

А.Г. БАРИЛКА, Р.М. БАЛАБАЙ

Криворізький національний університет

(Просп. Гагаріна 54, Кривий Ріг 50086; e-mail: barilkaalena@gmail.com, oks\_pol@cabletv.dp.ua)

УДК 621.315.592

## ЗМОЧУВАННЯ ГРАФЕНУ МЕТАНОЛОМ АБО ВОДОЮ

*Методами функціонала електронної густини та псевдопотенціалу із перших принципів отримано розподіли густини валентних електронів та повні енергії для міграції води (або метанолу) на вільній поверхні графену. Було встановлено, що міграція молекул води та метанолу уздовж поверхні графену відбувається з енергетичним рельєфом, котрому притаманні бар'єри та ями. Зафіксована взаємодія молекул води, що знаходяться по різні боки від площини графену, через області малої ймовірності в розподілі електронної густини графенової площини. Спостерігалось, що зависання молекул над графеновою площиною локально змінювало її провідність. Оцінка енергетичних затрат під час поширення молекул адсорбентів по поверхні графену продемонструвала його гідрофобність.*

*Ключові слова:* метод функціонала електронної густини, метод псевдопотенціалу, графен, вода, метанол.

### 1. Вступ і постановка задачі

Графен – двовимірний алотропний модифікаційний вуглець, утворений шаром атомів вуглецю товщиною в один атом, що перебувають у  $sp^2$ -гібридації і сполучені за допомогою  $\sigma$ - і  $\pi$ -зв'язків в гексагональну двовимірну кристалічну ґратку з унікальними поєднаннями властивостей. Незважаючи на інтенсивну діяльність в дослідженні графену, існує дуже мало повідомлень, що містять інформацію про взаємодію води (метанолу) з графеном, яка могла б бути важливою, якщо графен використовуватиметься в захисних покриттях [1–7]. Знання про змочування графену водою та метанолом може відкрити двері для різноманітних застосувань. Зокрема, гідрофобні та супергідрофобні поверхні мають низьку поверхневу енергію і є, як правило, електроізоляційні. Конформне покриття графеном таких поверхонь може призвести до нового класу кондуктивних супергідрофобних поверхонь з можливістю використання в різних областях застосування [8–11]. Мотивуючись цим, нами були проведені розрахунки енергетичних бар'єрів міграції води та метанолу вздовж площини графену в рамках методів функціонала електронної густини та ab initio псевдопотенціалу. Усі розрахунки були зроблені за допомогою власного вихідного коду [12].

© А.Г. БАРИЛКА, Р.М. БАЛАБАЙ, 2015

1050

### 2. Моделі та методи обчислення

Усі наші оцінки статичних структурних властивостей через еволюцію енергії базуються на наступних припущеннях: (1) що електрони знаходяться в основному стані по відношенню до миттєвих положень ядер (адіабатичне наближення Борна–Оппенгеймера); (2) що багаточастинкові ефекти оцінюються в межах формалізму локального функціонала електронної густини; (3) що використовується, так зване, наближення замороженого остову, тобто псевдопотенціали. Теорія псевдопотенціалів дає можливість використовувати зручний математичний апарат функцій Фур'є, оскільки завдяки його слабкості у ролі базису у розкладі одночастинкових електронних хвильових функцій можливе застосування плоских хвиль. Спираючись на штучну трансляційну симетрію об'єктів, які ми досліджуємо, вираз для повної енергії просто формулюється в просторі імпульсів. Повна енергія на одну елементарну комірку має вигляд

$$E_{\text{tot}}/\Omega = \sum_{k,G,i} |\Psi_i(\mathbf{k} + \mathbf{G})|^2 \frac{\hbar^2}{2m} (\mathbf{k} + \mathbf{G})^2 + \frac{1}{2} 4\pi e^2 \sum_G \frac{|\rho(\mathbf{G})|^2}{G^2} + \sum_G \varepsilon_{xc}(\mathbf{G}) \rho^*(\mathbf{G}) + \sum_{G,\tau} S_\tau(\mathbf{G}) V_\tau^L(\mathbf{G}) \rho^*(\mathbf{G}) + \sum_{k,G,G',i,l,\tau} S_\tau(\mathbf{G}-\mathbf{G}') \times \Delta V_{l,\tau}^{NL}(\mathbf{k} + \mathbf{G}, \mathbf{k} + \mathbf{G}') \Psi_i(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \Psi_i^*(\mathbf{k} + \mathbf{G}') +$$

ISSN 2071-0194. Укр. фіз. журн. 2015. Т. 60, № 10

$$+ \left\{ \sum_{\tau} \alpha_{\tau} \right\} \left[ \Omega^{-1} \sum_{\tau} Z_{\tau} \right] + \Omega^{-1} \gamma_{\text{Ewald}}, \quad (1)$$

де  $\mathbf{k}$  має значення із першої зони Бриллюена,  $\mathbf{G}$  – вектор оберненої ґратки,  $\Psi_i(\mathbf{k} + \mathbf{G})$  – хвильова функція,  $i$  – позначає зайняті стани для певного  $\mathbf{k}$ ,  $\rho(\mathbf{G})$  – коефіцієнт з розкладу густини валентних електронів,  $\sum'$  позначає доданок, у якому вилучено  $\mathbf{G} = 0$ ,  $\tau$  нумерує атоми в елементарній комірці,  $S_{\tau}(\mathbf{G})$  – структурний фактор,  $V_{\tau}^L$  – локальний ( $l$ -незалежний) сферично симетричний псевдопотенціал,  $l$  – позначає квантове орбітальне число,  $\Delta V_{l,\tau}^{NL}$  – нелокальна ( $l$ -залежна) добавка до  $V_{\tau}^L$ ,  $Z_{\tau}$  – заряд іона,  $\gamma_{\text{Ewald}}$  – енергія Маделунга точкових іонів в однорідному від'ємному фоні.

Коефіцієнти з розкладу Фур'є густини електронного заряду обчислюються через формулу:

$$\rho(\mathbf{G}) = \sum_i \sum_{\mathbf{G}', \alpha} \Psi_i(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \Psi_i^*(\mathbf{k} + \alpha \mathbf{G}'), \quad (2)$$

де  $\Psi_i(\mathbf{k} + \mathbf{G})$  – коефіцієнти розкладу за плоскими хвилями одночастинкової хвильової функції, які одержуються із зонно-структурних розрахунків,  $\alpha$  – оператор симетричних перетворень із точкової групи симетрії елементарної комірки.

Для обчислення обмінної та кореляційної енергій на електрон  $\varepsilon_{xc}$  ми використовували наближення Сіперлі і Олде, яке було параметризоване Педью та Зунге.

Інтегрування по  $\mathbf{k}$  замінювалося обчисленням в  $\Gamma$ -точці.

Здатність графену до змочування водою та метанолом оцінювалося енергетичними затратами під час поширення молекул адсорбентів по його поверхні.

Алгоритм обчислення полягав у наступному. Спочатку визначалася довжина адсорбційного зв'язку, тобто вибір відстані, на якій розташувались молекули води (метанолу) під час міграції. Він був зумовлений тим, що найменше значення відстані молекули води від площини графену повинно дорівнювати сумі Боровських радіусів найбільших атомів, з яких складаються молекули води та карбону для графену. Максимальне значення відстані молекул від площини графену визначалося зникненням обмінної електронної густини між молекулою та графеном. Далі, використовувалася наступна картина поверхневої дифузії. Вважалося,

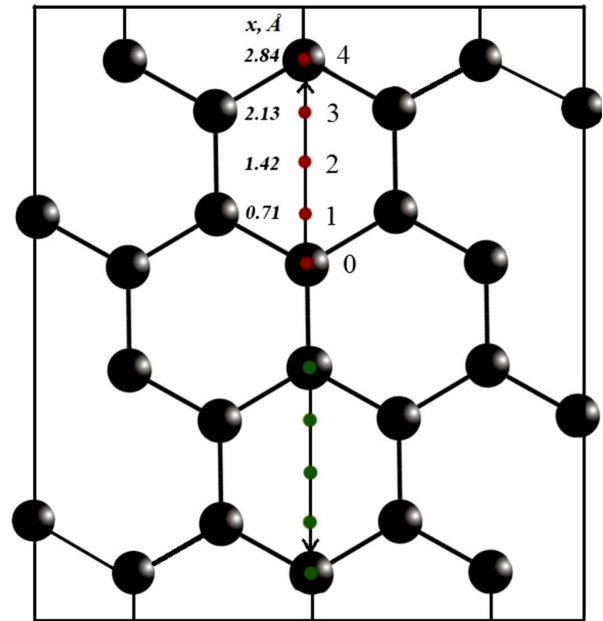
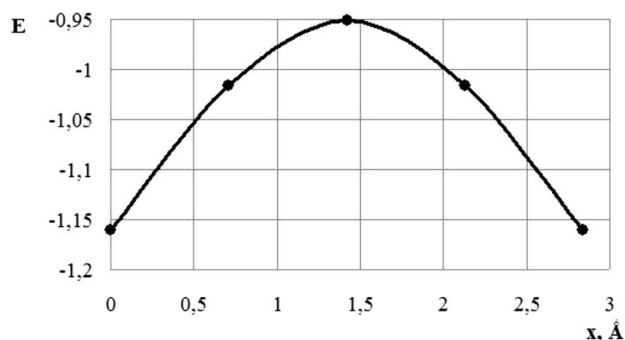


Рис. 1. Схематичне зображення міграції молекули води (або метанолу) вздовж площини графену

що в процесі дифузійного кроку з однієї поверхневої позиції в іншу сусідню, довжина адсорбційного зв'язку лишається незмінною. Визначався напрямок міграції молекул – він був вибраний уздовж діагоналі шестикутника (напрямок  $[1100]$ ), стартова позиція молекул відносно атомів вуглецю графену та крок зміщення. Траєкторія описаної міграції наводиться на рис. 1. Для кожної атомної конфігурації, що відповідала елементарному кроку поверхневої дифузії, обчислювалася повна енергія, тим самим генеруючи енергетичний рельєф уздовж траєкторії міграції води (або метанолу).

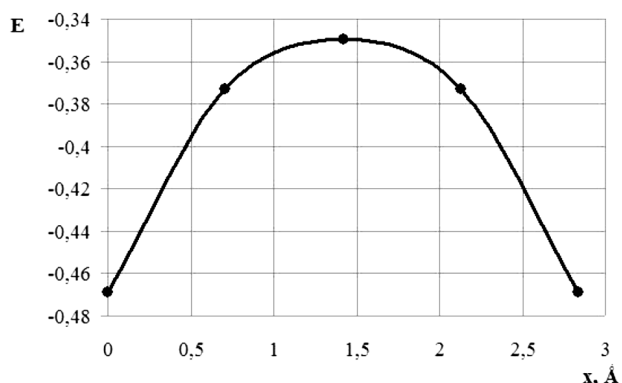
У зв'язку з тим, що алгоритм обчислень передбачав наявність трансляційної симетрії в досліджуваній атомній системі, спочатку була створена суперкомірка тетрагонального типу. Її параметри і атомний базис визначалися об'єктом дослідження. Атомний базис примітивної комірки штучної решітки для відтворення площини графену, покритої молекулами води з обох сторін складався з 30 атомів; а для площини, покритої молекулами метанолу – з 36 атомів. Урахування трансляційної симетрії приводило до отримання від трансляції описаних комірок нескінченної площини графену, покритої молекулами води (або метанолу), у концентрації 8,3%.



**Рис. 2.** Потенціальний рельєф зміщення молекули води уздовж поверхні графену в напрямку [1100]; відстань молекули води від графену дорівнює 1,9 Å. Енергія подається в атомних одиницях на один атом, відстань – у Å



**Рис. 3.** Потенціальний рельєф зміщення молекули води уздовж поверхні графену в напрямку [1100]; відстань молекули води від графену дорівнює 2,9 Å. Енергія подається в атомних одиницях на один атом, відстань – у Å



**Рис. 4.** Потенціальний рельєф зміщення молекули метанолу уздовж поверхні графену в напрямку [1100]; відстань молекули метанолу від графену дорівнює 3 Å. Енергія подається в атомних одиницях на один атом, відстань – у Å

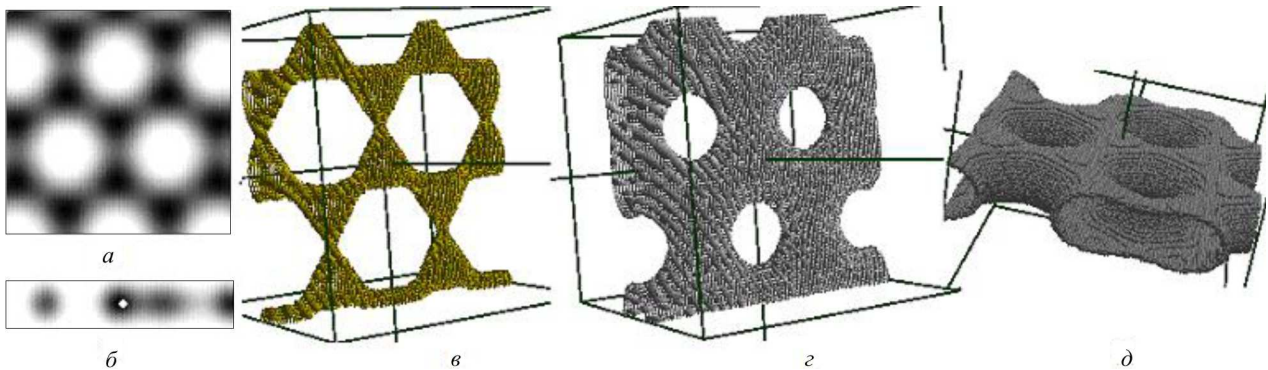
### 3. Результати обчислення та їх обговорення

На підставі результатів обчислень, виконаних за допомогою власного програмного коду [12], розрахована повна енергія моделі атомних систем, просторові розподіли густини валентних електронів і перетини цих просторових розподілів для Г-точки зони Брілюена в 3D надґратці.

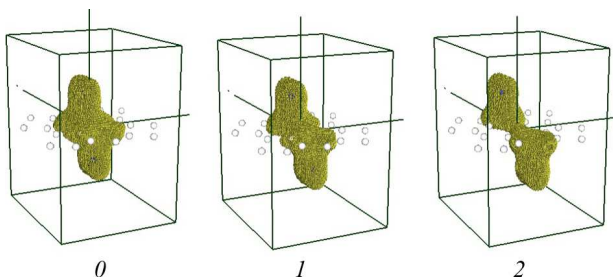
На рис. 1 схематично показана міграція молекули води (або метанолу) вздовж площини графену. Стрілкою позначено напрям руху води (або метанолу), а крапками – позиції молекул, в яких обчислювалась енергія досліджуваного об'єкта. Верхні крапки позначають позиції молекул, що рухається з одного боку площини графену, а нижні – з іншого, протилежного боку. З іншого боку, на рис. 1 показаний атомний базис примітивної комірки штучної ґратки. Молекула води орієнтована відносно площини графену атомом кисню.

На рис. 2–4 приводяться зміни повної енергії площини графену під час міграції (поверхневій дифузії) уздовж неї молекул води (або метанолу), що знаходяться на певних відстанях від площини графену, котрі ймовірно для процесів поверхневої дифузії. Слід зазначити, що міграція молекул відбувається одночасно з обох боків поверхні графену. І на модельній траєкторії (див. рис. 1) є така точка (це, саме, позиція 0, в якій молекула знаходиться над атомом вуглецю), коли молекули знаходяться на найближчий відстані одна до одної. Тоді, як в позиції 2 (середина атомарного шестикутника графенової площини) молекули найбільш віддалені одна від одної.

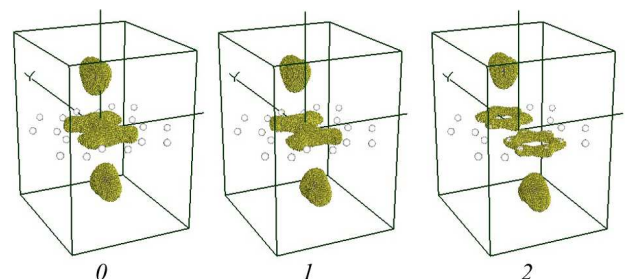
Із рис. 2, 3, що відображають потенціальні рельєфи міграції молекул води в одному напрямку над площиною графену, але на різних відстанях від неї, видні різкі відмінності. Так, коли молекули води мігрують на близькій відстані від обох сторін площини графену (нижньої та верхньої) і, так би мовити, відчують одна одну, модельна атомна система має найбільшу енергію, коли молекула води знаходиться в центрі шестикутника (на потенціальному рельєфі в цій точці бар'єр). Коли молекули води знаходяться в околі атомів вуглецю, котрі екранують їх взаємодію, енергія атомної конфігурації зменшується. Тобто молекули води, наближаючись до вершин шестикутника, попадають в енергетичну яму. Різниця енергій між максимумом та мінімумом потенціального рельєфу



**Рис. 5.** Розподіли густини валентних електронів для необмеженої графенової площини: поздовжній перетин просторового розподілу через центри атомів (*a*) та поперечний (*b*); просторові розподіли густини валентних електронів для ізозначення 0,6–0,7 від максимального (*c*), для ізозначення 0,1–0,2 (*г, д* – різні ракурси)

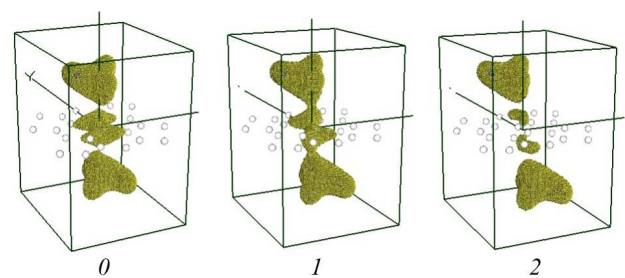


**Рис. 6.** Просторові розподіли густини валентних електронів для ізозначення 0,4–0,5 від максимального півки графену, покритої мігруючими молекулами води. Молекули знаходяться на відстані 1,9 Å від площини графену та переміщуються вздовж напрямку [1100]. Наводяться розподіли по траєкторії віддалення молекули води від атома вуглецю до центра шестикутника на відстань 0,71 Å (номери позицій 0, 1, 2, див. рис. 1, відповідно зліва направо)

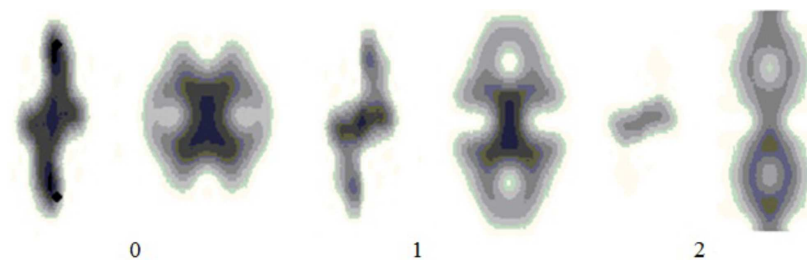


**Рис. 7.** Просторові розподіли густини валентних електронів для ізозначення 0,4–0,5 від максимального півки графену, покритої мігруючими молекулами води. Молекули знаходяться на відстані 2,9 Å від площини графену та переміщуються вздовж напрямку [1100]. Наводяться розподіли по траєкторії віддалення молекули води від атома вуглецю до центра шестикутника на відстань 0,71 Å (номери позицій 0, 1, 2, див. рис. 1, відповідно зліва направо)

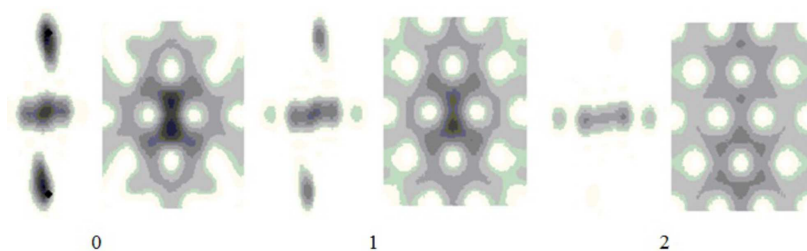
дорівнює 0,21 атомних одиниць на один атом. Коли молекули води мігрують на дальній відстані від обох сторін площини графену (нижньої та верхньої) і, так би мовити, не відчувають одна одну, енергетичний профіль міграції має той самий характер. Але при цьому різниця енергій між максимумом та мінімумом потенціального рельєфу становить тільки 0,07 атомних одиниць на один атом. Тобто величина енергетичного бар'єру при міграції молекул води по поверхні графену зменшилась на 66%. Слід звернути увагу на особливість розподілу електронної густини для вільної необмеженої графенової площини. В позиціях середин атомних шестикутників власна електронна густина графену відсутня (рис. 5). Цей природний вакуумний проміжок в графеновій площині ство-



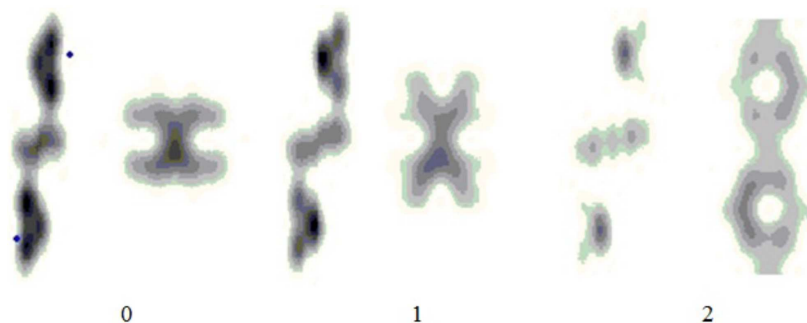
**Рис. 8.** Просторові розподіли густини валентних електронів для ізозначення 0,4–0,5 від максимального півки графену, покритої мігруючими молекулами метанолу. Молекули знаходяться на відстані 3 Å від площини графену та переміщуються вздовж напрямку [1100]. Наводяться розподіли по траєкторії віддалення молекули води від атома вуглецю до центра шестикутника на відстань 0,71 Å (номери позицій 0, 1, 2, див. рис. 1, відповідно зліва направо)



**Рис. 9.** Взаємно перпендикулярні перетини просторової густини валентних електронів площини графену при різних позиціях молекули води уздовж траєкторії міграції (номери позицій 0, 1, 2, див. рис. 1). Молекули знаходяться на відстані від площини графену, рівній 1,9 Å



**Рис. 10.** Взаємно перпендикулярні перетини просторової густини валентних електронів площини графену при різних позиціях молекули води уздовж траєкторії міграції (номери позицій 0, 1, 2, див. рис. 1). Молекули знаходяться на відстані від площини графену, рівній 2,9 Å



**Рис. 11.** Взаємно перпендикулярні перетини просторової густини валентних електронів площини графену при різних позиціях молекули метанолу уздовж траєкторії міграції (номери позицій 0, 1, 2, див. рис. 1). Молекули знаходяться на відстані від площини графену, рівній 3 Å

рює канал, через який відбувається взаємодія молекули води, що знаходяться по різні боки від площини графену. Наявність такої взаємодії підтверджують просторові розподіли електронної густини та їх перетини, наведені на рис. 6, 9. На рис. 6–8 приводяться зміни просторових розподілів густини валентних електронів, що супроводжують міграцію в напрямку [1100] молекули води (або метанолу) уздовж поверхні графену, при цьому молекули знаходяться на певних відстанях від пло-

щини графену, котрі ймовірні для процесів поверхневої дифузії. На рис. 9–11 приводяться перетини цих розподілів у взаємно перпендикулярних напрямках.

Що стосується міграції молекул метанолу на дальній відстані від площини графену (3 Å), то вона відбувається при висоті енергетичного бар'єра в 0,13 атомних одиниць на один атом (що на 50% більше, ніж для молекули води, котра рухалася на тій же відстані).

Елементарні атомні процеси, що протікають на поверхні графену під час змочування водою чи спиртом визначаються взаємодіями молекул-адсорбентів з поверхнею. Був зафіксований обмін електронним зарядом між молекулами, що мігрують, з найближчими атомами графену, інтенсивність якого залежала від положення адсорбованої молекули на поверхні (див. рис. 6). Також спостерігалися ситуації, коли у вакуумному проміжку між молекулами та площиною графену були відсутні перемички, створені їх валентними електронами, але, при цьому, безпосередньо під молекулою в площині з'являлася, так би мовити, "тінь" молекули, що складалася із електронної густини більшої щільності ніж поряд (див. рис. 7). Тобто, зависання молекули над графеновою площиною локально змінювало її провідність.

#### 4. Висновки

Методами функціонала електронної густини та псевдопотенціалу із перших принципів отримані розподіли густини валентних електронів та повні енергії для міграції води (або метанолу) на вільній поверхні графену.

Міграція молекул води та метанолу уздовж поверхні графену відбувається з енергетичним рельєфом, котрому притаманні бар'єри (в позиціях середин атомних шестикутників, що складають графенову площину) та ями (в околі атомів вуглецю графену). Величина бар'єрів залежить від відстаней молекул над графеновою площиною.

Зафіксована взаємодія молекул води, що знаходяться по різні боки від площини графену, через області малої ймовірності в розподілі електронної густини графенової площини.

Спостерігалось, що зависання молекул над графеновою площиною локально змінювало її провідність.

Оцінка енергетичних затрат під час поширення молекул адсорбентів по поверхні графену продемонструвала його фобність по відношенню до води та спирту, що проявилася у нерівномірному характері енергетичного бар'єра.

1. J. Rafiee, Xi Mi, H. Gullapalli, A.V. Thomas, F. Yavari, Y. Shi, P.M. Ajayan, and N.A. Koratkar, *Nature Mater.* **11**, 217 (2012).
2. Chih-Jen Shih, Qing Hua Wang, Shangchao Lin, Kyoo-Chul Park, Zhong Jin, M.S. Strano, and D. Blankschtein, *Phys. Rev. Lett.* **109**, 176101 (2012).

3. R.R. Nair, P. Blake, A.N. Grigorenko, K.S. Novoselov, T.J. Booth, T. Stauber, N.M.R. Peres, and A.K. Geim, *Science* **320**, 1308 (2008).
4. F. Yavari *et al.*, *Small* **6**, 2535 (2010).
5. J. Rafiee, M.A. Rafiee, Z.Z. Yu, and N. Koratkar, *Adv. Mater.* **22**, 215 (2010).
6. S. Barzilai, N. Froumin, E. Glickman, D. Fuks, and N. Fraige, *J. Mater. Sci.* **47**, 8404 (2012).
7. Quanzu Yuan and Ya-Pu Zhao, *J. Fluid Mech.* **716**, 171 (2013).
8. M. Sansotera *et al.*, *Carbon* **48**, 4382 (2010).
9. J.T. Han, S.Y. Kim, J.S. Woo, and G.W. Lee, *Adv. Mater.* **20**, 3724 (2008).
10. J. Zou *et al.*, *Adv. Mater.* **20**, 3337 (2008).
11. T. Darmanin and F. Guittard, *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 7928 (2009).
12. R.M. Balabai, *Ukr. J. Phys.* **58**, 389 (2013).

Одержано 19.10.14

*А.Г. Барылка, Р.М. Балабай*

#### СМАЧИВАНИЕ ГРАФЕНА МЕТАНОЛОМ ИЛИ ВОДОЙ

##### Резюме

Методами функционала электронной плотности и псевдопотенциала из первых принципов получены распределения плотности валентных электронов и полные энергии для миграции воды (или метанола) на свободной поверхности графена. Было установлено, что миграция молекул воды и метанола вдоль поверхности графена происходит с энергетическим рельефом, которому присущи барьеры и ямы. Зафиксировано взаимодействие молекул воды, находящихся по разные стороны от плоскости графена, через области малой вероятности в распределении электронной плотности графеновой плоскости. Наблюдалось, что зависание молекул над графеновою плоскостью локально меняло ее проводимость. Оценка энергетических затрат во время распространения молекул адсорбентов по поверхности графена продемонстрировала его гидрофобность.

*A.G. Barylka, R.M. Balabai*

#### GRAPHENE WETTING BY METHANOL OR WATER

##### Summary

The spatial distributions of the valence-electron density and the total energy reliefs for water (or methanol) migration on the free surface of graphene are obtained, by using the electron density functional and *ab initio* pseudopotential methods. Water and methanol molecules are found to migrate along the surface of graphene with an energy relief with barriers and wells. The interaction of water molecules located on the opposite sides of the graphene plane through the regions in the graphene plane with a low electron density is detected. The hovering of molecule over the graphene plane is found to locally change plane's conductivity. The estimate of energy costs during the propagation of adsorbent molecules over the graphene surface testifies to the graphene hydrophobicity.