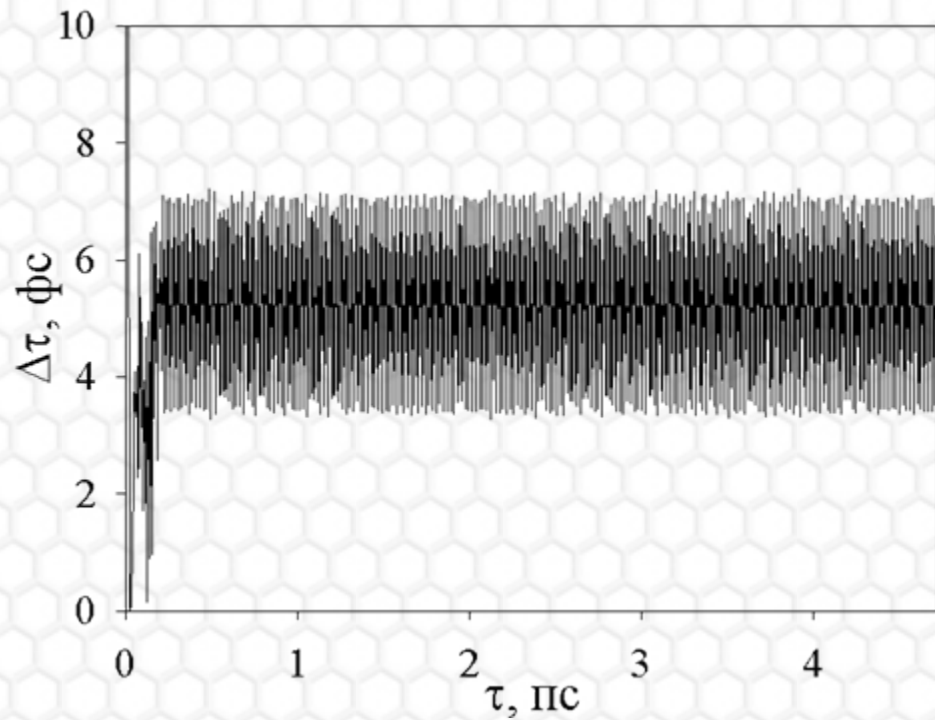
$T = 3500 \text{ K}$

Нагревание графеновой мембраны от  $T = 300 \text{ K}$  до  $T = 3500 \text{ K}$  приводит к уменьшению «просвета» одноатомных вакансий на 0.99%.

# Развертки параметров самоорганизующихся наносистем по времени эволюции

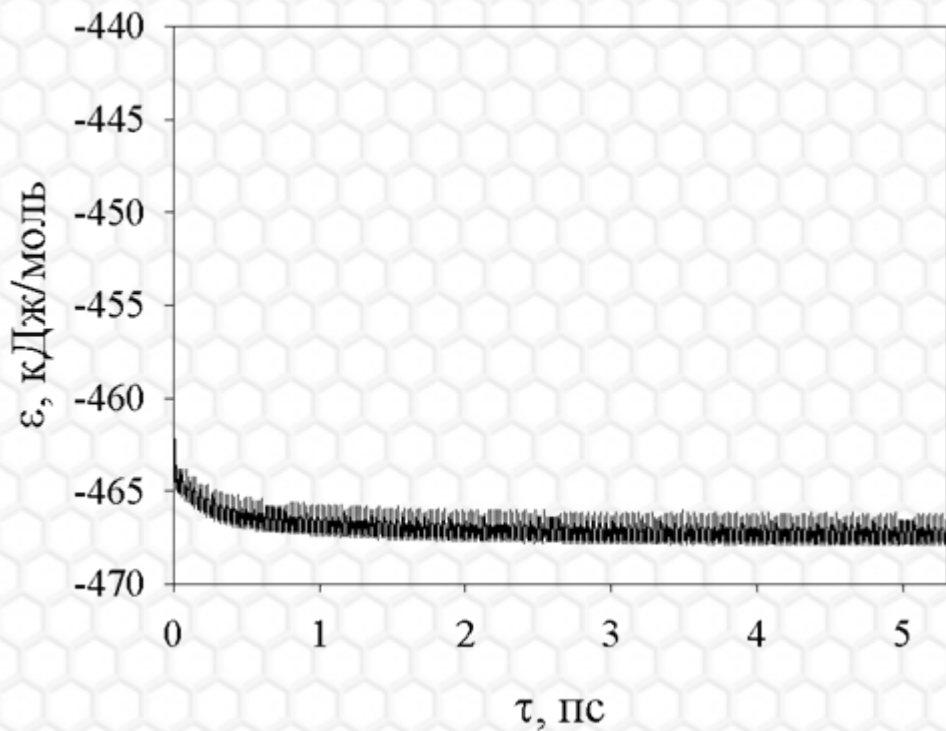


$T = 300\text{ K}$

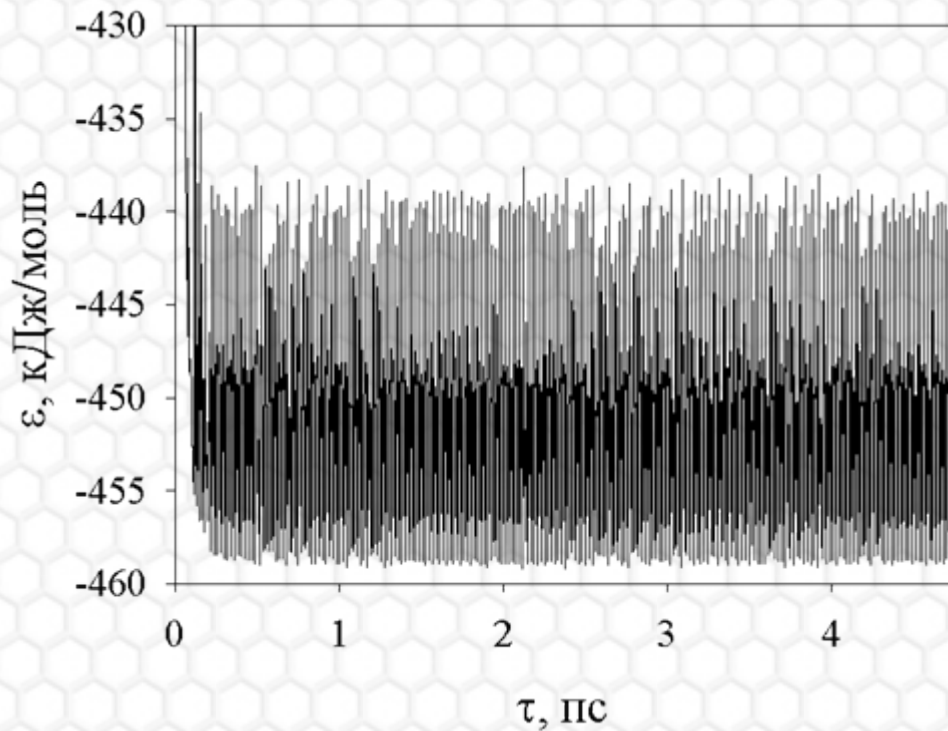


$T = 3500\text{ K}$

# Развертки параметров самоорганизующихся наносистем по времени эволюции



$T = 300$  K



$T = 3500$  K

# Итоги

- ❖ Графен — тончайшая из всех возможных мембрана толщиной в один атом, — беспрецедентный пример материала нового поколения с широкими перспективами применения в многочисленных областях.
- ❖ Существование и стабильность графеновых мембран не входит в противоречие с теоретическим запретом на существование структур в двух измерениях, поскольку реальная структура мембран является квазидвумерной, о чем свидетельствуют как экспериментальные дифракционные картины, так и модельные постановочные эксперименты.
- ❖ Ценность результатов модельных построений на данном этапе развития теории двумерных кристаллических систем признается как теоретиками, так и экспериментаторами во всем мире.
- ❖ Подход стохастической диссипативной динамики может рассматриваться в качестве перспективного метода моделирования эволюции наноструктур графена наряду с иными широко применяемыми подходами и алгоритмами.

# Дополнительная литература

- ❖ Katsnelson M.I. Graphene: carbon in two dimensions // *MaterialsToday*. 2007. 1. 20—27.
- ❖ Novoselov K.S., Jiang D., Schedin F., Booth T.J., Khotkevich V.V., Morozov S.V., Geim A.K. Two-dimensional atomic crystals // *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*. 2005. 102, 10451—10453.
- ❖ Meyer J.C., Geim A.K., Katsnelson M.I., Novoselov K.S., Booth T.J., Roth S. The structure of suspended graphene sheets // *Nature*. 2007. 446. 60—63.
- ❖ Meyer J.C., Geim A.K., Katsnelson M.I., Novoselov K.S., Oberfell D., Roth S., Girit Ç, Zettl A. On the roughness of single- and bi-layer graphene membranes // *Solid State Communications*. 2007. 143(1—2). 101—109.
- ❖ Varchon F., Mallet P., Veuillen J.-Y., Magaud L. Ripples in epitaxial graphene // *American Physical Society*, 2008 APS March Meeting, March 10—14, 2008.
- ❖ Garcia-Sanchez D., van der Zande A.M., San Paulo A., Lassagne B., McEuen P.L., Bachtold A. Imaging mechanical vibrations in suspended graphene sheets // *Nano Lett.*, 2008. 8. 1399.
- ❖ Hohenberg P.C. Existence of long-range order in one and two dimensions // *Phys. Rev.*, 1966, 158 (2), 383—386.
- ❖ Fasolino A., Los J.H., Katsnelson M.I. Intrinsic ripples in graphene // *Nature Materials*, 2007. 6. 858—861.
- ❖ Thompson-Flagg R.C., Moura M.J.B., Marder M. Rippling of Graphene // *Europhysics Letters*. 2009. 85. 46002.
- ❖ Xu X., Liao K. Molecular and continuum mechanics modeling of graphene deformation // *Mater. Phys. Mech.* 2001. 4. 148—151.
- ❖ Безносюк С.А., Потекаев А.И., Жуковский М.С., Жуковская Т.М., Фомина Л.В. Многоуровневое строение, физико-химические и информационные свойства вещества. Томск: НТЛ, 2005. 264 с.
- ❖ Beznosyuk S.A., Vazhenin S.V., Maslova O.A., Zhukovsky M.S., Zhukovsky T.M. Transformation evolution of graphene and nickel nanoparticles // *Carbon Nanomaterials in Clean Energy Hydrogen Systems*. NATO Science for Peace and Security Series C: Environmental Security 2008, 215—224.
- ❖ Beznosjuk S.A., Minaev B.F., Dajanov R.D., Muldachmetov Z.M. Approximating quasiparticle density functional calculations of small active clusters: strong electron correlation effects // *Int. J. Quant. Chem.* 1990; 38(6). 779—797.

**СПАСИБО ЗА ВНИМАНИЕ!**