

О.Ю. Ананьїна, П.О. Бутрїмов, О.С. Яновський

Квантово-хімічне моделювання адсорбції радикалів CH_2 , CH_3 на поверхні графену

Кафедра фізики напівпровідників, Запорізький національний університет,
Жуковського 66, Запоріжжя, 69600 Україна, email: ananina@zsu.zp.ua

У роботі представлені результати квантово-хімічних розрахунків адсорбції радикалів CH_2 , CH_3 на поверхні графену. Описані електронні стани системи «графен-адсорбат», оцінені енергетичні характеристики хемосорбційних станів, обчислені геометричні та електронні характеристики структур, що утворюють радикали CH_2 , CH_3 на поверхні графену.

Ключові слова: графен, адсорбція, сенсор, квантово-хімічне моделювання, GAMESS.

Стаття постуила до редакції 23.06.2009; прийнята до друку 15.03.2010.

Вступ

Дослідження вуглецевих нанокластерів є фундаментальною проблемою сучасної науки про наноматеріали. Графену (моношар графіту) останнім часом приділяється дуже багато уваги. В основному, цей інтерес викликаний широким спектром унікальних фізико-хімічних властивостей, притаманних даному матеріалу – це двовимірний кристал, що не має об'єму. Адсорбція частинок на графені може призводити до переносу заряду в системі «графен-адсорбат», що вплине на провідність графена. Ця властивість може бути використана при створенні надчутливих датчиків для ідентифікації адсорбованих молекул [1-3]. Використання графенів в якості сенсорів молекул газової фази є перспективним і може бути застосовано для контролю хімічних процесів, складу навколишнього середовища, у медицині, сільському господарстві й т.д. Метою даної роботи є дослідження переносу заряду в системі «адсорбат-графен» для прогнозування сенсорних властивостей графена.

Ми вивчали адсорбцію молекули CH_4 і радикалів CH_2 , CH_3 на поверхні графена. Моделювання проводилося за допомогою програмного пакета GAMESS [4] з використанням як напівемпіричних методів MNDO, PM3, так і ab initio методів Хартрі-Фока й теорії функціонала густини. Модель графена представлялася прямокутним аркушем з 88 атомів вуглецю, по периметру якого обірвані зв'язки були насичені 36 атомами водню. Для частинки адсорбату розглядалися три позиції в якості центра адсорбції: над атомом вуглецю С, над центром зв'язку С-С і над

центром вуглецевого шестикутника. Крім того, вивчалася адсорбція частинок на кромці нанографена – на атомі вуглецю, що має обірваний σ -зв'язок. Для кожної позиції розглядалися різні орієнтації радикала, для яких оцінювалися значення енергії зв'язку із графеном. Енергія зв'язку E_b розраховувалася як різниця між значеннями повної енергії чистого графена E_g + ізоляованої молекули E_m і повною енергією системи E_{sys} «графен- адсорбат»:

$$E_b = (E_g + E_m) - E_{\text{sys}} \quad (1)$$

I. Результати та їх обговорення

При взаємодії метану з поверхнею графену за результатами квантово-хімічних розрахунків помічена фізична адсорбція молекули CH_4 на графені. Енергія зв'язку «графен - CH_4 » складає 56 меВ при відстані між атомами вуглецю молекули та графену 3,78 Å. В стані фізичної адсорбції помітних змін в електронному стані графену і переносу заряду від молекули CH_4 до графену не спостерігалось. Для хемосорбції на графені молекула CH_4 повинна дисоціювати на атом(и) водню та радикали CH_2 і CH_3 . Фрагменти дисоціації метану – атоми водню та радикали CH_2 і CH_3 хемосорбуються на графені, тому доцільно детально дослідити зміни в геометричному та електронному стані системи «графен - CH_2 (CH_3)» з метою прогнозування сенсорних властивостей графену щодо ідентифікації продуктів дисоціації метану.

Адсорбція CH_2 на графені. При адсорбції на поверхні графена радикал CH_2 може

хемосорбуватися, утворюючи один або два хімічні зв'язки з атомами вуглецю. Фізичної адсорбції CH_2 на графені не спостерігається. Декілька різних

орієнтацій адсорбованих частинок на поверхні графену було знайдено. Розглянемо найбільш стабільні хемосорбційні стани CH_2 .

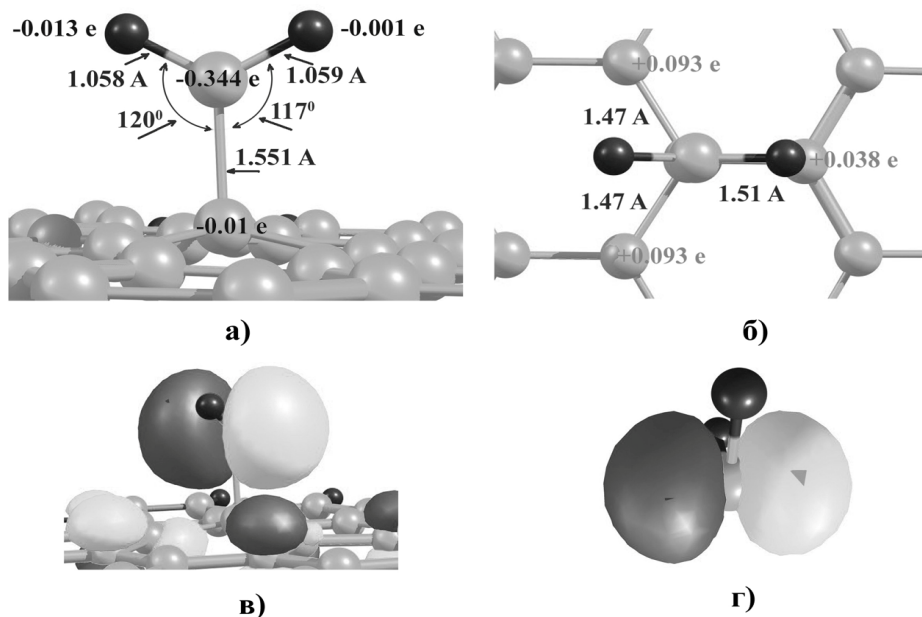


Рис. 1. Фрагмент нанокластера графену з адсорбованим радикалом CH_2 : а) вид збоку; б) вид зверху; в) вигляд (локалізація) НОМО для системи «графен- CH_2 »; г) LUMO для CH_2 .

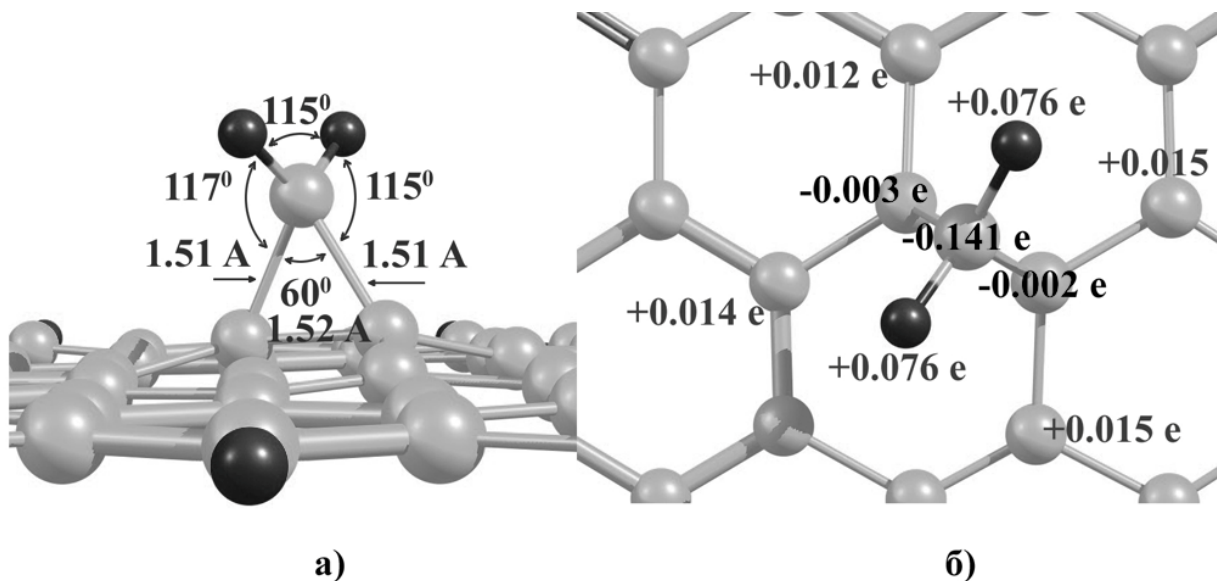


Рис. 2. Фрагмент нанокластера графену з адсорбованим радикалом CH_2 : а) вид збоку; б) вид зверху

У результаті адсорбції з утворенням одного зв'язку з атомом вуглецю графену (рис. 1), на адсорбованому фрагменті CH_2 зосереджений негативний заряд $-0,353$ е. Перенос заряду до адсорбованого радикала CH_2 може бути пояснений змішуванням (гібридизацією) і відносним положенням НОМО (highest occupied molecular orbital) і LUMO (lowest unoccupied molecular orbital) радикала й графену. У системі «графен- CH_2 » НОМО локалізована на CH_2 (рис. 1в), у той час, коли в

радикалі CH_2 подібну форму має LUMO (рис. 1г). Різниця між значеннями енергій НОМО і LUMO системи «графен- CH_2 » становить $3,09$ еВ, що на $2,44$ еВ менше, ніж для чистого нанографену. В цьому стані адсорбований фрагмент CH_2 проявляє акцепторні властивості, перетягуючи від графену на себе від'ємний заряд. Це можна пояснити тим, що утворюючи тільки один зв'язок із графеном радикал CH_2 ще має один ненасичений зв'язок і прагне заповнити його за рахунок електронів графену.

Енергія зв'язку CH_2 із графеном становить 1,89 еВ. Енергія активації адсорбції складає значення 0,29 еВ, що пов'язано з витратами на зміну в положенні атомів вуглецю графену та з регібридизацією їх атомних орбіталей. Гібридизація атомних орбіталей вуглецю в CH_2 близька до sp^2 -типу, гібридизація орбіталей атома вуглецю графену, пов'язаного з ним – sp^3 .

У результаті адсорбції радикала CH_2 з утворенням двох зв'язків з атомами графену, на адсорбованому фрагменті локалізований незначний позитивний заряд +0,011e, енергія зв'язку CH_2 із графеном становить 3,15 еВ (таб. 1). Гібридизація орбіталей атома вуглецю в CH_2 і двох пов'язаних з

ним атомів вуглецю графену відповідає sp^3 -гібридизації.

У результаті адсорбції CH_2 на кромку з дефектом у вигляді обірваного σ -зв'язку (не насиченого атомом водню) спостерігається незначний негативний заряд -0,011e, локалізований на адсорбованому фрагменті. Адсорбцію CH_2 на кромку, мабуть, можна розглядати як «добудовування» графенового листа, тому не спостерігається значних змін у геометрії й електронному стані системи. Енергія зв'язку CH_2 із графеном становить 2,64 еВ. Атомні орбіталі вуглецю в адсорбованому фрагменті CH_2 і вуглецю на кромці графену мають sp^2 -гібридизацію.

Таблиця 1

Значення енергії активації адсорбції (E_a), енергії зв'язку (E), величина переносу заряду від радикала CH_2 до графену (ΔQ), відстань С-С між адсорбатом і графеном (d) для трьох різних геометрій

CH_2	E_a , eV	E , eV	ΔQ , e	d , Å
один зв'язок	0.29	1.89	-0.353	1.55
два зв'язки	0.15	3.15	+0.011	1.50
адсорбція на кромці	-	2.44	-0.011	1.33

Таблиця 2

Значення енергії активації адсорбції (E_a), енергії зв'язку (E), величина переносу заряду від радикала CH_3 до графену (ΔQ), відстань С-С між адсорбатом і графеном (d) для двох різних геометрій

CH_3	E_a , eV	E , eV	ΔQ , e	d , Å
один зв'язок	0.27	1.67	+0.02	1.59
адсорбція на кромці	-	2.16	+0.015	1.53

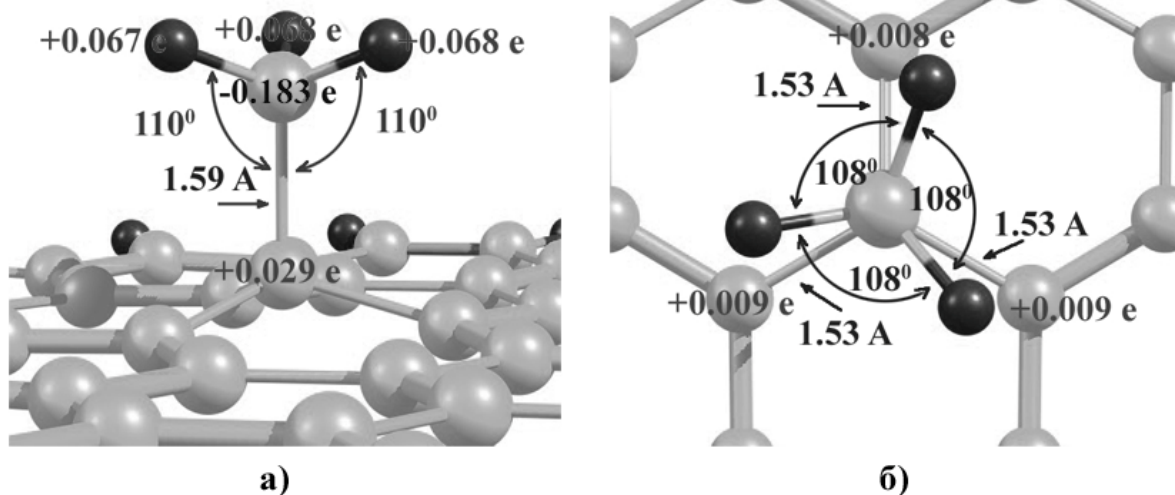


Рис. 3. Фрагмент нанокластера графену з адсорбованим радикалом CH_3 : а) вид збоку; б) вид зверху

Адсорбція CH_3 на графені. Енергія активації хемосорбції CH_3 на поверхні графену складає значення 0,27 еВ, що пов'язано з витратами на зміну в положенні атомів вуглецю графену та з регібридизацією атомних орбіталей. Гібридизація орбіталей атома вуглецю в CH_3 і пов'язаного з ним атома графену відповідає sp^3 -гібридизації. У результаті хемосорбції CH_3 на поверхні графену (рис. 3) на адсорбованому фрагменті локалізований

незначний позитивний заряд +0,02e, енергія зв'язку CH_3 із графеном становить 1,67 еВ.

У результаті адсорбції CH_3 на кромку з дефектом у вигляді обірваного σ -зв'язку (рис. 4) спостерігається незначний позитивний заряд +0,015e, локалізований на адсорбованому фрагменті. Енергія зв'язку CH_3 із графеном на кромці становить 2,16 еВ (таб. 2). Енергія активації адсорбції на кромці практично відсутня, що обумовлено високою

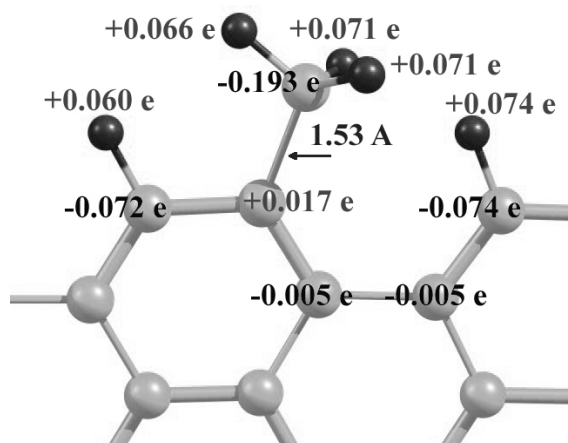


Рис. 4. Фрагмент нанографена з адсорбованим на кромці радикалом CH_3 .

хімічною активністю радикалу CH_3 і наявністю ненасиченого зв'язку у атома вуглецю кромки графена.

Висновки

Проведене моделювання показало, що молекула CH_4 не може хемосорбуватися на поверхні або на кромці графена без попередньої дисоціації. У стані фізичної адсорбції на поверхні, молекула CH_4 не проявляє ні донорні, ні акцепторні властивості. На противагу цьому такі радикали як CH_2 і CH_3 , утворюють стійкі хімічні зв'язки, що викликають деформацію листа графена. Але при хемосорбції CH_2 і CH_3 фрагментів на графені не спостерігається значного перерозподілу заряду між адсорбатом та

графеном, що не призведе до зміни електрофізичних властивостей (електропровідності, опору) графену. Відсутність значного перерозподілу заряду між адсорбатом і графеном можна пояснити тим що частинки адсорбатів містять атоми вуглецю, тобто атоми того ж сорту, що й атоми підкладки. Отже, за даними проведених квантово-хімічних розрахунків, графен не може бути використаний в якості сенсора продуктів дисоціації метану за ознаками зміни його електропровідності. Виключення становить стан «графен - CH_2 », в якому радикал CH_2 утворює один зв'язок із графеном. Треба відзначити, що хемосорбційний стан системи «графен - CH_2 » з одним зв'язком є менш енергетично вигідним ніж стан з двома зв'язками між атомом вуглецю фрагмента CH_2 і графеном. В стані із двома зв'язками (рис. 3), повна енергія системи «графен - CH_2 » на 3,23 еВ менша, ніж в стані із одним зв'язком (рис. 1).

Одержаний в даній роботі висновок про незадовільну чутливість електрофізичних характеристик графену до адсорбції фрагментів дисоціації метану не закреслює принципової можливості детектування подібних частинок графеновими сенсорами за іншими параметрами. Наприклад, за змінами в енергетичному спектрі систем «графен-адсорбат», що дає можливість прогнозувати зсуви піків в спектрах поглинання при адсорбції тієї чи іншої частинки.

Ананьїна О.Ю. – кандидат фізико-математичних наук, доцент;
Яновський О.С. – кандидат фізико-математичних наук, доцент, зав. кафедрою;
Бутрїмов П.О. – аспірант кафедри фізики напівпровідників.

- [1] O. Leenaerts, B. Partoens, F. M. Peeters. Adsorption of H_2O , NH_3 , CO , NO_2 , and NO on graphene: A first-principles study // arXiv:0710.1757v1 [*cond-mat.mtrl-sci*] 9 Oct 2007.
- [2] A.K. Geim, K.S. Novoselov. The rise of graphene // *Nature Mater.*, **6**, pp. 183-191 (2007).
- [3] Obradovic, B.. Analysis of graphene nanoribbons as a channel material for field-effect transistors // *Appl. Phys. Lett.* **88**, p. 142102 (2006).
- [4] Alex A. Granovsky, PC GAMESS/Firefly version 7.1.F, www <http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html>.

О. Ананїна, П. Бутрїмов, А. Яновський

Quantum-Chemical Study Of CH_2 , CH_3 Radicals Adsorption On The Graphene Layer

Semiconductor Physics Department, Zaporizhzhya National University,
 Zhukovskiy Str. 66, Zaporizhzhya, 69600 Ukraine, e-mail: ananynina@zsu.zp.ua.

We have studied the radicals CH_2 , CH_3 adsorption on a graphene layer. We have examined the different orientation of the radicals with respect to graphene surface above different positions. The adsorption energy (E), the charge transfer from the radicals to graphene, the distance of radicals from graphene surface (d) for different geometries were calculated.