

Структурные и механические свойства графена, функционализированного атомарным кислородом

И.К. Петрушенко*

Иркутский государственный технический университет, ул. Лермонтова, 83, 664074 Иркутск, Россия

(Получено 24.05.2013; в отредактированной форме – 23.01.2014; опубликовано online 31.01.2014)

В данной работе в рамках теории функционала плотности были исследованы структурные и механические свойства графена, функционализированного атомарным кислородом. Определено, что присоединение кислорода приводит к деформациям идеальной структуры графена, снижая его упругие свойства. При этом малая степень функционализации ведет к небольшим структурным изменениям, одновременно снижая модуль Юнга графена. Большая степень функционализации также вызывает структурные деформации, при этом не наблюдается существенного падения модуля Юнга. Показано, что индуцированные структурные реорганизации исследованных моделей не приводят к их разрыву.

Ключевые слова: DFT, B3LYP, Графен, Функционализация, Модуль Юнга.

PACS numbers: 31.15.E –, 61.48.Gh, 62.20.F –,
71.15.Mb, 81.16.Pr.

1. ВВЕДЕНИЕ

Графен – двумерная однослойная аллотропная модификация углерода – после открытия Геймом и Новоселовым стал объектом многочисленных исследований [1]. Уникальные физико-химические свойства графена обуславливают его потенциальное применение во многих областях науки и техники [2-10]. Особое внимание уделяется его исключительным механическим свойствам, которые были всесторонне исследованы теоретическими и экспериментальными методами. В статье [11] приведены значения модуля Юнга графена, полученные различными исследовательскими группами: 1.050 ТПа (расчет Лю с сотр. в рамках теории функционала плотности (DFT)), 1.11 и 1.24 ± 0.01 ТПа (неэмпирические расчеты Лира с сотр. и Константиновой с сотр.), 1.206 ТПа (полуэмпирические расчеты Эрнандеса с сотр.), 0.945 и 1.06 ТПа (методы молекулярной механики, использованные Мео с сотр. и Чангом с сотр.). Ранняя экспериментальная работа Блексли с сотр. по определению модуля Юнга графита показала значение в 1.06 ± 0.02 ТПа. Значение модуля Юнга графена, определенное Ли с сотр. с помощью атомно-силового микроскопа, равно 1.0 ± 0.1 ТПа.

Для применения в микро- и нанoeлектромеханических системах является очень ценным умение «нарезать» графен на заранее заданные по размеру и форме части. В работе [12] был теоретически предсказан разрыв листа графена по линии, вдоль которой произошла его функционализация кислородом. Причем авторы подчеркнули, что именно упорядоченное расположение функциональных групп является энергетически выгодным.

Однако пока не совсем ясным является влияние образующихся эпокси-групп на упругие свойства графена. Очевидно, что при подобной функционализации происходит «приоткрывание» или даже разрыв нижележащих С-С связей, но при этом атомы

кислорода связывают части графенового листа, встраиваясь в его идеальный каркас. Таким образом, нельзя с уверенностью утверждать, что значение модуля Юнга графена серьезно уменьшается при его окислении.

Несмотря на детальное описание механизма разрыва графенового листа, подвергнутого «кислородной атаке», представленное в работе [12], все еще остаются неизвестными изменения структурных и упругих свойств графена при подобной функционализации. Не менее важным является вопрос изменения механических свойств графена в зависимости от числа присоединенных функциональных групп.

С целью изучения этого влияния в данной работе методами квантовой химии в рамках DFT была исследована структура и вычислены модули Юнга графена с различными степенями функционализации.

2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Структура $C_{58}H_{20}$ была использована в качестве модели чистого графена. Длина и ширина исследуемой структурной модели составляют соответственно 11.517 и 11.109 Å. В качестве структурных моделей функционализированного графена использовались структуры $C_{58}H_{20}O$ (1), $C_{58}H_{20}O_2$ (2), $C_{58}H_{20}O_3$ (3), $C_{58}H_{20}O_4$ (4). Концевые связи всех моделей были насыщены водородом для того, чтобы избежать эффекта «оборванных» связей.

Степень функционализации η вычислялась как отношение числа атомов углерода, соединенных с атомами кислорода, к общему числу атомов углерода, выраженное в процентах.

Для всех расчетов использовалась программа Orca 2.8 [13]. Расчёты геометрии проводились в рамках DFT, был использован GGA функционал PBE [14]. В качестве базисного набора использовался набор SVP, эквивалентный широко применяемому

* igor.petrushenko@istu.edu

набору 6-31G* [15]. Полные энергии всех исследуемых моделей затем были уточнены с использованием гибридного функционала B3LYP, который требует гораздо больше компьютерного времени для вычислений [16, 17]. Оптимальные геометрии, рассчитанные на уровне теории PBE/SVP, использовались в качестве входных геометрий для расчета в точке методом B3LYP/SVP.

Модуль Юнга вычисляли по формуле:

$$Y = \frac{F}{S} \times \frac{L}{\Delta L} = \frac{\Delta E}{S} \times \frac{L}{(\Delta L)^2},$$

где F – сила растяжения, S – площадь действия растягивающей силы, L – длина недеформированного листа графена, ΔL – удлинение листа графена, ΔE – изменение полной энергии при растяжении.

Для нахождения изменения полной энергии сначала оптимизировалась геометрия исследуемой модели, затем длина графенового листа увеличивалась на 1 процент и концевые атомы углерода жестко закреплялись на своих местах. После этого снова проводилась оптимизация геометрии. Чтобы найти площадь действия растягивающей силы, длину листа умножа-

ли на его толщину. В случае чистого графена, его толщина принималась равной 3.35 Å (расстояние между графеновыми плоскостями в графите).

Для оценки достоверности рассчитываемых значений модуля Юнга структурных моделей, мы вычислили и сравнили с литературными данными модуль упругости графена как хорошо изученного соединения. Полученное в данном исследовании значение модуля Юнга графена составило 0.98 ТПа, т.е. наблюдается хорошее соответствие опубликованных данных с нашими результатами.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Выполненные расчеты показывают, что лист графена претерпевает существенные искажения идеального каркаса при окислении (рис.1).

Присоединение одного атома кислорода незначительно изменяет структуру графена (рис.1.A). Однако дальнейшая функционализация приводит к большим деформациям – происходит изгибание листа графена относительно линии образующихся эпокси-групп (рис.1.B-D). Структурные изменения,

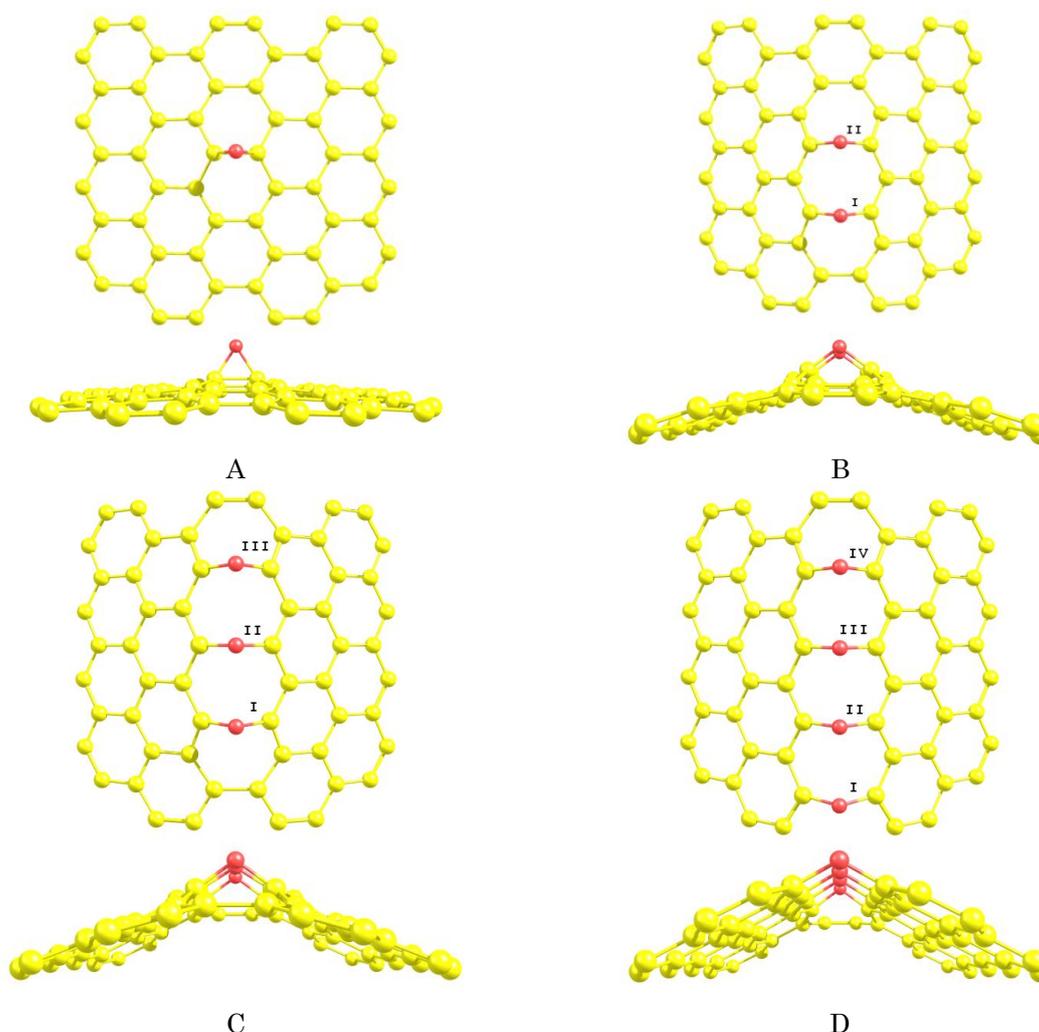


Рис. 1 – Вид сверху и боковой вид исследуемых структурных моделей функционализированного графена (A – 1; B – 2; C – 3; D – 4). Атомы углерода обозначены желтым (светло-серым), кислорода – красным (темно серым) цветом. Концевые атомы водорода опущены для ясности (B цвете online)

Таблица 1 – Структурные и механические свойства графена с различными степенями функционализации

Структурная модель	η , %	D^1 , Å	A (C-O-C), градусы	Y, ТПа
Графен	0	1.42	-	0.98
1	3.45	1.57	66.08	0.62
2	6.90	2.24 (I) 2.24 (II)	108.37 (I) 108.35 (II)	0.92
3	10.34	2.24 (I) 2.35 (II) 2.24 (III)	107.98 (I) 116.16 (II) 108.07 (III)	0.81
4	13.79	2.42 (I) 2.38 (II) 2.36 (III) 2.23 (IV)	122.09 (I) 119.35 (II) 117.07 (III) 107.54 (IV)	0.95

¹В случае графена D – оптимальная длина C-C связи; для структурных моделей 1-4 – длина связи между атомами углерода, к которым присоединен кислород. Римскими цифрами обозначены номера связей в соответствии с Рис. 1.

зависящие от параметра η , приведены в табл. 1.

Адсорбция атома кислорода приводит к удлинению нижележащей C-C связи в структурной модели **1** на 0.15 Å (равновесная длина C-C связи равна 1.42 Å) (табл. 1). Хотя равновесная геометрия **1** незначительно отличается от идеально плоской структуры графена (рис. 1А), однако наблюдаемое падение модуля Юнга, свидетельствует о сильном влиянии подобного изменения длины C-C связи на его каркас. Вносимое искажение значительно ухудшает упругие свойства графена: значение модуля Юнга для структуры **1** равно 0.62 ТПа. В модели **2** присоединяемые атомы кислорода вносят еще большие деформации в структуру графена, что серьезно искажает его планарный каркас. Для этой модели валентный угол A(C-O-C) достигает 108 градусов, атомы кислорода при этом приближаются к графеновой плоскости. Нижележащая C-C связь разрывается, расстояние между атомами углерода становится равным 2.24 Å, что на 63 процента больше равновесной длины.

При последовательном переходе от модели **2** к **4**, вносимые атомарным кислородом искажения все более усиливаются. В этих случаях, хотя и не происходит серьезного скачкообразного изменения структуры, как при переходе от **1** к **2**, однако наблюдается все большее отличие геометрии функционализированного графена от идеальной, сопровождающееся дальнейшим увеличением расстояний D и валентных углов A (рис. 1, табл. 1.). Удивительно, что модели **2-4** обладают большими значениями величины модуля Юнга, чем модель **1**. Казалось бы, значительная деформация каркаса должна приводить к еще большему снижению модуля Юнга, относитель-

но его значения для **1**. Однако мы наблюдаем его умеренное увеличение и лишь небольшие осцилляции при переходе от **2** к **4** (табл.1.). Такое поведение модуля Юнга мы связываем с тем, что в случае структурной модели **1** функционализированный графен, еще ведет себя подобно единому фрагменту графена. При увеличении степени функционализации η , структурные модели **2-4** могут рассматриваться скорее как два независимых листа графена, соединенных цепочкой эпокси-групп. Действительно, изображенный на рис.1. графеновый «лист» **4** имеет две практически независимых части. Мы полагаем, что это и является причиной того, что значение модуля Юнга для **2-4** выше, чем для **1** с небольшим значением η . Более того, в случае рассмотрения бесконечно большого листа графена, функционализированного аналогичным образом, есть все основания полагать, что значение его модуля Юнга сравняется со значением модуля упругости идеального графена.

В целом, мы наблюдаем, что присоединенный кислород вносит перестроения в каркас графена, значительно меняя его структуру. Однако его влияние на упругие свойства нельзя назвать драматическим: хотя присоединенные атомы кислорода и расщепляют нижележащие C-C связи (в случае **2-4**), но это не вызывает разрыва самого материала.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе методом DFT были исследованы структурные и механические свойства графена, функционализированного кислородом. Были определены значения модуля упругости для всех рассмотренных моделей. Показано, что малая степень функционализации (структурная модель **1**) приводит к умеренным изменениям структуры графена, однако оказывает драматическое влияние на его упругие свойства: наблюдается серьезное падение модуля Юнга. Дальнейшая функционализация (модели **2-4**) ведет к большим искажениям геометрии исследуемых моделей, однако наблюдается увеличение значения модуля Юнга относительно структуры **1**. Наиболее вероятно, это вызвано тем, что данные модели ведут себя как два листа графена, соединенных цепочкой эпокси-групп. В целом, рассмотренная функционализация графенового листа вызывает значительные структурные реорганизации исследованных моделей, однако не приводит к их разрыву.

БЛАГОДАРНОСТИ

Все квантовохимические расчеты в данной работе выполнялись на суперкомпьютере Новосибирского государственного университета, г. Новосибирск, Россия (<http://www.nusc.ru>).

The Structural and Mechanical Properties of Graphene functionalized by Atomic Oxygen

I.K. Petrushenko

Irkutsk State Technical University, Lermontov Str., 83, 664074 Irkutsk, Russia

In this paper, the structural and mechanical properties of graphene functionalized by atomic oxygen are investigated in the framework of the density functional theory. It was determined that the addition of oxygen leads to the deformation of the native graphene structure and reduction of its elastic properties. Here, a small functionalization leads to small structural changes, and, at the same time, to reduction of the Young's modulus of graphene. Larger functionalization causes structural deformation, with no significant changes of Young's modulus. It is shown that induced structural reorganization of the investigated models does not cause a rupture.

Keywords: DFT, B3LYP, Graphene, Functionalization, Young's modulus.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I.V. Grigorieva, A.A. Firsov, *Science* **306**, 666 (2004).
2. A. K. Geim, *Science* **324**, 1530 (2009).
3. A.K. Geim, K.S. Novoselov. *Nat. Mater.* **6**, 183 (2007).
4. K.I. Bolotin, K.J. Sikes, Z. Jiang, M. Klima, G. Fudenberg, J. Hone, P. Kim, H.L. Stormer, *Solid State Commun.* **146**, 351 (2008).
5. S. Ghosh, I. Calizo, D. Teweldebrhan, E.P. Pokatilov, D.L. Nika, A.A. Balandin, W. Bao, F. Miao, C.N. Lau, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 151911 (2008).
6. M. Orlita, C. Faugeras, P. Plochocka, P. Neugebauer, G. Martinez, D.K. Maude, A.L. Barra, M. Sprinkle, C. Berger, W.A. de Heer, M. Potemski, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 267601 (2008).
7. J.-W. Jiang, J.-S. Wang, B. Li, *Phys. Rev. B* **81**, 073405 (2010).
8. J.L. McChesney, A. Bostwick, T. Ohta, T. Seyller, K. Horn, J. Gonzalez, E. Rotenberg, *Phys. Rev. Lett.* **104**, 136803 (2010).
9. J. Wu, W. Pisula, K. Mullen, *Chem. Rev.* **107**, 718 (2007).
10. M.D. Stoller, S. Park, Y. Zhu, J. An, R.S. Ruoff, *Nano Lett.* **8**, 3498 (2008).
11. H. Zhao, K. Min, N.R. Aluru, *Nano Lett.* **9**, 3012 (2009).
12. Z. Li, W. Zhang, Y. Luo, J. Yang, J.G. Hou, *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 6320 (2009).
13. F. Neese, *Comp. Mol. Sci.* **2**, 73 (2012).
14. J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
15. A. Schaefer, H. Horn, R.J. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **97**, 2571 (1992).
16. A.D. Becke, *J. Chem. Phys.* **98**, 5648 (1993).
17. C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, *Phys. Rev. B* **37**, 785 (1988).