



Общероссийский математический портал

А. Е. Галашев, Молекулярно-динамическое изучение быстрого нагрева пленки ртути на графене, *ТВТ*, 2016, том 54, выпуск 5, 733–741

DOI: 10.7868/S0040364416050100

Использование Общероссийского математического портала Math-Net.Ru подразумевает, что вы прочитали и согласны с пользовательским соглашением
<http://www.mathnet.ru/rus/agreement>

Параметры загрузки:

IP: 3.231.219.178

11 ноября 2024 г., 11:28:06



УДК 539.87:544.72

МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ БЫСТРОГО НАГРЕВА ПЛЕНКИ РТУТИ НА ГРАФЕНЕ

© 2016 г. А. Е. Галашев

ФГБУН Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, г. Екатеринбург

E-mail: galashev@ecko.uran.ru

Поступила в редакцию 23.01.2015 г.

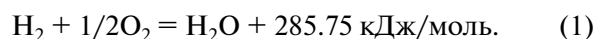
Методом молекулярной динамики исследован ступенчатый нагрев пленки ртути на графене с дефектами Стоуна–Уэйлса и гидрированными краями на 800 К. Наблюдалось сворачивание пленки в каплю и отделение ее от графена при температуре ~700 К. Рассчитаны фононные спектры, определяемые горизонтальными и вертикальными колебаниями атомов, разделенные по направлениям коэффициенты подвижности атомов Hg, профиль плотности и функция радиального распределения ртути, угловое распределение ближайших геометрических соседей и тензор напряжений для графена, а также шероховатость поверхности графенового листа.

DOI: 10.7868/S0040364416050100

ВВЕДЕНИЕ

Благодаря открытым в последнее время уникальным электронным, механическим и термическим свойствам однослойный графен стал перспективным материалом, а разработанные способы синтеза позволяют активно применять его в различных приложениях [1]. Однако использование графена как материала анода в электрохимических источниках тока, а также в качестве покрытия для защиты от коррозии не всегда приводит к положительному результату из-за химической нестабильности, индуцируемой некоторыми жидкостями. Опасность для графена представляет, например, водный (шестимольный LiCl) раствор электролита [2]. В зоне контакта графена, помещенного на предварительно обработанную кислородной плазмой подложку из SiO₂, с жидкой каплей этого раствора наблюдался разрыв графенового листа. Промывка в ацетоне и изопропиловом спирте и покрытие графена метилметакрилатом перед его помещением на SiO₂-подложку вместо обработки кислородной плазмой позволили несколько снизить (до 70%) число разрушений графена и коллапса капель [3]. В [2, 3] главная причина разрушения графеновых хлопьев определяется как влияние на графен контактирующей с ним жидкости, а также указывается на передачу напряжений хлопьям от подложки. Этот вывод основывается на том, что двухслойный графен, подвергнутый аналогичной обработке, при контакте с такими же каплями оказывается существенно более устойчивым и, как правило, не разрушается. Возможной причиной разрушения графена как в первом (с обработкой кислородной плазмой), так и во втором (без плаз-

мы) случаях может быть формирование групп COOH на поверхности графенового листа. Связанный с графеном кислород захватывает водород из адсорбированных молекул (воды, изопропилового спирта и т.п.), т.е. происходит реакция с выделением большого количества энергии:



Этой энергии вполне достаточно для локального нагрева поверхности до $T = 873 \text{ К}$ и иницирования реакции



приводящей к разрушению графена и пополняющей приповерхностную область водородом и газом CO. Вновь поступающий водород идет на поддержание реакции (1). Вопрос устойчивости графена при наличии на его поверхности жидкой капли требует детального изучения, так как такой контакт может привести к катастрофическим последствиям.

В [4, 5] исследовались различные образцы C, поглощающие Hg при моделировании сжигания угля и образования дымовых газов. Применялась техника спектроскопии тонкой структуры рентгеновского поглощения (XAFS). XAFS-спектры указывали на хемосорбцию Hg на C. На основе этих данных можно предположить, что процесс адсорбции происходит за счет присутствующих на поверхности C галогенида, сульфида и анионов кислорода. Кроме того, в [6] с помощью абсорбционной спектроскопии рентгеновских лучей и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии после экспонирования углеродных образцов в дымовых газах, содержащих Hg (204 мкг/м³), был

обнаружен хлорированный и бромированный активированный уголь. На поверхности активированного угля не было найдено Hg, но присутствовали комплексы Hg–Br и Hg–Cl. Это легло в основу предположения, что захват Hg хлорированным и бромированным углеродом достигается с помощью поверхностной оксидации Hg с последующей адсорбцией.

В [7] исследовался механизм связывания ртути сорбентами из активированного угля. Показано, что при низких концентрациях Hg механизмы окисления и адсорбции слабо различимы. Различия между ними постепенно нарастают по мере увеличения концентрации Hg и усиления Hg–Hg-взаимодействия. Однако из-за того что HgO, Hg₂Br₂ и HgBr₂ имеют близкие энергии связи, эти поверхностно связанные соединения, как правило, не различаются методом фотоэлектронной спектроскопии.

В последнее время графеновые мембраны стали использоваться в фильтрах для улавливания ничтожно малых количеств нежелательных примесей [8, 9]. Многократное применение графена в фильтрах требует его неразрушающей очистки от адсорбированных веществ. Очистка графена от металлов может быть произведена облучением кластерным пучком благородных газов [10] или нагревом [11, 12]. Однако практически целесообразно использовать нагрев в случаях, когда металл имеет достаточно низкую температуру кипения T_b . Одним из таких металлов является ртуть. Идеальный графен, как правило, не разрушается при нагреве до температуры кипения многих металлов, например, таких как Al, Ni, Cu, хотя при этом повреждаются его ребра [11–13]. Края графена можно укрепить путем гидрирования. Такой графен выдерживает кластерную бомбардировку даже при энергии пучка 30 эВ [10]. Неясно, как поведет себя при нагреве графен, имеющий высокую концентрацию дефектов Стоуна–Уэйлса, так как именно эти дефекты формируются перед его плавлением [14].

Цель настоящей работы – исследовать путем нагрева до температур выше T_b возможность удаления ртути с гидрированного по краям графена, имеющего высокую концентрацию дефектов Стоуна–Уэйлса.

КОМПЬЮТЕРНАЯ МОДЕЛЬ

Межатомные взаимодействия в графене описываются модифицированным многочастичным потенциалом Терсоффа [15]. Энергия парного взаимодействия атомов i и j с учетом влияния других атомов (многочастичные эффекты) записывается как

$$V_{ij} = f_c(r_{ij}) [A \exp(-\lambda^{(1)} r_{ij}) - B b_{ij} \exp(-\lambda^{(2)} r_{ij})],$$

$$f_c(r_{ij}) = \begin{cases} 1, & r_{ij} < R^{(1)} \\ \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \cos \left[\pi (r_{ij} - R^{(1)}) / (R^{(2)} - R^{(1)}) \right], & R^{(1)} < r_{ij} < R^{(2)}, \\ 0 & r_{ij} > R^{(2)} \end{cases}$$

где r_{ij} – расстояние между атомами i и j , параметры A и B задают энергетические характеристики отталкивания и притяжения, b_{ij} – многочастичный параметр порядка связи, описывающий, как создается энергия образования связи (притягательная часть V_{ij}) при локальном атомном размещении благодаря присутствию других соседствующих атомов. Параметры $R^{(1)}$ и $R^{(2)}$ выбираются таким образом, чтобы включить в рассмотрение только ближайших соседей. Потенциальная энергия является многочастичной функцией положений атомов i, j и k и определяется параметрами

$$b_{ij} = (1 + \beta^n \xi_{ij}^{n_i})^{-1/(2n)}, \quad \xi_{ij} = \sum_{k \neq i, j} f_c(r_{ij}) g(\theta_{ijk}), \quad (2)$$

$$g(\theta_{ijk}) = 1 + \frac{c^2}{d^2} - \frac{c^2}{\left[d^2 + (h - \cos \theta_{ijk})^2 \right]},$$

где параметры n, n_i, β задают силу связи в зависимости от окружения; ξ_{ij} – эффективное координационное число, определяющее среднее число ближайших соседей с учетом не только расстояний между ними, но и угла связи θ_{ijk} ; $g(\theta_{ijk})$ – функция угла между \mathbf{r}_{ij} и \mathbf{r}_{ik} ; \mathbf{r}_{ij} – вектор, проведенный из точки нахождения атома i в точку, где расположен атом j ; d устанавливает ширину острого пика в угловой зависимости $g(\theta_{ijk})$; c задает высоту этого пика; $g(\theta_{ijk})$ имеет минимум при $h = \cos(\theta)$. Суммирование в (2) проводится по всем k соседям первого порядка. Такие соседи отбираются для каждой i – j -пары и определены в каждый момент времени. Все параметры потенциала выбирались так, чтобы согласовать теоретические и экспериментальные данные (энергию когезии, параметры решетки, объемные модули) для реального и гипотетического графита и алмаза.

Вследствие недостаточно точного определения силовых характеристик, устанавливающих C–C связи, потенциал Терсоффа не имеет барьера к вращению относительно одиночной связи. Неадекватность полуэмпирического потенциала Терсоффа, выявленная при исследовании динамических свойств графита и проявляющаяся во вращении всего моделируемого фрагмента, исправляется за счет добавления к нему потенциала кручения [16]. Параметры этого потенциала уточ-

нялись путем подгонки по отношению к наблюдаемым свойствам (среднеквадратичные отклонения для частот колебаний) графита и алмаза. Новая аналитическая форма потенциала локального кручения дана в [17]. Использование в этой работе весов для связей обеспечивает плавное удаление энергии кручения, связанной с двухгранным углом, при любом последовательном обрыве связей [17]. Расстояние ковалентного связывания в оригинальном потенциале Терсоффа ограничивалось величиной $r_b = 0.21$ нм. Моделирование графена с таким потенциалом приводило не только к неконтролируемому вращению, но и к растрескиванию графенового листа [18]. В связи с этим здесь r_b увеличено до 0.23 нм, а также включено дополнительное слабое притяжение при $r > 0.23$ нм, задаваемое потенциалом Леннарда-Джонса (ЛД) с параметрами [17].

В настоящей работе Hg–Hg-взаимодействия определялись на основе использования потенциала, предложенного Швердфеджером (Sch-потенциал) для моделирования димера Hg₂ [19]. Sch-потенциал, предназначенный для моделирования жидкой ртути [20], основывается на *ab initio* вычислениях и имеет форму

$$V_{\text{Sch}}(r) = U_{\text{Sch}}(\lambda r) = \sum_{j=3}^9 a_{2j}^* r^{-2j}. \quad (3)$$

Авторы [20] масштабировали расстояния с помощью множителя $\lambda = 1.167$. Параметры a_{2j}^* , представленные в [20], соответствуют плотности жидкой Hg при $T = 300$ К. Парный Sch-потенциал (3) воспроизводит основные свойства ртути, такие как точка плавления и плотность жидкой Hg, достаточно хорошо.

Расчеты также были повторены с применением потенциала Силверы–Голдмана (SG-потенциала) [21]:

$$V_{\text{SG}}(r) = \exp(\alpha - \beta r - \gamma r^2) - f_c(r) \left(\sum_{n=3}^5 \frac{C_{2n}}{r^{2n}} \right),$$

где функция переключения взаимодействий при достижении отсекающего расстояния r_c представляется в виде

$$f_c(r) = \begin{cases} \exp[-(r_c/r - 1)^2], & r < r_c \\ 1.0, & r \geq r_c \end{cases}.$$

Параметры этого потенциала приведены в [21].

Дефекты существенно усиливают адгезию металлов с графеном. Одними из самых распространенных дефектов в графене являются дефекты Стоуна–Уэйлса (SW), представляющие собой соединенные углеродные кольца с пятью и семью атомами, которые возникают благодаря повороту

на 90° соседних атомов углерода относительно их центра. Используемый здесь для осаждения ртути лист графена имел шесть таких дефектов, приблизительно равномерно распределенных по его поверхности.

Для укрепления краев графена применялось гидрирование. Реальная максимальная адсорбция водорода графеном происходит при давлении 1 МПа и протекает в форме физиосорбции, причем на один атом водорода приходится один атом углерода адсорбирующей поверхности. Допирование графена атомами Pd способствует образованию СН-групп [22]. Образованные на краях листа группы СН моделировались по одноатомной схеме [22]. Взаимодействия С–СН и СН–СН представлялись через потенциал ЛД. Частичная функционализация графена в форме присоединения к его краям атомов водорода стабилизирует структуру, не приводя к увеличению межатомных расстояний и не создавая шероховатости по всей поверхности.

Пленка ртути на графене формировалась в отдельном молекулярно-динамическом (МД) расчете в два этапа. На первом этапе атомы Hg помещались над центрами несмежных ячеек графена так, что расстояние между атомами Hg и С было равно 2.30 Å (вычислено по теории функционала плотности [7]). На эту рыхлую, состоящую из 49 атомов Hg пленку ртути случайным образом осаждался еще 51 атом Hg. Затем система, состоящая из 100 атомов Hg и 406 атомов С, приводилась в равновесие в МД-расчете длительностью 10⁶ временных шагов ($\Delta t = 0.2$ фс). Для численного решения уравнений движения использовался алгоритм Верле [23]. Полученная таким образом мишень в дальнейшем подвергалась ступенчатому нагреву, который заключался в поднятии температуры на 100 К по отношению к предыдущему состоянию. Конечная конфигурация предшествующего расчета использовалась в качестве начальной для нового состояния.

Температура в системе поддерживалась по схеме Берендсена с константой связывания $\tau = 4$ фс [24]. На каждом временном шаге скорости v атомов масштабировались согласно

$$v = \lambda v, \quad \lambda = \left[1 + \frac{\Delta t}{\tau} \left(\frac{T_0}{T} - 1 \right) \right]^{1/2},$$

где λ – масштабирующий фактор, T_0 – назначаемая начальная температура (300 К), T – текущая температура.

Коэффициент самодиффузии определялся через средний квадрат смещения атомов Hg как

$$D = D_{xy} + D_z = \frac{1}{2\Gamma\tau} \langle [\Delta \mathbf{r}(t)]^2 \rangle_p,$$

где $\Gamma = 3$ – размерность пространства. Угловыми скобками обозначено осреднение по числу временных интервалов p , необходимому для определения $\langle [\Delta r(t)]^2 \rangle$. Выполняется осреднение пяти временных зависимостей, каждая из которых рассчитана на интервале $t = 200$ пс.

Профиль плотности металлической пленки рассчитывался как

$$\rho(z) = \frac{n(z)\delta_{\text{Hg}}^3}{\Delta h S_{xy} N_s},$$

где $n(z)$ – число атомов Hg в слое, параллельном плоскости графена; δ_{Hg} – эффективный диаметр атома Hg; Δh – ширина слоя; S_{xy} – площадь поверхности графена; N_s – число испытаний.

Для расчета напряжений, возникающих в графене, графеновый лист разбивался на элементарные площадки. Напряжения $\sigma_{u\alpha}(l)$ на элементарной площадке с ориентацией, отмеченной индексом u , и номером l для каждого из направлений x, y, z с текущим индексом J определяются вычислением произведения проекций скоростей атомов на этой площадке и проекций сил f_{ij}^α , действующих на l -ю площадку со стороны других атомов при соблюдении соответствующих условий [25]:

$$\sigma_{u\alpha}(l) = \left\langle \sum_i^k \frac{1}{\Omega} (m v_u^i v_\alpha^i) \right\rangle + \frac{1}{S_l} \left\langle \sum_i^k \sum_{j \neq i}^{(u_i \leq u, u_j \geq u)} (f_{ij}^\alpha) \right\rangle,$$

где k – количество атомов на l -й площадке; Ω – объем, приходящийся на атом; m – масса атома; v_α^i – α -проекция скорости i атома; S_l – площадь l -й площадки; сила, возникающая при взаимодействии атомов i и j , проходит через l -ю площадку; u_i – текущая координата атома i , причем u может принимать значения x, y, z . В случае, когда $u = z$, u представляет средний уровень атомов C в графене.

Лист графена имел размер 3.4×2.8 нм. Каждая l -я площадка, выделенная на этом листе и вытянутая вдоль оси ou (в перпендикулярном “зигзаг” направлении графена), содержала 14 атомов C и имела площадь 0.68 нм². Суммарные напряжения, действующие в плоскости графена, определялись суммированием соответствующих элементарных напряжений

$$\sigma_{u\alpha} = \sum_{l=1}^{N_l} \sigma_{u\alpha}(l),$$

где N_l – число элементарных площадок.

Шероховатость поверхности (или среднее арифметическое отклонение профиля) вычислялась как

$$R_a = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |z_i - \bar{z}|,$$

где N – число узлов (атомов) на поверхности графена, z_i – уровень атома i , \bar{z} – уровень поверхности графена, величины z_i и \bar{z} определяются в один и тот же момент времени.

Полученная при $T = 300$ К полная энергия свободного однолистного графена равна -7.02 эВ, что соотносится с квантово-механическим расчетом (-6.98 эВ) [26]. Рассчитанное в МД-модели значение изохорной теплоемкости жидкой ртути при этой температуре 28.4 Дж/моль К согласуется с экспериментальным значением 26.9 Дж/моль К.

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТА

Учитывая величину временного шага, длительность расчета и прибавку для роста температуры, несложно оценить, что средняя скорость нагрева системы составляет $\sim 10^{11}$ К/с. В таких условиях, когда не происходит полной структурной релаксации системы, возможен ее перегрев. В случае металлов перегрев усиливается вследствие влияния электронной подсистемы, стабилизирующей конденсированное состояние. Изменения, происходящие при нагреве пленки ртути на графене, показаны на рис. 1. Пленка жидкого металла начинает отделяться от графена уже при $T = 300$ К. Это проявляется в поднятии краев пленки над графеном. Атомы средней части изогнутой пленки Hg все еще связаны с подложкой, минимальное расстояние $r_{\text{C-Hg}}^{\text{min}}$ между некоторыми атомами Hg и атомами C составляет 0.31 нм. При температуре 600 К пленка Hg полностью трансформируется в каплю, еще не утратившую связь с графеном. Расстояние $r_{\text{C-Hg}}^{\text{min}}$ в этом случае достигает 0.36 нм. Дальнейшее увеличение температуры вызывает отрыв капли от поверхности

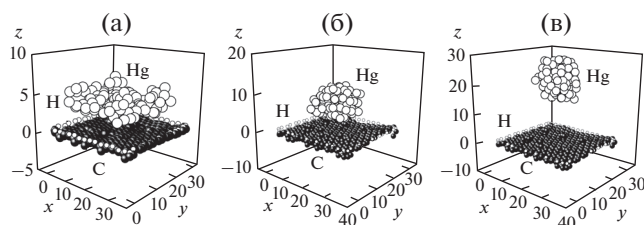


Рис. 1. Конфигурации пленки Hg на частично гидрированном графене, полученные ступенчатым нагревом при температурах: (а) – 300 К, (б) – 600, (в) – 1100; координаты – в ангстремах.

графена, и при температуре 1100 К величина r_{C-Hg}^{min} уже становится большой (1.55 нм).

По мере сворачивания пленки Hg в каплю и последующего отдаления капли от подложки горизонтальная компонента D_{xy} коэффициента подвижности атомов ртути уменьшается, а вертикальная D_z после быстрого снижения при приближении к температуре 600 К вновь немонотонно возрастает (рис. 2). Плавное снижение D_{xy} характеризует свертывание пленки в каплю и уплотнение капли по мере отдаления от графена. Поведение D_z указывает на то, что процесс образования капли заканчивается при $T = 600$ К, а при дальнейшем повышении температуры происходит колебательный процесс поднятия капли над поверхностью графена.

Насколько сильно преобразуются колебательные спектры атомов Hg при увеличении температуры от 300 до 1100 К демонстрирует рис. 3. Спектр горизонтальных колебаний при $T = 300$ К характеризуется сильными, убывающими с частотой всплесками. При 1100 К асимптотика этого спектра не изменилась, но интенсивность снижающихся пиков сократилась в шесть-семь раз. Спектр вертикальных колебаний постепенно уменьшает свою интенсивность, полностью исчезая при частотах $\omega \geq 8.9 \times 10^{12} \text{ c}^{-1}$, вне зависимости от температуры ртути. Однако с повышением температуры налагаемые на контур спектра мелкомасштабные вибрации сглаживаются. Спектр вертикальных колебаний имеет заметно большую протяженность, чем спектр горизонтальных вибраций атомов Hg.

Вертикальные профили плотности $\rho(z)$ ртути при температурах 300 и 800 К представлены на рис. 4. Узкий профиль $\rho(z)$ при $T = 300$ К имеет два острых пика, указывающих на преимущественно двухслойное расположение атомов Hg на графене. Однако при $T = 800$ К профиль плотности расширяется и смещается вверх. Низкая интенсивность спектра $\rho(z)$ на краях и большая плотность интенсивных пиков в середине спектра приводят к формированию сфероподобного образования – капли. Влияние подложки выразилось в формировании слоистой структуры капли, на что указывает большое число узких пиков в спектре $\rho(z)$. Очень близкое взаимное расположения ряда таких пиков говорит о нерегулярности сформировавшейся структуры.

Функции радиального распределения $g(r)$, построенные для атомов Hg, ближайших к центру масс жидкой ртути, также явно свидетельствуют об образовании более компактной структуры при $T = 1100$ К, чем при начальной температуре (рис. 5). Функция $g(r)$ отражает сферически усредненную структуру жидкой ртути, в том числе в горизон-

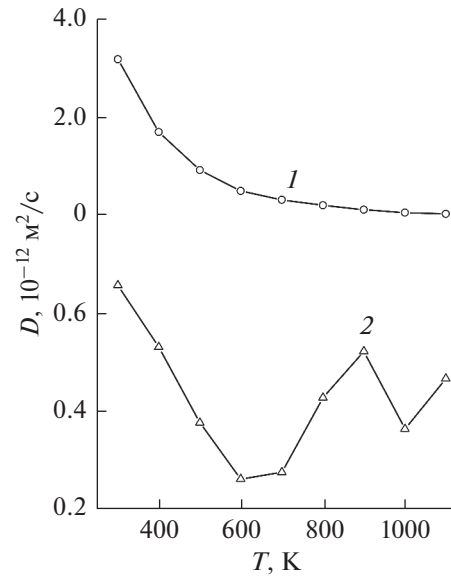


Рис. 2. Горизонтальная (1) и вертикальная (2) компоненты коэффициента подвижности атомов Hg, полученные в результате нагрева жидкой ртути на графене.

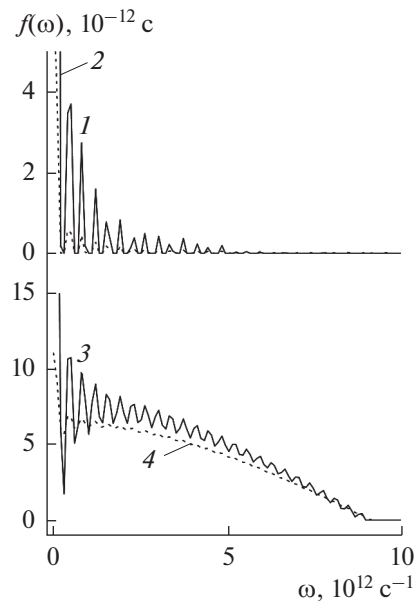


Рис. 3. Горизонтальные (1, 2) и вертикальные (3, 4) компоненты фононного спектра жидкой ртути на графене, полученные при температурах: 1, 3 – 300 К; 2, 4 – 1100 К.

тальной плоскости, чего не дает функция $\rho(z)$. Сокращение и уширение пиков $g(r)$ при $T = 1100$ К свидетельствует об образовании нерегулярной компактной структуры, в которой расстояние до соседей первого порядка оценивается как $r_1 = 0.29$ нм, а до соседей второго порядка – $r_2 = 0.60$ нм. Экс-

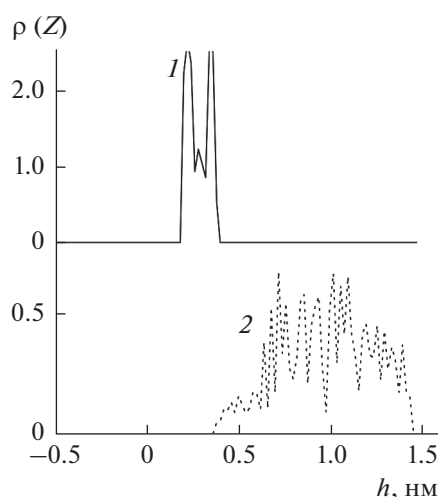


Рис. 4. Вертикальные профили плотности жидкой ртути на графене при температурах: 1 – 300 К, 2 – 800.

периментальные значения этих величин для жидкой ртути при температуре 300 К составляют $r_1 = 0.31$ нм и $r_2 = 0.59$ нм [27].

В угловом распределении ближайших соседей в графене при $T = 300$ К доминирует пик при 120° , который указывает на присутствие основных элементов двумерной структуры – шестиугольных сот (рис. 6). Дополнительные пики в этом распределении образуются за счет высокой плотности дефектов Стоуна–Уэйлса (пяти- и семиугольных ячеек). Несмотря на то что температура 1100 К для графена не является высокой (температура плавления $T_m = 4900$ К), в его структуре все же произошли заметные изменения. Пик при 120° стал за-

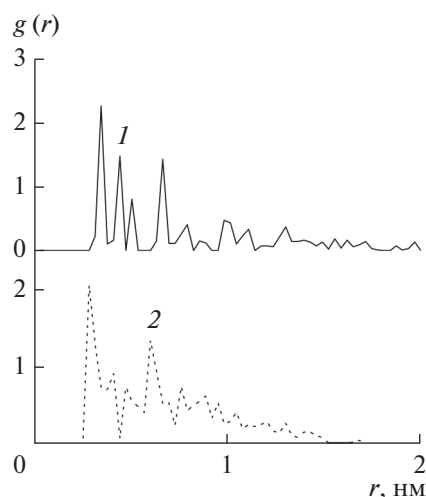


Рис. 5. Функции радиального распределения жидкой ртути на графене, рассчитанные при температурах: 1 – 300 К, 2 – 1100.

метно шире. Кроме того, пики при 30° , 90° и 150° значительно увеличили свою интенсивность. Эти изменения свидетельствуют о разрастании дефектов в структуре графена.

Напряжения (σ_{zx} и σ_{zy}), характеризующие действие внутренних горизонтальных сил в плоскости графена, незначительно изменяются с ростом температуры (рис. 7). Если напряжение σ_{zx} имеет тенденцию к небольшому увеличению, то σ_{zy} немонотонно уменьшается, начиная с 500 К. Значения напряжения σ_{zz} , характеризующего действие сил вертикального направления, на порядок и более превышают σ_{zx} и σ_{zy} . Функция $|\sigma_{zz}(T)|$ имеет два участка наиболее быстрого изменения: уменьшение при нагреве до 400 К и увеличение при повышении температуры от 900 К. Наименьшее значение $|\sigma_{zz}|$ достигается при 700 К, когда сформировавшаяся капля ртути отделяется от графена.

На рис. 8 сопоставляется температурная зависимость шероховатости графена $R_a(T)$, имеющего шесть дефектов Стоуна–Уэйлса, со значением R_a для листа графена с таким же размером, который содержал девять моновакансий и подвергался кластерной бомбардировке. В обоих случаях изначально на графене присутствует ртутное покрытие из 100 атомов. Шероховатость графена R_a , насыщенного дефектами Стоуна–Уэйлса, быстро увеличивается с ростом температуры. В случае же вертикальной бомбардировки кластерами Hg с энергией 30 эВ графен, содержащий вакансии, приобрел шероховатость, которую можно отнести к температуре ~ 400 К для первого случая. Сильная связь между атомами С в графене сохра-

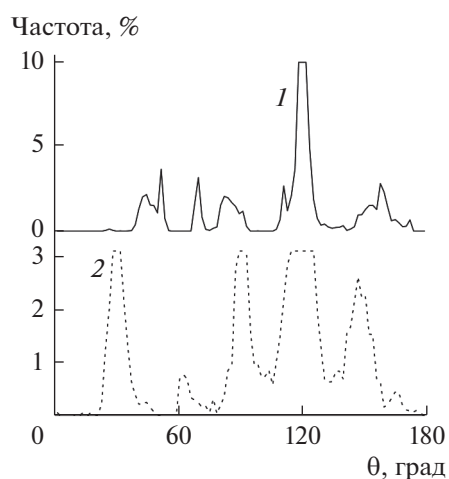


Рис. 6. Угловые распределения для ближайших соседей в графене при высокой концентрации дефектов Стоуна–Уэйлса, соответствующие температурам: 1 – 300 К, 2 – 1100 К.

няется и при высокой температуре, вследствие чего рост R_a прекращается при $T = 1000$ К.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Реальный режим изменения состояния жидкости может приводить к ее перегреву относительно температуры кипения. Жидкость перегревается либо при быстром нагревании и постоянном давлении или благодаря быстрой разгерметизации при постоянной температуре. В любом случае жидкость проникает в область метастабильного состояния, в котором ее температура становится выше, чем температура насыщения при нормальном давлении. Степень такого перегрева для неметаллических жидкостей может достигать нескольких сотен градусов и в основном зависит от скорости нагрева или скорости снижения давления. В предельном случае полного отсутствия паров можно добиться поразительно высокой степени перегрева. Сброс перегрева происходит как мгновенное резкое изменение состояния фазы в виде взрывного вскипания. Процессом, ограничивающим высокий перегрев жидкости, является гомогенная нуклеация. Достигнутый предельный перегрев воды составил 329–333 К [28, 29]. При этом согласно оценке [30] в критическом зародыше находилось около 20 молекул.

В металлических системах фазовые переходы имеют определенные особенности. Дело в том, что здесь электронная и молекулярная структуры находящихся в равновесии жидкой и паровой фаз сильно отличаются. Например, жидкая ртуть и цезий вблизи их обычных точек плавления рассматриваются как нормальные жидкие металлы со свойствами, типичными для конденсированного состояния. Небольшие изменения основных свойств, таких как электропроводность или магнитная восприимчивость при плавлении, показывают, что электронная структура жидкости подобна структуре кристаллического твердого тела. Это поведение обычно объясняется тем фактом, что короткодействующие атомные корреляции в малом объеме жидкости и кристалла подобны. Кроме того, заряды ионов в металлах хорошо экранируются электронами проводимости, так что дальний порядок в ионных потенциалах не важен как для жидкости, так и для твердого тела. Ярким проявлением необычного поведения металлической системы является переход металл–неметалл, который возникает при испарении плотной жидкости. Низкая поверхностная свободная энергия большинства неметаллических твердых тел исключает их смачивание инертными (нереакционноспособными) жидкими металлами. Однако для ртути, находящейся на стекле, кварце или сапфире, явно существует переход предварительного увлажнения. Наличие перехода металл–неметалл заметно влияет на термоди-

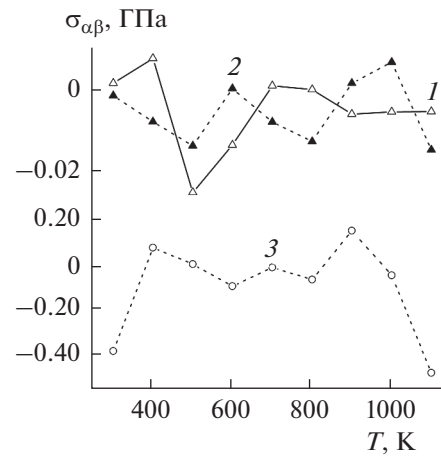


Рис. 7. Зависимость напряжений σ_{zx} (1), σ_{zy} (2) и σ_{zz} (3), действующих в плоскости дефектного графенового листа, покрытого ртутью, от температуры.

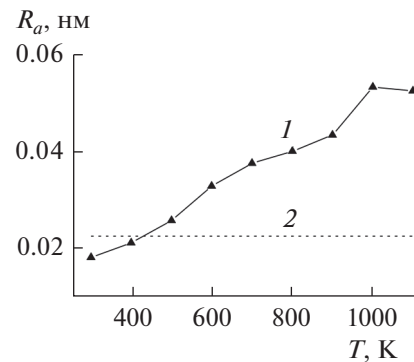


Рис. 8. Шероховатость графена, покрытого жидкой ртутью: 1 – под действием нагрева, 2 – подвергнутого вертикальной бомбардировке кластерами Xe_{13} с энергией 30 эВ.

намические, структурные, межфазные и динамические особенности металлов. Зависимость проводимости от плотности для двухвалентной ртути может быть подразделена на три области.

Ртуть является поливалентным металлом, который доступен для исследования в области жидкого состояния. Критическая точка для пара характеризуется следующими параметрами: $T_c = 1751$ К, $p_c = 167.3$ МПа и $\rho_c = 5.8$ г/см³. Это наиболее низкая из известных критических температур жидких металлов. Этот факт важен с точки зрения точных измерений физических свойств при высоких температурах и давлениях.

Результаты ряда экспериментов по испарению капель с горячей поверхности указывают на существование разрыва в зависимости разности температур $\Delta T = T_{\text{vap}}^i - T_{\text{liq}}^i$ (i обозначает границу раздела) от давления пара p_{vap}^i [31, 32]. На границе

раздела жидкость—пар температура всегда выше со стороны пара. Это явление объясняется тем, что в первую очередь испаряются молекулы с высокой энергией, а менее энергетические молекулы остаются в капле. Снижение потока молекул в паровую фазу наблюдается в основном при высоких температурах, в случае воды при $T/T_c \approx 0.84$ [33]. Величина температурного разрыва для воды может достигать свыше 1400 К [33]. Ртуть имеет более высокое поверхностное натяжение (0.46 Дж/м^2), чем вода (0.0729 Дж/м^2). Атомы ртути тяжелее молекул воды в 11 раз. Тип взаимодействия в ртути другой. Можно допустить, что капля ртути сохраняет устойчивость при высоких температурах из-за уменьшения потока атомов Hg в паровую фазу, но характерные особенности этого процесса отличаются от поведения воды. Разрушение дефектов Стоуна—Уэйлса при нагревании графена идет в основном за счет смещения атомов С в вертикальном направлении, на что указывает рост шероховатости. Устремляемые вверх атомы С ударяют по атомам Hg сформировавшейся капли и толкают ее вверх.

Высокая устойчивость капли ртути в модели может быть объяснена также следующим обстоятельством. Потенциал взаимодействия между двумя атомами ртути, как правило, рассматривается как потенциал между сильно поляризуемыми замкнутыми оболочками, допускающими очень маленькую миграцию электронной плотности от партнера к партнеру, т.е. в определенной степени он подобен потенциальной функции, описывающей взаимодействие между атомами благородных газов. Формирование капли ртути на графене при быстром нагреве было подтверждено также в аналогичном расчете с использованием SG-потенциала для представления взаимодействий Hg—Hg [34]. Пленка Hg при нагреве стягивалась в каплю. К концу расчета при 600 К на графене была сформирована сферическая капля, а при 800 К произошел отрыв капли от графена. Однако, в отличие от расчета с Sch-потенциалом, при использовании SG-потенциальной функции расстояние между каплей и графеном медленно увеличивается вплоть до температуры 1100 К. Скорее всего, повышенная устойчивость капли ртути означает, что SG- и Sch-потенциалы имеют завышенное опосредованное влияние электронной составляющей на взаимодействие Hg—Hg.

Если в трехмерных полупроводниках (алмаз, кремний, германий) естественные точечные дефекты — это вакансии, междоузлие, примесь замещения и их комплексы, то в графене — это дефект Стоуна—Уэйлса. Квантово-механическим расчетом удалось выявить, что пластическая деформация растяжения в графене может приводить к образованию дефектов типа SW [35]. После образования дефекта SW лист графена не оста-

ся плоским. Два атома повернувшейся С—С-связи смешаются перпендикулярно плоскости монослоя на $\sim 0.3 \text{ \AA}$ в противоположных направлениях, увлекая за собой другие близлежащие атомы, которые еще больше увеличивают разницу поперечных смещений [36]. В результате возникает синусоидальное искажение монослоя. Этот процесс усиливается при нагревании графена. При этом в небольшом листе графена наблюдается значительный рост шероховатости, а на листах большего размера формируется волнистость.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом молекулярной динамики изучен ступенчатый нагрев пленки ртути на несовершенном графене. Исследовался лист графена с большой концентрацией дефектов Стоуна—Уэйлса с гидрированными краями. Увеличение температуры приводило к постепенному сворачиванию пленки в каплю и последующему отделению капли от графена. Горизонтальная компонента коэффициента подвижности атомов Hg плавно уменьшалась в ходе этого процесса, а вертикальная компонента после снижения, достигнутого к температуре 600 К, немонотонно возрастала. В целом спектры горизонтальных и вертикальных колебаний атомов Hg имеют однотипное изменение с ростом температуры: мелкомасштабные флуктуации температуры в спектрах сглаживаются. Вертикальный профиль плотности ртути смещается вверх и расширяется до размера, соответствующего диаметру образовавшейся капли жидкого металла. Формирование капли ртути сопровождается уменьшением области значимых значений функции радиального распределения, а также сокращением числа выраженных пиков $g(r)$ и их интенсивности. Рост температуры вызывает изменение метрических свойств дефектного графена. В угловом распределении ближайших соседей уменьшилась интенсивность основного пика при 120° , создаваемого шестиугольными сотами, появились интенсивные пики, соответствующие углам 30° , 90° и 150° . Напряжения в плоскости графена, обусловленные вертикальными силами, превосходят напряжения, создаваемые силами горизонтальных направлений, при всех значениях температуры. Причем чаще всего это превосходство является многократным. Шероховатость графена быстро растет с температурой, достигая максимального значения при 1000 К. В области высоких температур гидрированные края графена получили незначительные повреждения. Таким образом, возможность использования нагрева для очистки графена от ртути во многом определяется наличием в нем дефектов Стоуна—Уэйлса.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 13-08-00273).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Галашев А.Е., Рахманова О.П.* Устойчивость графена и материалов на его основе при механических и термических воздействиях // УФН. 2014. Т. 184. № 10. С. 1045.
2. *Valota A.T., Kinloch I.A., Novoselov K.S., Casiraghi C., Eckmann A., Hill E.W., Dryfe R.A.W.* Mechanical Stability of Substrate-Bound Graphene in Contact with Aqueous Solutions // 2D Mater. 2015. V. 2. P. 024011.
3. *Velicky M., Bradley D.F., Cooper A.J., Hill E.W., Kinloch I.A., Mishchenko A., Novoselov K.S., Patten H.V., Toth P.S., Valota A.T., Worrall S.D., Dryfe R.A.W.* Electron Transfer Kinetics on Mono- and Multilayer Graphene // ACS Nano. 2014. V. 8. P. 10089.
4. *Lee C.W., Serre S.D., Zhao Y., Lee S.J., Hastings T.W.* Mercury Oxidation Promoted by a Selective Catalytic Reduction Catalyst under Simulated Powder River Basin Coal Combustion Conditions // J. Air Waste Manage. Assoc. 2008. V. 58. P. 484.
5. *Huggins F.E., Yap N., Huffman G.P., Senior C.L.* XAFS Characterization of Mercury Captured from Combustion Gases on Sorbents at Low Temperatures // Fuel Process. Technol. 2003. V. 82. P. 167.
6. *Hutson N.D., Attwood B.C., Scheckel K.G.* XAS and XPS Characterization of Mercury Binding on Brominated Activated Carbon // Environ. Sci. Technol. 2007. V. 41. P. 1747.
7. *Wilcox J., Sasmaz E., Kirchofer A.* Heterogeneous Mercury Reaction Chemistry on Activated Carbon // J. Air Waste Manage. Assoc. 2011. V. 61. P. 418.
8. *Azamat J., Khataee A., Joo S.W.* Functionalized graphene as a Nanostructured Membrane for Removal of Copper and Mercury from Aqueous Solution: A Molecular Dynamics Simulation Study // J. Mol. Graph. Model. 2014. V. 53. P. 112.
9. *Kim H.W., Yoon H.W., Yoon S.-M., Yoo B.M., Ahn B.K., Cho Y.H., Shin H.J., Yang H., Paik U., Kwon S., Choi J.-Y., Park H.B.* Selective Gas Transport Through Few-Layered Graphene and Graphene Oxide Membranes // Science. 2013. V. 342. P. 91.
10. *Галашев А.Е., Полухин В.А.* Удаление меди с графена бомбардировкой кластерами аргона. Компьютерный эксперимент // ФММ. 2014. Т. 115. № 7. С. 742.
11. *Галашев А.Е., Рахманова О.П.* Численное моделирование нагрева пленки алюминия на двухслойном графене // ТВТ. 2014. Т. 52. № 3. С. 385.
12. *Галашев А.Е.* Компьютерное моделирование термической устойчивости пленок никеля на двухслойном графене // ТВТ. 2014. Т. 52. № 5. С. 670.
13. *Орехов Н.Д., Стегайлов В.В.* Молекулярно-динамическое моделирование плавления графена // ТВТ. 2014. Т. 52. № 2. С. 220.
14. *Zakharchenko K.V., Fasolino A., Los J.H., Katsnelson M.I.* Melting of Graphene: from Two to One Dimension // J. Phys.: Condens. Matter. 2011. V. 23. P. 202202.
15. *Tersoff J.* Empirical Interatomic Potential for Carbon, with Application to Amorphous Carbon // Phys. Rev. Lett. 1988. V. 61. P. 2879.
16. *Burgos E., Halac E., Bonadeo H.* A Semi-Empirical Potential for the Statics and Dynamics of Covalent Carbon Systems // Chem. Phys. Lett. 1998. V. 298. № 4–6. P. 273.
17. *Stuart S.J., Tutein A.V., Harrison J.A.* A Reactive Potential for Hydrocarbons with Intermolecular Interactions // J. Chem. Phys. 2000. V. 112. P. 6472.
18. *Галашев А.Е., Полухин В.А.* Компьютерное изучение физических свойств медной пленки на поверхности нагретого графена // ФТТ. 2013. Т. 55. № 8. С. 1620.
19. *Schwerdtfeger P., Wesendrup R., Moyano G.E., Sadlej A.J., Greif J., Hensel F.* The Potential Energy Curve and Dipole Polarizability Tensor of Mercury Dimer // J. Chem. Phys. 2001. V. 115. P. 7401.
20. *Kutana A., Giapis K.P.* Atomistic Simulations of Electrowetting in Carbon Nanotubes // Nano Lett. 2006. V. 6. P. 656.
21. *Silvera I.F., Goldman V.V.* The Isotropic Intermolecular Potential for H₂ and D₂ in the Solid and Gas Phases // J. Chem. Phys. 1978. V. 69. P. 4209.
22. *Lamari F.D., Levesque D.* Hydrogen Adsorption on Functionalized Grapheme // Carbone 2011. V. 49. P. 5196.
23. *Verlet L.* Computer “Experiments” on Classical Fluids. I. Thermodynamical Properties of Lennard Jones molecules // Phys. Rev. 1967. V. 159. P. 98.
24. *Berendsen H.J.C., Postma J.P.M., van Gunsteren W.F., DiNola A., Haak J.R.* Molecular Dynamics with Coupling to an External Bath // J. Chem. Phys. 1984. V. 81. P. 3684.
25. *Hafskjold B., Ikeshoji T.* Microscopic Pressure Tensor for Hard-Sphere Fluids // Phys. Rev. E. 2002. V. 66. № 1. P. 011203.
26. *Давыдов С.Ю.* Энергия замещения атомов в системе эпитаксиальный графен–буферный слой–SiC-подложка // ФТТ. 2012. Т. 54. № 4. С. 821.
27. *Rao R.V.G., Murthy A.K.K.* Mean Spherical Model and Structure Factor of Liquid Mercury and Aluminium // Phys. Stat. (b). 1974. V. 66. P. 703.
28. *Eberhart J.G., Pinks V.* The Thermodynamic Limit of Superheat of Water // J. Colloid Interface Sci. 1985. V. 7. P. 574.
29. *Salla J.M., Demichela M., Casal J.* A New Approach to the Superheat Limit Temperature // J. Loss Prev. Proc. Ind. 2006. V. 19. P. 690700.
30. *Monde M., Hasan M.N.* Homogeneous Nucleation Boiling Explosion Phenomena under Nonequilibrium Condition // Proc. Int. Conf. on Mechanical Engineering 2011 (ICME2011). Dhaka: BUET, 2011. P. KEY-004.
31. *Ward C.A., Stanga D.* Interfacial Conditions During Evaporation or Condensation of Water // Phys. Rev. E. 2001. V. 64. P. 051509.
32. *McGaughey A.J.H., Ward C.A.* Temperature Discontinuity at the Surface of an Evaporating Droplet // J. Appl. Phys. 2002. V. 91. P. 6406.
33. *Lotfi A., Vrabec J., Fischer J.* Evaporation from a Free Liquid Surface // Int. J. Heat Mass Trans. 2014. V. 73. P. 303.
34. *Галашев А.Е.* Формирование капли ртути на поверхности графена. Компьютерный эксперимент // Коллоид. журн. 2015. Т. 77. № 5. С. 593.
35. *Orlikowski D., Nardelli M.B., Bernholc J., Roland C.* Theoretical STM Signatures and Transport Properties of Native Defects in Carbon Nanotubes // Phys. Rev. B. 2000. V. 61. P. 14 194.
36. *Ma J., Alfe D., Michaelides A., Wang E.* Stone-Wales Defects in Graphene and Other Planar sp²-Bonded Materials // Phys. Rev. B. 2009. V. 80. P. 033407.