

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АТОМОВ ВОДОРОДА С ГРАФЕНОМ

Жабборов Хайитмурод Ишмуминович

докторант НИИ развития цифровых технологий и искусственного интеллекта

Джуманов Жамолжон Худайкулович

профессор кафедры «Компьютерных систем» ТУИТ

<https://doi.org/10.5281/zenodo.7342427>

Аннотация. В статье исследуются динамические процессы графена и атома водорода на основе компьютерного моделирования взаимосвязей. Численное моделирование молекулярной динамики проводилось в крупномасштабной программе LAMMPS.

Ключевые слова: Компьютерное моделирование, динамический процесс, атом графена и атом водорода.

COMPUTER SIMULATION OF PROCESSES OF INTERACTION OF HYDROGEN ATOMS WITH GRAPHENE

Abstract. The article investigates the dynamic processes of graphene and the hydrogen atom on the basis of computer simulation of the relationships. Numerical simulation of molecular dynamics was carried out using the large-scale LAMMPS program.

Keywords: Computer modeling, dynamic process, graphene atom and hydrogen atom.

ВВЕДЕНИЕ

Графен и углеродные соединения изучаются для разработки аккумуляторов, конденсаторов и топливных элементов. Топливные элементы и суперконденсаторы - это системы, необходимые для многообещающего электрохимического преобразования и хранения энергии. В корне, производительность этих систем напрямую зависит от свойства материала.

С внедрением ряда исследовательских проектов по моделированию, направленных интерес к графену — двумерному (2D) материалу, состоящему из атомов углерода с sp^2 -связями, упакованных в сотовую решетку, уделяется все большее внимание. Благодаря исключительным физико-химическим свойствам, обусловленным его двумерной структурой, графен является многообещающим материалом для новых приложений во многих областях, включая нанoeлектронику, биологическую инженерию, композитные материалы или хранение энергии. Несмотря на свою высокую подвижность электронов, графен был предложен для замены кремния в высокоскоростных транзисторах следующего поколения или может быть использован в качестве материала межсоединений в будущем. Поскольку графен является механически прочным, хорошо проводящим и прозрачным, его также можно использовать в гибких электронных устройствах, фотогальванических элементах или измерительных датчиках и др.

В Указе Президента Республики Узбекистан в октябре 2020 г. № УП-6079 «Об утверждении Стратегии «Цифровой Узбекистан – 2030» и мерах по ее эффективной реализации», на основе принципа «От Стратегии действий – к Стратегии развития», Стратегию развития Нового Узбекистана на 2022–2026 годы, а также в других нормативно-правовых документах, принятых в сфере химии, физики и материаловедения, в частности в энергетике [1].

и прозрачность делают графен потенциальным кандидатом для фотоэлектрических устройств. Быстрый интерес к графену начался из-за его необычных свойств, проявляемых, присущих графеновым материалам, что более подробную информацию об оптических, механических, электронных, тепловых, энергетических и физико-химических свойствах графена можно получить из литературы [8; с.611-622].

Несмотря на интенсивного развития компьютерного моделирования взаимодействия атомов с поверхностями твердых тел все ещё остается актуальной задача такого моделирования, так появляются новые нано материалы, например, графен и графеноподобные структуры. И с другой стороны в промышленности происходит переход к новым технологиям и соответственно применение объектов, что ставит новые задачи: как создать наноструктуру, каковы условия её стабильности и т.д., ряд вычислительных и экспериментальных работ по взаимодействию атомов с графеном, который необходимо полного понимания механизмов, отскакивание, разрушение в структуре, проникновение, связывания атомов с графеном.

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

Целью исследования является изучение динамических процессов взаимодействия атомов водорода с графеном на основе компьютерного моделирования.

Исследование метод молекулярной динамики (ММД) проводилось с использованием крупномасштабного атомно-молекулярного массово-параллельного симулятора (LAMMPS), который представляет собой программное обеспечение с открытым исходным кодом, написанное на C++ и разработанное в Sandia National Labs [14], реализован с использованием библиотеки передачи сообщений MPI для параллельной обработки [15]. Автоматически генерируют решетки, простые геометрические фигуры и встроенный препроцессор может создавать наборы координат атомов, которые соответствуют трехмерным фигурам. Более сложные геометрии могут быть созданы путем обхода препроцессора по умолчанию и ввода атомарных координат через текстовый файл.

Расположенные неестественно близко друг к другу, могут создавать почти бесконечную силу отталкивания, приводящую к большой температуре на следующем временном шаге. Неожиданно большая сила возникает из-за резких энергий отталкивания между атомами на близких расстояниях, и ее полностью можно избежать при правильном выборе расстояния между атомами [16]. LAMMPS имеет исчерпывающий заранее определенный и предварительно закодированный список параметров для каждой потенциальной и термодинамической активности, который может быть разумно использован для выполнения компьютерного моделирования (теоретически) для имитации экспериментальных наблюдений.

Потенциал AIREBO открыто доступен в программном обеспечении Sandia LAMMPS, которое используется для всех расчетов, представленных в этой статье. Подробное и краткое описание модели можно найти в приложении к оригинальной статье Стюарта [17]. Несвязанные взаимодействия AIREBO моделируются плавно усеченным потенциалом 12-6 LJ:

$$U_{ij}(r) = 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r} \right)^6 \right] \quad (1)$$

где, индексы ij указывают химические виды (С или Н) двух взаимодействующих атомов, ϵ определяет глубину потенциальной ямы взаимодействия, а $2^{1/6} \sigma$ определяет местоположение минимальной энергии.

Тем не менее обрывать потенциал подобным способом все время не удобно. А именно, такой обрыв означает, что при пересечении молекулой сферы радиуса r_c энергия системы изменяется скачком, или похожие, на молекулу влияет беспредельно большая сила. Для того чтобы избежать этой нефизической ситуации, при обрыве потенциала его так же сдвигают, так что выполняется условия $U(r_c)=0$, т.е.:

$$\begin{cases} U(r) = 4\epsilon\left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6\right] - U_{LJ}(r_c), & r \leq r_c \\ 0, & r > r_c \end{cases} \quad (2)$$

$U_{LJ}(r_c)$ значение необорванного потенциала Леннард-Джонса на расстоянии r_c . Потенциал плавно устанавливается на ноль с помощью сплайна третьего порядка при дальнем значении cutoff, равном 3σ . Для расстояний менее $2^{1/6} \sigma$ подобные сплайны снижают силу межмолекулярного отталкивания, если паре атомов выгодно химически связываться [17]. Когда ковалентная связь неблагоприятна, два атома взаимодействуют с полным LJ.

Чтобы повысить точность модели при высоких давлениях, мы заменили ее потенциалы Леннарда-Джонса потенциалом Морзе:

$$U_{ij}(r) = -\epsilon_{ij}\left[1 - \left(1 - e^{-\alpha_{ij}(r-r_{ij}^{eq})}\right)^2\right] \quad (3)$$

где ϵ и r^{eq} определяют глубину и местоположение минимальной энергии, а новый параметр α изменяет кривизну потенциальной энергии при ее минимальном разделении.

Периодические граничные условия (ПГУ) можно визуализировать как первичную ячейку, окруженную набором копий или ячеек изображения. Реплики расположены в правильной решетке, заданной тремя повторяющимися векторами: c_1, c_2, c_3 . Это означает, что всякий раз, когда есть атом в местоположении r_i , есть также атомы в $r_i + n_1c_1 + n_2c_2 + n_3c_3$, где n_1, n_2 и n_3 - произвольные целые числа. Поскольку атомы в ячейке изображения ведут себя так же, как и атомы в основной ячейке, не имеет значения указывать, какое пространство принадлежит основной ячейке, а какое - ячейке изображения. Несмотря на то, что параллелепипед, образованный тремя векторами периода, называется ячейкой моделирования, а поверхность этого параллелепипеда называется границей, на этой границе нет физического интерфейса. Граница между первичной ячейкой и ячейками изображения в ПГУ может быть проведена в любом месте и является лишь вопросом соглашения. Скольжение атомов от одной сетки к другой на подложке до края и зеркальное отражение каждого атома, возвращающегося в самую дальнюю сетку при соблюдении периодических граничных условий Рис.2. При использовании ПГУ частицы заключены в коробку, и мы можем представить, что эта коробка реплицируется до бесконечности жестким переводом во всех трех декартовых направлениях, полностью заполняя пространство.

Ключевым моментом сейчас является то, что каждая частица i в коробке должна рассматриваться как взаимодействующая не только с другими частицами j в коробке, но и с их изображениями в соседних коробках. Это означает, что, а) мы можем практически исключить поверхностные эффекты из нашей системы и б) положение границ прямоугольника не влияет. По-видимому, количество взаимодействующих пар

значительно увеличивается в результате ПГУ, что на практике неверно, поскольку потенциалы имеют короткий диапазон взаимодействия. Соглашение о минимальном изображении, обсуждаемое далее, еще больше упрощает ситуацию, снижая уровень дополнительной сложности, вносимой в программу за счет использования периодических граничных условий.

Ещё одним из способов ускорения численные вычислений является использование сплайнов, т.е., при этом потенциал взаимодействия разбивается на несколько участков, на каждом из которых он приближается простой функцией, т.е., используем следующее приближение:

$$\begin{cases} U(r) = 4\epsilon\left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6\right] - U_{LJ}(r_c), & r \leq r_s \\ k_1(r - r_c)^3 + k_2(r - r_c)^2 & r_s < r \leq r_c \\ 0 & r > r_c \end{cases} \quad (4)$$

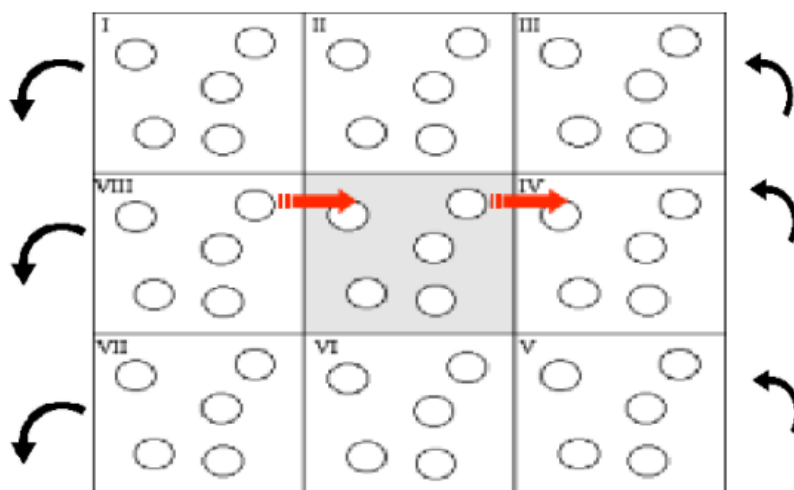


Рис.2. Схема периодических граничных условий в окне моделирования

Графеновая структура размером $100 \times 100 \text{ \AA}$ состоит из 3936 атомов углерода, которые располагаются в вершинах гексагональных плоских ячеек на расстоянии 1.4 \AA друг от друга. Периодические граничные условия прикладывались вдоль трех направлений. Причем, по осям x и y , периодическое повторение ячейки моделирования осуществлялось так, чтобы воспроизводился бесконечный лист графена. В направлении z ячейка периодичности была выбрана достаточно большой, так, чтобы позволить падение атома водорода с некоторой высоты.

Ячейка графена проходила процесс демпфирования (введение сил взаимодействия при $T=0 \text{ K}$). На рис. 3а схематично показано направление падения атома водорода на поверхность графена при двух углах: 0° и 45° . На рисунке 3б показана прицельная точка падения водорода в центре гексагона или над атомом углерода. Расстояние от поверхности графена до атома водорода равно $h = \{10, 20\} \text{ \AA}$. Энергии атомов подбирались величиной от 0.1 эВ до 500 эВ с шагом 5 эВ .

Структура подводилась к заданной температуре $0, 300$ или 600 K с применением микроканонического ансамбля NVE. В процессе моделирования атомы H осаждались на графен в течении времени от 1 пс до 10 пс . В настоящей работе исследован процесс взаимодействия атома водорода с плоскостью графена, в результате чего может быть реализован один из сценариев – адсорбция на листе, прохождение атома водорода с

повреждением графена, отскок атома водорода от поверхности графена. Конфигурации моделирования были визуализированы с помощью программного обеспечения Jmol.

На рис. 4 приведены результаты исследования процессов, наблюдаемых при падении атома водорода на поверхность графена по нормали и под углом 45° при различных энергиях. Процесс адсорбции атомов водорода по прицельной точке над атомом углерода в диапазоне энергий с 1.5 эВ до 4.5 эВ показан на рис.6а. Обнаружено, что при падении атома водорода под углом 45° на графенную структуру, на обоих прицельных точках процесс адсорбции не наблюдается.

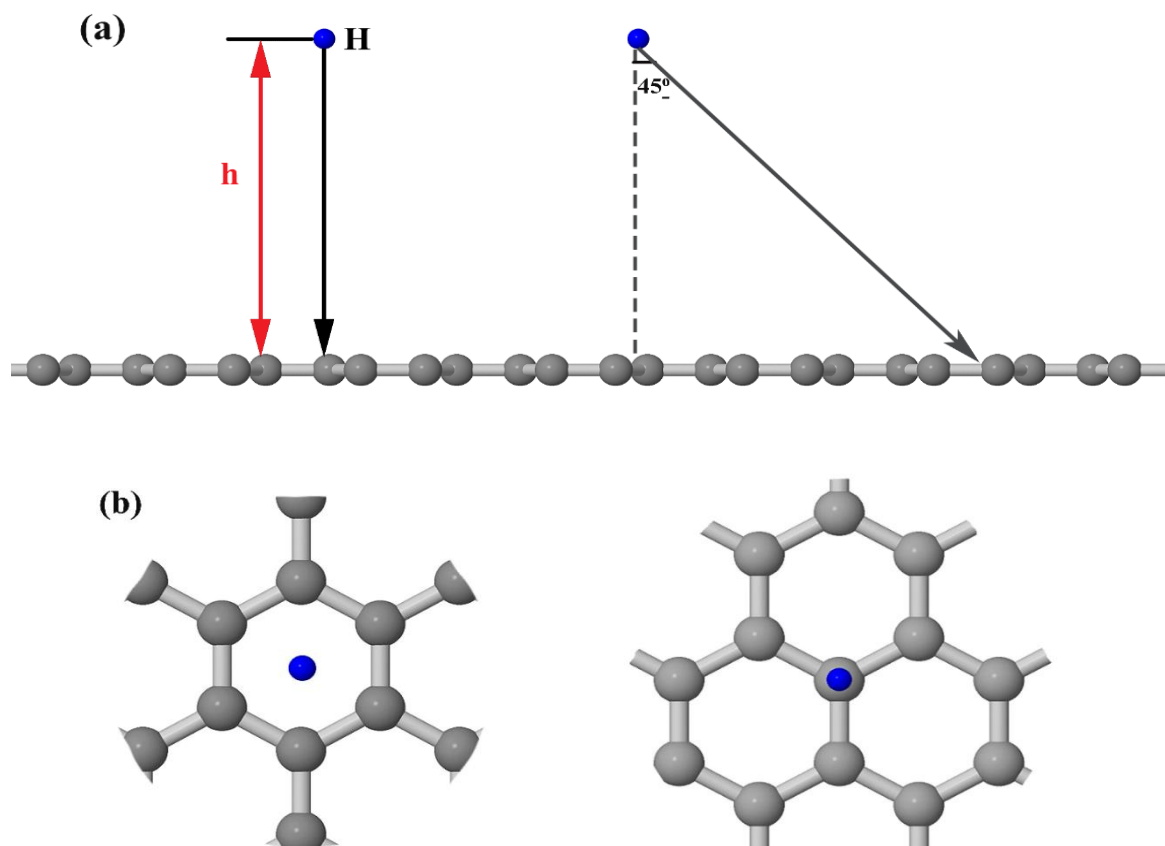


Рис.3. (а) Схематическое изображение падения атом водорода на графеновую структуру под прямым углом (0°) и под углом 45° ; (б) Прицельная точка падения атома водорода: по центру гексагона и над атомом в структуре графена.

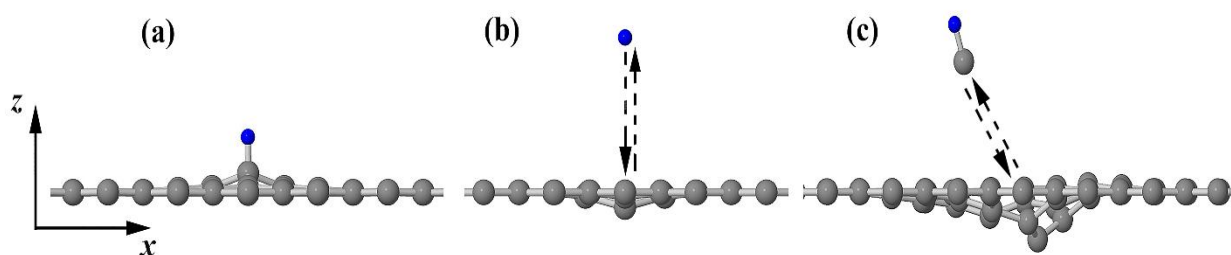


Рис.4. (а) – процесс адсорбции под прямым углом; (б) – процесс отскакивания под прямым углом; (с) – процесс отскакивания с адсорбцией под углом 45° при энергии 25 эВ. Серые кружки - атомы углерода; синие - атомы водорода;

В соответствии с результатами расчетов, процесс отскакивания атома водорода при нормальном падении на графен, наблюдался в диапазоне энергий от 4.6 эВ до 56.7 эВ (Рис 6b). В случае падения атома водорода с энергией 25 эВ под углом 45° наблюдался процесс отскакивания с адсорбцией (Рис 6с).

Ячейки моделирования классической молекулярной динамики представляют собой монослой графена, закаленный, соответственно, при 0 К, 300 К и 600 К бомбардировкой атомами Н. Энергия Е, падающего атома Н, изменяется от 0,1 до 500 эВ. Для каждой комбинации выполнялось несколько ударов при нормальном падении в случайных точках обновленной ячейки, каждая траектория отслеживалась в течение 1 пс, затем, статистически рассчитывались вероятности отскакивания, адсорбции и проникновения атомов водорода. Зависимости этих расчетов от температуры графена для атомов водорода, падающих по нормали на атом углерода приведены в таблице 1.

Таблица 1.

Влияние точки падения и температуры поверхности графена на вероятности адсорбции, отскакивания и разрушения структуры графена, при падении атомов Н по нормали на монослой чистой поверхности графена.

Температура, К	Промежуток энергии для процесса адсорбции, эВ	Промежуток энергии для процесса отскакивания, эВ	Промежуток энергии для процесса разрушения, эВ	Разница, %
0	1.5 ÷ 4.5	4.6 ÷ 56	56.2 ÷ 500	10.5
300	1.7 ÷ 4.1	1.8 ÷ 73	73.1 ÷ 500	8
600	1.8 ÷ 3.7	1.9 ÷ 77	2 ÷ 500	17

При падении атомов водорода по нормали к центру гексогона, процессы адсорбции и разрушения не наблюдались. При других углах падения наблюдались одновременно процессы разрушения и прохождения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Обнаружено, что при падении атома водорода под углом 45° на графенную структуру, на обеих прицельных точках процесс адсорбции не наблюдается. Процесс отскакивания атома водорода при нормальном падении на графен, наблюдался в диапазоне энергий от 4.6 эВ до 56.7 эВ. Анализ результатов показал, что процесс разрушения в структуре графена наблюдался при нормальном падении атомов водорода по прицельным точкам над атомом графена в пределах энергий от 57 эВ до 500 эВ.

REFERENCES

1. Указ Президента Республики Узбекистан № уп-6079 “Об утверждении Стратегии «Цифровой Узбекистан-2030» и мерах по ее эффективной реализации/ г. Ташкент, 5 октября 2020 г
2. Zhang L.L, Zhou R, Zhao X.S. Graphene-based materials as supercapacitor electrodes. Journal of Materials Chemistry. 2010; 20: -pp. 5983-5992. <https://doi.org/10.1039/c000417k>
3. Schwierz F. Industry-compatible graphene transistors. Nature. 2011:-pp.41-42. DOI:10.1038/472041a

4. Wei D, Kivioja J. Graphene for energy solutions and its industrialization. *Nanoscale*. 2013;5(21): -pp. 10108-10126. DOI:10.1039/c3nr03312k
5. Neuberger N, Adidharma H, Fan M. Graphene: A review of applications in the petroleum industry. *Engineering*. 2018;167: -pp. 152-159.
6. Tahmineh Mahmoudi, Yousheng Wang, Yoon-Bong Hahn. // Graphene and its derivatives for solar cells application. *Nano Energy*. 2018; 47: -pp. 51-65. DOI: 10.1016/j.nanoen.2018.02.047
7. Bo W, Tingting R, Yong C, Fan J, Li P, Yu Z, et al. Graphene-based composites for electrochemical energy storage. *Energy Storage Materials*. 2020; 24: -pp. 22-51.
8. Bonaccorso F, Sun Z, Hasan T, Ferrari AC. Graphene photonics and optoelectronics. *Nature Photonics*. 2010;4: -pp. 611-622.
9. A. Abouimrane, O. C. Compton, K. Amine, S. B. T. Nguyen, Non-annealed graphene paper as a binder-free anode for lithium-ion batteries. *J. Phys. Chem. C* 114, (2010). -pp.12800.
10. Xin-Mao Qin, Ting-Hong Gao, Wan-Jun Yan, Xiao-Tian Guo, Quan Xie // *Journal of Molecular Structure* 1061 (2014) -pp. 19-25.
11. Goldstein H, Poole C, Safko J. *Classical Mechanics*. 2002.
12. Landau LD, Lifshitz EM. *Course of Theoretical Physics*. Elsevier; 2013.
13. Marion JB. *Classical Dynamics of Particles and Systems*. Academic Press; 2013.
14. Aidan P. Thompson, H. Metin Aktulga, Richard Berger, Dan S. Bolintineanu. // LAMMPS - A flexible simulation tool for particle-based materials modeling at the atomic, meso, and continuum scales. *Computer Physics Communications* 2021. 271(4):108171.
15. Plimpton S., Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics. *J Comput Pyhs* 1995; 117 (1):1-19. <http://lammps.sandia.gov>.
16. Jim Jeffers, James Reinders, Avinash Sodani // Chapter 20 - Optimizing classical molecular dynamics in LAMMPS. 2016, Pages 443-470. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-809194-4.00020-X>
17. Stuart S. J. Tutein A. B., and Harrison J. A., *Journal Chem. Phys.* 112, 6472 (2000).
18. B.L.Holian, DJ Evans "Shear viscosities away from the melting line: A comparison of equilibrium and nonequilibrium molecular dynamics" *J. Chem. Phys.* 78, 5147 (1983);