

# ФІЗИЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ АДСОРБЦІЙНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ГРАФЕНА

О. І. Герасимов, А. Н. Софронков, Н. Д. Попова

Одеський державний екологічний університет, м.Одеса, Україна  
gerasymovoleg@gmail.com

*Модель двохвимірною кристала з дефектами та детерміновано змінним хімічним потенціалом застосовується для опису фізичних властивостей (зокрема провідності) новітнього матеріалу-графену. Сценарії маніпулювання змінними, які характеризують потенціал моделі аналізуються як у контексті відомих модельних підходів так і у сенсі подальших застосувань в задачах адсорбції та синтезування матеріалів з унікальними фізичними властивостями.*

**Ключові слова:** графен, поверхня, хімічний потенціал, двохвимірні кристали, дефекти, адсорбція, каталіз

**УДК 539**

Відкриття, отримання і вивчення властивостей графена послужило основою для чисельних наукових досліджень. Їх актуальність стала особливо очевидною після присудження К.Новселову і А.Гейму, які першими повідомили про можливість синтезування і незвичайні властивості графена, нобелівській премії по фізиці за 2010 рік .

Являючись монослойной (двовимірною) вуглецевою структурою у складі кристалічного графіту графен цікавий своїми унікальними фізико-хімічними властивостями і перспективами їх прикладного використання. Йдеться про високу електро- і теплопровідність, специфічній зонній структурі з регульованою шириною забороненої зони, залежності електронних характеристик від наявності на поверхні графена приєднаних радикалів різної природи, наявності ефект Холу, високої пружності. Перераховані і деякі інші особливості графена відкривають перспективи для його прикладного використання як основи для нових (нано і метаматеріалов) з унікальними механічними, електричними і теплофізичними характеристиками.

Послідовне вивчення властивостей графена ставить перед фізиками безліч питань, які стимулюють дослідження в різних, у тому числі міждисциплінарних напрямках. Однією з актуальних проблем є відкрита висока теплопровідність графена, пов'язана із залежністю цього параметра від числа шарів графена, присутніх в реальних зразках. Встановлено, що теплопровідність графена більш ніж удвічі перевищує значення цього параметра для графіту. З цього формально виходить, що коефіцієнт теплопровідності плівки, складеної з деякої кількості графенових шарів, повинен зменшуватися при збільшенні їх числа. Можна припустити, що це

пов'язано з додатковим каналом розсіювання фононів, обумовленою взаємодією між сусідніми шарами в плівці. Дослідження характеру залежності коефіцієнта теплопровідності від числа графенових шарів може виявитися корисним для пояснення поширення фононів в двовимірному середовищі.

Слід також зазначити, що реалізація переконливого потенціалу прикладного використання графена можлива лише в результаті розробки простих і порівняно недорогих методів отримання цих матеріалів у будь-яких кількостях із заданими характеристиками. Зусилля багатьох лабораторій привели до розробки ряду нових технологічних підходів по виділенню і очищенню графена. І слід зазначити, що розробки в цьому напрямі стимулювали створення вимірювальних методик, що дозволяють контролювати синтез цієї речовини і стежити за його параметрами в процесі отримання.

Істотні зусилля спрямовані на пояснення структури графена. Одним з основних питань після відкриття способів отримання ізольованого графена стало питання про можливість існування впорядкованих двовимірних кристалічних структур. Річ у тому, що плоскі двовимірні кристалічні структури нестійкі відносно поперечних коливань. Термодинамічний аналіз і розрахунки, виконані методом молекулярної динаміки, не дозволяють обґрунтувати існування графена як стійкої двовимірної планарної фази. Результати експерименту і розрахунки, виконані методом молекулярної динаміки, вказують на специфічну модульовану (хвилясту) структуру поверхні графенового шару. Цим намагаються пояснити природу стійкості його двовимірної кристалічної структури (як відомо класичний двовимірний кристал -неустойчив). Необхідно відмітити, що повне розуміння в цьому питанні ще не досягнуте, і у багатьох групах проводяться відповідні активні експериментальні дослідження і чисельні розрахунки.

Більшість реальних поверхонь є неоднорідними [1-3]. Причиною неоднорідності, зокрема, можуть бути точкові дефекти. Так же часто зустрічаються і лінійні дефекти, серед яких особливе місце займають сходинки [1]. Залежно від методу синтезу, температури і інших умов, поверхня графена теж містить структурні дефекти, які впливають на його властивості. Найбільш суттєвими є вакансионний, адсорбатний дефекти, дефект Стоуна-Уельса. Вакансионний дефект відповідає відсутності атома карбону в гексоганальній ґратах графена. Адсорбатний дефект утворюється в результаті приєднання атома, радикала або функціональної групи до поверхні графена. Дефекти Стоуна-Уельса відповідають заміні пари шестикутників (гексагонов) парою п'ятикутник-семикутник. Як правило, ці дефекти призводять до зміни відстаней між атомами в гексоганальній осередку графена, що викликає спотворення його плоскої структури.

Разом з перерахованими дефектами, в зразках графена можуть існувати дефекти, утворені в результаті ізотопічного або хімічного заміщення атомів вуглецю в структурі, а також дефекти дислокаційного типу, які проявляються в зміщенні фрагментів графенового шару один відносно одного (сходінки). Адсорбція простих молекул на неоднорідних поверхнях вивчалася, починаючи з 30-х років ХХ століття, і тоді ж були побудовані прості теоретичні моделі, що приводять при різних припущеннях до класичних ізотерм Темкіна, Фрейндліха-Зельдовича і так далі [4]. У усіх цих моделях розглядалися тільки випадково розподілені точкові неоднорідності і не враховувалися латеральні взаємодії. Моделювання неоднорідних поверхонь, у тому числі і ступінчастих поверхонь, значно складніше, ніж моделювання однорідних систем [5-7]. Ми розглянули просту (механічну) модель шорсткої (ступінчастою) поверхні. В якості моделі адсорбційного шару була використана модель ґратчастого газу, розподіленого на квадратних ґратах. З урахуванням латеральних взаємодії між найближчими сусідніми молекулами аналіз моделі здійснювався з використанням методу трансфер-матриці. Були побудовані фазові діаграми (критичні ізотерми) досліджуваної моделі. У результаті було встановлено немонотонну зміну залежності локальної міри покриття поверхні від хімічного потенціалу  $\mu$ , таким чином, показана можливість управління її властивостями за допомогою варіювання контрольованими параметрами моделі. Зв'язок контрольованих властивостей поверхні з її (конкретно) адсорбційними властивостями складає предмет подальших досліджень.

### Література

1. Zangwill A. *Physics at Surfaces*, Cambridge University Press, 1988.
2. Rudzinsky W., Everett D.H. *Adsorption of gases on heterogeneous surfaces*, Academic press, London, 1991.
3. Rudzinsky W., Steele W.A., Zgrablich G. (Eds.). *Equilibria and Dynamics of Gas Adsorption on Heterogeneous Solid Surfaces*, Elsevier, Amsterdam, 1997.
4. Tamaru K. *Dynamic heterogeneous catalysis*, Academic Press, New York, 1978.
5. Uebing C. *Phys. Rev. B.* 49 (1994) 13913.
6. Bulnes F., Ramirez-Pastor A.J., Zgrablich G. *Phys. Rev. E.* 65 (2002) 31603.
7. Tovbin Yu.K., Rabinovich A.B. *Langmuir*, 20 (2004) 6041.