

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ  
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ  
ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ «КАБАРДИНО-БАЛКАРСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
УНИВЕРСИТЕТ ИМ. Х.М. БЕРБЕКОВА»**

*На правах рукописи*

**АХМАТОВ ЗЕЙТУН АНУАРОВИЧ**

**ВЛИЯНИЕ МНОГОЧАСТИЧНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ НА  
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИНЕРТНЫХ ГАЗОВ И  
КОЛЕБАТЕЛЬНУЮ ДИНАМИКУ ГРАФЕНОПОДОБНЫХ СТРУКТУР**

**01.04.07 – Физика конденсированного состояния**

**ДИССЕРТАЦИЯ**

**на соискание ученой степени**

**кандидата физико-математических наук**

Научный руководитель:  
доктор физико-математических наук  
**Хоконов А.Х.**

Нальчик – 2018

## ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>ВВЕДЕНИЕ</b> .....	4
<b>ГЛАВА 1. ПОЛУЧЕНИЕ ГРАФЕНА И ИНТЕРКАЛИРОВАННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ГРАФИТА. ИЗУЧЕНИЕ ИХ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ</b> .....	11
<b>1.1. Графен</b> .....	11
<b>1.2. Структура и свойства графена</b> .....	12
<b>1.3. Рамановская спектроскопия графена</b> .....	18
<b>1.4. Получение графена</b> .....	24
<b>1.5. Интеркалированные соединения графита. Структура интеркалированного калием графита</b> .....	27
<b>1.6. Синтез интеркалированных соединений графита</b> .....	33
<b>1.7. Свойства интеркалированных соединений графита</b> .....	35
<b>1.8. Молекулярно динамическое моделирование газов, графена и интеркалированных соединений графита</b> .....	37
<b>ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 1</b> .....	49
<b>ГЛАВА 2. ПОЛУЧЕНИЕ УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ ИНЕРТНЫХ ГАЗОВ И ИХ СМЕСЕЙ С УЧЕТОМ ТРЕХЧАСТИЧНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ</b> .....	50
<b>2.1. Получение уравнения состояния с использованием вириала силы</b> .....	50
<b>2.2. Влияние трехчастичных взаимодействий на уравнение состояния ксенона</b> ...	54
<b>2.3. Кластерный анализ процесса конденсации</b> .....	58
<b>2.4. Покомпонентное расслоение в бинарных смесях инертных газов</b> .....	62
<b>ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 2</b> .....	66
<b>ГЛАВА 3. СТРУКТУРНЫЕ И ДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГРАФЕНОПОДОБНЫХ МАТЕРИАЛОВ В РАМКАХ МЕТОДА МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ И РАМАНОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ</b> .....	67
<b>3.1. Колебательная динамика чистой и гидрогенизированной поверхности графена</b> ..	67

<b>3.2.</b> Получение плотности фононных состояний для графена и графеноподобных структур с использованием программы HyperChem .....	75
<b>3.3.</b> Построение динамической матрицы, дисперсионных соотношений и упругих констант для графена .....	84
<b>3.4.</b> Поперечные изгибные колебания плоскости графена мембранного типа с большими амплитудами.....	89
<b>3.5.</b> Электронные свойства графена.....	99
<b>3.6.</b> Интерпретация рамановских спектров графеноподобных структур, полученных методом химического осаждения из газовой фазы.....	102
<b>ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 3</b> .....	110
<b>ГЛАВА 4. ИНТЕРКАЛЯЦИЯ ГРАФИТА АТОМАМИ МЕТАЛЛОВ.</b>	
<b>МОДЕЛИРОВАНИЕ И ЭКСПЕРИМЕНТ</b> .....	111
<b>4.1.</b> Моделирование интеркаляции графита атомами металлов.....	111
<b>4.2.</b> Измерение ультранизкой гамма активности изотопа $K - 40$ в графите интеркалированном калием .....	117
<b>4.3.</b> Результаты низкофоновых измерений.....	120
<b>ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 4</b> .....	122
<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ</b> .....	123
<b>СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ</b> .....	125
<b>ПРИЛОЖЕНИЯ</b> .....	139

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность темы исследования.** В течение последних десятилетий углеродные материалы и наноструктуры на их основе находят все более широкое применение. Наиболее привлекательными являются электронные свойства графеноподобных структур (ГС), в частности, гигантская подвижность зарядов, на два порядка превышающая подвижность зарядов в кремнии. Тем не менее, из-за большого количества структурных дефектов при получении ГС до сих пор не удается успешно решать многие важные задачи, связанные с их применением в нанoeлектронике и микросенсорике. Поэтому актуальным является получение высококачественных чистых и интеркалированных ГС. Рамановская спектроскопия зарекомендовала себя как один из наиболее перспективных методов идентификации углеродных, кремниевых и других полупроводниковых графеноподобных материалов. Формирование рамановских пиков, их положение и форма обусловлены особенностями взаимодействия электронной и фононной подсистем указанных соединений. Рамановские спектры позволяют определять наличие краевых дефектов и количество слоев в многослойном графене. Успешное решение задачи получения совершенных ГС структур, предъявляет высокие требования к пониманию структурных и динамических свойств ГС. Этому могут способствовать появившиеся в последнее десятилетие мощные компьютерные ресурсы с параллельной реализацией методов молекулярной динамики. При этом имеется возможность использовать различные многочастичные потенциалы и при необходимости модифицировать входящие в них параметры, добиваясь адекватного описания экспериментальных данных, относящихся к уравнению состояния и колебательной динамике.

Моделирование, проводимое на высокопроизводительном компьютере, позволяет работать с большим числом атомов (от сотен тысяч до десятков

миллионов частиц), что достаточно для перехода к термодинамическому пределу. Корректный учет многочастичных взаимодействий при выводе уравнения состояния из молекулярно динамических данных становится нетривиальным даже в случае относительно простых систем, таких как инертные газы. В частности, это касается метода получения уравнения состояния с помощью вириала силы. Поэтому развитие методов получения уравнения состояния на случай многочастичных взаимодействий позволит достичь лучшего понимания физических процессов в ГС и оптимизировать технологию их получения.

**Цель работы.** Исследовать влияние многочастичных потенциалов на уравнение состояния инертных газов и колебательную динамику графеноподобных структур.

Для достижения поставленной цели ставились следующие задачи:

1. Разработать методику получения уравнения состояния для плотных газов и их смесей с учетом поляризационного трехчастичного взаимодействия. Определить вклад в уравнение состояния трехчастичных взаимодействий, проанализировать распределение кластеров по количеству частиц в начале процесса конденсации.

2. Получить уравнение состояния для плотной Коб-Андерсеновской смеси инертных газов.

3. Установить потенциал, объясняющий экспериментальные данные по динамике решетки графена и обеспечивающий устойчивость решетки при больших амплитудах поперечных колебаний.

4. На основе квантово-химических методов и классической молекулярной динамики построить дисперсионные кривые и плотности фононных состояний для монослойных и многослойных графеноподобных структур. Получить для графена упругие постоянные и параметры Грюнайзена.

5. Провести идентификацию графеноподобных структур, выращенных методом химического осаждения из газовой фазы, по данным рамановского рассеяния.

6. Методом молекулярной динамики изучить процесс релаксации решетки при интеркаляции графита атомами металлов.

7. Определить эффективность интеркаляции графита атомами калия с помощью измерения гамма активности изотопа  $K - 40$  в низкофоновых условиях Баксанской нейтринной обсерватории (БНО).

#### **Научная новизна исследований:**

1. Предложена новая методика получения уравнения состояния для плотных газов и их смесей, основанный на использовании вириала силы с учетом трехчастичного взаимодействия.

2. Обнаружен эффект покомпонентного расслоение Коб-Андерсеновской газовой смеси криптона и ксенона вблизи точки конденсации.

3. Методом молекулярной динамики выявлено, что при использовании потенциалов типа Терсофа, происходит раскачка изгибных колебаний графена мембранного типа до амплитуд, которые могут составить до  $10^{-2}$  длины образца, что значительно превышает амплитуду тепловых колебаний атомов.

4. На основе квантово-химических методов и классической молекулярной динамики получены плотности фононных состояний и дисперсионные кривые для монослойных и многослойных графеноподобных структур.

5. Методом химического осаждения из газовой фазы на сапфировую подложку получены и идентифицированы с помощью рамановской спектроскопии однослойный и многослойный графен.

6. Эффективность интеркаляции графита атомами калия впервые определена методом изотопных маркеров.

**Научные положения, выносимые на защиту:**

1. Методика получения уравнения состояния и критических параметров инертных газов с учетом трехчастичных взаимодействий, основанная на использовании вириала силы.
2. Уравнение состояния Коб-Андерсеновской смеси инертных газов и эффект ее покомпонентного расслоения вблизи точки конденсации.
3. Универсальный характер распределения частиц по кластерам в зависимости от параметра ранжирования кластеров по размерам.
4. Упругие постоянные и параметр Грюнайзена для графена полученные методом МД с использованием потенциалов типа Терсофа.
5. Эффект раскачки поперечных акустических колебаний графена в изотермическом процессе до изгибных колебаний мембранного типа с аномально большими амплитудами, составляющими до  $10^{-2}$  длины всего образца.
6. Методика идентификации графеноподобных структур, полученных методом химического осаждения из газовой фазы по данным рамановского рассеяния на основе компьютерного моделирования динамических и электронных свойств ГС.
7. Молекулярно–динамическая модель релаксационных процессов, сопровождающих интеркаляцию высокоориентированного пиролитического графита атомами металлов из газовой фазы.
8. Неразрушающий метод определения эффективности интеркаляции графита калий содержащими соединениями, основанный на измерении гамма активности изотопа  $K - 40$  в низкофоновых условиях БНО.

**Теоретическая и практическая значимость работы.** Развита методика изотопных маркеров применительно к контролю эффективности технологии интеркаляции и определения качества интеркалированных соединений. Результаты проведенных исследований позволят оптимизировать условия и технологии для

получения высококачественных графеноподобных структур. Метод идентификации может найти применение для отбора образцов с определенной структурой и степенью совершенства после их выращивания различными методами. Учет многочастичных взаимодействий позволяет получить устойчивую решетку с динамическими свойствами, позволяющими проводить идентификацию структур по рамановским спектрам.

**Достоверность и обоснованность результатов.** Выводы согласуются с современными экспериментальными и теоретическими данными. Использованные установки, приборы и программное обеспечение представляются современными и хорошо себя зарекомендовавшими.

**Объем и структура диссертации.** Диссертация состоит из введения, 4 глав, выводов и списка литературы, включающего 133 наименований. Материал изложен на 149 страницах и проиллюстрирован 73 рисунками и 12 таблицами.

**Апробация работы.** Основные результаты диссертационной работы были апробированы на следующих международных и всероссийских конференциях:

1. Международная сессия-конференция Секции ядерной физики ОФН РАН «Физика фундаментальных взаимодействий», посвященная 50-летию Баксанской нейтринной обсерватории, 6–8 июня 2017 г., Кабардино-Балкарский Государственный Университет, г. Нальчик. Тема «Low-background isotope markers method for studies of potassium-graphite intercalated compounds».

2. XXXII Международная конференция «Взаимодействие интенсивных потоков энергии с веществом», 1–6 марта 2017 г., Эльбрус, Кабардино-Балкария. Тема «Simulation of hydrogen and deuterium storage in graphite-potassium intercalation compounds».

3. IV Международная научно-практическая конференция «Прикладные аспекты геологии, геофизики и геоэкологии с использованием современных информационных технологий». г. Майкоп, 2017 г. Тема «Низкофоновый метод

изотопных маркеров для измерения эффективности интеркаляции графита атомами калия».

4. Международный междисциплинарный симпозиум «Физика поверхностных явлений межфазных границ и фазовые переходы (PSP&PT)», г. Туапсе, 6–21 сентября 2017 г. Тема «Моделирование интеркаляции графита атомами металлов».

5. XXXI Международная конференция. «Уравнения состояния вещества», 1–6 марта 2016 г., Эльбрус, Кабардино-Балкария. Темы: «Influence of three body potentials on equations of state in the frame molecular dynamics», «Synthesis and thermal properties of pristine and hydrogenated carbon graphene-like materials».

6. XXX Международная конференция «Взаимодействие интенсивных потоков энергии с веществом», 1-6 марта 2015 г., Эльбрус, Кабардино-Балкария. Тема «Three body potential for EOS obtained in the frame of molecular dynamics method ».

7. III Международная научно-практическая конференция «Прикладные аспекты геологии, геофизики и геоэкологии с использованием современных информационных технологий» Майкоп, 2015 г.

8. Международный междисциплинарный симпозиум «Физика поверхностных явлений межфазных границ и фазовые переходы (PSP&PT)», г. Туапсе, 16–21 сентября 2015 г.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ № 18-02-01042 а, № 16-29-01042 офи\_м и Фонда содействия инновациям (грант № 0038507).

**Личный вклад автора.** Основные результаты диссертационной работы получены лично автором. Основные положения диссертационной работы опубликованы в соавторстве с научным руководителем. Постановка задач, выбор методик расчета осуществлялся непосредственно автором и обсуждался с научным руководителем. Автором лично проведены все молекулярно динамические расчеты с использованием пакетов LAMMPS и HyperChem, а также самостоятельно разработаны программные коды для построения уравнения состояния инертных

газов с учетом трехчастичных взаимодействий и нахождения распределения частиц по кластерам. Ахматовым З.А. проведен эксперимент по электрохимической интеркаляции графита атомами калия и совместно с сотрудниками БНО низкофоновые измерения содержания в интеркалированных образцах гамма-активного изотопа  $K - 40$ . Диссертантом самостоятельно проведена обработка данных экспериментов по рамановскому рассеянию и идентификация графеноподобных структур, выращенных методом CVD. Автор принимал активное участие во всех стадиях выполнения работ – от постановки задачи до написания статей.

**Публикации.** По теме диссертационной работы с участием автора опубликовано 12 научных работ, из которых 6 – статьи, опубликованные в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК РФ.

# ГЛАВА 1. ПОЛУЧЕНИЕ ГРАФЕНА И ИНТЕРКАЛИРОВАННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ГРАФИТА. ИЗУЧЕНИЕ ИХ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

## 1.1. Графен

Углеродные материалы на сегодняшний день относятся к числу достаточно внимательно изучаемых материалов. Кроме алмаза и графита, являющимися наиболее известными модификациями углерода, обнаружены новые углеродные аллотропы, такие как графен, фуллерены, углеродные нанотрубки и т.д. Перечисленные углеродные материалы имеют одну и ту же особенность: они образованы  $sp^2$  атомами углерода, за исключением алмаза. Графен – один атомный слой атомов углерода, ковалентно связанных в гексагональной решетке. Графен является строительным блоком для углеродных материалов разной размерности (0D – фуллерен, 1D – нанотрубки и 3D – графит). В течение многих лет эта гексагональная матрица атомов углерода, графена, считалась концепцией. Считалось, что при нормальных условиях графеновая плоскость будет сложена вместе, образуя наиболее термодинамически стабильную форму углерода – графит. Однако в 2004 году Андре Гейм и Константин Новоселов сообщили, что им удалось получить стабильную форму графена из высокоориентированного пиролитического графита (HOPG) [1]. С тех пор этот новый двумерный углеродный наноматериал привлекает огромное внимание, как в экспериментальном, так и в теоретическом аспекте. Результаты проведения многочисленных исследований позволили обнаружить, что графен демонстрирует необычные электронные, термические и механические свойства. Благодаря этим свойствам графен, как ожидается, станет одним из наиболее перспективных кандидатов при разработке новых материалов. Но для использования графена в различных приложениях необходимо предусмотреть способы получения обработанного графена в больших количествах.

## 1.2. Структура и свойства графена

Графен имеет простую двумерную кристаллическую структуру. Единичная ячейка для графена содержит два атома углерода: А и В, каждый из которых образует треугольную двумерную сеть с тремя соседними атомами углерода. Каждый атом углерода имеет одну  $\sigma$ -связь с тремя соседями, что способствует стабильности плоскости графена. Эта элементарная ячейка может быть охарактеризована межатомной длиной углерод-углерод  $a = 1.42 \text{ \AA}$  и углом  $120^\circ$  между связями (рисунок 1.1).

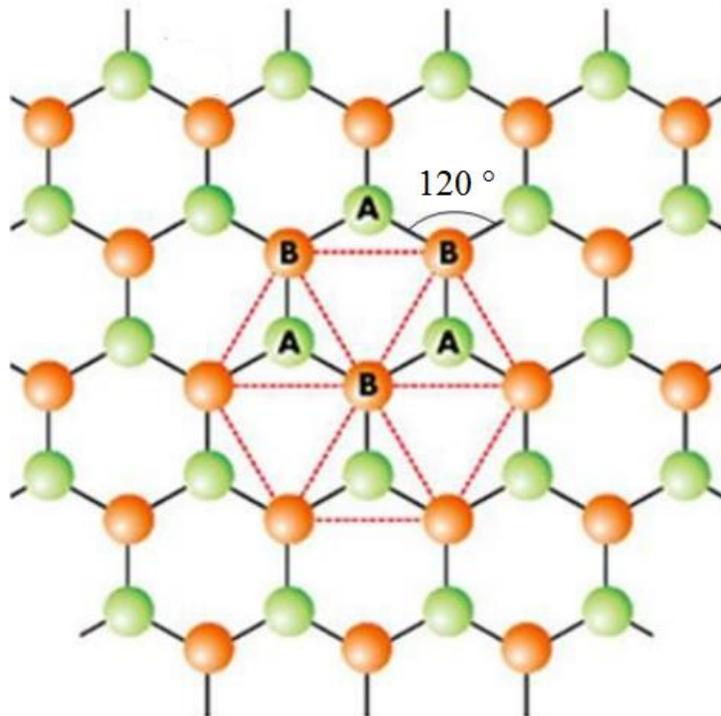


Рисунок 1.1 – Кристаллическая решетка графена

Перпендикулярно плоскости графена вдоль оси  $z$  существует  $\pi$ -орбиталь, которая может быть визуализирована как пара симметричных лопастей выше и ниже плоскости графена. Каждый атом имеет одну из этих  $\pi$ -орбиталей, которые затем гибридизируются вместе для формирования конкретной зонной структуры

(рисунок 1.2), называемых  $\pi$ -зоной (валентной зоной) и  $\pi^*$  – полосой (зоной проводимости). Эти полосы отвечают за большинство специфических электронных свойств графена [2].

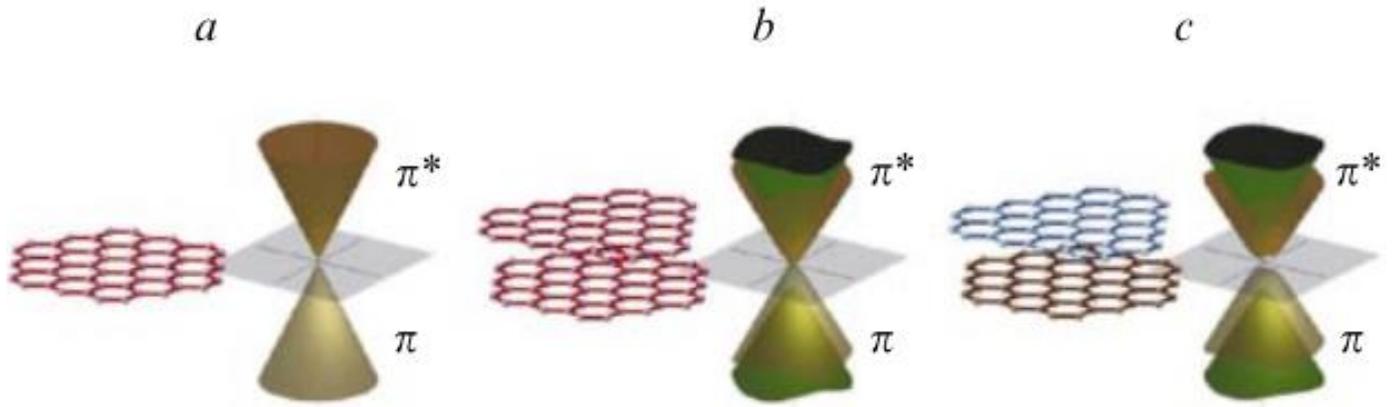


Рисунок 1.2 – Прифермиевские зоны для однослойного (a), двуслойного графена (b, c) с симметричным (b) и асимметричным (c) типами упаковок сеток

Благодаря своей кристаллической структуре графен по сравнению, например, с металлами и полупроводниками обладает замечательной зонной структурой, при которой зона проводимости и валентная зона не разделены щелью и не перекрываются (рисунок 1.3).

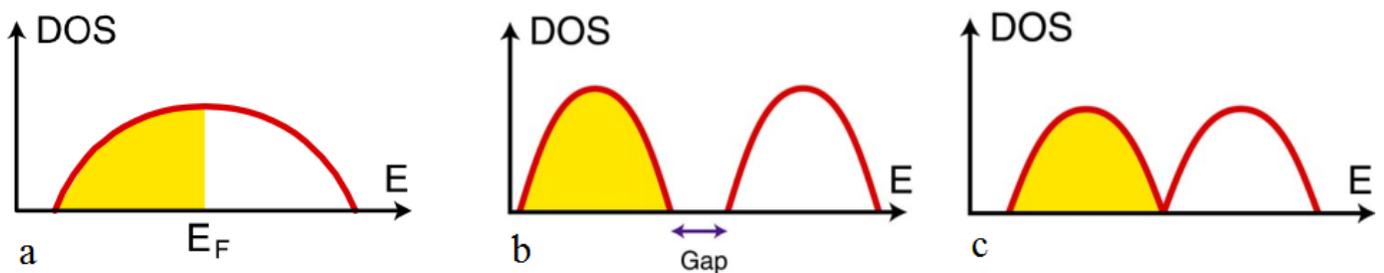


Рисунок 1.3 – Плотность состояний (DOS) для металла (a), полупроводника (b) и графена (c)

Из рисунка становится понятно, почему графен интересен своими электронными свойствами. Он может выступать полупроводником с нулевой

шириной запрещенной зоны и металлом с нулевой плотностью состояний вблизи энергии Ферми. Зона проводимости и валентная зона пересекаются в двух эквивалентных точках ( $K, K'$ ) первой зоны Бриллюэна (рисунок 1.4), называемых точками Дирака. Соответствующая этим точкам энергия называется энергией Дирака  $E_D$  и часто выбирается за начало отсчета энергии ( $E_D = 0$ ). Уровень Ферми  $E_f$  для нейтрального графена совпадает с энергией Дирака.

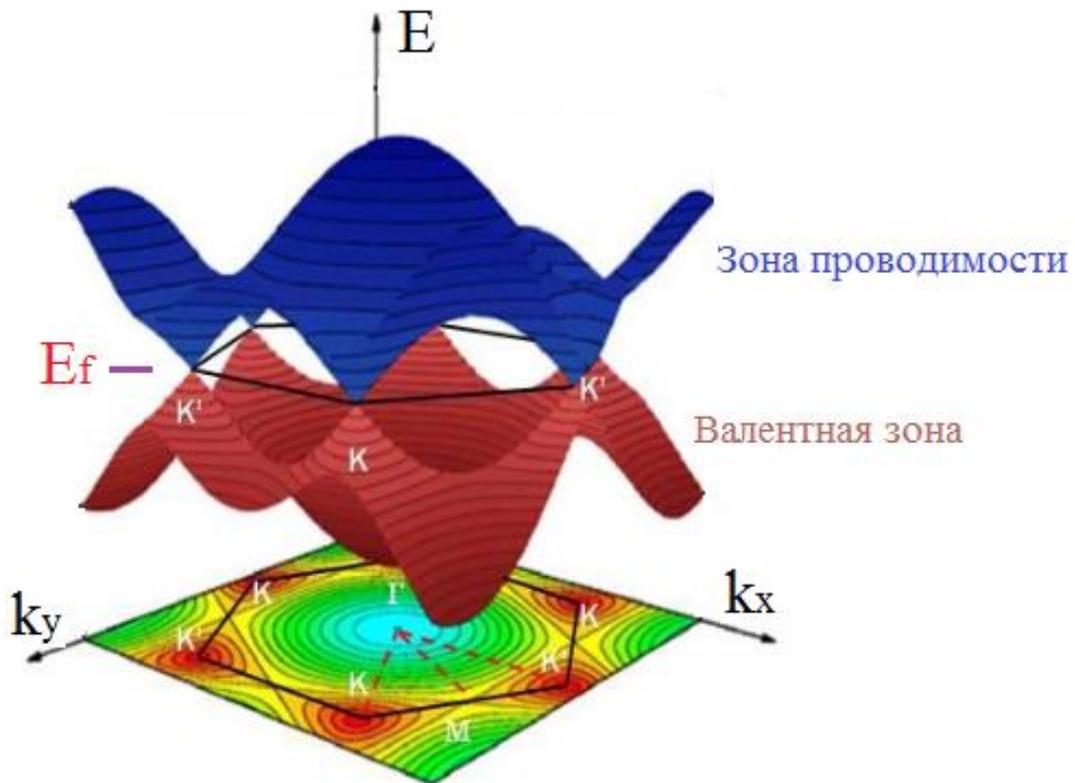


Рисунок 1.4 – Дисперсия по всей зоне Бриллюэна для валентной зоны  $\pi$  и зоны проводимости  $\pi^*$  [3]

В области энергий электронов  $|E - E_D| < 1$  эВ вблизи точек Дирака дисперсионное соотношение имеет линейный вид [3]

$$E_{\pm}(\mathbf{k}) \cong \pm \hbar v_F |\mathbf{k} - \mathbf{K}|,$$

где  $v_F = 8 \cdot 10^5$  м/с – скорость Ферми,  $\mathbf{k}$  – волновой вектор. Рассматриваемая область линейной дисперсии хорошо описывается уравнением Дирака для

безмассовых фермионов. Это означает, что носители заряда в графене имитируют релятивистские частицы с нулевой массой покоя и имеют эффективную «скорость света»  $c^* \approx 10^6$  м/с [3]. Такое поведение является одним из наиболее интересных аспектов графена, и ответственным за замечательные свойства, которые были обнаружены в графене. Высокая подвижность носителей зарядов в графене может быть использована для создания сверхпроизводительных транзисторов [4]. Ожидалось, что скорость работы транзисторов на основе графена будет на порядки больше чем в традиционных кремниевых транзисторах. Группы специалистов по всему миру начали работать над графеновыми транзисторами, а в 2007 году авторы работы [5] продемонстрировали первый графеновый металл-полупроводниковый полевой транзистор. Позднее в 2011 году были успешно собраны интегрированные графеновые схемы в 8-дюймовом масштабе [6]. Демонстрация таких высокопроизводительных полевых транзисторов и микросхем, изготовленных с использованием платформы размером 200 мм, явилось важным шагом в переходе этого многообещающего материала с научного любопытства в настоящую технологию. Но при попытке внедрения графена в полупроводниковую индустрию как совершенно нового материала для интегральных схем возникли достаточно серьезные сложности.

Основная проблема заключается в том, как было сказано выше, что графен не обладает запрещенной зоной, как следствие графеновые транзисторы не могут быть полностью отключены. В случае двухслойного графена из-за межплоскостного взаимодействия носители заряда больше не представлены безмассовыми фермионами Дирака, наоборот, их можно описать массивными хиральными фермионами, благодаря которым запрещенную зону можно контролировать поперечным электрическим полем. Взаимодействие двух  $\pi$  и  $\pi^*$  — зон каждой плоскости графена создает две параболические зоны, показанные на рисунке 1.5.

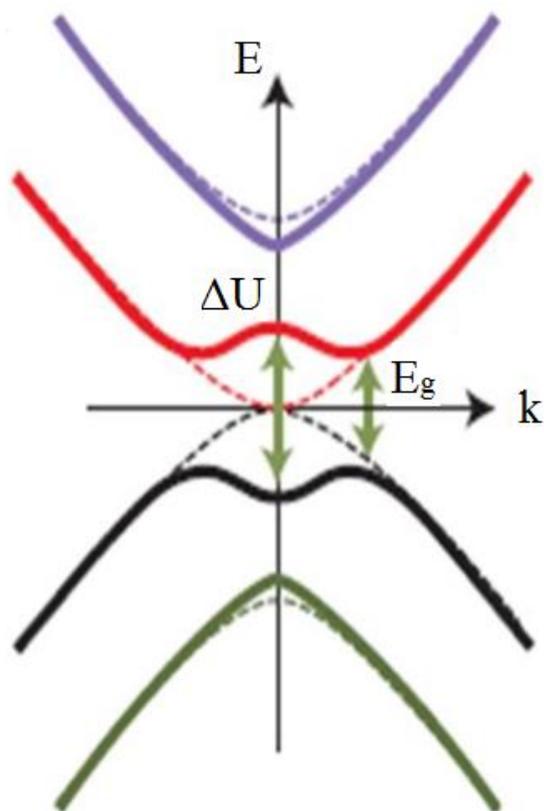


Рисунок 1.5 – Диаграмма энергетических зон двухслойного графена (сплошные линии) и без (пунктирные линии) запрещенной зоной. Электронные уровни образуют энергетические зоны с потенциальной асимметрией энергии  $\Delta U$  и запрещенной зоной  $E_g$

В 2013 году были получены образцы двухслойного графена, в котором достаточно хорошо можно было настраивать запрещенную зону. Тем не менее, полной остановки носителей заряда не было обнаружено [7].

А. Ботсвик и его группа проводили эксперименты по исследованию электронной зонной структуры, по завершению которых выяснилось, что несовершенство двухслойного графена, распределение завихрений, различные дефекты при его получении приводят к появлению совершенно нового электронного спектра, состоящего из массивных и безмассовых фермионов Дирака [7]. Последняя составляющая устойчива к сильным электрическим полям, вследствие чего не

удается контролировать запрещенную зону в двухслойном графене. Нарушение симметрии и ее влияние на электронную структуру явилось одной из важных тем при рассмотрении графена как материала для сверхпроизводительных транзисторов. Предложили обойти сложность контроля запрещенной зоны в двухслойном графене, создав своеобразный пространственный барьер. К примеру, популярной стала идея туннельного транзистора, состоящего из двух тонких графеновых лент. В 2012 году исследователями из Манчестерского университета в составе А. Гейма и К. Новоселова был продемонстрирован туннельный транзистор на основе двухслойного графена [8]. Между слоями графена находились монослои нитрида бора и дисульфида молибдена. Устройства получились весьма удачными, показав соотношения токов включенного и выключенного состояния от 50 для прослойки нитрида бора и до 10000 для прослойки из дисульфида молибдена. Еще одним важным преимуществом явилось то, что эти показатели практически не зависели от температуры. Данное преимущество делает технологию пригодной для создания устройств, работающих при комнатной температуре. Недавно и нашими учеными была предложена модель высокоскоростного туннельного транзистора на основе двухслойного графена. В работе [9] сообщается о результатах моделирования, в которых показано, что электроны, сгруппировавшиеся на краях так называемой «Мексиканской шляпы», под воздействием небольшого электрического потенциала, приложенного к управляющему электроду транзистора, совершают «массовый» туннельный переход, вызывая резкое увеличение тока через транзистор.

Такое увеличение при низком управляющем напряжении определяет высокое быстродействие и эффективность новых транзисторов. В дальнейшем исследователями планируется изготовление опытного образца полевого (FET) туннельного транзистора на основе двухслойного графена.

### 1.3. Рамановская спектроскопия графена

Спектроскопия комбинационного рассеяния является важным инструментом оценки, используемым для исследования фононного спектра графена. Рамановскую спектроскопию графена можно использовать для определения количества слоев графена и порядка укладки, а также плотности дефектов и наличия примесей. Наиболее заметными в спектре комбинационного рассеяния графена и других графитовых материалов являются три пика—это пик G  $\sim 1580 \text{ см}^{-1}$ , пик 2D  $\sim 2680 \text{ см}^{-1}$  и пик D  $\sim 1350 \text{ см}^{-1}$ , вызванный различными беспорядками в структуре. G–пик возникает из–за колебаний в плоскости  $sp^2$  атомов углерода и является наиболее характерной особенностью большинства графитовых материалов. Этот резонанс соответствует оптическим фононам в плоскости в точке  $\Gamma$ . Полоса G в графене является результатом процесса стохастического комбинационного рассеяния первого порядка, это означает, что происходит только один процесс рассеяния. В этом процессе электроны в валентной зоне возбуждаются падающими фотонами и оказываются в зоне проводимости, в результате этого перехода излучается фонон с небольшим импульсом ( $q \approx 0$ ), затем следует процесс электрон–дырочной рекомбинации и испускание фотона (рисунок 1.6).

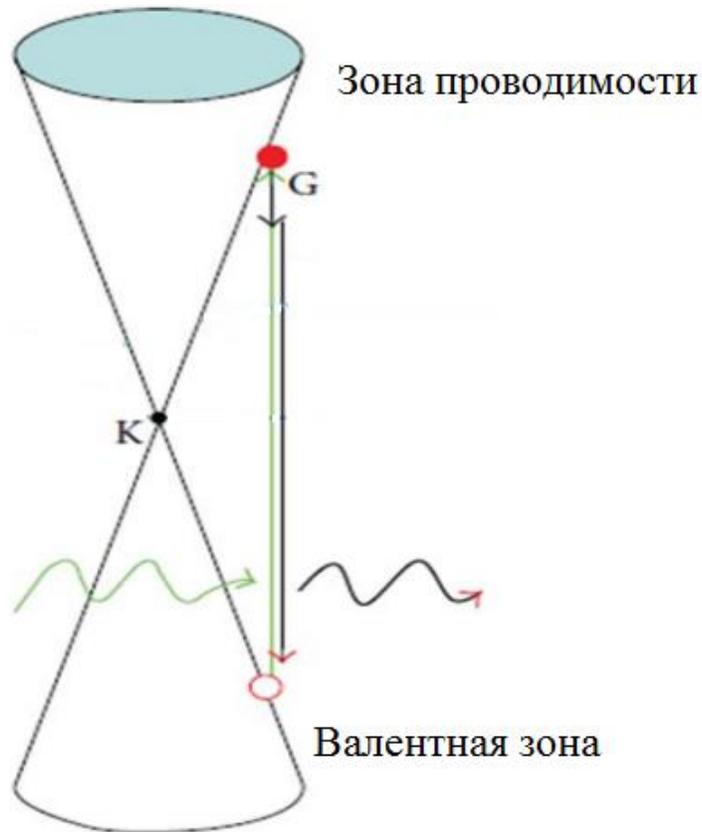


Рисунок 1.6 – Схема резонансного процесса первого порядка, приводящего к появлению G–пика. Волнистые стрелки указывают на входящие (зеленые) и исходящие (красные) фотоны. Вертикальными стрелками обозначены электронные переходы [10]

Пик D индуцируется дефектами решетки графена, он не наблюдается в высокоупорядоченных графеновых образцах. D–пик представляет собой рамановский процесс рассеяния второго порядка, в котором возбужденные электроны неупруго рассеиваются от  $K$  до  $K'$ , испуская фонон импульса  $q$  ( $q \neq 0$ ). Затем электрон упруго рассеивается обратно на дефекте решетки, и в конце происходит процесс электронно–дырочной рекомбинации с испусканием фотона [11]. Схема резонансного процесса второго порядка, ответственного за появление D–пика в графене, представлена на рисунке 1.7.

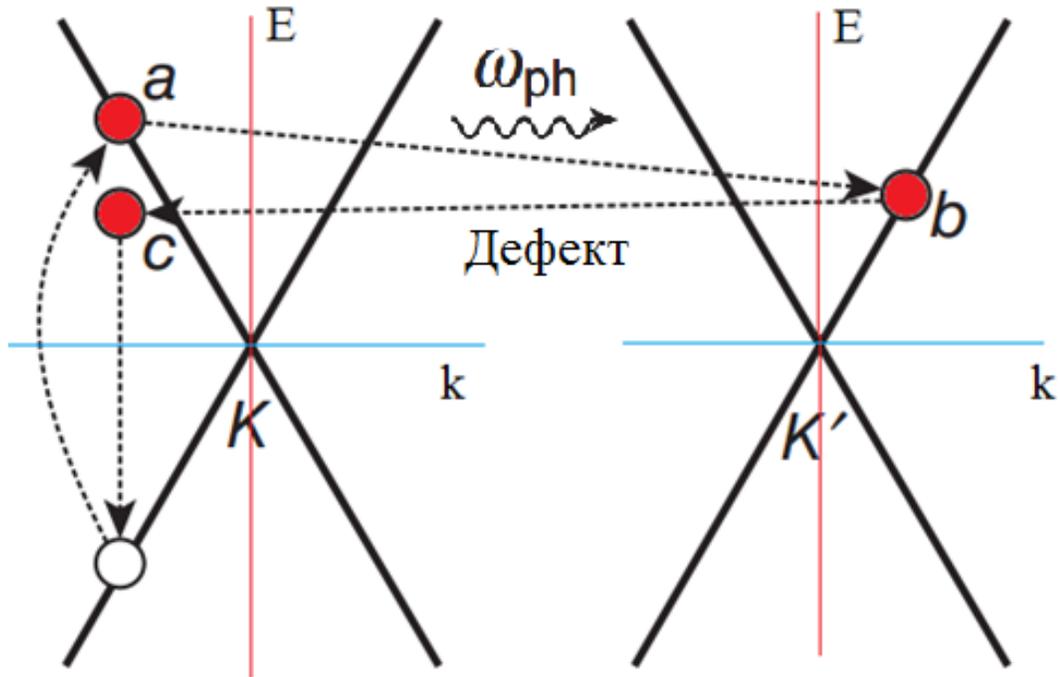


Рисунок 1.7 – Схема резонансного процесса второго порядка, приводящего к появлению D–пика в рамановском спектре графена

Пик 2D появляется в результате двухфононного резонансного процесса с участием фононов вблизи точки K и наиболее заметен в графене по сравнению с объемным графитом [12]. Возбужденные электроны неупруго рассеиваются от K до K', испуская фонон с импульсом  $q$  и затем неупруго рассеиваются обратно от K' до K с испусканием фонона импульса  $-q$ .

Далее происходит процесс электрон–дырочной рекомбинации с излучением фотона. Схема резонансного процесса второго порядка для 2D–пика представлена на рисунке 1.8.

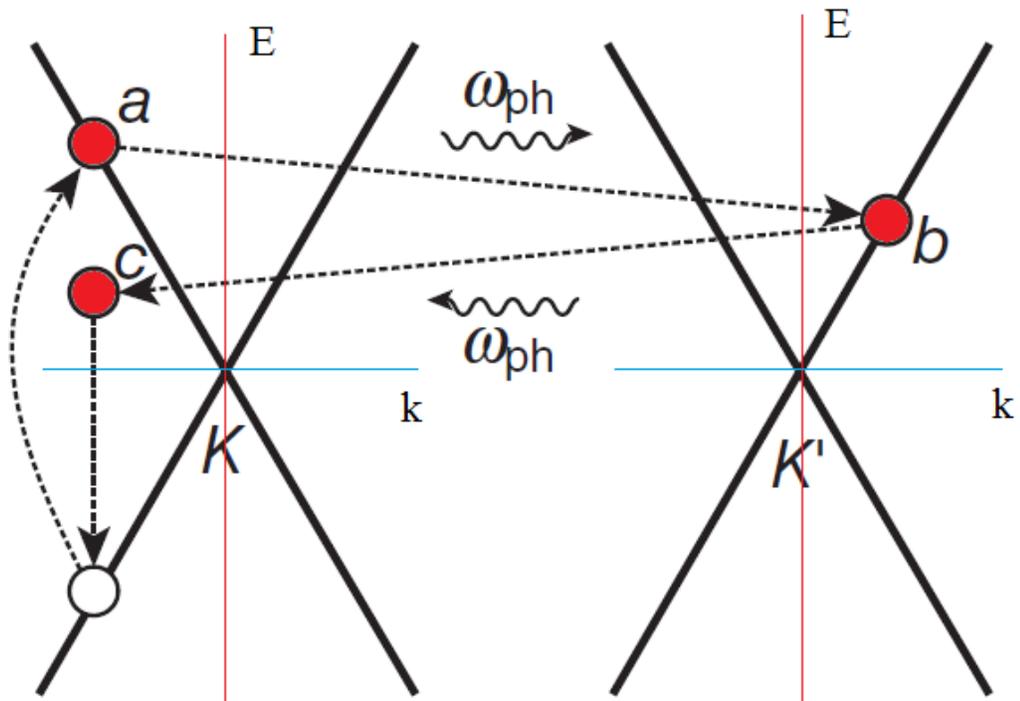


Рисунок 1.8 – Схема резонансного процесса второго порядка, приводящего к появлению 2D-пика

Форма линии 2D-пика, а также интенсивность по сравнению с G-пиком, может быть использована для характеристики количества присутствующих слоев графена, как показано на рисунке 1.9. Однослойный графен характеризуется очень резким, симметричным 2D пиком с интенсивностью, большей, чем в два раза по сравнению с G пиком.

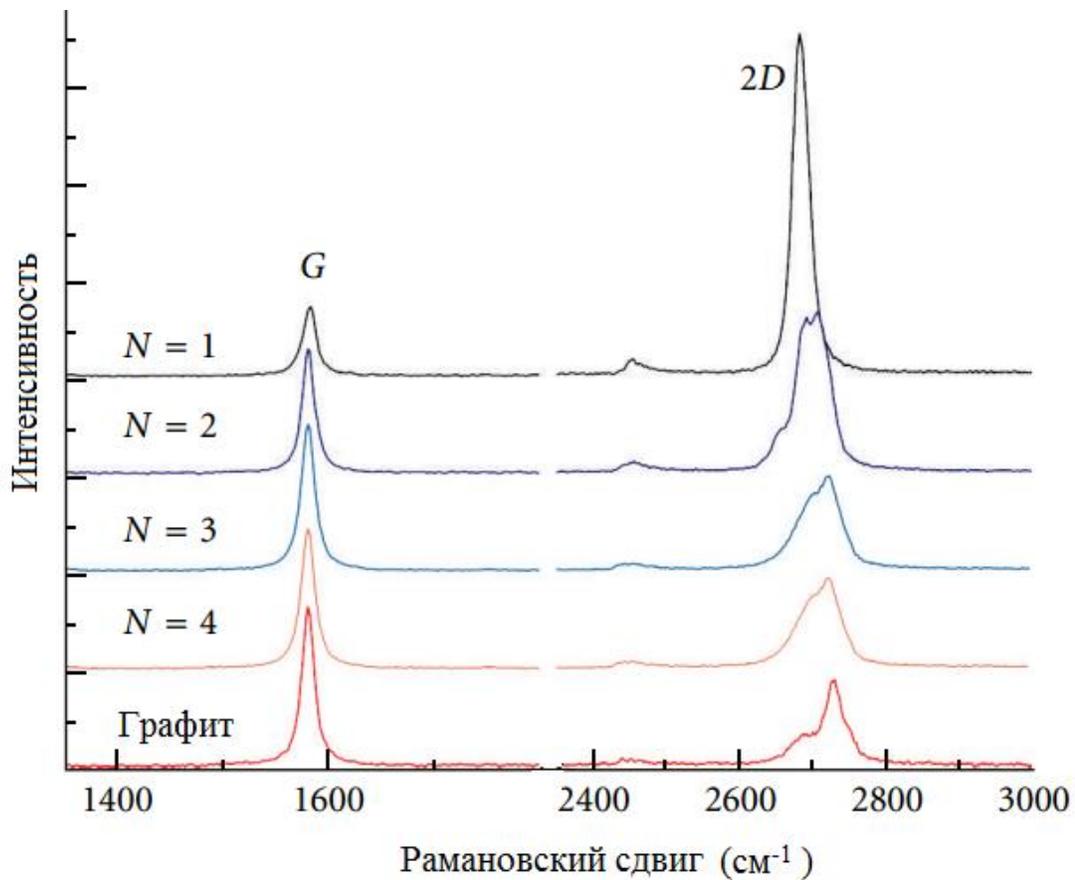


Рисунок 1.9 – Зависимость спектра комбинационного рассеяния от количества графеновых слоев. Спектры комбинационного рассеяния N = 1–4 слоев графена на Si / SiO<sub>2</sub> и объемного графита

По мере увеличения количества слоев 2D пик становится более широким, менее симметричным и уменьшается в интенсивности [13]. Отношение интенсивности пиков  $I_D/I_G$  может быть использовано для характеристики количества дефектов в образце графена [14]. По мере увеличения беспорядка в графене отношение  $I_D/I_G$  отображает два разных поведения. Существует режим «низкой» плотности дефектов, где  $I_D/I_G$  будет увеличиваться, поскольку более высокая плотность дефектов создает более упругое рассеяние. Это происходит до режима «высокой» плотности дефектов, при котором точка  $I_D/I_G$  начнет уменьшаться, поскольку возрастающая плотность дефектов приводит к более аморфной структуре углерода, ослабляя все пики комбинационного рассеяния [15].

В работе [16] была предложена модель, которая обеспечивает метод точного количественного определения плотности дефектов  $\sigma$  или, что эквивалентно, среднее расстояние  $L_D = \sigma^{-1/2}$  между дефектами графена. Важным результатом, подтверждающим, что появление D пика говорит о наличии дефектов в структуре графена, является временная эволюция спектра комбинационного рассеяния графена при его обработке плазмой [17]. Спектры, показывающие эту эволюцию, показаны на рисунке 1.10.

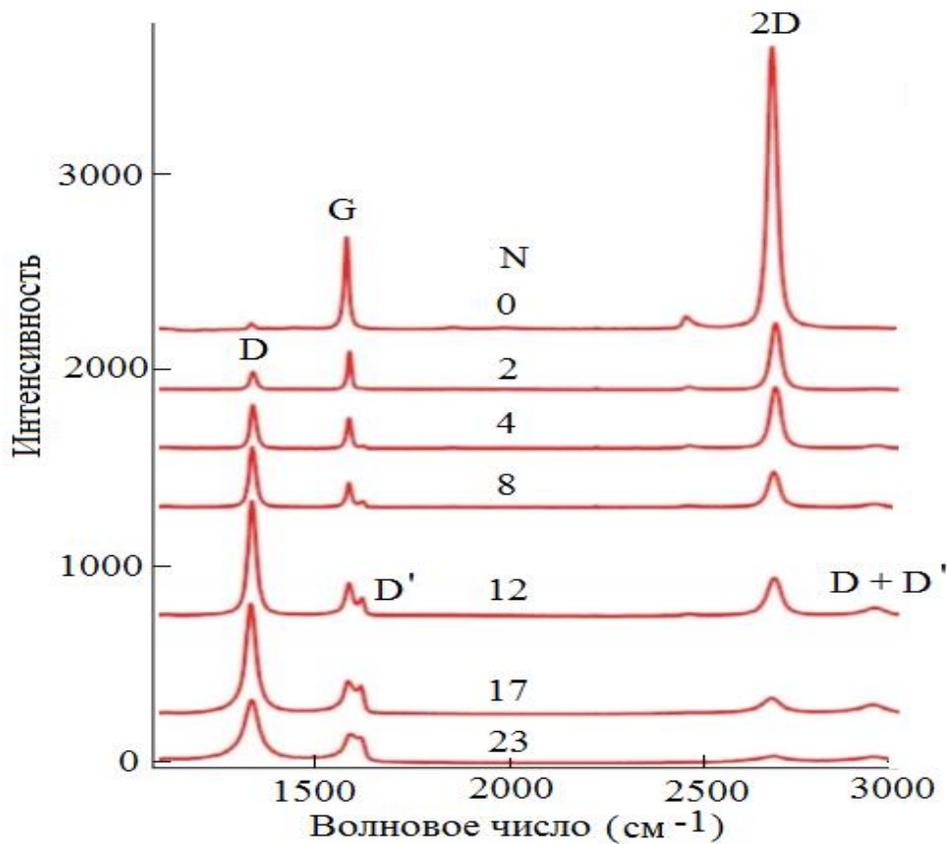


Рисунок 1.10 – Изменение спектров комбинационного рассеяния графена при увеличении числа обработок плазмой

Наиболее заметным изменением в спектрах является постепенное уменьшение интенсивности G и 2D-пикув, которые свидетельствуют об sp<sup>2</sup>-гибридизации. Это указывает на разрушение решетки графена путем введения кислородных групп и

демонстрирует окисление. Дальнейшие изменения в интересующей области включают развитие пика D, которое возникает из-за увеличения дефектов в графене. Уменьшение интенсивности и уширение линии G-пика говорит о появлении неупорядоченного углерода.

#### 1.4. Получение графена

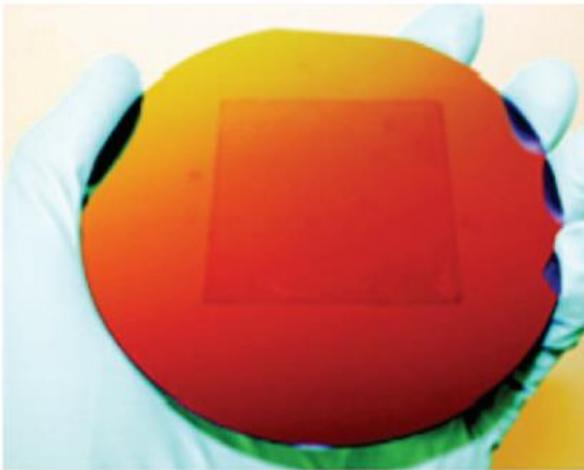
**Микромеханическое отшелушивание.** Метод получения графена микромеханическим отшелушиванием был разработан в 2004 году А. Геймом и К. Новоселовым для получения однослойного графена с помощью клейкой ленты для расщепления. Скотч-ленту используют для многократного удаления чешуек из графита, полученные тонкие хлопья затем высвобождаются в ацетоне и захватываются на поверхности Si/SiO<sub>2</sub> [1]. На сегодняшний день микромеханическое отшелушивание было оптимизировано для получения высококачественного графена, размеры которого могут достигать миллиметровых размеров [18]. Интересно, что и до этого в 1999 году ученые сообщили о контролируемом способе расщепления графита для получения пленок с несколькими слоями графена [19]. Данный метод позволяет получать образцы графена наилучшего качества по сравнению с другими методами получения. С помощью оптического микроскопа используя разности контрастности легко идентифицировать количество слоев полученных образцов. Подвижность носителей заряда для монослоя графена, полученного методом микромеханического расщепления, может достигать  $10^7$  см<sup>2</sup>/В·сек при температуре 25 К [20]. При комнатной температуре подвижность носителей заряда в графене составляла порядка 20 000 см<sup>2</sup> /В·с. Помимо механического способа ученые разработали другие методы для отшелушивания графита с помощью электростатических сил [21] и фото-эксфолиацию в воздушной, вакуумной или инертной среде [22].

**Термическое разложение карбида кремния.** Термическое разложение карбида кремния представляет собой метод, который состоит из нагревания SiC в сверхвысоком вакууме (СВВ) до температур 1000 °С – 1500 °С. Это заставляет кремний сублимировать из материала и оставить позади богатую углеродом поверхность. Исследования низкоэнергетической электронной микроскопией показывают, что этот углеродный слой является графитовым по своей природе, что предполагает, что этот метод может быть использован для образования графена [23]. В работе [24] сообщается о получении малослойного графена путем термического разложения SiC. Сначала поверхность монокристалла 6H-SiC была получена путем травления водородом, чтобы улучшить качество поверхности. Затем образец нагревали путем электронной бомбардировки в ультравысоком вакууме до 1000 °С для удаления оксидного слоя. После удаления оксида образцы нагревали до 1250–1450°С, что приводило к образованию тонких графитовых слоев. С использованием этого метода были получены образцы с подвижностью 1100 см<sup>2</sup>/В·с [24]. Недостатком такого метода получения графена является сложность контроля количества синтезируемых слоев. Тем не менее, графен, производимый по этому методу, имеет высокое качество, но сложной задачей этой технологии является достижение крупномасштабных производств, так как пластины SiC стоят достаточно дорого.

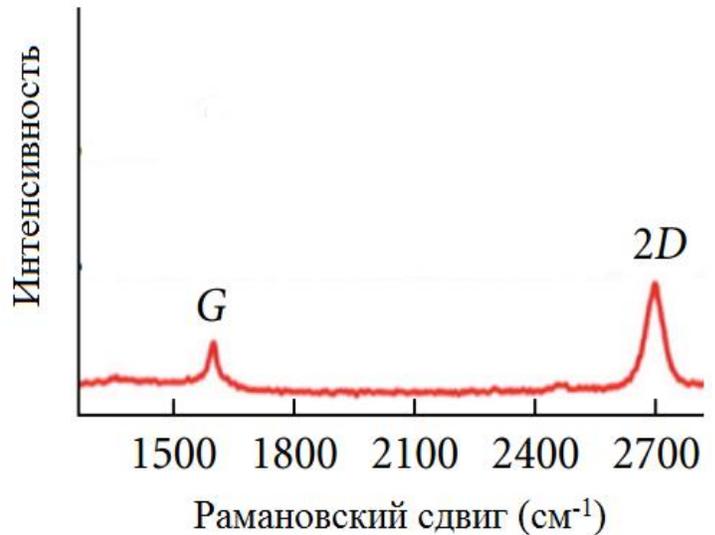
**Химическое осаждение из газовой фазы.** В отличие от метода термического разложения карбида кремния, где углерод уже присутствует в подложке, в методе химического осаждения из паровой фазы (CVD) углерод поставляется в виде газа, а металл используется как катализатор и субстрат для выращивания графенового слоя. CVD широко используется во многих отраслях промышленности для производства тонких пленок из твердых, жидких и газообразных предшественников. Для получения графена методом CVD металлические подложки, такие как медь, никель, рутений, которые имеют разную растворимость и каталитическое действие на

углерод, подвергаются воздействию углеводородного газа, такого как метан, этан или пропан, с целью получения высококачественной и крупнозернистой пленки графена. Механизм роста графеновой пленки на металлических подложках методом CVD можно объяснить зарождением атомов углерода, разложившихся из углеводородов, а затем ростом этих ядер в большие домены [25, 26]. Плотность ядер может регулироваться температурой и давлением газа. Таким образом, изменяя эти факторы можно оптимизировать процесс CVD для получения высококачественной пленки графена большого размера для данного субстрата. В 2010 году на медной фольге методом CVD при низких давлениях был выращен графеновый лист размером 30 дюймов по диагонали, подвижность носителей заряда при 6 K составляла  $\mu \sim 7350 \text{ см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$  [27]. В работе [28] были продемонстрированы малослойные графеновые листы, выращенные на поликристаллических никелевых фольгах. Фольги сначала отжигали в водороде, а затем подвергали воздействию среды  $\text{CH}_4\text{-Ar-N}_2$  при атмосферном давлении в течение 20 минут при температуре 1000 °C. Затем фольги охлаждали с различной скоростью между 20 °C/с и 0.1 °C/с.

Было обнаружено, что количество слоев графена зависит от скорости охлаждения, при этом, когда скорость охлаждения равна 10 °C/с, то получают несколько слоев графена (обычно 3–4 слоя). Это связано с тем, что медленное охлаждение предотвращает сегрегацию углерода на поверхности никелевой фольги. Высокая скорость охлаждения приводит к образованию графена с большим количеством слоев. Замечательным событием явилось то, что ученым удалось найти оптимальные условия роста графена с контролируемым числом слоев, а именно, была продемонстрирована методика получения однородного двухслойного графена путем химического осаждения пара на меди [29]. Двухслойная природа графена была подтверждена рамановской спектроскопией, атомно силовой и просвечивающей электронной микроскопией. Полученный образец двухслойного графена на меди и его рамановский спектр показан на рисунке 1.11.



(a)



(б)

Рисунок 1.11 – Двухслойный графен, выращенный методом CVD на меди.

(а) – двухслойный графен на подложке Si/SiO<sub>2</sub>, (б) – рамановский спектр двухслойного графена, полученного методом CVD [30]

В настоящее время кроме перечисленных выше существует достаточно много методов получения графена, примерами таких методов являются: жидкофазное расслоение графита и оксида графита [30 – 47], молекулярная лучевая эпитаксия [48], химический синтез [49, 50] и т.д.

### 1.5. Интеркалированные соединения графита. Структура интеркалированного калием графита

Графит – слоистое твердое тело, являющееся наиболее стабильной формой углерода при комнатной температуре. Он построен из  $sp^2$ -гибридизованных атомов углерода, образующих двумерные графеновые слои, связанные слабыми

связями Ван–дер–Ваальса. Небольшое углерод–углеродное расстояние в графеновых плоскостях (0.142 нм) происходит от сильных ковалентных связей между соседними атомами углерода. Соседние плоскости взаимодействуют с перекрывающимися  $\pi$  – связями между негибридизированными углеродными  $2p$ –орбиталями. Последовательность укладки базисных плоскостей вдоль оси  $c$  соответствует ступенчатой диаграмме АВАВ, так что половина атомов углерода в данной плоскости находится между гексагональными центрами слоев выше и ниже нее [51]. Ступенчатая упаковка (АВАВ) графита, называемая также Берналовской упаковкой, с межплоскостным расстоянием 0.335 нм представлена на рисунке 1.12.

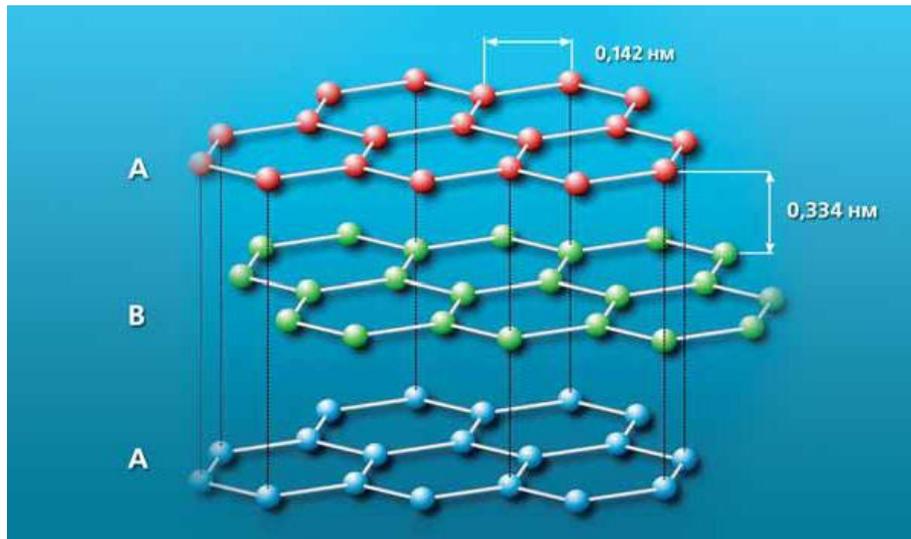


Рисунок 1.12 – Берналовская упаковка графита

Помимо графита, уложенного в Берналовскую упаковку (также называемого 3D–кристаллическим графитом), имеется также турбостратный графит, в котором нет порядка укладки между соседними графеновыми слоями, а межслоевое расстояние больше, чем у графита с укладкой АВАВ. Из–за отсутствия порядка укладки между плоскостями графена турбостратный графит изменил физические свойства по сравнению с трехмерным кристаллическим графитом. Существует еще

одна распространенная форма кристаллического графита под названием HOPG (высокоориентированный пиролитический графит – ВПГ). Высокоориентированный пиролитический графит получают из синтетического графита с АВВВ укладкой, путем термообработки при высокой температуре (более 3200 °С под высоким давлением) [52]. Природный графит проявляет несовершенную структуру из-за дефектов. ВПГ характеризуется наивысшей степенью трехмерного упорядочения. Плотность ВПГ близка к плотности природного графита. Однако электропроводность у него выше, чем у поликристаллического графита. Благодаря своему межплоскостному расстоянию графит может принимать большое количество различных химических элементов, многие из которых могут оставаться стабильно внутри решетки в определенных условиях. Этот процесс называется интеркаляцией. В результате интеркаляции получают структуры, называемые интеркалированными соединениями графита (ИСГ). ИСГ представляют собой уникальный класс слоистых материалов, образованных введением атомов или молекул между плоскостями слоев графита. Электрические, тепловые и магнитные свойства ИСГ могут варьироваться путем интеркаляции, что делает эти материалы технологически интересными. Интеркалированные химические элементы называются интеркалятами. При внедрении интеркалята в межплоскостное пространство происходит увеличение межслоевого расстояния между плоскостями графита (рисунок 1.13).

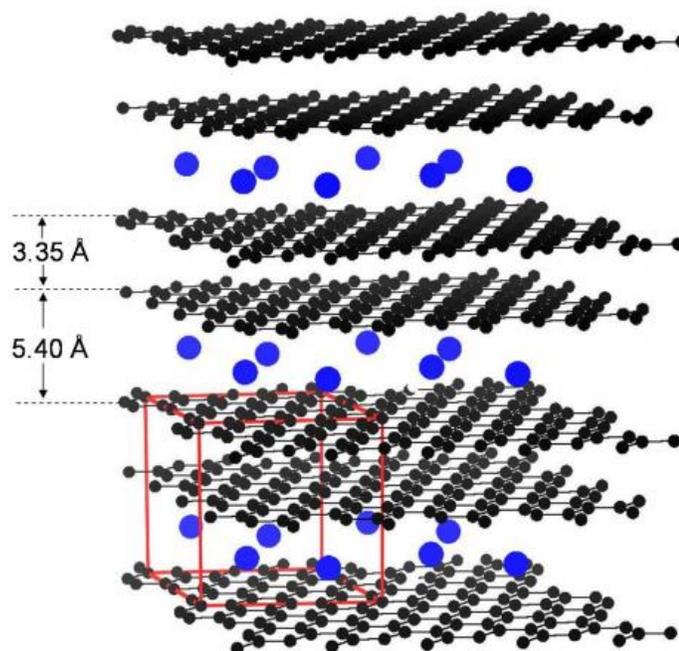


Рисунок 1.13 – Графит, интеркалированный атомами калия (структура  $\text{KC}_{24}$ ). После внедрения в решетку графита атомов калия межплоскостное расстояние увеличивается с  $3.35 \text{ \AA}$  до  $5.40 \text{ \AA}$

В процессе интеркаляции происходит перенос заряда между плоскостью графена и интеркалятом. Электрон может переноситься из графита в интеркалят, а также из интеркалята в графитовые (или графеновые) плоскости. Существуют ИСГ донорного и акцепторного типа. Для ИСГ донорного типа электрон переносится из интеркалята в графит, что делает плоскости графена отрицательно заряженными. Щелочные и щелочноземельные металлы, интеркалированные в графит, могут образовывать ИСГ донорного типа.

В межслоевое пространство графита могут быть интеркалированы сразу несколько химических элементов, в результате чего образуются так называемые двойные, тройные (или более высокие) ИСГ. Например, водород хорошо адсорбируется графитом, интеркалированным калием, рубидием и цезием [51]. В ИСГ акцепторного типа электрон переносится из графита в интеркалированный элемент, при этом плоскость графена остается положительно заряженной. Наиболее

известными акцепторными ИСГ являются соединения графита с кислотами, такими как  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и т. д. В условиях интенсивного окисления кислотой графит превращается в оксид графита, в котором разрушаются графитовые  $\pi$ -связи [53, 54]. ИСГ с хлоридами, фторидами и другими галогенами могут образовывать ИСГ акцепторного типа. Как было сказано выше, интеркалированные калием соединения графита образуются путем вставки атомов калия в пространство между графитовыми слоями. В этой системе есть две конкурирующие силы. Во-первых, атомы К хотят сидеть в шестиугольных центрах из-за сильного потенциала рифления графита. Это приводит к тому, что противоположные базальные плоскости будут точно перекрываться в последовательности А|А, где вертикальная полоса относится к слою калия. Во-вторых, плоскости графита стремятся сформировать ступенчатую последовательность АВ АВ, где половина атомов углерода в данной плоскости сжимается по шестиугольным центрам соседних плоскостей. Конкуренция между этими двумя движущими силами приводит к формированию дискретных стадий (ступеней) ИСГ. При низких концентрациях металлов энергетически выгодно, чтобы слои металла занимали только каждую вторую и третью графитовые галереи (пространство между слоями), например, структуры  $\text{KC}_{24}$  и  $\text{KC}_{36}$ . Неинтеркалированные слои могут поддерживать ступенчатую последовательность АВ, тогда как интеркалированные слои имеют последовательность А|А. Если концентрация калия будет еще больше увеличена, система, в конечном счете, достигнет стехиометрии  $\text{KC}_8$ , в этом случае атомы калия расположены через каждый слой. На рисунке 1.14 приведены схемы различных ступеней интеркаляции графита.

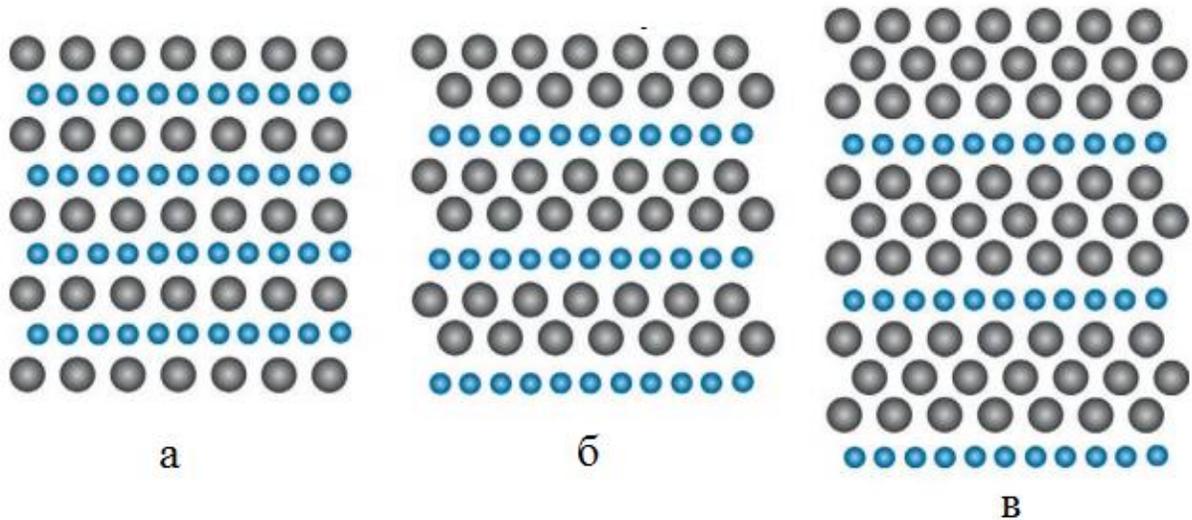


Рисунок 1.14 – ИСГ различных ступеней интеркаляции. (а), (б), (в) – ИСГ первой, второй и третьей ступени, соответственно. Большими кружками отмечены слои графена, маленькими – интеркалянт

Концентрация калия в ИСГ определяется его относительным химическим потенциалом в интеркалированной и паровой фазе. Контролируя температуру графита и давление пара калия (через температуру расплава), можно синтезировать ИСГ различных ступеней (рисунок 1.15) [55].

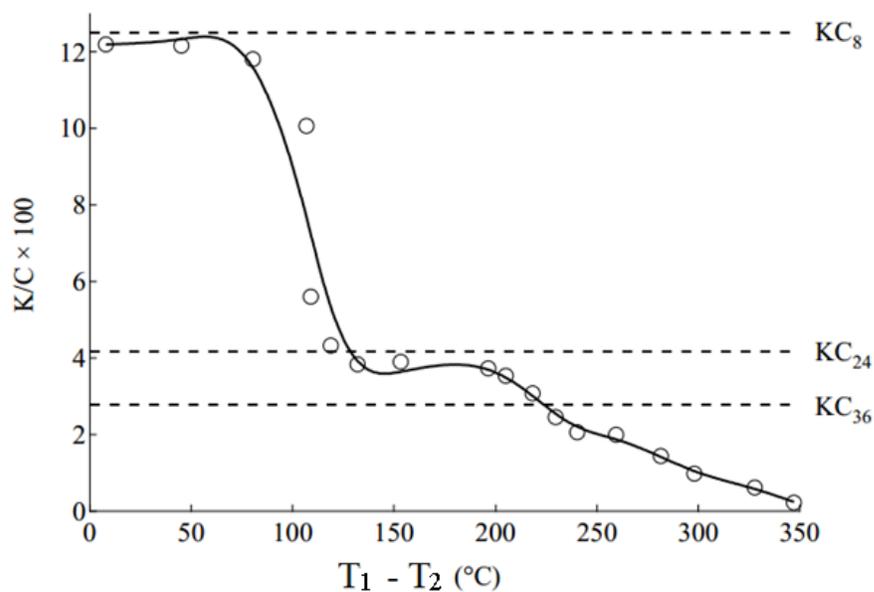


Рисунок 1.15 – Схема получения различных калий ИСГ в зависимости от разности температур между графитом ( $T_1$ ) и парами калия ( $T_2$ )

## 1.6. Синтез интеркалированных соединений графита

На сегодняшний день разработаны различные методы синтеза интеркалированных соединений графита. К ним можно отнести двухзонный метод, метод жидкостной интеркаляции, электрохимический метод и методы коинтеркаляции. Для того чтобы интеркалят вводить в графитовые галереи, необходимо перевести его либо в газообразное, либо в жидкое состояние. Для получения интеркалированных соединений графита с калием наиболее распространенным методом является двухзонный метод переноса пара, поскольку этот метод позволяет получить образцы хорошего качества. В этом методе наиболее важными параметрами синтеза являются температура и давление пара. Данный метод предполагает, что металлический калий и графит помещаются в реактор отдельно, затем реактор герметизируют и эвакуируют. После этого герметичный реактор помещают в печь, где температура должна хорошо регулироваться. Интеркалят обычно нагревают до некоторой температуры  $T_2$ , при которой начинается его испарение. Во второй зоне, где находится графит, температура  $T_1$  регулируется в зависимости от желаемой степени соединения. Схема, демонстрирующая такой метод, показана на рисунке 1.16.

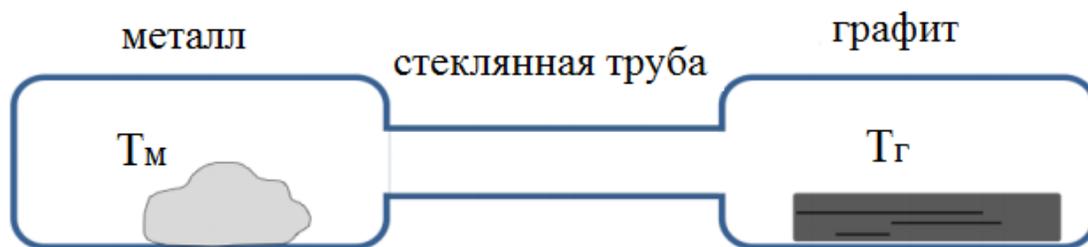


Рисунок 1.16 – Схема реализации двухзонного транспортного метода для получения ИСГ

Следует отметить, что при увеличении количества ступеней становится труднее производить гомогенные образцы. Время, необходимое для завершения интеркаляции, полностью зависит от вида интеркалянта и микроструктуры графита. Например, мелкий и тонкий графит легче интеркалировать, а полученные соединения более хорошо уложены и однородны. Интересно, что время интеркалирования кристаллического графита калием может составлять несколько секунд, а для интеркалирования высокоориентированного пиролитического графита щелочноземельными или редкоземельными металлами требуются недели [56]. После того, как интеркалянт входит в графит, он должен оставаться подвижным, чтобы создать однородную структуру, и поэтому процесс отжига используется в течение дополнительного периода времени, зависящего от температуры и вида интеркалянта. Это позволяет поддерживать диффузию интеркалированных ионов и создавать гомогенные соединения. Для получения соединений с низкой степенью интеркаляции можно использовать однозонный метод переноса пара. В отличие от двухзонного метода здесь интеркалянт помещается вместе с графитом в одной зоне. Таким образом, отсутствует температурный градиент, желаемый этап получают путем размещения точного количества интеркалянта и графита в реакторе.

Коинтеркаляция представляет собой процесс, в котором два или более элемента интеркалируются одновременно. Например, литий, который хорошо проникает в графит, может быть использован для получения сплава с металлом, который напротив не интеркалирует в графит, в этом случае литий и другие виды металлов могут проникать в графит. Более подробно данный метод описан в работе [57]. Электрохимический метод также является широко используемым методом для получения ИСГ, особенно для получения ИСГ акцепторного типа. Графит служит рабочим электродом, удерживаемым платиновым колпачком. Вторая платиновая пластинка используется в качестве вспомогательного электрода. В этом методе степень интеркаляции управляется напряжением, подаваемым на электрод [30].

Жидкий метод очень полезен для синтеза тройных ИСГ. В этом методе для получения ИСГ графит погружается в жидкие растворы интеркалята. Например, органический растворитель тетрагидрофуран (ТГФ) представляет собой полярный растворитель с сильным сродством к донорным металлам. Эти растворы очень хорошо проникают в графит, причем электроны идут на углеродные слои и образуют структуру металл–ТГФ–ИСГ.

### 1.7. Свойства интеркалированных соединений графита

Графит представляет собой полуметалл со сложной зонной структурой. ИСГ на основе щелочных металлов, такие как  $\text{KC}_{24}$ , относятся, как было сказано выше, к донорным соединениям, поскольку атомы металла передают заряд в зону проводимости графита. Это приводит к увеличению проводимости, как вдоль плоскости, так по оси  $c$ . Из-за слоистой структуры ИСГ в них имеется значительная анизотропия в свойствах переноса заряда. Так, для структуры  $\text{KC}_{24}$  удельная электропроводность по оси  $c$  примерно в 24 раза больше, чем в чистом графите, а коэффициент анизотропии  $\sigma_a/\sigma_c$  составляет примерно 860 [58]. Кроме перечисленных свойств ИСГ могут очень хорошо накапливать заряд, что делает их перспективными материалами для суперконденсаторов и аккумуляторов. Полезным явилось и то, что в ИСГ при гелиевых температурах появляется эффект сверхпроводимости. Так, в работе [59] было показано, что графит, интеркалированный кальцием при температуре до 7 К, обладает сверхпроводящим свойством. Обнаруженная сверхпроводимость в них измерялась как магнитными, так и транспортными методами. На рисунке 1.17 показана зависимость магнитной восприимчивости ИСГ от температуры.

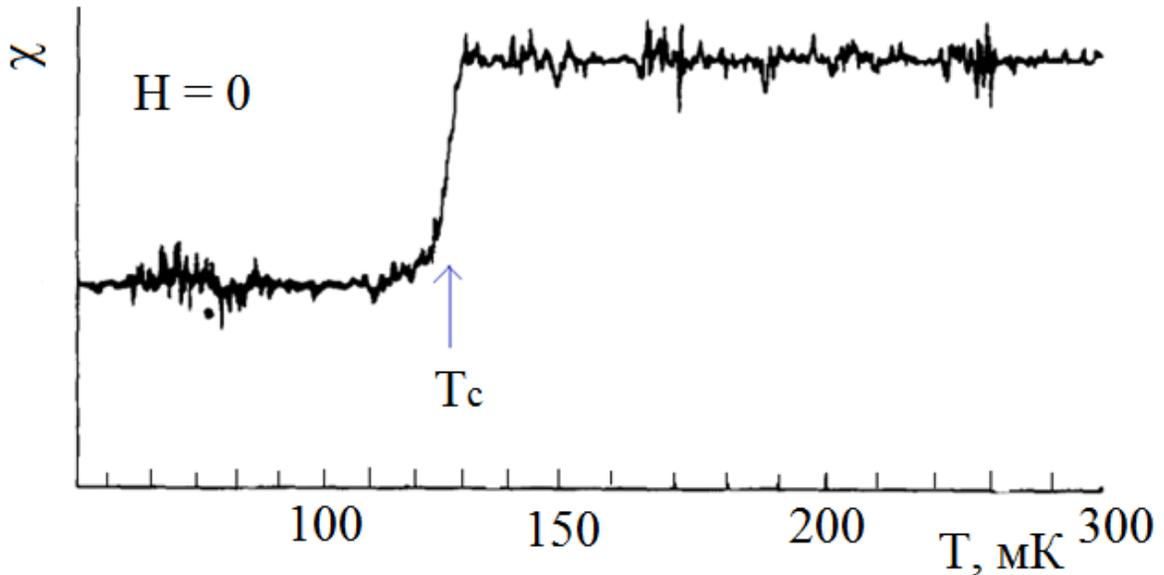


Рисунок 1.17 – Магнитная восприимчивость ИСГ в зависимости от температуры при почти нулевом поле постоянного тока. Восприимчивость резко меняется примерно при 134 мК

Следует отметить, что сверхпроводимость некоторых ИСГ, например, структуры  $\text{CaC}_6$ , очень уязвима для условий окружающей среды. Они теряют свою сверхпроводимость за очень короткое время (менее 1 мин) в атмосфере. Вообще, первые измерения сверхпроводимости в интеркалированных соединениях графита были сделаны в 1965 году [60]. Позднее эффект сверхпроводимости при температуре 0.14 K был обнаружен в структуре  $\text{KC}_8$  [61]. Наиболее примечательным явилось обнаружение эффекта сверхпроводимости при относительно высоких температурах. Такими структурами явились  $\text{CaC}_6$  и  $\text{Li}_3\text{Ca}_2\text{C}_6$ , в которых сверхпроводимость наблюдалась при температурах 11.5 K и 11.15 K, соответственно [62]. Магнитные свойства этих структур изучались приложенным полем, параллельным и перпендикулярным листам графита. В обоих случаях магнитная фазовая диаграмма показала, что эти соединения являются сверхпроводящими материалами типа II, слегка анизотропными, несмотря на их пластинчатую структуру. В случае  $\text{CaC}_6$  измерения глубины магнитного проникновения в плоскости показывают явное

экспоненциальное поведение при низких температурах. Еще одним преимуществом ИСГ, а также слоистых структур является их использование в аккумуляторах большой емкости, в которых используется обратимость процесса интеркаляции ионами металлов в результате зарядки и разрядки. Наряду с ИСГ наиболее перспективным и доступным материалом для использования в таких аккумуляторах является пирит [63]. Данный материал обладает слоистой структурой, благодаря чему его можно интеркалировать атомами металлов. Электрофизические свойства пирита, а также возможность его использования в качестве полупроводникового детектора, рассмотрены нами в работе [64].

### **1.8. Молекулярно–динамическое моделирование газов, графена и интеркалированных соединений графита**

Развитие численных методов и мощности вычислительных машин позволило на сегодняшний день посредством моделирования достаточно хорошо описывать физические системы. Одним из инструментов, позволяющих это делать, является метод молекулярной динамики. Данный метод нашел применение в изучении графена и ИСГ. Как упоминалось выше, одной из актуальных проблем физики графена является получение его высококачественных образцов с минимальным количеством дефектов. Несложно понять, что для этого в первую очередь нужно выбрать оптимальные параметры (давление, температура, состав и т.д.) системы, которые будут применяться в технологии получения конкретного материала. Рассмотрим получение графена методом CVD. В данном методе для получения качественных образцов нужно варьировать такие величины как давление запущенных газов, температуру системы, концентрацию газовых смесей, скорость охлаждения системы и т.д., и, в конечном итоге, не стоит быть уверенным, что мы получим качественные образцы. К сожалению, проведение экспериментов по

получению графена и ИСГ иногда обходится очень дорого, к тому же и процесс зачастую требует немало сил и времени, поэтому выбор оптимальной технологии через варьирование параметров в эксперименте очень длительный, а иногда невозможный процесс. Параллельное сопровождение эксперимента компьютерным моделированием позволило достичь достаточно хороших результатов. Компьютерное молекулярно-динамическое моделирование хорошо описывает процессы конденсации, взаимодействия атомов и молекул друг с другом, условия образования кластеров. Приведем пример образования кластеров атомов углерода при получении графена методом CVD. Метано–водородная смесь запускается в камеру, и при высоких температурах смесь должна разложиться, углерод осаждается на подложке, все остальное выкачивается из камеры. По логике у нас на подложке должен образоваться чистый графен. Но очень часто из рамановских спектров полученных образцов видно, что графен имеет дефекты, связанные с гидрогенизированием. Остается непонятным, на каком этапе водород соединился с углеродом, или вообще метан не успел разложиться и т.д. Для решения задач такого рода является полезным и важным изучение процессов методами молекулярной динамики. Поэтому целесообразно в этом разделе сделать краткий обзор по методу молекулярной динамики.

***Уравнение движения и функция потенциала.*** Как упоминалось выше молекулярная динамика (МД) является широко используемым вычислительным инструментом для компьютерного моделирования свойств газов, жидкостей, твердых тел и молекул [65, 66]. Каждый атом или молекула в МД моделировании рассматривается как точечная масса, а для описания их движения используются интегрированные уравнения Ньютона. Из движения ансамбля атомов можно извлечь разнообразную полезную микроскопическую и макроскопическую информацию, такую как транспортные коэффициенты (вязкость, теплопроводность, коэффициент диффузии), фазовые диаграммы, структурные свойства и т.д. Не менее

важную физическую информацию можно извлечь из энергетического функционала системы, из которой выводятся индивидуальные уравнения силы для каждого атома. Как говорилось ранее, одной из задач МД моделирования является объединение набора связанных дифференциальных уравнений Ньютона [67], которые имеют следующий вид

$$m_i \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} = \mathbf{F}_i = - \frac{\partial \Phi}{\partial \mathbf{r}_i}, \quad (1.1)$$

где  $m_i$  – масса,  $\mathbf{r}_i$  – позиционный вектор,  $\mathbf{F}_i$  – вектор силы  $i$  – ой частицы и  $\Phi$  – потенциал системы.

Приведенная классическая форма уравнения движения является хорошим приближением уравнения Шредингера, когда масса атома и температура системы не слишком малы. Уравнение (1.1) нетрудно будет решить, если будет получен потенциал системы. Вообще, любые газовые, жидкие, твердые состояния и межфазные явления могут быть определены без знания «термофизических свойств», таких как теплопроводность, вязкость, температура насыщения и др. В ряде простых случаев с хорошей точностью потенциал системы  $\Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$  можно представить как сумму парных потенциалов  $\phi(r_{ij})$  и записать следующим образом

$$\Phi = \sum_i \sum_{j>i} \phi(r_{ij}), \quad (1.2)$$

где  $r_{ij}$  – расстояние между молекулами  $i$  и  $j$ .

Следует отметить, что уравнение (1.2) часто используется для простоты, хотя справедливость предположения немного сомнительна. К примеру, во многих работах приводится запись потенциала системы, в которой помимо центрального парного потенциала также учитывается вклад трехчастичной и многочастичной компоненты. Очевидно, что такой вид потенциала дает более точную информацию о системе. Упомянутое уравнение, включающее двухчастичное и трехчастичное взаимодействие, имеет следующий вид:

$$m_i \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} = \sum_i F_2(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) + \sum_j \sum_k F_3(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \mathbf{r}_k) + \dots, \quad (1.3)$$

где  $F_2$  и  $F_3$  – силовые функции, описывающие парные и трехчастичные взаимодействия.

**Потенциалы взаимодействия.** Для моделирования реальных процессов определение подходящего потенциала взаимодействия очень важно. В этом разделе мы приведем потенциалы, описывающие взаимодействие молекул (атомов, ионов), инертных газов, металлов, кремния и углерода. Потенциалом, описывающим взаимодействие частиц инертных газов, является парный потенциал Леннарда-Джонса (12–6), который выражается следующим образом:

$$\Phi(r) = 4\varepsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right], \quad (1.4)$$

где  $\varepsilon$  – глубина потенциальной ямы,  $\sigma$  – расстояние, на котором энергия взаимодействия становится равной нулю,  $r$  – межмолекулярное расстояние. Для каждого типа атома  $\varepsilon$  и  $\sigma$  имеют свои значения (таблица 1.1).

Таблица 1.1 – Параметры потенциала Леннарда-Джонса для инертных газов

Атом	$\sigma$ , нм	$\varepsilon$ , Дж	$\varepsilon/k_B$ , К
Ne	0.274	$0.50 \times 10^{-21}$	36.2
Ar	0.340	$1.67 \times 10^{-21}$	121
Kr	0.365	$2.25 \times 10^{-21}$	163
Xe	0.398	$3.20 \times 10^{-21}$	232

Исследования показали, что потенциал Леннарда–Джонса действительно очень хорошо описывает систему с инертными газами, причем уравнение движения может быть безразмерным путем выбора  $\sigma$ ,  $\varepsilon$  и массы  $m$  (таблица 1.2).

Таблица 1.2 – Обезразмеривание некоторых величин для Леннард-Джонсовской системы

Параметры	Приведенная форма
Межмолекулярное расстояние	$r^* = r/\sigma$
Время	$t^* = t/\tau = t(\varepsilon/m\sigma^2)^{1/2}$
Температура	$T^* = k_B T/\varepsilon$
Сила	$f^* = f\sigma/\varepsilon$
Энергия	$\Phi^* = \Phi\sigma/\varepsilon$
Давление	$P^* = P\sigma^3/\varepsilon$
Плотность	$\rho^* = \rho\sigma^3/m$
Поверхностное натяжение	$\gamma^* = \gamma\sigma^2/\varepsilon$

Чтобы ускорить процесс моделирования системы, описываемой уравнением Леннарда-Джонса, межмолекулярное расстояние часто обрезается на  $r_c = 2.5 \sigma$ . Однако для расчетов давления или напряжений вклад в потенциал от отдаленных молекул может привести к значительной погрешности, как это было показано для поверхностного натяжения [68]. Чтобы уменьшить такие погрешности, было предложено несколько форм гладкой связи обрезания [69]. Пример такой формы записан в формуле (1.5).

$$\Phi(r) = 4\varepsilon \left[ \left\{ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right\} + (6r_c^{*-12} - 3r_c^{*-6}) \left( \frac{r}{r_c} \right)^2 - (7r_c^{*-12} - 4r_c^{*-6}) \right]. \quad (1.5)$$

В работе [70] был предложен многочастичный потенциал взаимодействия, позволяющий более детально описать систему, в которой участвуют силы Ван-дер-Ваальса.

**Многочастичный потенциал для углерода и кремния.** Для атомов с ковалентной химической связью, таких как кремний и углерод, аппроксимация

парного потенциала не может быть применена. В 1985 году Стилленджером и Вебером был предложен потенциал для кремния. Он состоял из двухчастичного и трехчастичного членов, которые стабилизировали алмазную структуру кремния [71]. Многочастичный потенциал применительно к кремнию, углероду, германию и комбинации этих атомов был предложен Терсофом в работах [72, 73]. Позднее Бреннер модифицировал потенциал Терсофа для углерода и расширил его для углеводородной системы [74]. Упрощенная форма потенциала Бреннера широко используется для исследований фуллеренов и углеродных нанотрубок [75, 76]. Потенциал Терсофа и упрощенный потенциал Бреннера можно выразить следующим образом:

$$E = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} V_{ij}, \quad (1.6)$$

где

$$V_{ij} = f_C(r_{ij}) [f_R(r_{ij}) + b_{ij} f_A(r_{ij})], \quad (1.7)$$

$$f_C(r) = \begin{cases} 1: & r < R - D \\ \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \sin\left(\frac{\pi r - R}{2D}\right): & R - D < r < R + D, \\ 0: & r > R + D, \end{cases} \quad (1.8)$$

где  $f_C$  – функция обрезания.

$$f_R(r) = A e^{-\lambda_1 r}, \quad (1.9)$$

$$f_A(r) = -B e^{-\lambda_2 r}, \quad (1.10)$$

где  $f_R$  и  $f_A$  – отталкивающая и притягивающая составляющие потенциала типа Морзе.

$$b_{ij} = (1 + \beta^n \zeta_{ij}^n)^{-\frac{1}{2n}}, \quad (1.11)$$

$$\zeta_{ij} = \sum_{k \neq i, j} f_C(r_{ik}) g(\theta_{ijk}) e^{\lambda_3^m (r_{ij} - r_{ik})^m}, \quad (1.12)$$

$$g(\theta) = \gamma_{ijk} \left( 1 + \frac{c^2}{d^2} - \frac{c^2}{[d^2(\cos \theta - \cos \theta_0)^2]} \right). \quad (1.13)$$

Параметры для потенциала Терсофа приведены в таблице 1.3.

Таблица 1.3. – Параметры потенциала Терсофа для углерода и кремния

	C	Si
$A$ (eV)	1393.6	1830.8
$B$ (eV)	346.7	471.18
$\lambda_1$ (Å <sup>-1</sup> )	3.4879	2.4799
$\lambda_2$ (Å <sup>-1</sup> )	2.2119	1.7322
$\lambda_3$ (Å <sup>-1</sup> )	0	0
$\beta$	$1.5724 \times 10^{-7}$	$1.1 \times 10^{-6}$
$n$	0.7275	0.7873
$c$	$3.8049 \times 10^4$	$1.0039 \times 10^5$
$d$	4.384	16.217
$h$	-0.57058	-0.59825
$R$ (Å)	1.95	2.7
$D$ (Å)	0.15	0.3

**Интегрирование уравнения движения.** Система дифференциальных уравнений движения  $N$  взаимодействующих атомов имеет вид

$$\begin{aligned} \frac{dx_i^k}{dt} &= v_i^k, \quad i = 1, 2, \dots, N, \quad k = 1, 2, 3 \\ \frac{dv_i^k}{dt} &= -\frac{1}{m_i} \frac{\partial}{\partial x_i^k} U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N), \end{aligned} \quad (1.14)$$

где  $x_i^k$  и  $v_i^k$  компоненты радиус–вектора  $\mathbf{r}_i$  и вектора скорости  $\mathbf{v}_i$  частицы с номером  $i$  и массой  $m_i$ ,  $U$  – потенциал взаимодействия между частицами.

При моделировании динамики жидкости предпочтительной является простая схема интегрирования, приведенная в работе [77]. Одной из таких схем является схема интегрирования Верле (скоростной алгоритм Верле). Данная схема может быть выведена путем разложения в ряд Тейлора уравнений движения (1.14).

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = 2\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(t - \Delta t) + \Delta t^2 \mathbf{F}_i(t)/m_i, \quad (1.15)$$

$$\mathbf{v}_i(t) = \{\mathbf{r}_i(t + \Delta t) - \mathbf{r}_i(t - \Delta t)\}/2\Delta t, \quad (1.16)$$

где  $\Delta t$  – шаг по времени.

После вычисления скорости каждой молекулы по формуле (1.17) следующим шагом является нахождение позиции  $i$  - ой молекулы по формуле (1.18).

$$\mathbf{v}_i\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) = \mathbf{v}_i\left(t - \frac{\Delta t}{2}\right) + \Delta t \frac{\mathbf{F}_i(t)}{m_i}, \quad (1.17)$$

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \Delta t \mathbf{v}_i\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right). \quad (1.18)$$

Указанная здесь схема является схемой второго порядка по  $\Delta t$ . Для систем, описываемых парным потенциалом Леннарда-Джонса, шаг по времени  $\Delta t = 0.005$ , тогда как для более сложных систем с ковалентными потенциалами типа Терсофа  $\Delta t = 0.001$ .

**Граничные условия.** Поскольку пространственный и временный масштаб, обработанный методом МД, чрезвычайно мал по сравнению с масштабом макроскопических явлений, наиболее важным моментом проектирования моделирования методом МД, примененного к макроскопической проблеме, является граничное условие. Большинство проблем связано с теплопередачей, и поэтому взаимодействие с «окружающими» молекулами обычно очень важно. Во многих случаях в МД моделировании используют полностью периодическое граничное

условие, предполагающее, что система просто однородна для бесконечной длины. Реализация периодического граничного условия очень проста. Любая информация за пределами основной ячейки может быть рассчитана с помощью реплики молекул, как показано на рисунке 1.18.

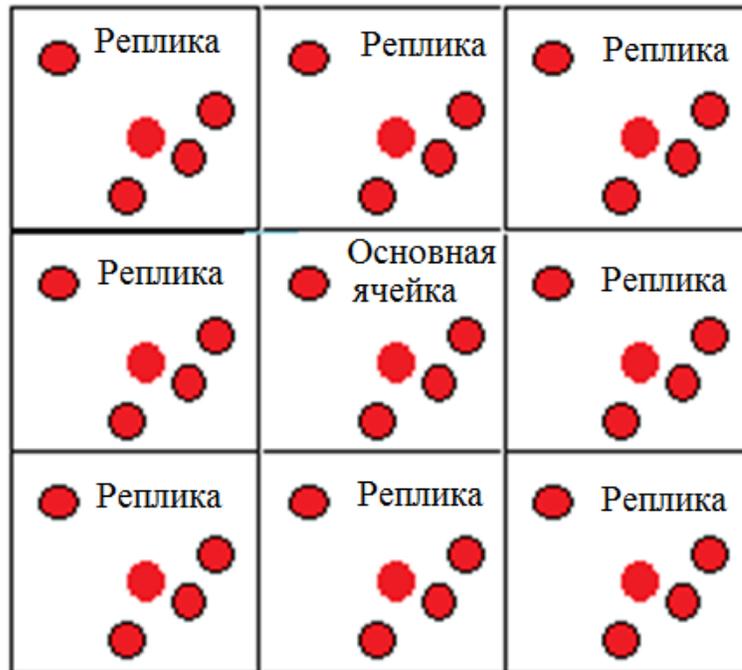


Рисунок 1.18 – Схема периодического граничного условия

Периодическое граничное условие используется для двух или четырех направлений даже для неравновесных вычислений. Чтобы избежать вычисления потенциала между молекулой и ее собственной репликой, потенциал должен быть отсечен до половины ширины основной ячейки. Но для кулоновского взаимодействия такое обрезание дает не очень хороший результат. Поэтому обычно используют хорошо известный метод сумм Эвальда, где вклад молекул в реплика-ячейках аппроксимируется сложным образом. Трудность граничного условия меньше для газовых молекул, поскольку вклад потенциальной энергии по сравнению с кинетической энергией мал. Если пренебречь вкладом потенциальной энергии, то можно использовать некоторые простые граничные условия, такие как граница

зеркального отражения. Простое изменение компоненты скорости происходит как при неупругом отражении молекулы. На данный момент нет хорошего граничного условия для жидкой системы. Когда невозможно использовать периодическое граничное условие, необходимо подключить сплошную стенку или слой пара. Можно использовать несколько разных уровней твердых граничных условий. Располагая массивом стационарных молекул можно построить сплошную границу  $0$  К. Поскольку стационарные молекулы не обмениваются кинетической энергией, их можно рассматривать как термически адиабатические. Благодаря правильному согласованию граничных условий МД моделирование может найти применение в статистических методах при изучении газов и твердых тел, которые могут легко обрабатывать достаточно большие пространственные и временные масштабы. Некоторыми косвенными примерами являются моделирование динамики столкновений [89] или взаимодействие газовых поверхностей.

**Термостаты.** Управление температурой, объемом и давлением является ключевым вопросом в любом МД моделировании. В обычной молекулярной динамике микроканонический ансамбль NVE генерируется за счет законов сохранения в уравнениях Гамильтона. В этом ансамбле количество частиц  $N$ , объем  $V$  и энергия  $E$  остаются постоянными. Когда молекулярная динамика только начала развиваться температура регулировалась изменением скоростей до тех пор, пока система не была уравновешена при заданной температуре. Таким образом, простой температурный контроль равновесной системы может быть реализован путем масштабирования скорости молекул и записан следующим образом:

$$\mathbf{v}'_i = v_i \sqrt{T/T_C}, \quad (1.19)$$

где  $T$  – текущая температура,  $T_C$  – желаемая температура.

Сохранение энергии также тщательно контролировалось, чтобы ансамбль NVE был правильно запрограммирован. Кроме того, сохранение энергии стало удобным инструментом для контроля того, что код не содержит явных ошибок. В 1980 году

Андерсен предположил модель, в которой ансамбли, отличные от микроканонических, могут быть созданы в процессе молекулярной динамики, чтобы лучше имитировать условия эксперимента [78]. Метод Андерсона имитирует случайные столкновения с воображаемой частицей тепловой ванны. Скорость случайно выбранной молекулы изменяется в определенном интервале до значения, выбранного из распределения Максвелла-Больцмана. Выбор этого интервала является важным параметром. Хорошо зарекомендовал себя в МД моделировании метод Нозе–Гувера [79, 80]. Принцип метода состоит в том, чтобы ввести фиктивную динамическую переменную, физическим значением которой является трение, которое замедляет или ускоряет частицы до тех пор, пока температура, измеренная через кинетическую энергию и функцию равнораспределения, не будет равна требуемому значению. Метод термостата Нозе–Гувера модифицирует уравнение движения следующим образом

$$m_i \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} = \mathbf{F}_i - \xi m_i \frac{d\mathbf{r}_i}{dt}, \quad (1.20)$$

$$\frac{d\xi}{dt} = \frac{2(E_k - E_k^0)}{Q}, \quad (1.21)$$

где  $\xi$  – коэффициент трения,  $E_k$  – кинетическая энергия системы,  $E_k^0$  – кинетическая энергия, соответствующая требуемой температуре,  $Q$  – параметр тепловой инерции.

Одной из основных проблем методов масштабирования скорости является то, что они не допускают колебаний температуры, которые присутствуют в каноническом ансамбле. Для решения этой проблемы Берендсен представил метод слабой связи с внешней ванной, который теперь называется термостатом Берендсена [81]. Термостат Берендсена, также называемый пропорциональным термостатом, пытается вернуть отклонения фактической температуры  $T$  от заданного  $T_0$  путем умножения скоростей на некоторый коэффициент  $\lambda$ , чтобы переместить динамику

системы в сторону, соответствующую температуре  $T_0$ . Одним из преимуществ термостата Берендсена является то, что он допускает колебания температуры, тем самым, не фиксируя ее до постоянного значения. В методе Берендсена скорости масштабируются на каждом временном шаге, так что скорость изменения температуры пропорциональна разности температур:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{1}{\tau} (T_0 - T), \quad (1.22)$$

где  $\tau$  – параметр, определяющий, как сильно тепловая ванна и система связаны между собой.

Из уравнения (1.23) видно, что метод Берендсена создает экспоненциальный спад системы к желаемой температуре

$$T = T_0 - C e^{-t/\tau}. \quad (1.23)$$

Из (1.22) также следует

$$\Delta T = \frac{\Delta t}{\tau} (T_0 - T). \quad (1.24)$$

Таким образом, мы видим следующее изменение импульсов, а именно  $\mathbf{p}_i \rightarrow \lambda \mathbf{p}_i$ , где  $\lambda$  - масштабный коэффициент, который имеет следующий вид:

$$\lambda^2 = 1 + \frac{\Delta t}{\tau_T} \left( \frac{T_0}{T} - 1 \right), \quad (1.25)$$

где  $\tau_T$  – временная константа связи, которая определяет временной масштаб, на котором достигается желаемая температура.

## **ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 1**

1. Проведен обзор современного состояния теории и эксперимента в области изучения электронных и колебательных свойств графеноподобных структур, а также интеркалированных соединений графита. Описаны основные подходы к синтезу и идентификации методами рамановской спектроскопии многослойного графена и интеркалированного атомами металлов высокоориентированного графита.
2. Рассмотрены особенности метода молекулярной динамики для получения уравнения состояния газов и кристаллических твердых тел с ковалентной связью.

## ГЛАВА 2. ПОЛУЧЕНИЕ УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ ИНЕРТНЫХ ГАЗОВ И ИХ СМЕСЕЙ С УЧЕТОМ ТРЕХЧАСТИЧНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ

### 2.1. Получение уравнения состояния с использованием вириала силы

Метод молекулярной динамики (МД) в настоящее время является одним из основных способов получения уравнения состояния молекулярных систем [82, 83]. Экспериментальная проверка корректности использования метода МД вблизи точки конденсации, как и других вычислительных и теоретических методов получения термодинамического уравнения состояния, связана с рядом известных сложностей. Теоретическое рассмотрение статистической суммы для сил Ван-дер-Ваальса до настоящего времени ограничивалась первыми порядками вириального разложения, что применимо лишь для хорошо разреженного газа. В работе нами получено уравнение состояния термодинамических систем в рамках метода МД. В работах [84, 85] рассмотрены особенности получения уравнения состояния систем Ван-дер-Ваальса вблизи точки конденсации методом МД. При этом основным источником систематических ошибок была указанная случайная сила, обусловленная дискретностью разностной схемы. Поэтому при переходе к термодинамическому пределу необходимо увеличивать количество частиц при неизменном удельном объеме. Для получения уравнения состояния нами наряду с оригинальной программой МД моделирования [86], использовалась программа для многопроцессорных МД вычислений LAMMPS (Large-scale Atomic Molecular Massively Parallel Simulator). Эффективность распараллеливания пакета LAMMPS исследована в работе [87]. Закрываем систему из  $N$  атомов в объеме  $V$ , задав случайным образом координаты и скорости для каждого атома. Классические уравнения движения имеют вид записанные в системе (1.14). В нашем случае потенциал взаимодействия сводится к сумме парных центральных потенциалов

$$U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \sum_{1 \leq i < j \leq N} \Phi(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|). \quad (2.1)$$

Для инертных газов в качестве парного потенциала выбирался потенциал Леннарда – Джонса записанный в формуле (1.4). В работе также используется Ван-дер-Ваальсовская аппроксимация экспериментальных данных с уравнением состояния

$$\left(P + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = \frac{k_B T}{\varepsilon}, \quad (2.2)$$

где  $v$  - удельный объём, измеряемый в единицах  $v = \sigma^3$ , давление  $P$  задаётся в единицах  $P_0 = \varepsilon/v_0$ , безразмерные параметры  $a$ ,  $b$  для газов криптона и ксенона приводятся в таблице 2.1, в которой  $a_0$ ,  $b_0$  - размерные значения параметров уравнения Ван-дер-Ваальса [88].

Таблица 2.1 – Значения параметров потенциала Леннарда-Джонса и уравнения Ван-дер-Ваальса

Атом	$\sigma, \text{Å}$	$\varepsilon/k_B, K$	$a$	$b$	$a_0$ $\frac{\text{н} \cdot \text{м}^4}{\text{моль}^2}$	$b_0$ $\frac{\text{см}^3}{\text{моль}}$	$T_c, K$	$\frac{k_B T_c}{\varepsilon}$
Kr	3.63	165.3	5.87	1.37	0.23	39.55	209.4	1.27
Xe	3.885	282	5.065	1.46	0.42	51.56	289.7	1.03

В качестве численного метода для решения уравнений (1.14) и (1.15) нами используется алгоритм Верле [89]. Давление в системе вычислялось нами двумя независимыми методами. Один из них основывается на использовании вириала силы, а второй метод использует усреднённый по времени перенос импульса через заданную поверхность. Уравнение состояния получается усреднением по времени вириала силы [90]

$$Pv = k_B T + \frac{1}{3N} \langle W(\mathbf{r} \dots, \mathbf{r}_N) \rangle, \quad (2.3)$$

где вириал силы записывается следующим образом

$$W(\mathbf{r} \dots, \mathbf{r}_N) = - \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i \nabla_i U(\mathbf{r} \dots, \mathbf{r}_N). \quad (2.4)$$

В случае парных центральных сил выражение (2.4) имеет вид

$$W(\mathbf{r} \dots, \mathbf{r}_N) = - \sum_{1 \leq i < j \leq N} |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j| \frac{\partial \Phi(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|)}{\partial (|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|)}. \quad (2.5)$$

Для того чтобы установить точность вычисления давления по формуле (2.3) необходимо проанализировать вывод соотношения, связывающего давление с вириалом силы и оценить величину отбрасываемых слагаемых. Используя уравнения движения вириал силы можно представить в виде

$$\lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_0^\tau dt \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i(t) \mathbf{F}_i(t) = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_0^\tau dt \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i(t) \cdot m \frac{d^2 \mathbf{r}_i(t)}{dt^2}, \quad (2.6)$$

где

$$\mathbf{F}_i = -\nabla_i U + \mathbf{F}_i^S. \quad (2.7)$$

Здесь  $\vec{F}_i^S$  – сила, действующая со стороны стенок. Интегрируя выражение (2.6) по частям получаем

$$\langle W \rangle = - \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_0^\tau dt \sum_{i=1}^N m \mathbf{v}_i^2 = -3Nk_B T. \quad (2.8)$$

Усредненная по времени сила, действующая со стороны стенок на молекулы газа, выражается через давление  $P$  соотношением

$$d\mathbf{F}^S = -P d\mathbf{S}, \quad (2.9)$$

где  $d\mathbf{S}$  элемент площади, ограничивающий объем. Тогда, часть вириала силы, связанного с воздействием стенок на газ, равна

$$\sum_i \mathbf{r}_i \mathbf{F}_i^S = -P \int \mathbf{r} d\mathbf{S} = -P \int \text{div}(\mathbf{r}) dV = -3PV. \quad (2.10)$$

Особенность моделирования методом МД заключается в выведении термодинамической системы на заданную температуру при различных удельных объемах системы. В предлагаемом нами подходе произведена замена уравнений (1.14) и (1.15) на уравнения с «силой трения», заключающаяся во введении малой силы, направленной вдоль движения частиц и позволяющей как плавно разогреть, так и охладить систему до заданной температуры. Физически это соответствует взаимодействию рассматриваемой нами подсистемы атомов с термостатом. Введем дополнительные силы, действующие вдоль или против скоростей частиц согласно уравнению

$$m\dot{\mathbf{v}}_i = -\nabla_i U - \gamma \mathbf{v}_i, \quad (2.11)$$

где величина  $\gamma$  может быть как положительной, так и отрицательной.

Умножая (2.11) на соответствующие скорости и учитывая, что

$$m\dot{\mathbf{v}}_i \mathbf{v}_i + \mathbf{v}_i \nabla \Phi(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) = \frac{d}{dt} \left( \frac{mv_i^2}{2} + \Phi(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) \right), \quad (2.12)$$

просуммируем уравнения по всем частицам системы. В результате получаем закон изменения внутренней энергии системы

$$\frac{d}{dt} \left( \sum_{i=1}^N \frac{mv_i^2}{2} + U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \right) = -\gamma \sum_{i=1}^N v_i^2, \quad (2.13)$$

где скорость отвода (подвода) тепла от системы определяется функцией:

$$\Psi = -\gamma \sum_{i=1}^N v_i^2 = \frac{\delta Q}{dt}. \quad (2.14)$$

В случае отвода тепла  $\gamma > 0$  и это выражение известно как диссипативная функция. Давление в системе определяется подсчитыванием переносимого частицами импульса за единицу времени через определенную поверхность. При температурах ниже температуры конденсации этот метод неэффективен из-за малости потока частиц. В этом случае для нахождения уравнения состояния нами

используется подход, основанный на вычислении вириала силы, как описано выше. Сумму, входящую в выражение для вириала силы, можно привести к интегралу по радиальной координате, используя парную корреляционную функцию  $F_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ , которая, в свою очередь, для систем с парным центральным взаимодействием зависит от модуля разности радиуса-вектора, соединяющего частицы:

$$F_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = F_2(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) = F_2(r). \quad (2.15)$$

С учетом тождественности частиц системы и соотношения (2.15) уравнение состояния системы (1.14) можно записать в виде

$$P = \frac{k_B T}{v} - \frac{2\pi}{3} \frac{1}{v^2} \int F_2(r) \frac{d\Phi}{dr} r^3 dr. \quad (2.16)$$

Рассмотренная выше процедура вывода термодинамической системы на заранее заданную температуру была использована нами в работе [91], и для параметров Ван-дер-Ваальса  $a$  и  $b$  были получены значения: для ксенона  $a = 5.15$ ,  $b = 1.53$  и для криптона  $a = 5.80$ ,  $b = 1.37$ , что, несмотря на относительно малое количество частиц в системе ( $N = 2000$ ), находится в хорошем согласии с данными таблицы 2.1.

## 2.2. Влияние трехчастичных взаимодействий на уравнение состояния ксенона

В работе также реализован вариант метода молекулярной динамики, основанный на учете трехчастичного взаимодействия для частиц, попадающих в первую координационную сферу, тогда как для остальных частиц применяется парный потенциал [86, 91]. Энергию трехчастичного взаимодействия вычисляем на основе использования одного из шести алгебраически независимых инвариантов  $I_3$  относительно группы преобразований  $O(3) \times S_3$ , составленных из радиус векторов частиц [92]

$$I_3 = r_{ij}^2 r_{jk}^2 r_{ki}^2, \quad (2.17)$$

где  $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ .

Потенциал трехчастичного взаимодействия типа Ван-дер-Ваальса был получен Аксилродом и Теллером в работе [93]. Он выражается через инвариант  $I_3$  и косинусы углов между направлениями на атомы

$$\Phi_{ijk}^{(3)} = \frac{C}{I_3^{3/2}} \left( 1 + \frac{3(\mathbf{r}_{ij}\mathbf{r}_{kj})(\mathbf{r}_{ik}\mathbf{r}_{jk})(\mathbf{r}_{ij}\mathbf{r}_{ik})}{I_3} \right), \quad (2.18)$$

где  $C = I_0\alpha^3$ ,  $I_0$  – потенциал ионизации изолированного атома,  $\alpha$  – поляризуемость атома.

Для случая газовых смесей коэффициент  $C$  пропорционален произведению поляризуемостей взаимодействующих атомов [94, 95]. В таблице 2.2 приведены значения постоянной  $C$  для трех атомов криптона, ксенона и их комбинаций.

Таблица 2.2 – Постоянная трехчастичного взаимодействия Аксилрода и Теллера для атомов криптона и ксенона

Взаимодействующие атомы	$C \cdot 10^{-6}, K \cdot \text{Å}^9$
Kr – Kr – Kr	2.32
Xe – Xe – Xe	9.06
Kr – Kr – Xe	3.67
Kr – Xe – Xe	5.77

Как сказано выше, уравнение состояния, связывающее давление в системе  $P$  с объемом  $v$ , приходящимся на одну частицу для заданной температуры системы  $T$ , определяется через среднее от вириала силы соотношением, записанным в формуле 2.3. В случае двухчастичных центральных парных взаимодействий по нашей работе [91] уравнение состояния запишем через сумму для вириала силы (2.6) для атомов, находящихся внутри сферы с радиусом  $r_1$ , равным нескольким характерным длинам взаимодействия  $\sigma$ , и интеграла от произведения вириала двухчастичной силы на

парную корреляционную функцию  $F_2(r)$ . При таком подходе учет трехчастичных сил приводит к следующему выражению для давления

$$P = \frac{k_B T}{v} + \frac{1}{3Nv} \left( \sum_{\{i,j\}} r_{ij} \frac{\partial \Phi^{(2)}}{\partial r_{ij}} + \sum_{\{i,j,k\}} \vec{r}_i \vec{\nabla}_i \Phi_{ijk}^{(3)} \right) + \frac{2\pi}{3v^2} \int_{r_1}^{\infty} F_2(r) \frac{d\Phi^{(2)}}{dr} r^3 dr. \quad (2.19)$$

Вклад трехчастичного взаимодействия в потенциальную энергию, приходящуюся на один атом для конфигурации равносторонний треугольник, показан на рисунке 2.1.

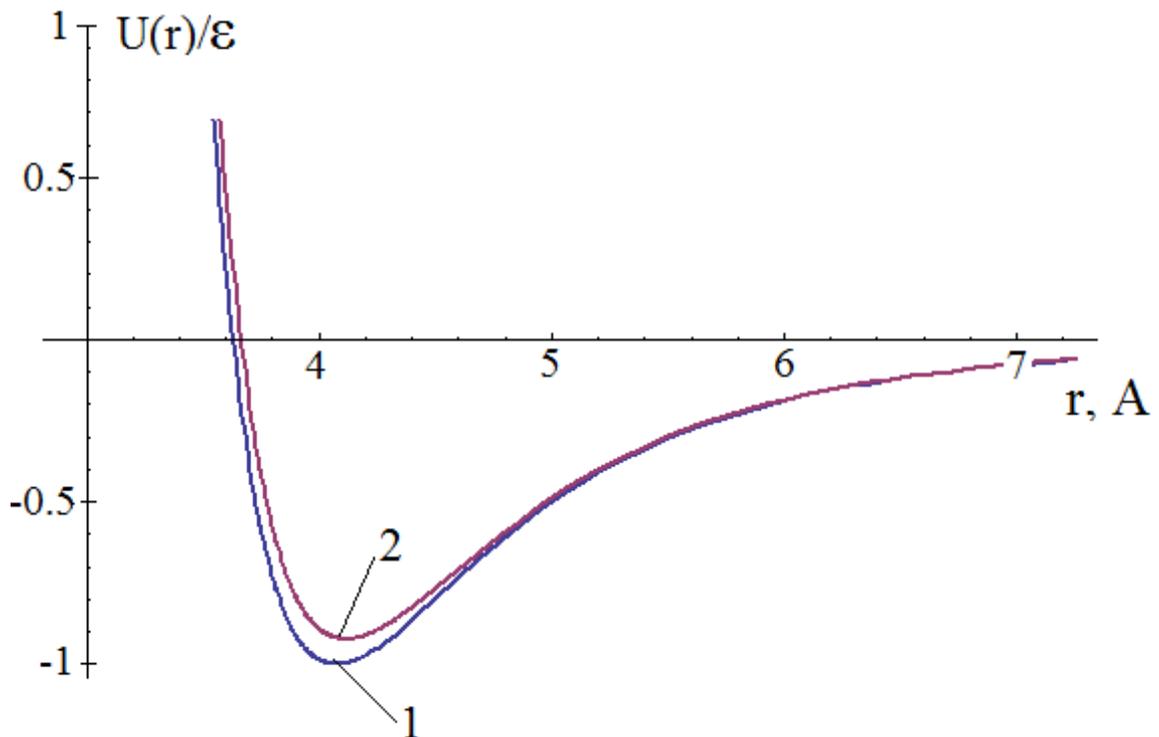


Рисунок 2.1 – Потенциальная энергия, приходящаяся на один атом ксенона для конфигурации из трех атомов, расположенных в вершинах равностороннего треугольника. Кривые 1 – учет только парного взаимодействия, кривые 2 – потенциальная энергия с учетом трехчастичного взаимодействия

Графики уравнения состояния ксенона в трехмерном случае с учетом трехчастичных взаимодействий показаны на рисунке 2.2.

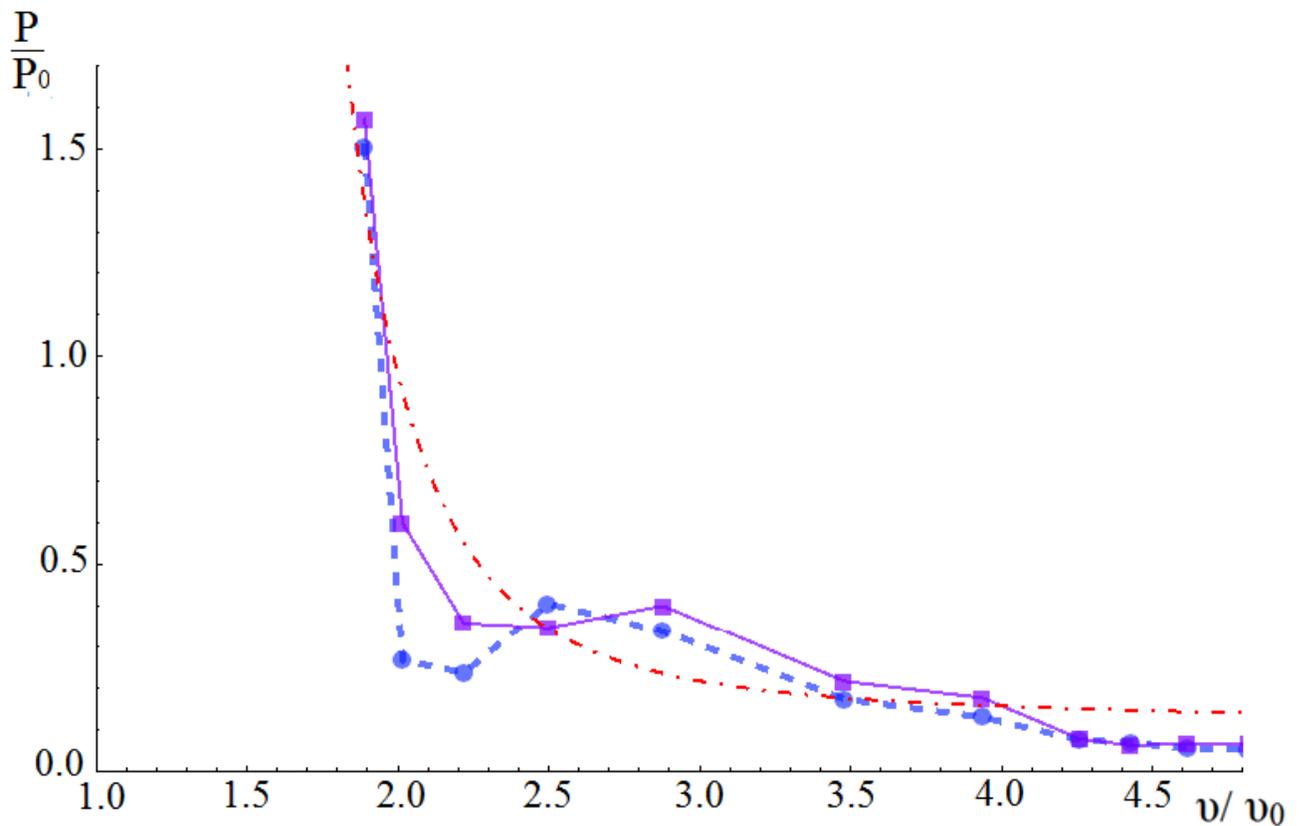


Рисунок 2.2 – Графики уравнения состояния ксенона при температуре  $T/T_0 = 1.2$ . Пунктирная линия – центральные двухчастичные взаимодействия, сплошная линия – учет трехчастичных взаимодействий в приближении Аксилрода–Теллера, штрихпунктир – аппроксимация уравнением Ван–дер–Ваальса экспериментальных данных из [88]

Результаты моделирования, как с учетом, так и без учета трехчастичного взаимодействия, аппроксимировались двухпараметрическим уравнением Ван-дер-Ваальса. Полученные нами параметры  $a$  и  $b$ , а также значения критической температуры и давления приведены в таблице 2.3. Там же приведены их экспериментальные значения [88].

Таблица 2.3 – Значения постоянных Ван–дер–Ваальса для Хе с учетом трехчастичного потенциала

	$\sigma, \text{Å}$	$T_0 = \frac{\varepsilon}{k_B}, K$	$a_{LJ}$	$b_{LJ}$	$T_c, K$	$P_c, \text{атм}$
Парный потенциал	4.07	282	4.92	1.32	310	60.36
Трехчастичный потенциал	4.07	282	4.81	1.36	295.5	56.08
Эксперимент. данные[100]	3.89	282	5.06	1.46	289.86	58.57

Разница между двухчастичными и трехчастичными расчетами для критической температуры ксенона составила 14.5 K. При учете только двухчастичных взаимодействий отличие расчетной критической температуры от эксперимента составляет 7 %, тогда как при учете трехчастичных взаимодействий она стала равной 2%. Критическое давление ксенона с учетом трехчастичных взаимодействий на 7% ниже, чем критическое давление для случая учета лишь парных взаимодействий.

### 2.3. Кластерный анализ процесса конденсации

При конденсации инертных газов атомы формируют кластеры, растущие как в результате захвата отдельных атомов, так и в результате слияния уже сформированных кластеров. Традиционно пользуются не распределением частиц по кластерам  $N_k$ , а распределением кластеров по числу частиц  $W(N)$ , которое определяет число кластеров, содержащих  $N$  частиц. Однако, мы возьмём за основу

распределение  $N_k$ , как наиболее удобное на практике. Преимущество распределения  $N_k$  связано с тем, что это оно, выделяя наиболее крупные кластеры, делает такое распределение наиболее предпочтительным на практике. Аналог распределения  $W(N)$ , обобщённый на непрерывные значения аргумента, традиционно используется в физике аэрозолей и определяет хорошо известные распределения типа: логарифмически нормального распределения А.Н. Колмогорова, распределения Х. Юнге, распределения Хргиана–Мазина и др. [96]. Нами рассмотрена задача о распределении атомных кластеров по размерам и его эволюции в процессе конденсации. Введем параметр взаимодействия  $\eta = a/l_0$ , где  $a$  – радиус взаимодействия и  $l_0$  – среднее расстояние между частицами. Перенумеруем кластеры в порядке убывания числа частиц в каждом кластере. То есть, по определению  $k = 1$  это номер наиболее крупного кластера, содержащего максимальное число частиц  $N_1 = N_{max}$ . В данном случае числа  $k$  это не просто номера кластеров, а номера кластеров, расположенных в определённом порядке, поэтому число  $k$  будем называть также ранжированным номером (range number) кластера. На рисунке 2.3 показано сравнение модельного распределения кластеров по числу частиц  $N_k$  с расчётом методом молекулярной динамики для аргона в системе с количеством частиц  $N_0 = 2353$  и параметром взаимодействия  $\eta = 1.35$  при температуре  $T = 1.29 T_0$ , где температура  $T_0$  соответствует минимуму потенциала взаимодействия атомов аргона между собой. В данном случае имеется хорошее совпадение реального и модельного распределений частиц по кластерам.

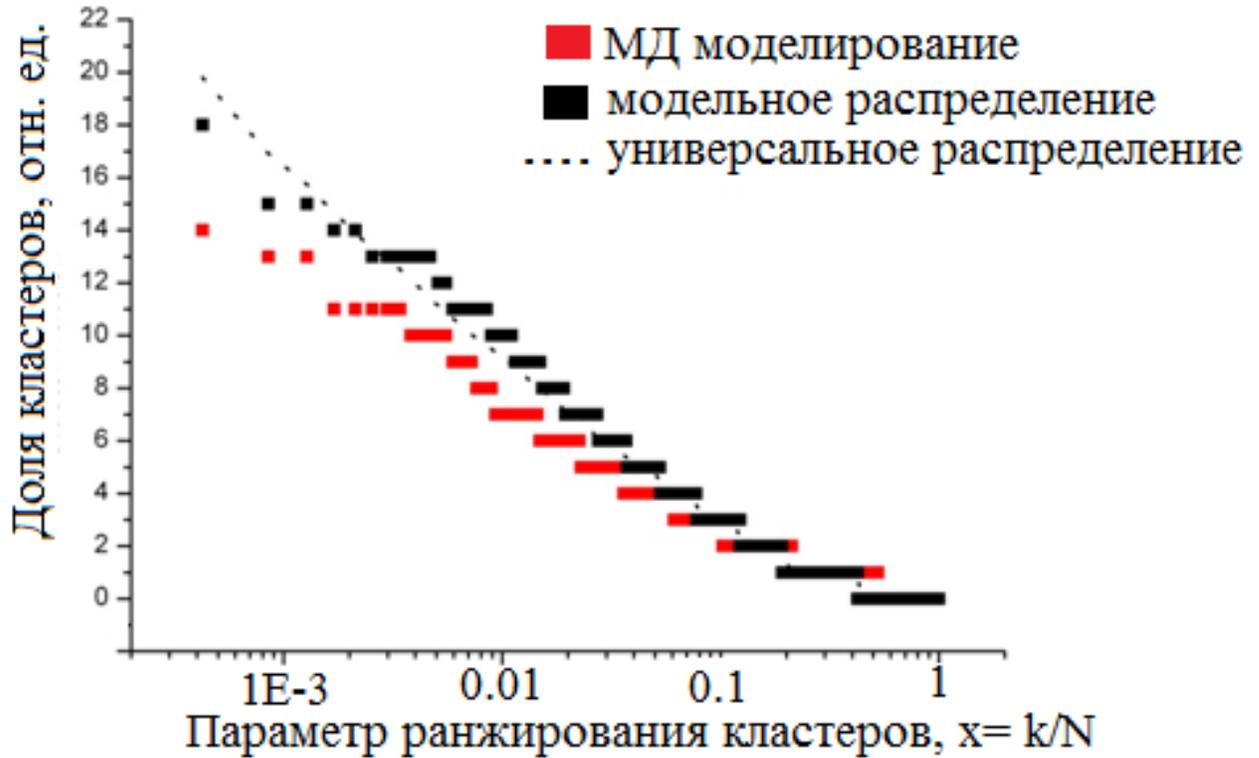


Рисунок 2.3 – Распределения частиц по кластерам  $N_k$  для аргона в системе с  $N_0 = 2353$  и  $\eta = 1.355$ . Красные квадраты – расчёт методом МД; чёрные квадраты – модельное распределение, полученное с помощью одного прогона; пунктирная линия – модельное распределение, полученное по 50 прогонам

Компьютерное моделирование, проведенное для криптона с числом атомов  $N = 8000$  при температуре  $T = 70$  К и удельном объеме  $v = 16.3 \text{ \AA}^3$ , дало пространственное распределение атомов, показанное на рисунке 2.4. Кластерный анализ полученной пространственной конфигурации показан на рисунке 2.5.

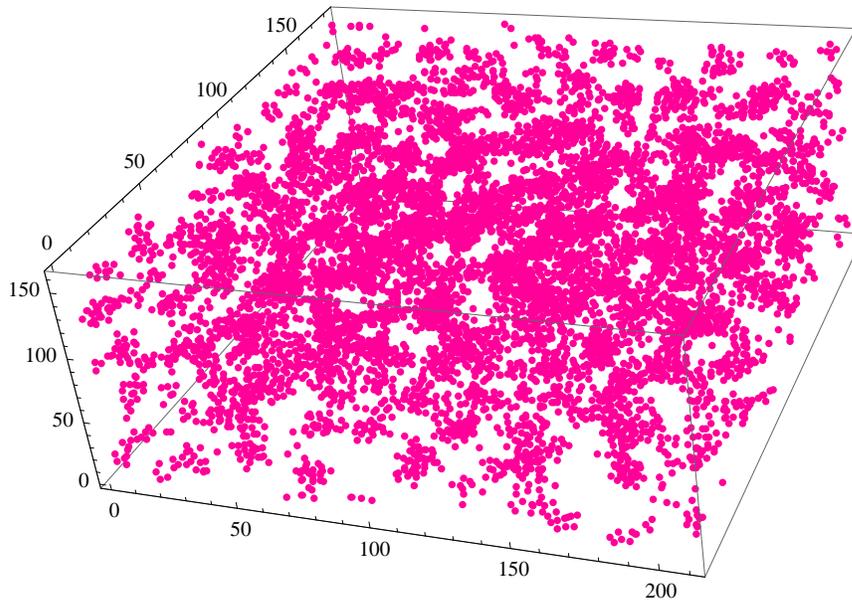


Рисунок 2.4 – Пространственное распределение атомов ксенона в результате МД моделирования

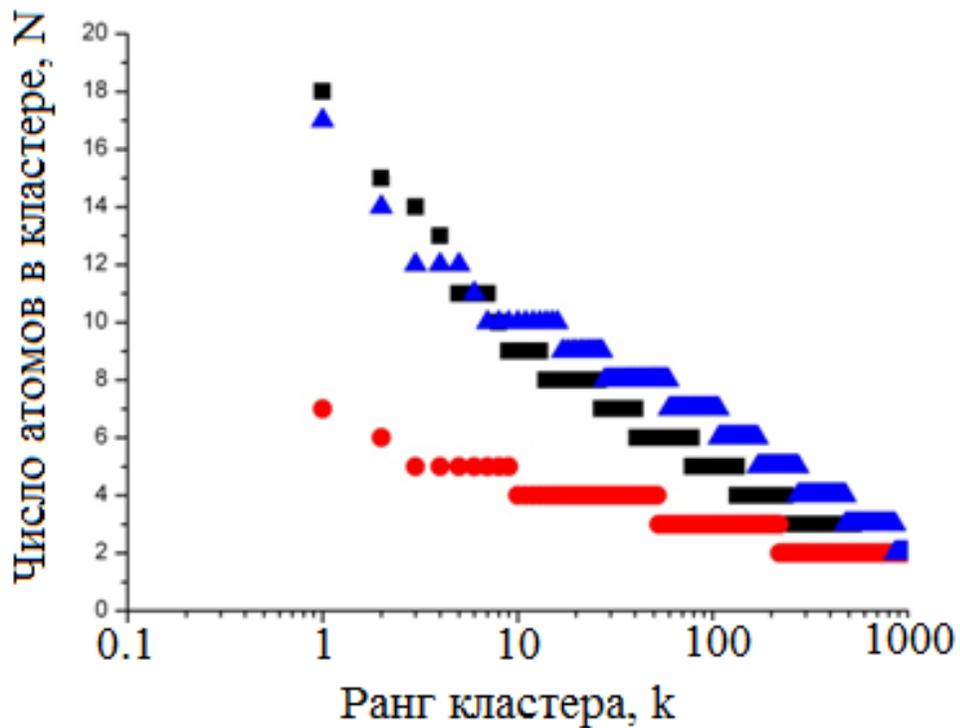


Рисунок 2.5 – Распределение частиц по кластерам  $N_k$  как функция ранжирования номера  $k$ . Квадраты – МД моделирование; кружки – модельное распределение при  $a = 0.8$ ; треугольники – модельное распределение при  $a = 1.2$

## 2.4. Покомпонентное расслоение в бинарных смесях инертных газов

Нами проведено молекулярно динамическое моделирование поведения смеси инертных газов Kr и Xe при температуре, близкой к температуре конденсации, с помощью пакета для параллельных вычислений LAMMPS [86]. Двухчастичное взаимодействие для смеси инертных газов хорошо описывается потенциалом Леннарда–Джонса

$$\Phi_{AB}(r) = 4\varepsilon_{AB} \left[ \left( \frac{\sigma_{AB}}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{AB}}{r} \right)^6 \right], \quad (2.20)$$

здесь заглавные индексы AB соответствуют типам взаимодействующих атомов,  $\varepsilon_{AB}$  – глубина потенциальной ямы. Для парного взаимодействия Kr–Xe использованы соотношения [97]:

$$\sigma_{AB} = \frac{(\sigma_{AA} + \sigma_{BB})}{2}, \quad (2.21)$$

$$\varepsilon_{AB} = (\varepsilon_{AA}\varepsilon_{BB})^{\frac{1}{2}}$$

В таблице 2.4. приведены используемые нами значения параметров потенциала Леннарда – Джонса для тяжелых инертных газов Kr и Xe.

Таблица 2.4 – Параметры парного потенциала Леннарда – Джонса для инертных газов и их смеси

Газовая смесь	$T_0 = \varepsilon/k_B$ , К	$\sigma$ , Å
Kr – Kr	165	3.63
Xe – Xe	282	3.885
Kr – Xe	211	3.85

Мольные концентрации компонент брались  $c_A = 0.8$  для криптона и  $c_B = 0.2$  для ксенона, что соответствует Коб–Андерсеновской смеси [98, 91]. Моделирование

выполнялось при температуре  $T = 1.15 T_0$ , где  $T_0$  соответствует глубине потенциальной ямы криптона. Начальная пространственная конфигурация атомов криптона и ксенона показана на рисунке 2.6.

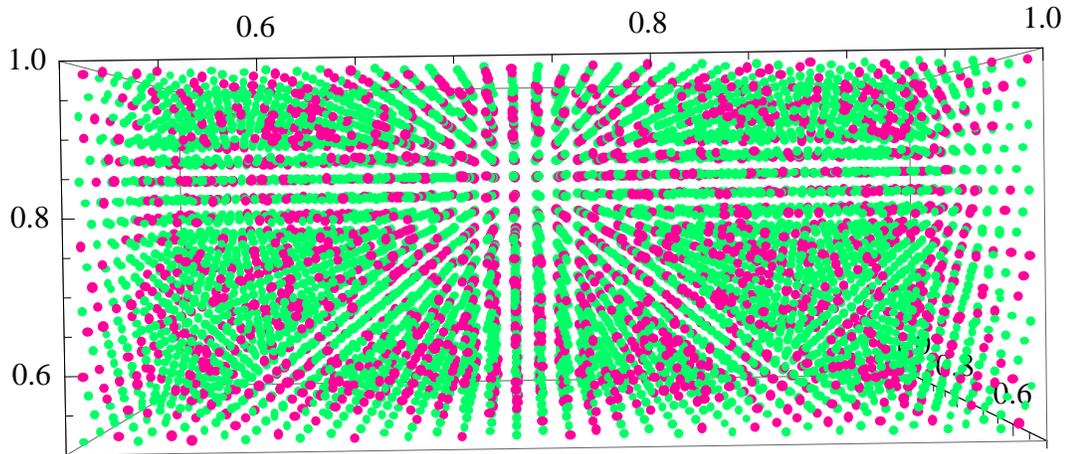


Рисунок 2.6 – Начальная пространственная конфигурация для атомов смеси Коб – Андерсена газов Kr и Xe при температуре  $T/T_0 = 1.15$  и удельном объеме  $v = 1$

Уравнение состояния смеси Kr и Xe аппроксимировалось уравнением Ван-дер-Ваальса

$$P = \frac{k_B T}{\varepsilon(v - b)} - \frac{a}{v^2}, \quad (2.22)$$

а также уравнением Вукаловича – Новикова [99]

$$P = \frac{k_B T}{\varepsilon(v - b)} - \frac{a}{(v + c)^2 (k_B T / \varepsilon)^m}, \quad (2.23)$$

где  $\varepsilon$  - глубина потенциальной ямы для потенциала Леннарда – Джонса.

За единицу времени принимается величина  $t_0 = \sqrt{\frac{M}{\varepsilon}} \sigma = 5.88 \cdot 10^{-12} c$ . Уравнение состояния Коб–Андерсеновской смеси криптона и ксенона показано на рисунке 2.7. На этом же рисунке показана аппроксимация компьютерного эксперимента уравнением Вукаловича-Новикова (2.23) с параметрами  $a = 5.27$ ,  $b = 1.05$ ,  $c = 0.035$  и  $m = 0.44$ .

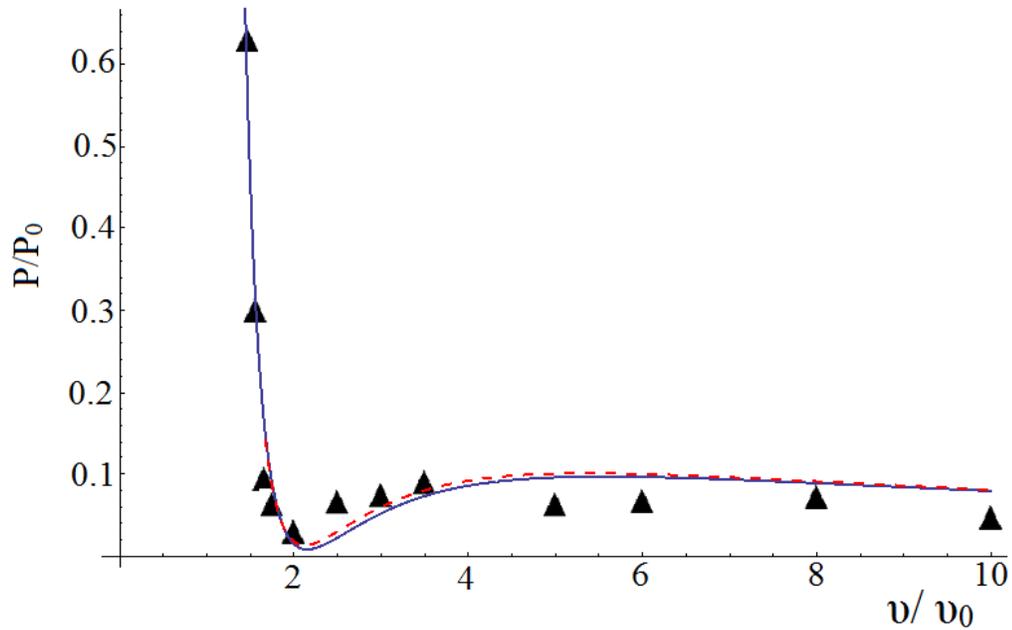


Рисунок 2.7 – Уравнение состояния смеси Kr и Xe с мольными концентрациями 0.8 и 0.2 для Kr и Xe соответственно при температуре  $T/T_0 = 1.15$ . Треугольники соответствуют моделированию с помощью программы LAMMPS. Пунктирная и сплошная линии соответствуют Ван–дер–Ваальсовской и Вукаловича–Новикова аппроксимациям

Ван–дер–Ваальсовская аппроксимация результатов моделирования дала для коэффициентов  $a$  и  $b$ , значения приведенные в таблице 2.5.

Таблица 2.5 – Значения постоянных Ван–дер–Ваальса для Kr, Xe и их Коб–Андерсеновской смеси

Атом	$aLJ$	$bLJ$	$a$	$b$	$T_c, K$
Kr – Kr	5.87	1.37	5.71	1.35	206.7
Xe – Xe	5.06	1.46	6.11	1.76	290.4
Kr – Xe	4.77	1.05	-	-	379.5

На рисунке 2.8. показан результат эволюции системы за время  $t = 50 t_0$ .

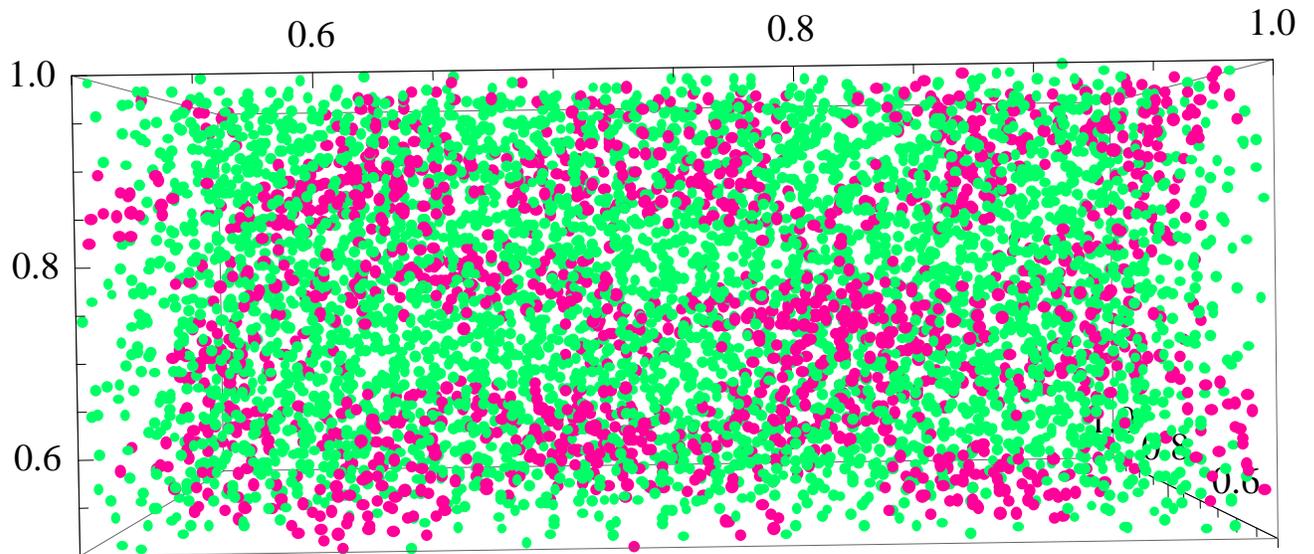


Рисунок 2.8 – Пространственная конфигурация атомов смеси Kr и Xe при температуре  $T/T_0 = 1.15$  и удельном объеме  $v = 1$  спустя время  $t = 50 t_0$

Как видно из рисунка 2.8, спустя время  $t = 50 t_0$  в конфигурации атомов Коб – Андерсеновской смеси наблюдается покомпонентное расслоение.

## ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 2

1. Проведено обобщение метода вириала силы на случай многочастичных потенциалов для получения уравнения состояния плотных инертных газов вблизи точки конденсации.
2. В рамках метода молекулярной динамики получено уравнение состояния инертных газов с учетом трехчастичных взаимодействий и проведен кластерный анализ начала процесса конденсации. Показано, что отличие критической температуры и давления по сравнению со случаем учета лишь двухчастичного взаимодействия имеет место для тяжелых инертных газов, характеризующихся относительно высокой поляризуемостью.
3. При учете трехчастичных взаимодействий точность вычисления критической температуры ксенона по сравнению с экспериментальным значением  $T_{exp} = 289.8 \text{ K}$  составила 2%, а именно  $T_c = 295.5 \text{ K}$ , тогда как в случае учета лишь двухчастичных взаимодействий отличие расчетного значения  $T_c = 310 \text{ K}$  составляет 7%. Критическое давление ксенона с учетом трехчастичных взаимодействий на 7% ниже, чем критическое давление для парных взаимодействий.
4. Для Коб–Андерсеновской смеси криптона с ксеноном методом МД построено уравнение состояния и показано, что имеет место покомпонентное расслоение смеси при ее конденсации.

## **ГЛАВА 3. СТРУКТУРНЫЕ И ДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГРАФЕНОПОДОБНЫХ МАТЕРИАЛОВ В РАМКАХ МЕТОДА МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ И РАМАНОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ**

### **3.1. Колебательная динамика чистой и гидрогенизированной поверхности графена**

На сегодняшний день графен и его гидрогенизированные модификации находят все более широкое применение для создания новой элементной базы электроники благодаря своим уникальным электронным свойствам [100]. Разработка способа получения графена в промышленных масштабах предполагает создание методов экспресс–диагностики качества графеновых пленок. При этом одними из наиболее информативных методов определения структуры углеродных материалов являются инфракрасная колебательная и рамановская спектроскопии [101], а также метод спектроскопии характеристических потерь энергии электронов [102].

Удобная модель колебаний, учитывающая инвариантность решетки графена относительно точечной группы симметрии с учетом взаимодействия между атомами, принадлежащими первым двум координационным сферам (рисунок 3.1), была предложена в работе [103].

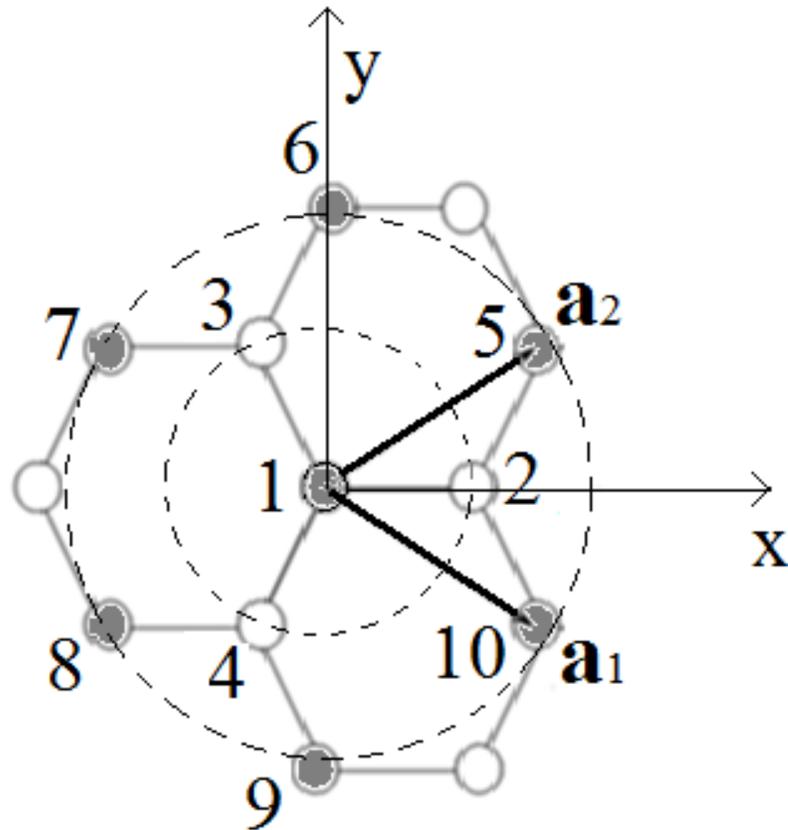


Рисунок 3.1 – Кристаллическая решетка графена. Выбор базисных векторов и нумерация атомов двух первых координационных сфер

Базисные вектора прямой решетки выберем в виде

$$\mathbf{a}_1 = d \left( \frac{3}{2}, -\frac{\sqrt{3}}{2} \right), \quad \mathbf{a}_2 = d \left( \frac{3}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2} \right), \quad (3.1)$$

где  $d = 1.418 \text{ \AA}$  – расстояние между ближайшими атомами углерода в решетке графена. Фрагмент обратной решетки графена показан на рисунке 3.2.

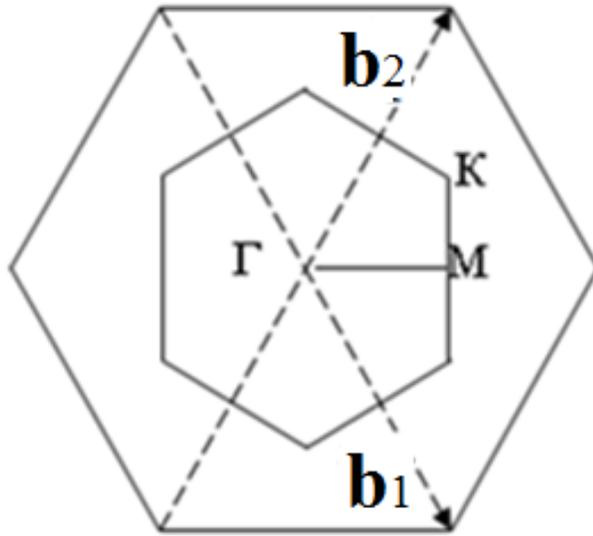


Рисунок 3.2 – Базисные вектора, зона Бриллюэна и выделенные точки обратной решетки для графена

Выбор базисных векторов обратной решетки  $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2$ , соответствует выполнению соотношения  $\mathbf{a}_i \mathbf{b}_j = 2\pi \delta_{ij}$ .

$$\mathbf{b}_1 = g_0 \left( \frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2} \right), \quad \mathbf{b}_2 = g_0 \left( \frac{1}{2}, -\frac{\sqrt{3}}{2} \right), \quad (3.2)$$

где  $g_0 = \frac{4\pi}{3d}$ .

Для построения динамической матрицы и нахождения дисперсионных соотношений удобно выразить радиус вектора атомов, показанных на рисунке 3.1, через базисные вектора (3.1)

$$\begin{aligned} \mathbf{r}_1 = 0, \quad \mathbf{r}_2 = \frac{1}{3} (\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2), \quad \mathbf{r}_3 = -\frac{2}{3} \mathbf{a}_1 + \frac{\mathbf{a}_2}{3}, \\ \mathbf{r}_4 = \frac{1}{3} \mathbf{a}_1 - \frac{2}{3} \mathbf{a}_2, \quad \mathbf{r}_5 = \mathbf{a}_2, \\ \mathbf{r}_6 = \mathbf{a}_2 - \mathbf{a}_1, \quad \mathbf{r}_7 = -\mathbf{a}_1, \quad \mathbf{r}_8 = -\mathbf{a}_2, \\ \mathbf{r}_9 = -\mathbf{a}_2 + \mathbf{a}_1, \quad \mathbf{r}_{10} = \mathbf{a}_1. \end{aligned} \quad (3.3)$$

В рассматриваемой ниже аналитической модели поперечных колебаний предполагается, что смещения атомов, нормальные к плоскости графена, можно рассматривать независимо от смещений, лежащих в плоскости [103, 104]. На каждую элементарную ячейку графена, ограниченную базисными векторами  $\mathbf{a}_1$  и  $\mathbf{a}_2$ , приходятся два атома, характеризующиеся различными амплитудами смещений. На рисунке 3.1 атомы первого и второго типа обозначены серыми и белыми кружками, соответственно. Используя инвариантность системы относительно преобразований из точечной группы симметрии решетки графена [103] матричные элементы динамической матрицы для поперечных колебаний можно выразить через две силовые постоянные  $f_1$  и  $f_2$ . Постоянная  $f_1$  характеризует взаимодействие атома углерода с ближайшими тремя соседями разных типов 1–2, а постоянная  $f_2$  соответствует взаимодействию между ближайшими атомами одного типа 1–1 и 2–2.

Матричные элементы динамической матрицы (Приложение 1, формула П1.9), соответствующие взаимодействию между атомами первого и второго типа, равны

$$D_{12}(\mathbf{k}) = D_{21}^*(\mathbf{k}) = -f_1 \sum_{l=2}^4 \exp[i \mathbf{k} \mathbf{r}_l] = -f_1 a(p_1, p_2), \quad (3.4)$$

где  $\mathbf{k} = p_1 \mathbf{b}_1 + p_2 \mathbf{b}_2$  – волновой вектор фонона, разложенный по базисным векторам обратной решетки. Входящая в (3.4) функция  $a(p_1, p_2)$  имеет вид

$$a(p_1, p_2) = \exp\left[i \frac{2\pi}{3} (p_1 + p_2)\right] + \exp\left[i \frac{2\pi}{3} (-2p_1 + p_2)\right] + \exp\left[i \frac{2\pi}{3} (p_1 - 2p_2)\right]. \quad (3.5)$$

В аналогичном виде запишем матричные элементы, соответствующие взаимодействию между атомами одного типа

$$D_{11}(\mathbf{k}) = D_{22}(\mathbf{k}) = f_0 + f_2 \sum_{l=5}^{10} \exp[i \mathbf{k} \mathbf{r}_l] = f_0 + 2 f_2 b(p_1, p_2), \quad (3.6)$$

где введена функция

$$b(p_1, p_2) = \cos(2\pi p_1) + \cos(2\pi p_2) + \cos(2\pi (p_1 - p_2)). \quad (3.7)$$

Использование трансляционной инвариантности связывает константы  $f_0$ ,  $f_1$  и  $f_2$  между собой [103, 123]

$$f_0 - 3f_1 + 6f_2 = 0, \quad (3.8)$$

что позволяет выразить константу  $f_0$  через  $f_1$  и  $f_2$

$$f_0 = 3(f_1 - 2f_2). \quad (3.9)$$

Найденная динамическая матрица может быть использована для нахождения дисперсионных соотношений, для чего воспользуемся результатами Приложения 1, в частности, формулами (П1.12) и (П1.13). Сокращая элементы динамической матрицы на силовую постоянную  $f_1$  для нахождения частот получим уравнение

$$\det \left[ \begin{pmatrix} 3 - \delta b - \lambda & -a \\ -a^* & 3 - \delta b - \lambda \end{pmatrix} \right] = 0, \quad (3.10)$$

где  $\delta = 2 \frac{f_2}{f_1}$ . В результате для собственных значений имеем

$$\lambda = \frac{\omega^2}{\omega_0^2} = 3 - \delta b(p_1, p_2) \pm |a(p_1, p_2)| \quad (3.11)$$

где  $\omega_0 = \sqrt{\frac{f_1}{m}}$ , для модуля  $a(p_1, p_2)$  имеем

$$|a(p_1, p_2)| = \sqrt{3 + 2(\cos(2\pi p_1) + \cos(2\pi p_2) + \cos(2\pi(p_2 - p_1)))} \quad (3.12)$$

Таким образом, дисперсионная формула с учетом взаимодействия атомов, принадлежащих первым двум координационным сферам имеет вид

$$\omega = \omega_0 \sqrt{3 - \delta b(p_1, p_2) \pm |a(p_1, p_2)|} \quad (3.13)$$

В случае, если ограничиться взаимодействием атомов углерода между ближайшими тремя соседями (первая координационная сфера), то дисперсионная формула (3.13) сводится к формуле модели гексагональной сетки, в узлах которой находятся атомы [104].

$$\omega = \omega_0 \sqrt{3 \mp \sqrt{3 + 2(\cos(2\pi p_1) + \cos(2\pi p_2) + \cos(2\pi(p_2 - p_1)))}}. \quad (3.14)$$

Для случая взаимодействия атомов углерода внутри первых двух координационных сфер дисперсионные кривые для акустических и оптических ветвей, построенные на основе соотношения (3.13), показаны на рисунке 3.3 сплошной линией. Для сравнения, на том же рисунке пунктирной линией показаны дисперсионные кривые при учете взаимодействия лишь в первой координационной сфере.

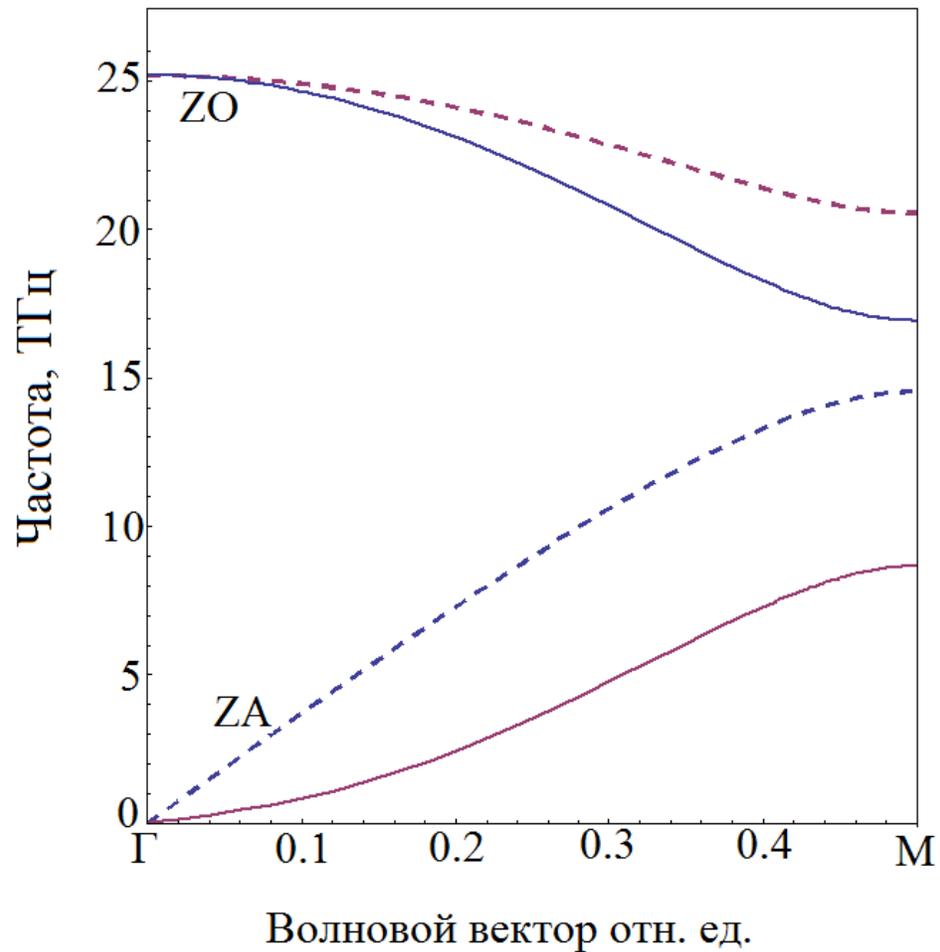


Рисунок 3.3 – Дисперсионные кривые для поперечных колебаний атомов графена в рамках аналитических моделей, предложенных в работах [103] – сплошные кривые и [104] – пунктирные кривые

Подбор двух силовых постоянных  $f_1$  и  $f_2$  для модели [103] осуществлялся нами на основе сравнения аналитических дисперсионных кривых с экспериментально полученными в работе [105] дисперсионными кривыми.

На рисунке 3.4 представлен результат этого эксперимента (треугольники), а также дисперсионные кривые, построенные по формуле (3.13) с силовыми постоянными из работы [103]  $f_1 = -1.176 \times 10^5 \text{см}^{-2}$  и  $f_2 = 0.190 \times 10^5 \text{см}^{-2}$  (сплошные линии).

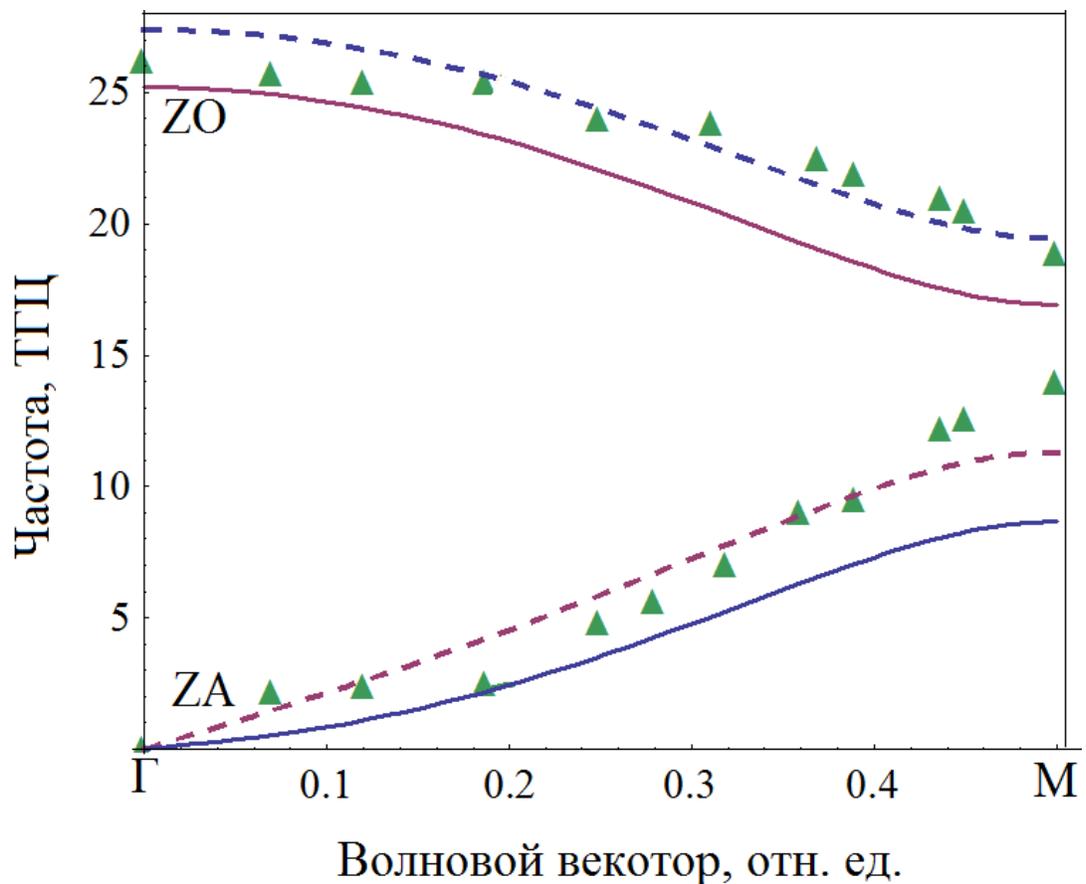


Рисунок 3.4 – Дисперсионные кривые для поперечных колебаний атомов графена в рамках аналитической модели, предложенной в работе [103]. Сплошные кривые – значения силовых постоянных из работы [103], пунктирные – модифицированные значения параметров силовых постоянных, треугольниками показаны результаты эксперимента [105]

Нами предлагается использовать значения силовых постоянных  $f_1 = -1.29 \times 10^5 \text{ см}^{-2}$  и  $f_2 = 0.147 \times 10^5 \text{ см}^{-2}$ . Эти постоянные получаются аппроксимацией экспериментальных данных методом наименьших квадратов. Дисперсионные кривые для этих параметров показаны на рисунке 3.4 пунктирными линиями. Плотность фононных состояний, построенная на основе соотношения (3.13) для случая взаимодействия атомов углерода внутри первых двух координационных сфер, показана на рисунке 3.5 сплошной линией. Пунктирной линией на том же рисунке показана плотность фононных состояний при учете взаимодействия между ближайшими соседями (первая координационная сфера).

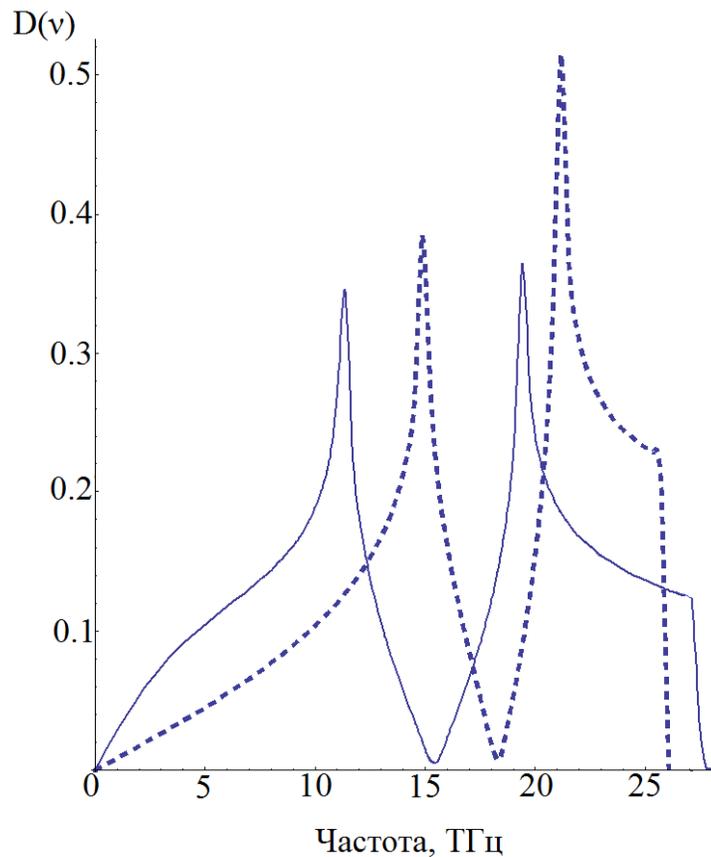


Рисунок 3.5 – Плотность фононных состояний для поперечных колебаний в решетке графена, в случае учета взаимодействия атомов углерода, лежащих внутри первых двух координационных сфер – сплошная кривая и случай учета взаимодействия только с ближайшими соседями – пунктирная кривая

### 3.2. Получение плотности фононных состояний для графена и графеноподобных структур с использованием программы HyperChem

HyperChem – это программная среда молекулярного моделирования, объединяющая 3D-визуализацию с квантовыми химическими расчетами, молекулярной механикой и динамикой. HyperChem позволяет рассчитывать термодинамические параметры системы, находить равновесные конфигурации атомов в молекулах и кристаллических структурах, а также получать информацию о колебательных свойствах системы, в частности, о плотности фононных состояний.

Плотность фононных состояний во многом определяет величины рамановских сдвигов и интенсивность соответствующих пиков для разрешенных переходов. Вначале обратимся к рассмотренному выше случаю поперечных колебаний решетки графена. Для этого в качестве входных данных для программы HyperChem были заданы координаты атомов углерода, образующие кластер, содержащий  $N = 724$  частицы (рисунок 3.6).

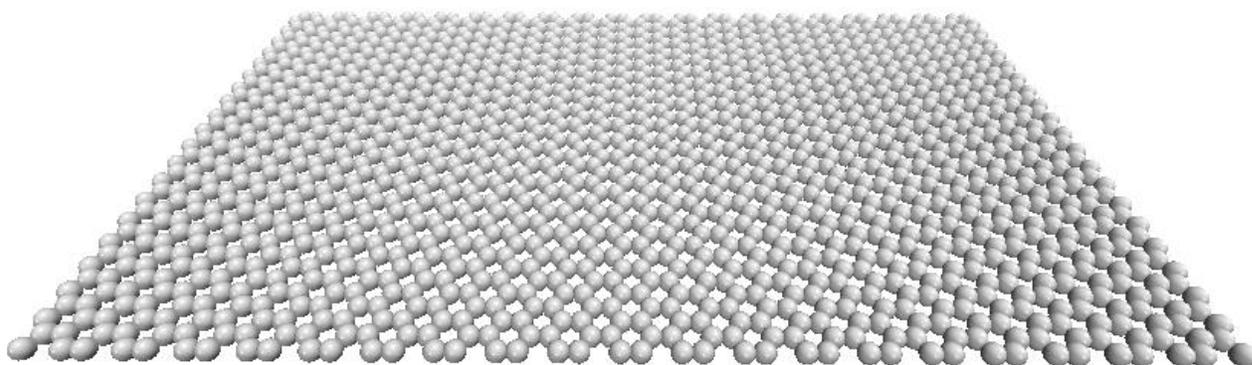


Рисунок 3.6 – Фрагмент исходного графенового кластера, состоящего из 724 атомов углерода, использованный для построения плотности фононных состояний

После оптимизации геометрии решетки посредством минимизации свободной энергии методом градиентного спуска запускалась Ланжевенова молекулярная

динамика с анализом колебаний атомов и построением плотности фононных состояний.

На рисунке 3.7 показан результат работы программы HyperChem для плотности фононных состояний в мягкой части спектра, основной вклад в которую обусловлен поперечными к плоскости графена колебаниями атомов. На гистограмму плотности фононных состояний наложена плотность состояний, получающаяся в рамках аналитической модели [104], рассмотренной выше.

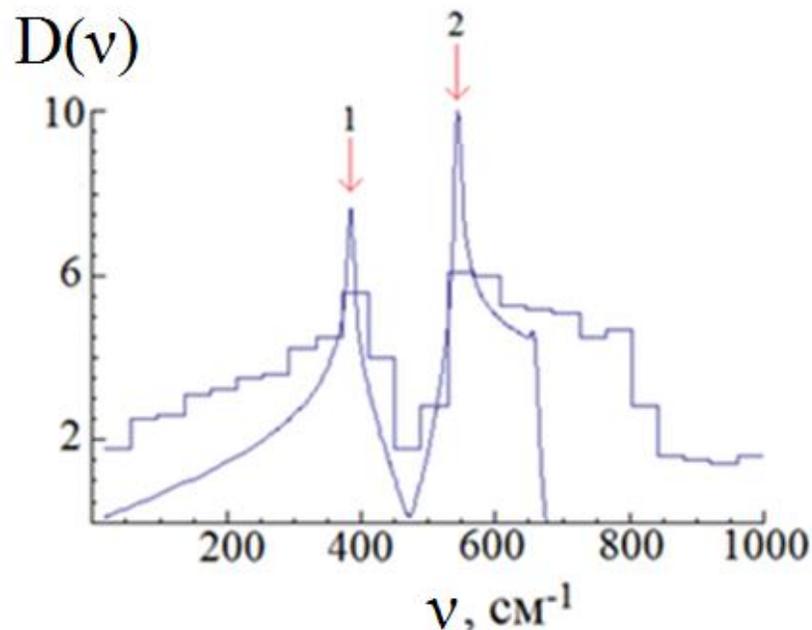


Рисунок 3.7 – Спектр плотности фононных состояний для решетки графена. Гладкая кривая – аналитическая модель [104], гистограмма – результаты работы программы HyperChem

Частота  $\omega_0 = 372 \text{ см}^{-1}$  была выбрана на основе требования совпадения первых максимумов плотности фононных состояний аналитической модели с результатами работы программы HyperChem [106]. При этом второй максимум на рисунке 3.7 соответствует оптической ветви с частотой  $\omega = 529 \text{ см}^{-1}$ . Плотность фононных состояний графена для всего спектра показан на рисунке 3.8.

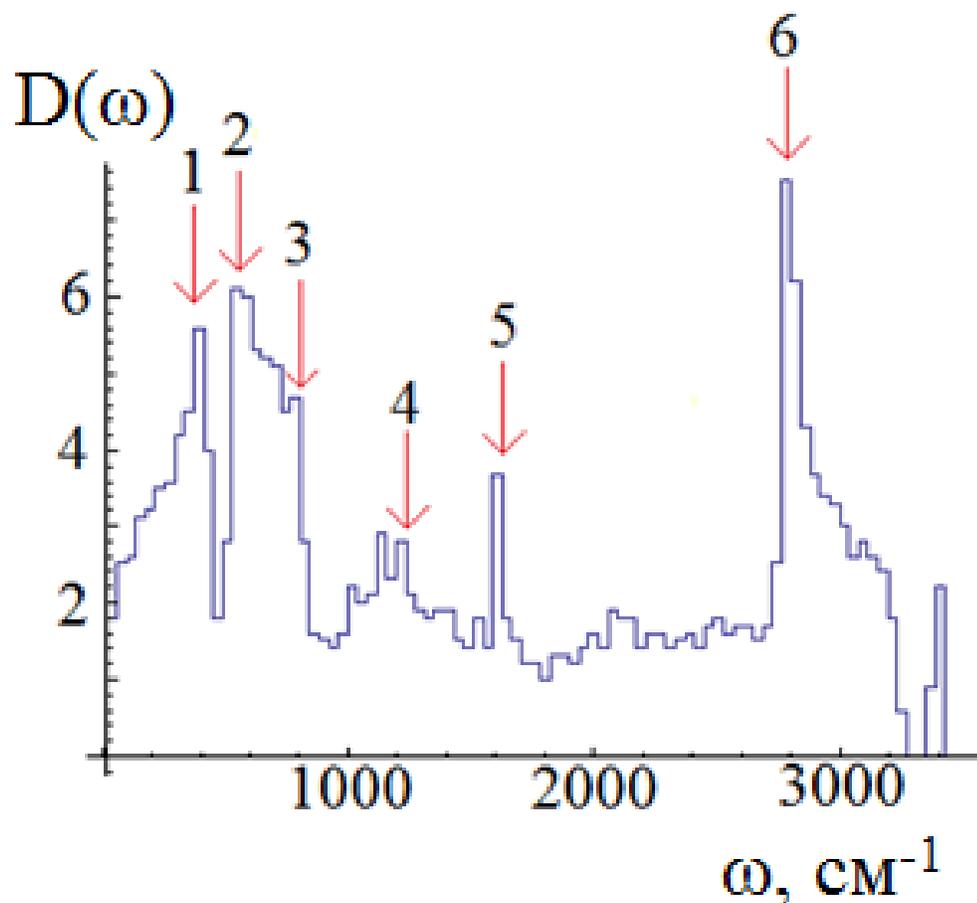


Рисунок 3.8 – Плотность фононных состояний для графенового кластера, состоящего из 724 атомов углерода. Стрелками отмечены максимумы: 1 –  $372 \text{ см}^{-1}$ , 2 –  $529 \text{ см}^{-1}$ , 3 –  $764 \text{ см}^{-1}$ , 4 –  $1195 \text{ см}^{-1}$ , 5 –  $1587 \text{ см}^{-1}$  (G), 6 –  $2762 \text{ см}^{-1}$  (2D)

Для технологических приложений интерес представляет частично или полностью гидрированный графен. На рисунке 3.9 показана поверхность графена, адсорбировавшая атомарный водород, образующий простую косоугольную решетку с острым углом  $60$  градусов.

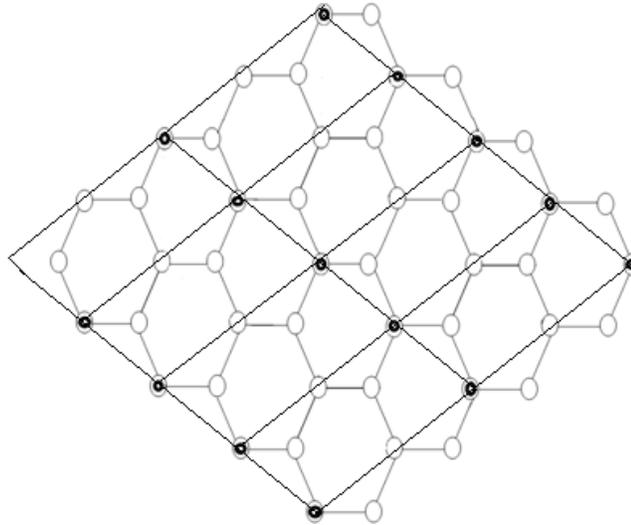


Рисунок 3.9 – Косоугольная сверхрешетка водорода на поверхности графена

Для такой конфигурации моделирование с помощью программы HyperChem показывает, что после релаксации гидrogenизированной поверхности графена ее плоскость приобретает цилиндрический изгиб с атомами водорода, лежащими по одну – наружную сторону изгиба как показано на рисунке 3.10.

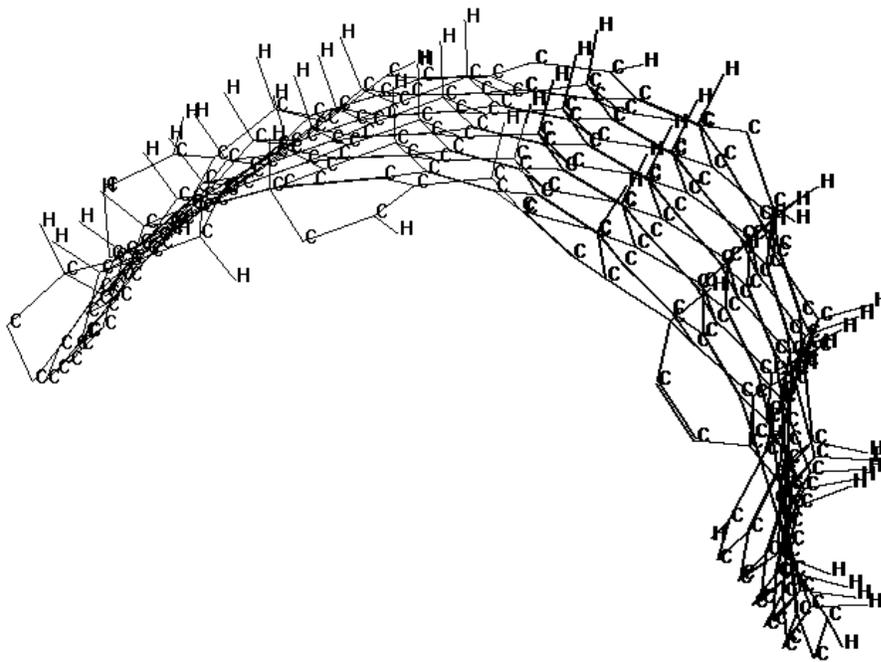


Рисунок 3.10 – Результат релаксации поверхности графена, покрытой сверхрешеткой водорода

Образующийся изгиб является следствием кулоновского отталкивания между атомами водорода. Спектр плотности фононных состояний для этой конфигурации приведен на рисунке 3.11.

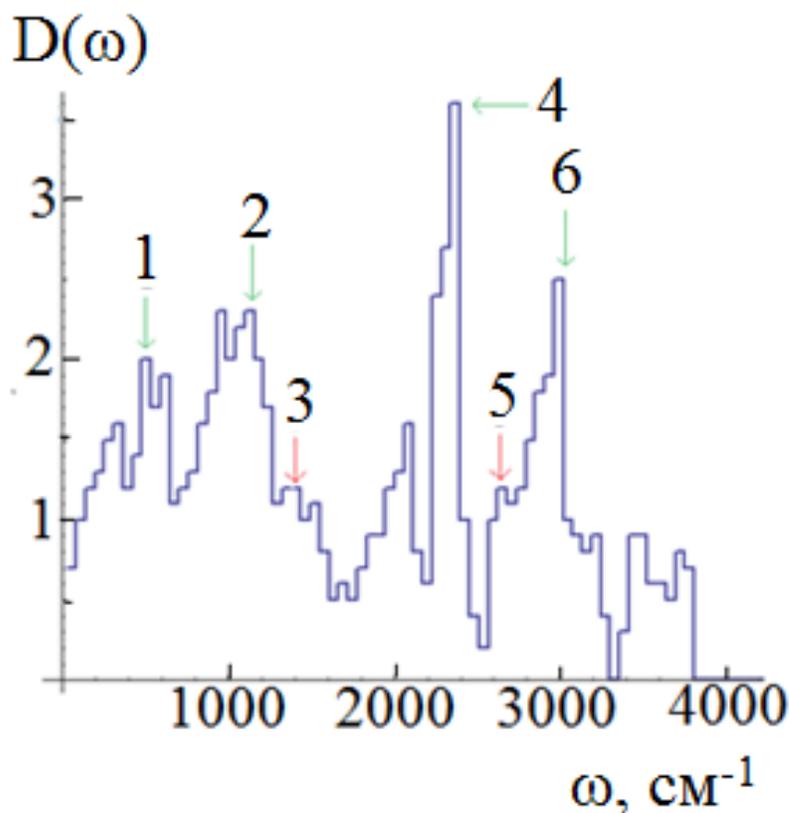


Рисунок 3.11 – Плотность фононных состояний для графенового кластера, состоящего из 724 атомов углерода, покрытого монослоем водорода. Стрелками отмечены максимумы: 1 – 500  $\text{cm}^{-1}$ , 2 – 1200  $\text{cm}^{-1}$ , 3 – 1550  $\text{cm}^{-1}$ , 4 – 2300  $\text{cm}^{-1}$ , 5 – 2750  $\text{cm}^{-1}$ , 6 – 3000  $\text{cm}^{-1}$ .

В плотности фононных состояний появляются дополнительные максимумы на частотах 2300  $\text{cm}^{-1}$  и 3000  $\text{cm}^{-1}$ .

Полная гидрогенизация поверхности графена – графан [106, 107], соответствует насыщению всех  $\pi$ -орбиталей атомов углерода водородом. Результат оптимизации геометрии полностью гидрогенизированного графена с помощью программы HyperChem показан на рисунке 3.12.

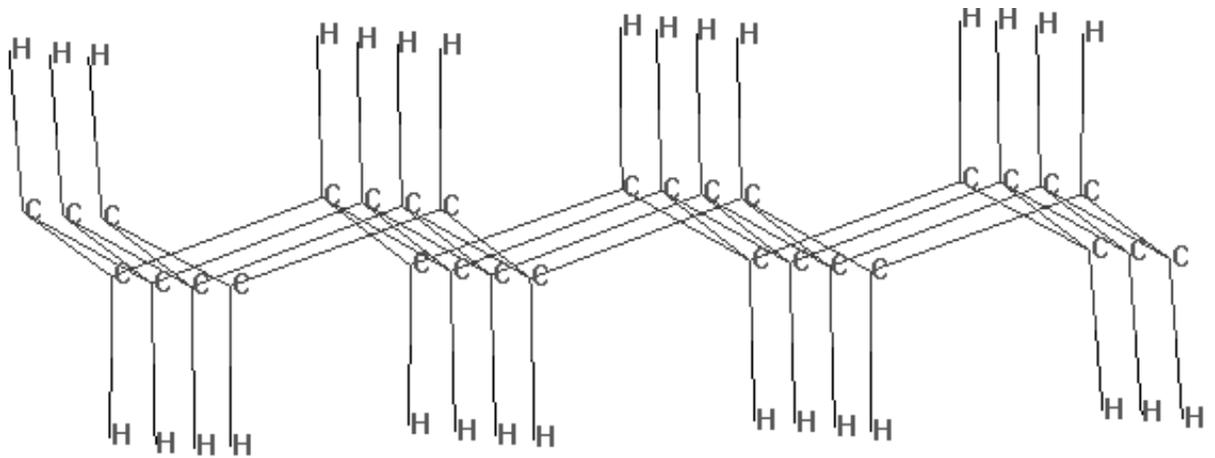


Рисунок 3.12 – Фрагмент структуры полностью гидрогенизированного графена (графан), получающийся в результате оптимизации геометрии с помощью программы HyperChem

Атомы водорода в графене размещаются по обе стороны плоскости графена, что является следствием существенного понижения энергии кулоновского взаимодействия по сравнению со случаем когда атомы водорода находятся по одну сторону графенового листа. На рисунке 3.13 приведен спектр плотности фоновых состояний для графанового кластера, содержащего 160 атомов углерода.

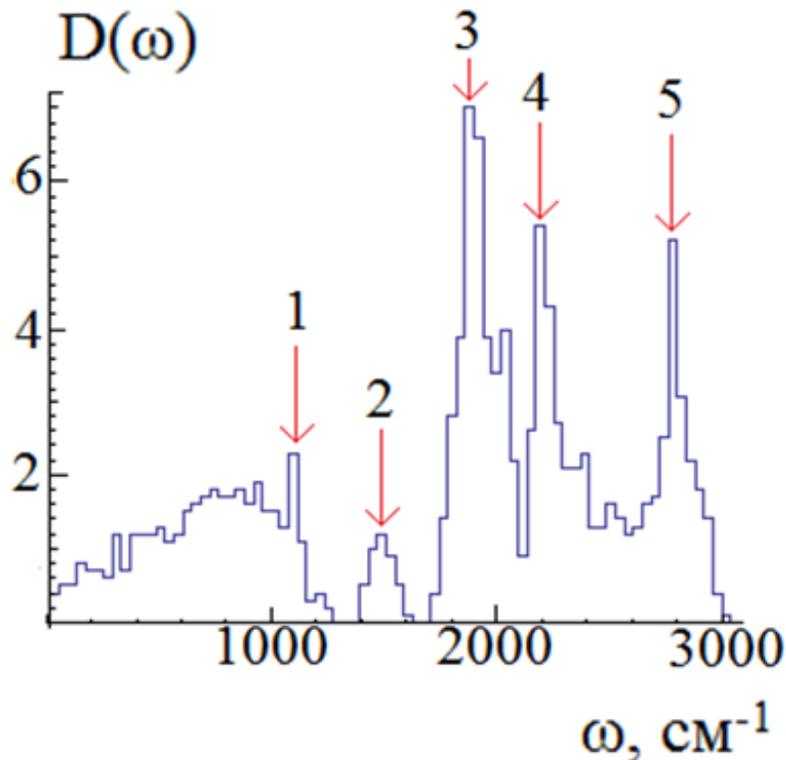


Рисунок 3.13 – Спектр плотности фононных состояний для гидрогенизированного графена – графана. Пики соответствуют частотам: 1 –  $1100 \text{ см}^{-1}$ , 2 –  $1500 \text{ см}^{-1}$ , 3 –  $1900 \text{ см}^{-1}$ , 4 –  $2250 \text{ см}^{-1}$ , 5 -  $2800 \text{ см}^{-1}$ .

Как видно из рисунка 3.13 в плотности фононных состояний графана, в отличие от частично гидрогенизированного графена, пропадает пик  $3000 \text{ см}^{-1}$ , а пик  $2300 \text{ см}^{-1}$  немного смещается в мягкую часть спектра.

При эпитаксиальном росте графеноподобных структур из газовой фазы образуются в том числе многослойные модификации графена [108]. Нами проведено МД моделирование с помощью программы NureChem двуслойного углеродного кластера, содержащего 140 атомов углерода, образованного двумя плоскостями однослойного графена, при этом межплоскостное расстояние после релаксации оказалось существенно меньше, чем в графите (рисунок 3.14).

Спектр фононных состояний для этой конфигурации приведен в нижней части рисунка 3.14.

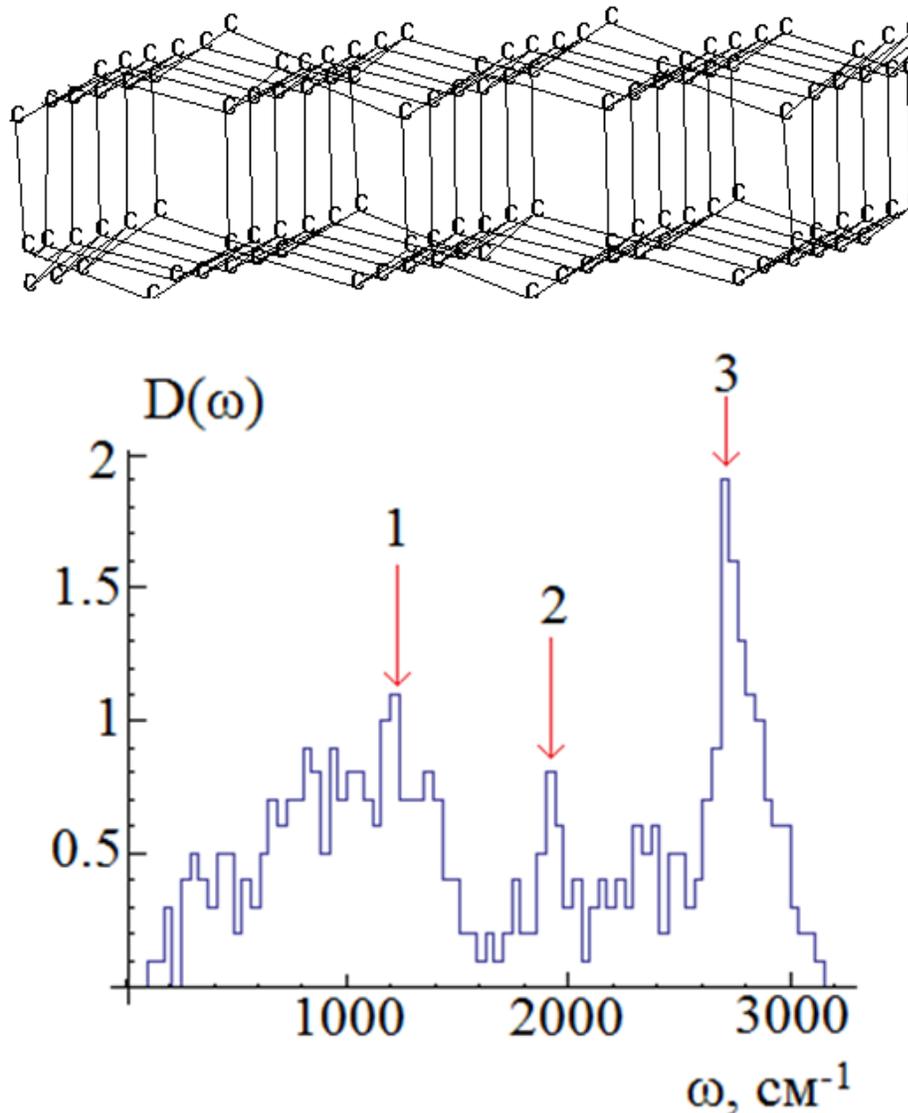


Рисунок 3.14 – Двухслойная алмазоподобная пленка и соответствующий спектр плотности фоновых состояний. Пикам соответствуют частоты: 1–1250  $\text{см}^{-1}$ , 2–1900  $\text{см}^{-1}$ , 3–2780  $\text{см}^{-1}$

Анализ плотности состояний для рассматриваемой алмазоподобной пленки показывает, что наряду с  $sp^2$  гибридизацией имеет место  $sp^3$  гибридизация, что соответствует максимуму в плотности состояний, приходящимся на частоту  $\omega = 1250 \text{ см}^{-1}$ . Это означает, что кластер, получаемый с помощью HyperChem, не является двухслойным графеном, а представляет собой двухслойную

алмазоподобную пленку. В связи с этим нами была построена решетка двухслойного графена с помощью программы LAMMPS с использованием потенциала REBO, показанная на рисунке 3.15.

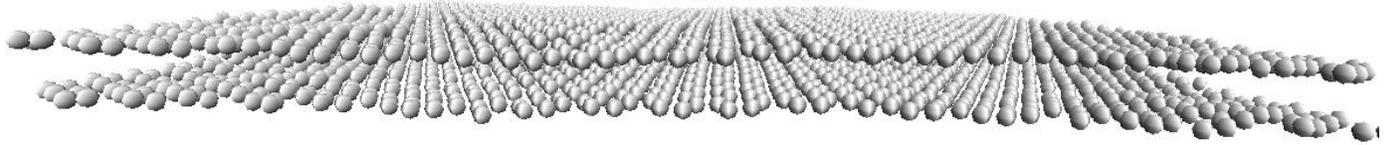


Рисунок 3.15 – Фрагмент двухслойного графена содержащего  $N = 3200$  атомов углерода

После релаксации решетки среднее расстояние между плоскостями составило  $d = 3.32 \text{ \AA}$ , что соответствует межплоскостному расстоянию в графите  $d = 3.35 \text{ \AA}$ . Плотность фоновых состояний для двухслойного графена представлена на рисунке 3.16

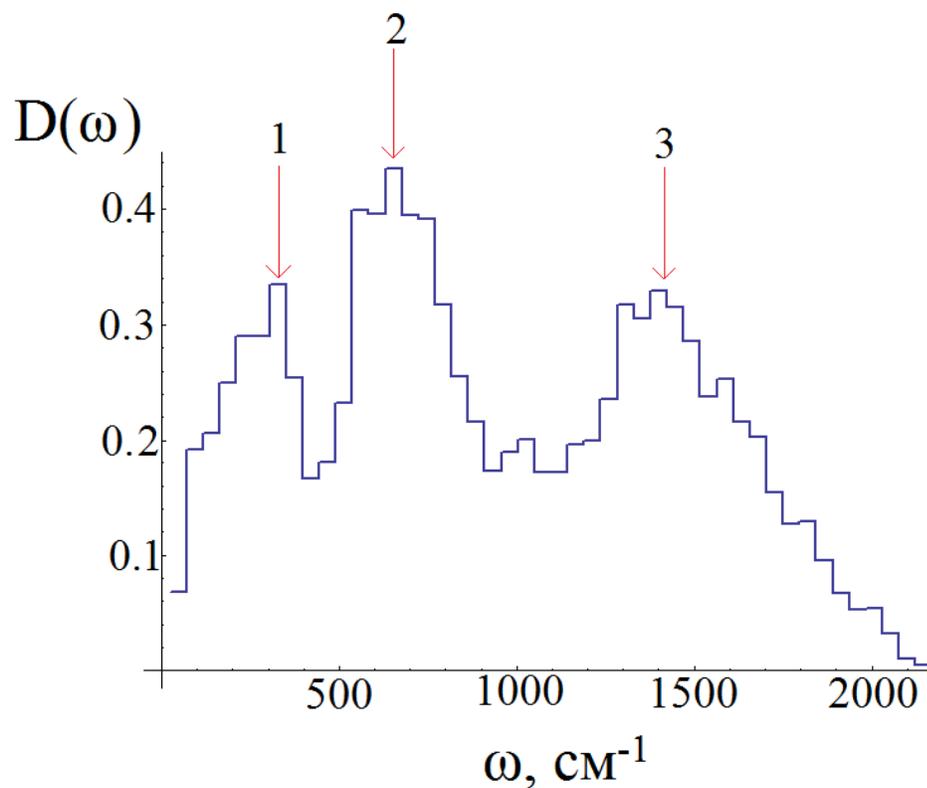


Рисунок 3.16 – Плотность фоновых состояний для двухслойного графена. Пикам соответствуют частоты: 1–320  $\text{cm}^{-1}$ , 2– 610  $\text{cm}^{-1}$ , 3–1450  $\text{cm}^{-1}$ .

Пики  $\omega = 320 \text{ см}^{-1}$  ,  $\omega = 610 \text{ см}^{-1}$  и  $\omega = 1450 \text{ см}^{-1}$  соответствуют характерным частотам в однослойном графене. Максимуму в плотности состояний двухслойного графена, приходящемуся на частоту  $\omega = 1450 \text{ см}^{-1}$  , соответствует максимум  $\omega = 1587 \text{ см}^{-1}$  для монослойного графена (рисунок 3.8).

### 3.3. Построение динамической матрицы, дисперсионных соотношений и упругих констант для графена

Для определения по результатам молекулярно-динамического моделирования матрицы силовых постоянных (П1.2), построения динамической матрицы (П1.9) и нахождения дисперсионных соотношений, нами был использован подход, предложенный в работе [109]. Используется равенство для термодинамической системы среднего по времени для коррелятора смещения-смещения

$$G_{lk\alpha, l'k'\beta} = \langle u_{lk\alpha} u_{l'k'\beta} \rangle = \frac{1}{t} \int_0^t u_{lk\alpha}(t) u_{l'k'\beta}(t) dt , \quad (3.15)$$

среднему той же величины по статистическому ансамблю

$$\langle u_{l_1 k \alpha} u_{l_2 k' \beta} \rangle = \frac{1}{Z_0(\beta)} \int u_{l_1 k \alpha} u_{l_2 k' \beta} \exp[-\beta V(u)] \prod_{lxy} du_{lxy} , \quad (3.16)$$

где  $\beta = \frac{1}{k_B T}$  ,  $k_B$  – постоянная Больцмана,  $T$  – температура системы,  $Z_0(\beta)$  – интеграл, соответствующий статистической сумме

$$Z_0(\beta) = \int \exp[-\beta V(u)] \prod_{lxy} du_{lxy} . \quad (3.17)$$

Потенциальная энергия в (3.16) и (3.17) берется в гармоническом приближении и выражается через силовые постоянные формулой

$$V(u) = \frac{1}{2} \sum_{lk\alpha, l'k'\beta} u_{lk\alpha} \Phi_{lk\alpha, l'k'\beta} u_{l'k'\beta} . \quad (3.18)$$

Интегралы (3.16, 3.17) имеют Гауссов вид и вычисляются по формуле

$$\int x_l x_k \exp \left[ -\frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^n b_{ij} x_i x_j \right] dx_1 \dots dx_n = \frac{(2\pi)^{n/2}}{(\det \mathbf{B})^{1/2}} (\mathbf{B}^{-1})_{lk}. \quad (3.19)$$

$$G_{lk\alpha, l'k'\beta} = \frac{1}{\beta} (\Phi^{-1})_{lk\alpha, l'k'\beta}. \quad (3.20)$$

Обращая соотношение (3.20), получим для матрицы силовых постоянных

$$\Phi_{lk\alpha, l'k'\beta} = \frac{1}{\beta} (\mathbf{G}^{-1})_{lk\alpha, l'k'\beta}. \quad (3.21)$$

Указанная процедура сталкивается с необходимостью обращения матрицы размерностью  $(3sN)^2$ , что осуществимо лишь для атомного кластера, содержащего небольшое количество частиц. Для случая периодической структуры ситуация существенно упрощается за счет редукции задачи к одной элементарной ячейке, содержащей  $s$  – атомов, и сводится к обращению матрицы размерностью  $(3s)^2$ .

Выразим динамическую матрицу через среднее от произведений Фурье компонент смещений (П1.5)

$$\tilde{\mathbf{G}}_{k\alpha, k'\beta}(\mathbf{q}) = \langle \tilde{\mathbf{u}}_{k\alpha}(\mathbf{q}) \tilde{\mathbf{u}}_{k'\beta}^*(\mathbf{q}) \rangle, \quad (3.22)$$

где под средним подразумевается усреднение по гиббсоновскому каноническому ансамблю  $\exp[-\beta V(\mathbf{q})]$  при температуре  $T = \frac{1}{k_B \beta}$

$$\begin{aligned} & \langle \tilde{\mathbf{u}}_{k\alpha}^*(\mathbf{q}) \tilde{\mathbf{u}}_{k'\beta}(\mathbf{q}') \rangle = \\ & = \frac{1}{Z_0(\beta)} \int \tilde{\mathbf{u}}_{k\alpha}^*(\mathbf{q}) \tilde{\mathbf{u}}_{k'\beta}(\mathbf{q}) \exp \left[ \left( -\frac{\beta}{2} \sum_{\chi\gamma, \chi'\gamma'} \tilde{\mathbf{u}}_{\chi\gamma}^*(\mathbf{q}) D_{\chi\gamma, \chi'\gamma'}(\mathbf{q}) \tilde{\mathbf{u}}_{\chi'\gamma'}(\mathbf{q}) \right) \right] \prod_{\chi\gamma} d\tilde{\mathbf{u}}_{\chi\gamma}^*(\mathbf{q}) d\tilde{\mathbf{u}}_{\chi\gamma}(\mathbf{q}), \end{aligned} \quad (3.23)$$

где

$$Z_0 = \int \exp[-\beta V(\mathbf{q})] \prod_{\chi\gamma} d\tilde{\mathbf{u}}_{\chi\gamma}^*(\mathbf{q}) d\tilde{\mathbf{u}}_{\chi\gamma}(\mathbf{q}). \quad (3.24)$$

Интеграл (3.23) также вычисляется по формуле (3.14)

$$\langle \tilde{\mathbf{u}}_{k\alpha}^*(\mathbf{q}) \tilde{\mathbf{u}}_{k'\beta}(\mathbf{q}) \rangle = \frac{1}{\beta} D_{k\alpha, k'\beta}^{-1}(\mathbf{q}). \quad (3.25)$$

Воспользуемся тем, что среднее по статистическому ансамблю (3.20) выражается через среднее по времени от произведения смещений (П1.5)

$$\tilde{\mathbf{G}}_{k\alpha,k'\beta}(\mathbf{q}) = \frac{1}{N} \sum_{l,l'} \langle u_{lk\alpha} u_{l'k'\beta} \rangle \exp[i\mathbf{q}(\mathbf{r}_l - \mathbf{r}_{l'})]. \quad (3.26)$$

Таким образом, для каждого момента времени после термолизации системы атомов вычисляются все возможные произведения компонент смещений, а затем их среднее по времени умножается на фазовый множитель  $\exp[i\mathbf{q}(\mathbf{r}_l - \mathbf{r}_{l'})]$ , определяемый импульсом фонона  $\mathbf{q}$  и взаимным расположением атомов. Динамическая матрица  $\mathbf{D}$  получается после обращения матрицы  $\tilde{\mathbf{G}}(\mathbf{q})$  размерностью  $(3s)^2$

$$D_{k\alpha,k'\beta}(\mathbf{q}) = \frac{1}{\beta} (\tilde{\mathbf{G}}^{-1}(\mathbf{q}))_{k\alpha,k'\beta} \quad (3.27)$$

Использование многочастичного потенциала Терсофа (с параметрами из таблицы 1.3) и потенциала LCBOP позволило построить дисперсионные кривые, показанные на рисунке 3.17 и сравнить их с экспериментально полученными дисперсионными кривыми.

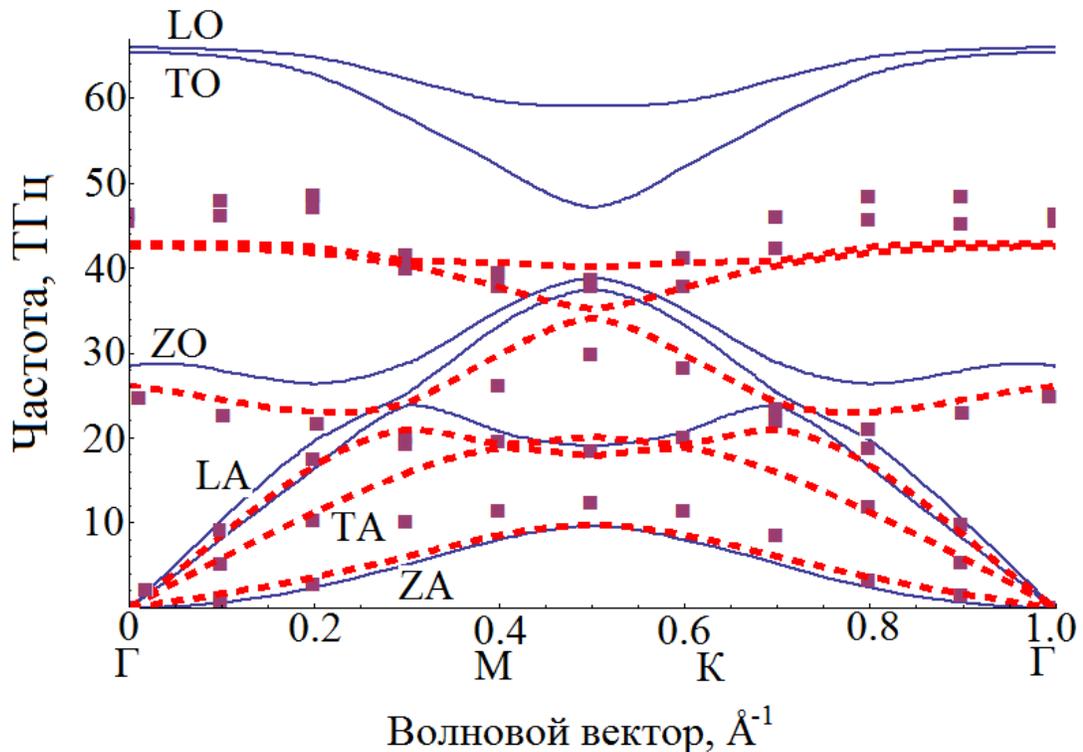


Рисунок 3.17 – Дисперсионные кривые для графена. Цвета линий соответствуют: синему – потенциал Терсофа с параметрами из таблицы 1.3, красная пунктирная – LCBOOP. Квадраты – экспериментальные данные

Из рисунка 3.17 видно, что наиболее точное совпадение расчетных дисперсионных кривых с экспериментальными данными получается при использовании многочастичного потенциала LCBOOP, тогда как использование потенциала Терсофа дает завышенные значения для частот оптических мод во всей зоне Бриллюэна.

В методе молекулярной динамики на последовательных временных шагах для текущей атомной конфигурации вычисляется сила, действующая на каждый отдельный атом. Это позволяет связать возникающие в решетке напряжения с ее деформациями. Для случая малых колебаний упругие постоянные можно найти, используя динамическую матрицу, построенную описанным выше методом. Программа LAMMPS содержит модули, позволяющие находить все упругие

постоянные. В таблице 3.1 приводятся упругие постоянные для графена, полученные с помощью программы LAMMPS при использовании потенциала LCBOP. Там же приведены экспериментальные значения упругих постоянных [110].

Таблица 3.1 – Упругие константы для графена

Упругие константы, ГПа	$C_{11}$	$C_{33}$	$C_{12}$
Моделирование	987.27	28.89	219.05
Эксперимент	1060(16)	36.5(10)	180(20)

Упругие константы, ГПа	$C_{13}$	$C_{44}$	$C_{66}$
Моделирование	0.031	0.078	384
Эксперимент	0(3)	4.0(4)	440(20)

Упругие константы позволяют найти параметры Грюнайзена по формуле, предложенной в работах [111]

$$\Gamma = \frac{V}{C_p} (C_{33} + 2 C_{13}) \alpha \quad (3.28)$$

где  $C_{ik}$  – упругие постоянные,  $V$  – объем,  $C_p$  – удельная теплоёмкость при постоянном давлении и  $\alpha$  – коэффициент линейного расширения. Соотношение (3.28) использовалось для нахождения параметров Грюнайзена графита в работе [112].

Графики зависимости параметра Грюнайзена от температуры для графена и графита показан на рисунке 3.18.

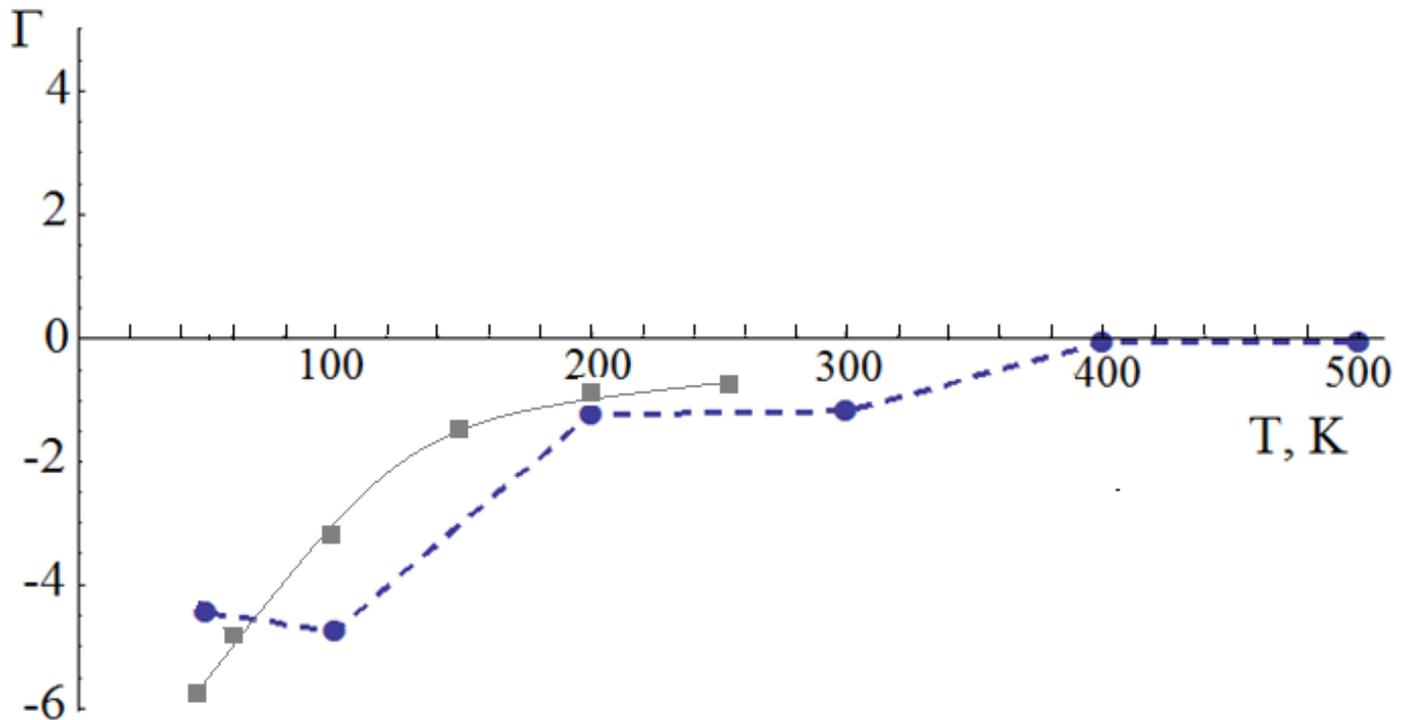


Рисунок 3.18 – Расчетные значения параметров Грюнайзена для графена и графита как функции температуры. Кружки – графен, программа LAMMPS с потенциалом LCBOP, квадраты – графит, результат работы [112]

С целью сравнения наших расчетов для графена по формуле (3.28) с расчетами параметров Грюнайзена из работы [112] в качестве удельного объема  $V$  брался объем, приходящийся на один слой в графите.

### 3.4. Поперечные изгибные колебания плоскости графена мембранного типа с большими амплитудами

С помощью программы LAMMPS нами было проведено МД моделирование колебательной динамики решетки графена, содержащего 3600 атомов углерода с периодическими граничными условиями (рисунок 3.19).

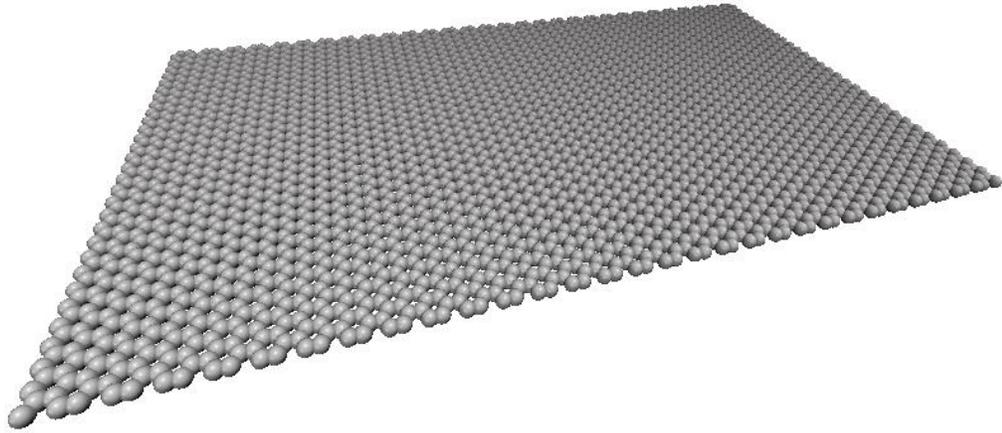


Рисунок 3.19 – Плоскость графена в начальный момент времени  $t_0 = 0$

При моделировании нами было замечено, что, наряду с малыми колебаниями отдельных атомов, имеют место изгибные колебания всей плоскости с амплитудами, на один порядок и более превышающими амплитуду тепловых колебаний атомов в трехмерных кристаллах. Пример МД моделирования таких колебаний показан на рисунке 3.20.

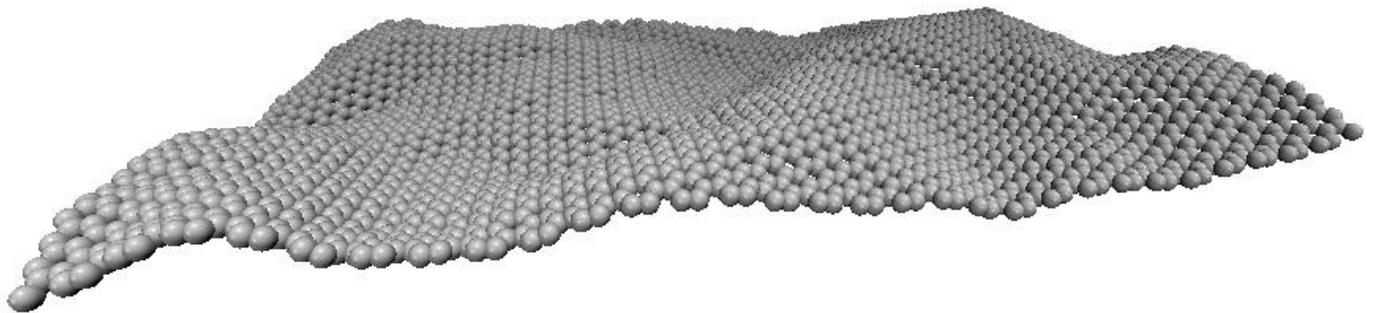


Рисунок 3.20 – Плоскость графена в момент времени  $t = 10 t_0$

Изгибные колебания с большими амплитудами были выявлены при использовании потенциала Терсофа. Раскачки изгибных колебаний плоскости графена в случае использования других многочастичных потенциалов, таких как REBO и LCBOP, замечено не было. Зависимость среднеквадратичных поперечных

смещений поверхности графена представляющего собой прямоугольник размерами  $85 \times 49 \text{ \AA}^2$  от температуры показана на рисунке 3.21.

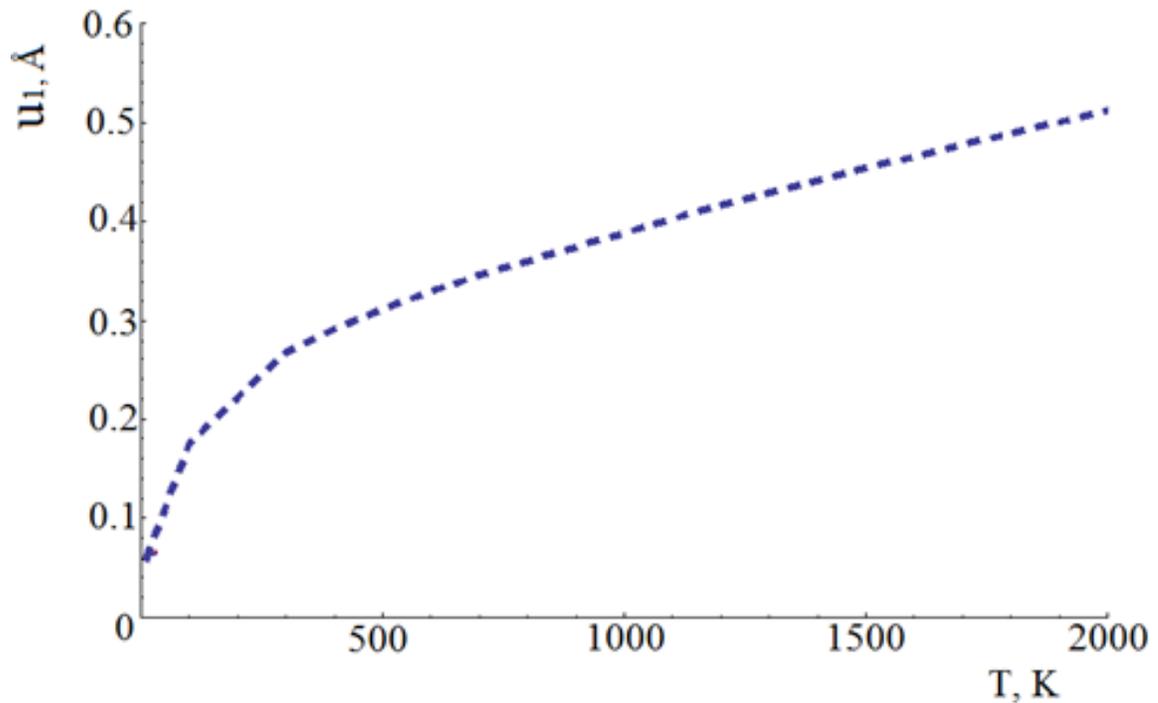


Рисунок 3.21 – Среднеквадратичные смещения точек поверхности графена в зависимости от температуры, полученное методом МД с использованием потенциала Терсофа

Большая амплитуда поперечных смещений атомов, показанная на рисунке 3.21 соответствует изгибным колебаниям всей поверхности графена. Величина амплитуды колебаний зависит от размера образца и достигает значений  $10^{-2}$  длины образца. Для сравнения, на рисунке 3.22 приводится расчет амплитуд тепловых колебаний атомов графена в гармоническом приближении найденные по формуле П.19 на основе дисперсионных кривых.

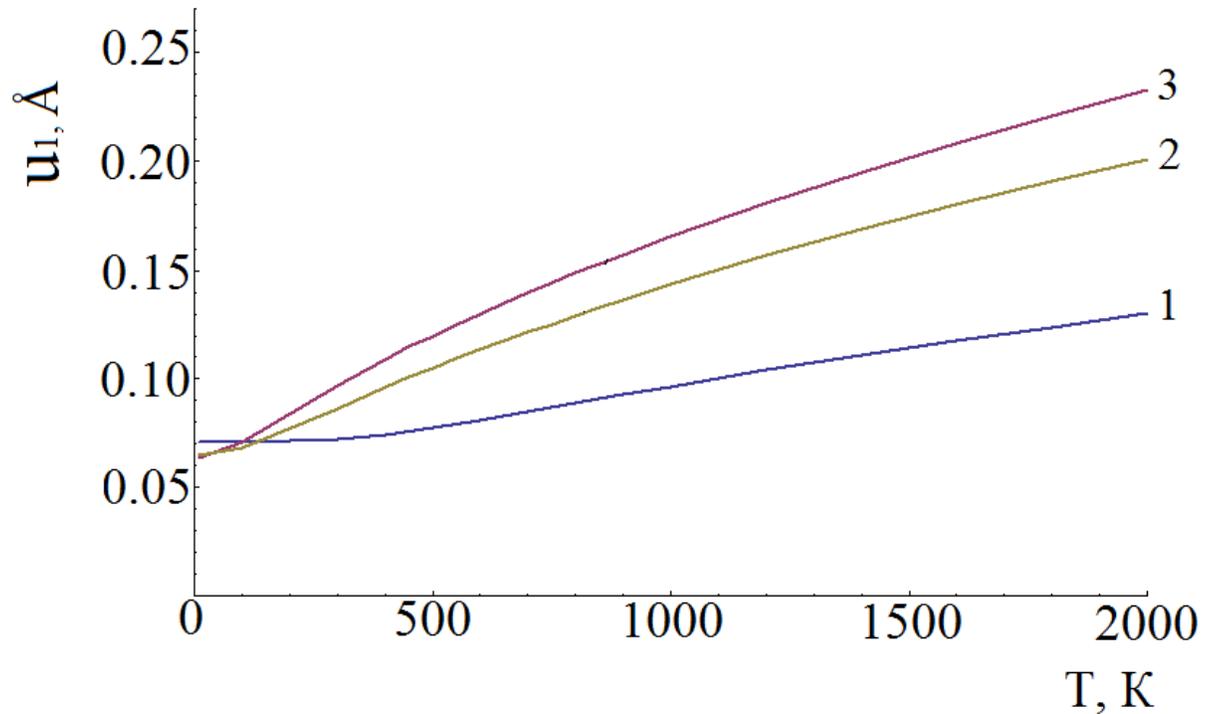


Рисунок 3.22 – Расчет температурной зависимости среднеквадратичного смещение атомов углерода в решетке графена. Линия 1 – использовано дисперсионное соотношение (3.11), линии 2 и 3 – соответствуют дисперсионным кривым полученным методом [109] с применением потенциалов LСВОР и Терсофа соответственно

На рисунке 3.23 показана временная зависимость поперечных координат отдельно выбранного атома углерода, принимающего участие в изгибных колебаниях плоскости графена при температуре  $T = 300 \text{ K}$ .

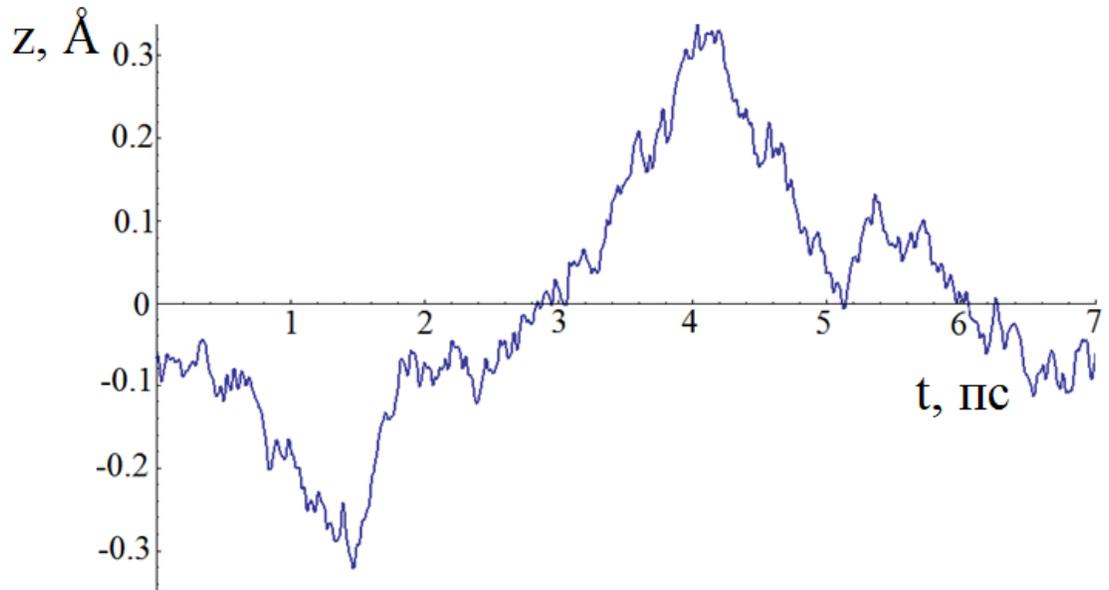


Рисунок 3.23 – Поперечные координаты атома углерода в плоскости графена

На рисунке 3.24 показаны поперечные координаты всех атомов углерода, формирующих плоскость графена. По оси ординат отложены номера атомов, последовательно (по строкам) пробегающие всю плоскость графена.

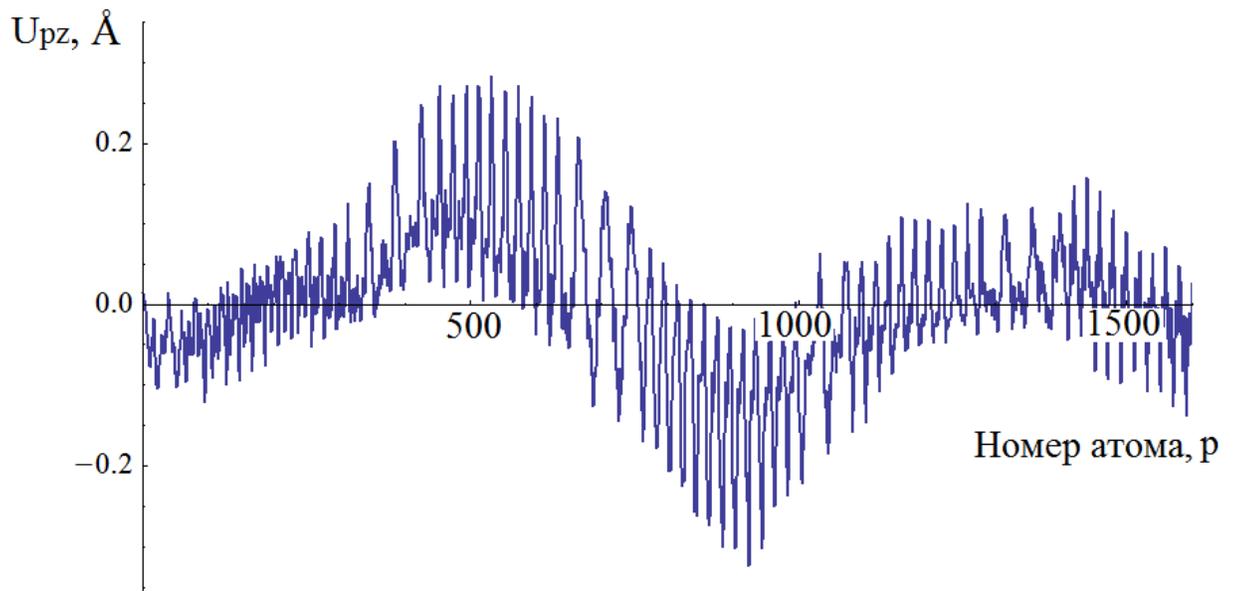


Рисунок 3.24 – Вертикальные положения всех атомов графена для момента времени, соответствующего  $t = 0.2 T$ ,  $T = 0.2$  пс – период изгибных колебаний

Экспериментально изгибные колебания плоскости графена с аномально большими амплитудами впервые наблюдались в экспериментах [113]. Графеновый лист микронного размера испытывал изгибные колебания с амплитудами, около  $5 \text{ nm}$  под термическим и электростатическим воздействием со стороны иглы сканирующего туннельного микроскопа (СТМ). На рисунке 3.25 представлена временная зависимость вертикального положения иглы СТМ над колеблющимся листом графена закрепленного по краям.

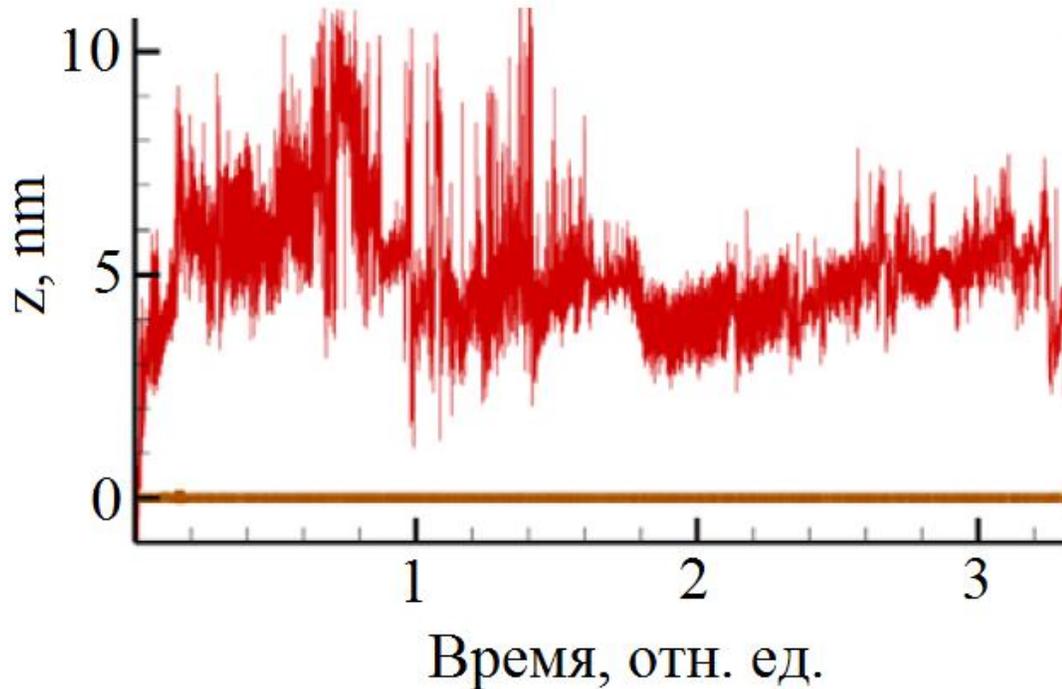


Рисунок 3.25 – Временная трассировка положения вертикального положения иглы над графеной мембраной, испытывающей изгибные колебания

Величина вертикального хода иглы СТМ для заданного значения туннельного тока равняется амплитуде поперечных смещений атомов графена.

Для изучения влияния металлической иглы кантилевера атомно–силового микроскопа на внешний слой высокоориентированного графита нами было проведено МД моделирование с помощью программы LAMMPS. Результат моделирования показан на рисунке 3.26.

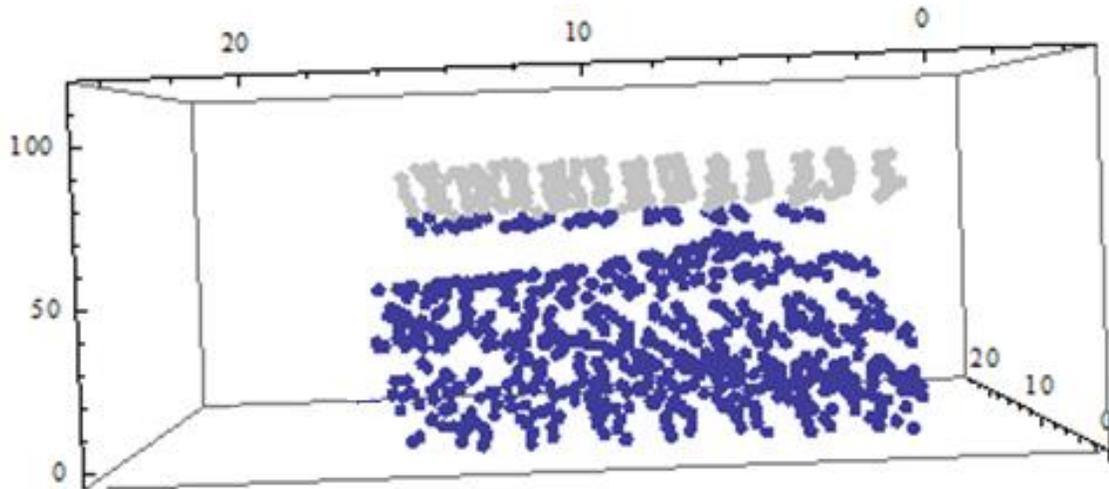


Рисунок 3.26 – «Срыв» верхней атомной плоскости (0001) графита (лист графена) в результате взаимодействия с кристаллом железа ориентированного плоскостью (001) к базальной плоскости графита. Начальная температура графита 1600 К, а железа 600 К

В качестве материала иглы кантилевера бралось железо с внешней гранью (001). При сближении разогретой базальной плоскости высокоориентированного графита с плоскостью железа наблюдается эффект «срыва» верхнего монослоя атомов углерода под действием адгезионных сил. Таким образом, термическое воздействие на образец и адгезионные силы со стороны иглы кантилевера могут существенным образом влиять на динамику внешних слоев высокоориентированного графита.

Для определения спектра характерных частот поперечных колебаний атомов углерода в случае, когда имеют место изгибные колебания плоскости графена, воспользуемся дискретным преобразованием Фурье для временной зависимости поперечной координаты  $z(t)$ , показанной на рисунке 3.15.

$$z_k = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{n=0}^{N-1} F_n \exp \left[ -i \frac{2\pi}{N} n k \right] \quad (3.29)$$

где  $z_k = z_k(t_k)$ ,  $t_k = k \Delta t$ , шаг по времени  $\Delta t = \frac{T}{N}$ ,  $T$  – весь рассматриваемый временной интервал. Амплитуды  $F_n$  в разложении (3.29) находятся по формуле [114]

$$F_n = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{k=0}^{N-1} z_k \exp \left[ i \frac{2\pi k n}{N} \right]. \quad (3.30)$$

Номерам  $n$  в разложениях (3.29) и (3.30) соответствуют частоты  $\omega_n = \frac{2\pi n}{N \Delta t}$ .

На рисунке 3.27 показаны модули Фурье компонент, соответствующие доминирующим обертонам изгибных колебаний

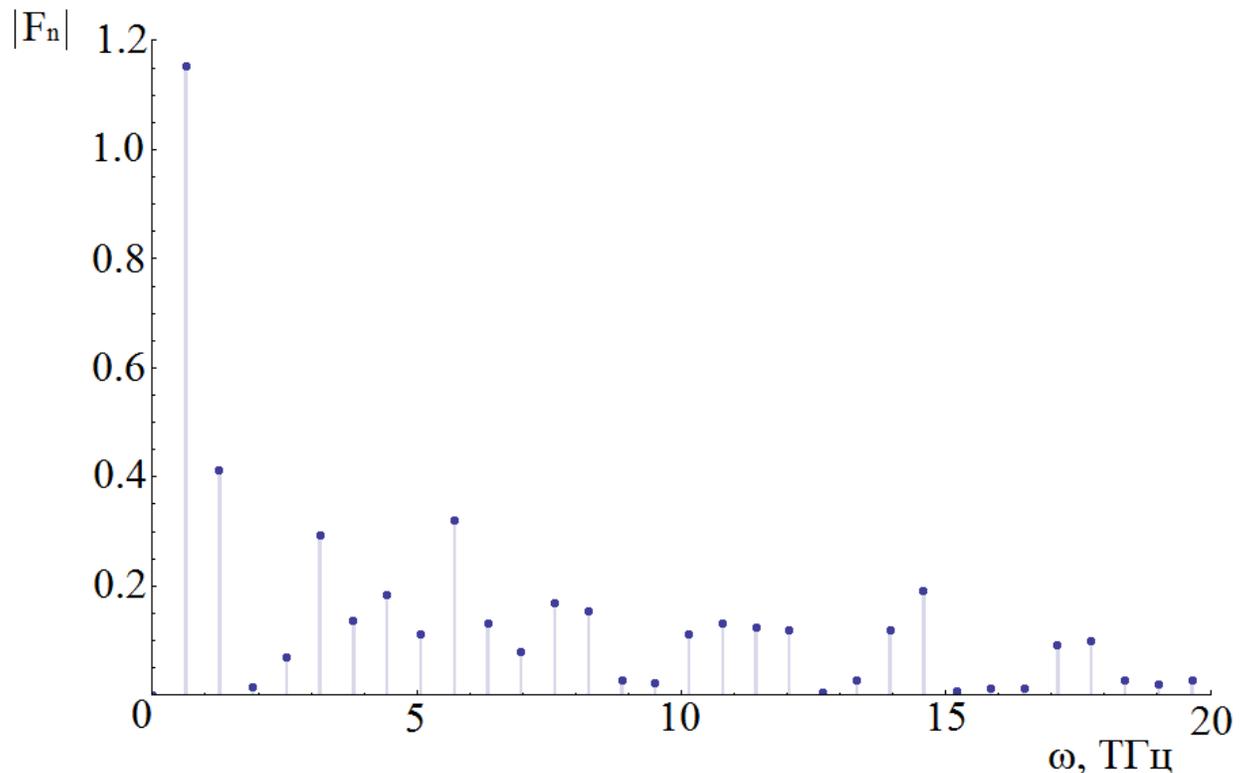


Рисунок 3.27 – Модули Фурье компонент основных обертонов изгибных колебаний плоскости графена

На рисунке 3.28 представлено сравнение характерных частот изгибных колебаний, полученных нами со спектром частот графеновой мембраны, найденным в работе [115].

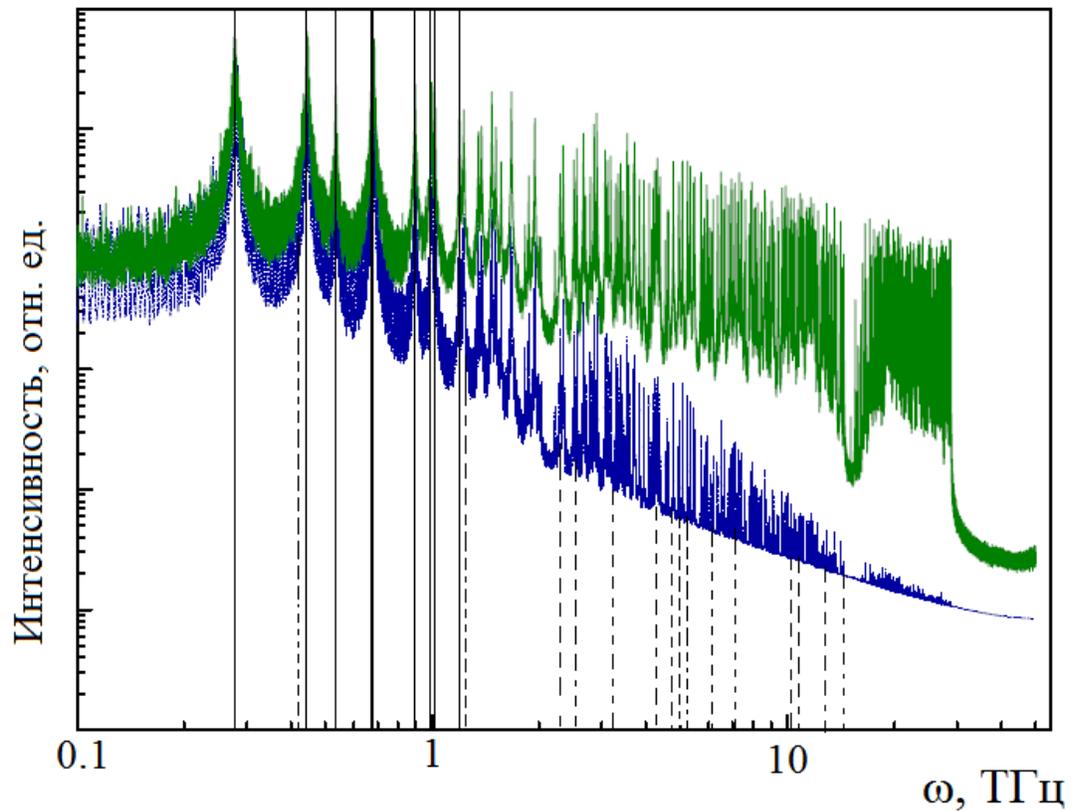


Рисунок 3.28 – Сравнение положений максимумов в спектре колебаний мембраны рассчитанном в работе [115], с характерными частотами (пунктирные вертикальные линии) на рисунке 3.27

При использовании в МД моделировании потенциала Терсофа наряду с раскачкой изгибных колебаний обнаруживается отклонение функции распределения атомов по поперечным скоростям от гауссового распределения. На рисунке 3.29 показан логарифм функции распределения по поперечным скоростям при моделировании колебаний плоскости графена с различными потенциалами.

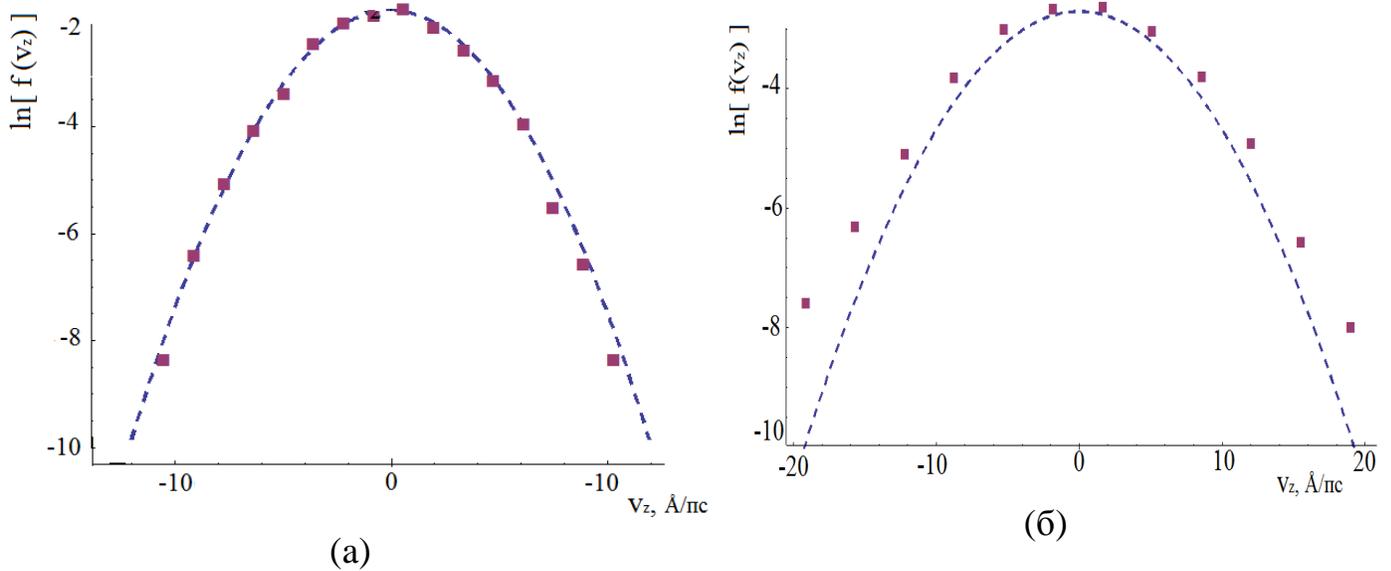


Рисунок 3.29 – Логарифм функции распределения атомов по поперечным скоростям. (а) моделирование с использованием потенциала REBO – квадратики, пунктиром показана гауссова аппроксимация данных МД моделирования, (б) то же, что и на (а) для потенциала Терсофа

Распределение атомов по поперечным скоростям для потенциала REBO носит Гауссов характер, и в логарифмическом масштабе с хорошей точностью аппроксимируется параболой, как показано рисунке 3.29 (а). Однако, при использовании потенциала Терсофа, функция распределения по поперечным скоростям, отклоняется от Гауссового вида при больших по величине скоростях (рисунок 3.29 (б)).

### 3.5. Электронные свойства графена

В рамках метода сильной связи невозмущенные собственные векторы конструируются в виде суперпозиции орбитальных волновых функций, удовлетворяющих теореме Блоха. Три ковалентные связи между атомами углерода лежащими в плоскости, образуются  $sp^2$  гибридованными электронами и формируют  $\sigma$  – зону, в основном ответственную за упругие свойства графена. Волновые функции электронов при этом имеют вид

$$\Psi_{\sigma}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{3}} (\Psi_{2s}(\mathbf{r}) + \sqrt{2} \Psi_{2p_{\sigma}}(\mathbf{r})), \quad \sigma = 1,2,3. \quad (3.31)$$

где индекс  $\sigma$  соответствует направлениям вдоль трех ковалентных связей, соединяющих атомы углерода лежащие в одной плоскости. Оставшийся четвертый электрон соответствует  $2p_z$  орбитали, которая перпендикулярна плоскости графена

$$\Psi_{\pi}(\mathbf{r}) = \Psi_{2p_z}(\mathbf{r}). \quad (3.32)$$

Эта орбиталь участвует в формировании  $\pi$  – зон, ответственных за электронные свойства. Для упрощенного описания удобно воспользоваться подходом, предложенным в работе [116]. С учетом того, что двумерная решетка графена состоит из двух подрешеток, волновая функция ищется в виде линейной комбинации

$$\Psi = c_1 \Phi_A + c_2 \Phi_B, \quad (3.33)$$

где нормированные волновые функции имеют вид

$$\Phi_A = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_A \exp[i\mathbf{k}\mathbf{R}_A] \varphi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A), \quad (3.34)$$

$$\Phi_B = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_B \exp[i\mathbf{k}\mathbf{R}_B] \varphi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_B), \quad (3.35)$$

где  $\varphi(\mathbf{r})$  – волновая функция (2),  $\mathbf{k}$  – волновой вектор блоховской волны,  $N$  – количество элементарных ячеек. Подставляя (3.31) в одноэлектронное уравнение Шредингера  $H\Psi = E\Psi$  после домножения на  $\Phi_{A,B}$  и интегрирования получим однородную систему уравнений

$$\begin{pmatrix} H_{AA} - E S & H_{AB} \\ H_{BA} & H_{BB} - E S \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = 0, \quad (3.36)$$

где

$$\begin{aligned} H_{AA} &= \langle \Phi_A | H | \Phi_A \rangle \\ &= \frac{1}{N} \sum_{A,A'} \exp[-i\mathbf{k}(\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_{A'})] \int \varphi^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A) H \varphi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{A'}) dr \end{aligned} \quad (3.37)$$

$$H_{AB} = \frac{1}{N} \sum_{A,B} \exp[-i\mathbf{k}(\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B)] \int \varphi^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A) H \varphi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_B) dr. \quad (3.38)$$

Символом  $S$  обозначен интеграл перекрытия  $S = \langle \Phi_A | \Phi_A \rangle = \langle \Phi_B | \Phi_B \rangle$

$$S = \frac{1}{N} \sum_{A,A'} \exp[-i\mathbf{k}(\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_{A'})] \int \varphi^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A) \varphi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{A'}) dr. \quad (3.39)$$

При выводе системы (3.36) пренебрегается интегралом перекрытия  $\langle \Phi_A | \Phi_B \rangle$ . Приближенно можно считать, что вклад в сумму дают только интегралы, центрированные на атомах принадлежащих одной подрешетке, что означает  $S \approx 1$ .

Условие обращения в ноль детерминанта системы (3.36) дает для энергии

$$E = \frac{1}{2} \left[ H_{AA} + H_{BB} \pm \left( (H_{AA} - H_{BB})^2 + 4|H_{AB}|^2 \right)^{\frac{1}{2}} \right]. \quad (3.40)$$

С учетом указанных приближений для матричных элементов имеем

$$H_{AA} = H_{BB} = E_0 - 2\gamma'_0 \left[ \cos(k_y a) + 2 \cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2} k_x a\right) \cos\left(\frac{k_y a}{2}\right) \right], \quad (3.41)$$

$$H_{AB} = H_{BA}^* = -\gamma_0 \left[ \exp \left[ -ik_x \left( \frac{a}{\sqrt{3}} \right) \right] + 2 \cos \left( \frac{k_y a}{2} \right) \exp \left[ \frac{1}{2\sqrt{3}} ik_x a \right] \right], \quad (3.42)$$

где  $E_0 = \int \varphi^*(\mathbf{r}) H \varphi(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$ , через  $\gamma_0$  и  $\gamma'_0$  обозначены интегралы

$$\gamma_0 = - \int \varphi^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_1) H \varphi(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (3.43)$$

$$\gamma'_0 = - \int \varphi^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}'_1) H \varphi(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (3.44)$$

где  $\mathbf{R}_1 = \mathbf{R}_B - \mathbf{R}_A$ ,  $\mathbf{R}'_1 = \mathbf{R}_{AA} = \mathbf{a}_1$  – ближайшее расстояние между атомами разного и одного типов. В результате, для энергии электронов получаем следующие дисперсионные соотношения

$$E(k_x, k_y) = E_0 - 2\gamma'_0 \left[ \cos(k_y a) + 2 \cos \left( \frac{\sqrt{3}}{2} k_x a \right) \cos \left( \frac{k_y a}{2} \right) \right] \pm \gamma_0 \sqrt{1 + 4 \cos \left( \frac{\sqrt{3}}{2} k_x a \right) \cos \left( \frac{k_y a}{2} \right) + 4 \cos^2 \left( \frac{k_y a}{2} \right)} \quad (3.45)$$

В формуле (3.45) знаки плюс и минус соответствуют зонам  $\pi^*$  и  $\pi$ . Для выделенных точек зоны Бриллюэна  $\Gamma: \mathbf{k} = (0, 0)$ ,  $K: \mathbf{k} = \frac{2\pi}{3a} (\sqrt{3}, 1)$  и  $M: \mathbf{k} = \frac{2\pi}{3a} \left( \frac{1}{\sqrt{3}}, 1 \right)$  энергия принимает следующие значения

$$E_\Gamma = E_0 - 6\gamma'_0 \pm 3\gamma_0, \quad (3.46)$$

$$E_K = E_0 + 3\gamma'_0, \quad (3.47)$$

$$E_M = E_0 + 2\gamma'_0 \pm \gamma_0. \quad (3.48)$$

Таким образом, в точке  $K$  энергетические ветви  $\pi^*$  и  $\pi$  соприкасаются, и энергетическая щель отсутствует (рисунок 3.30).

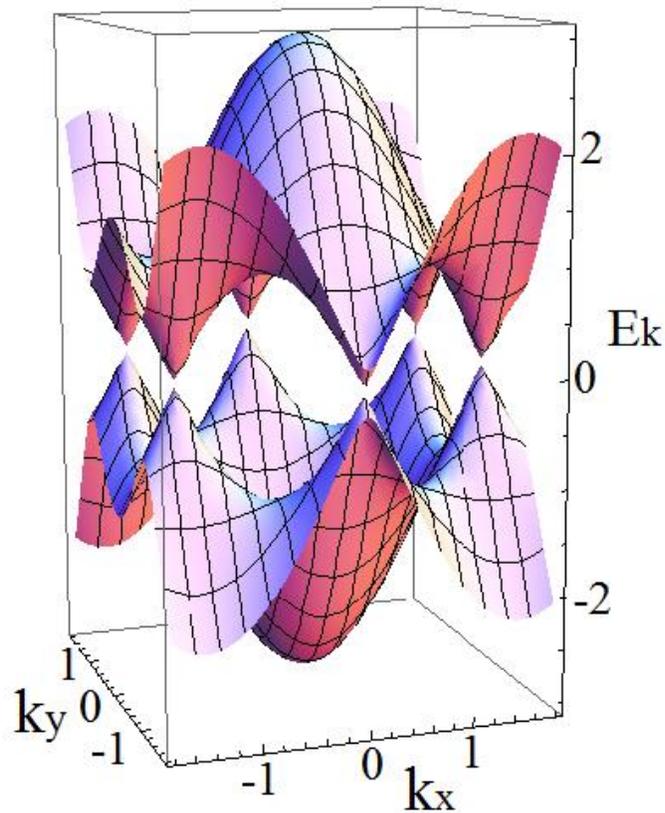


Рисунок 3.30 – Электронная дисперсия в решетке графена

### **3.6. Интерпретация рамановских спектров графеноподобных структур, полученных методом химического осаждения из газовой фазы**

Графеноподобные структуры выращивались нами на сапфировой подложке, закрепленной на графитовой пластине при температуре  $T = 1200$  К методом химического осаждения из газовой фазы метано-водородной смеси. Схема установки приведена на рисунке 3.31.

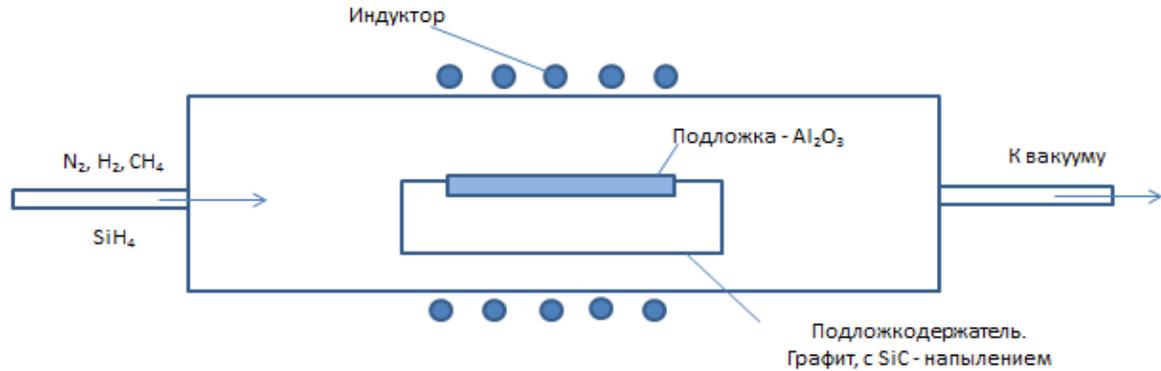


Рисунок 3.31 – Схема установки для выращивания графеноподобных структур методом CVD

На графитовый подложкодержатель с SiC – напылением находящийся в реакторе установки помещается сапфировая подложка. К реактору подходят две трубки, первая трубка предназначена для откачивания паров из объема, через вторую трубку в реактор запускается газовая смесь. После того как подложкодержатель с сапфировой подложкой помещен в реактор индуктор начинает разогревать его, при достижении необходимой температуры в объем реактора запускается метано-водородная смесь. Качество получаемых графеновых образцов зависит от шага с которым мы охлаждаем систему, чем меньше этот шаг, тем менее дефектными они получаются.

На рисунке 3.32. показана фотография реактора установки для получения графена методом химического осаждения из газовой фазы. Максимальная температура в реакторе может достигать  $T=1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

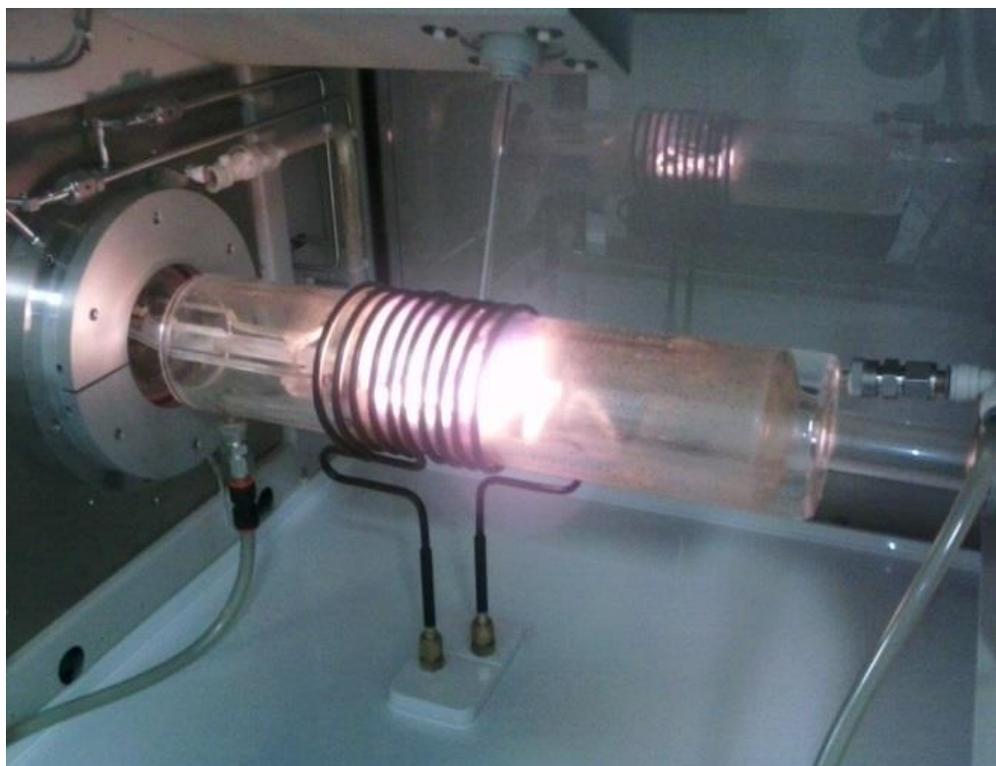


Рисунок 3.32 – Фотография реактора установки, реализующей метод CVD

Как отмечалось в Главе 1, наиболее информативным методом для изучения качества углеродных структур является рамановская спектроскопия. Нами были получены рамановские спектры выращенных методом CVD графеноподобных структур. На рисунке 3.33 показаны результаты экспериментов по рамановскому рассеянию лазерного излучения с длиной волны 514 нм на различных графеноподобных углеродных структурах.

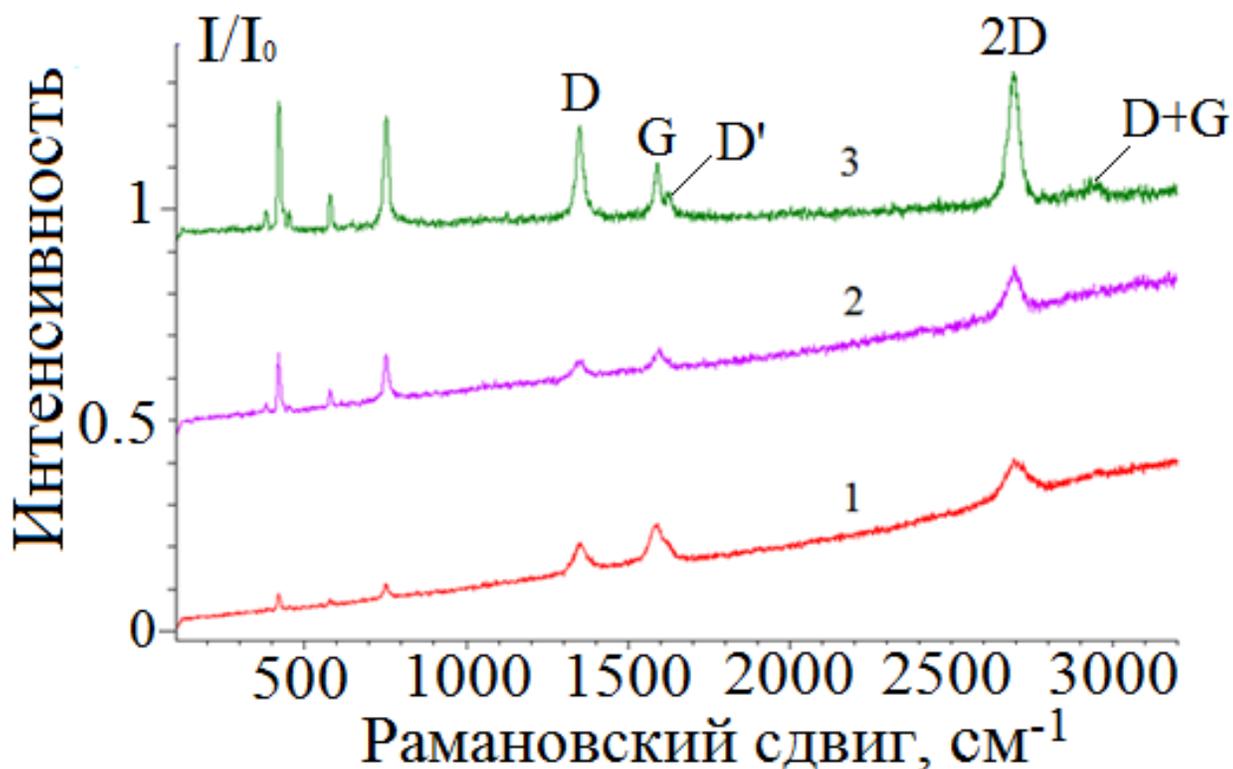


Рисунок 3.33 – Рамановские спектры образцов графена, полученных методом химического осаждения из газовой фазы

Кривые 1 и 2, показанные на рисунке 3.33, соответствуют многослойным графеновым структурам на сапфировых подложках различного качества, кривая 3 соответствует дефектному графену с краевыми дефектами, о чем свидетельствуют выраженные пики D –  $1350\text{ см}^{-1}$ , D' –  $1610\text{ см}^{-1}$  и комбинированный пик D + G –  $2950\text{ см}^{-1}$  [117]. Нами также была проведена интерпретация рамановских спектров образцов, полученных при относительно быстром охлаждении, экспериментальные спектры образцов показаны на рисунке 3.34.

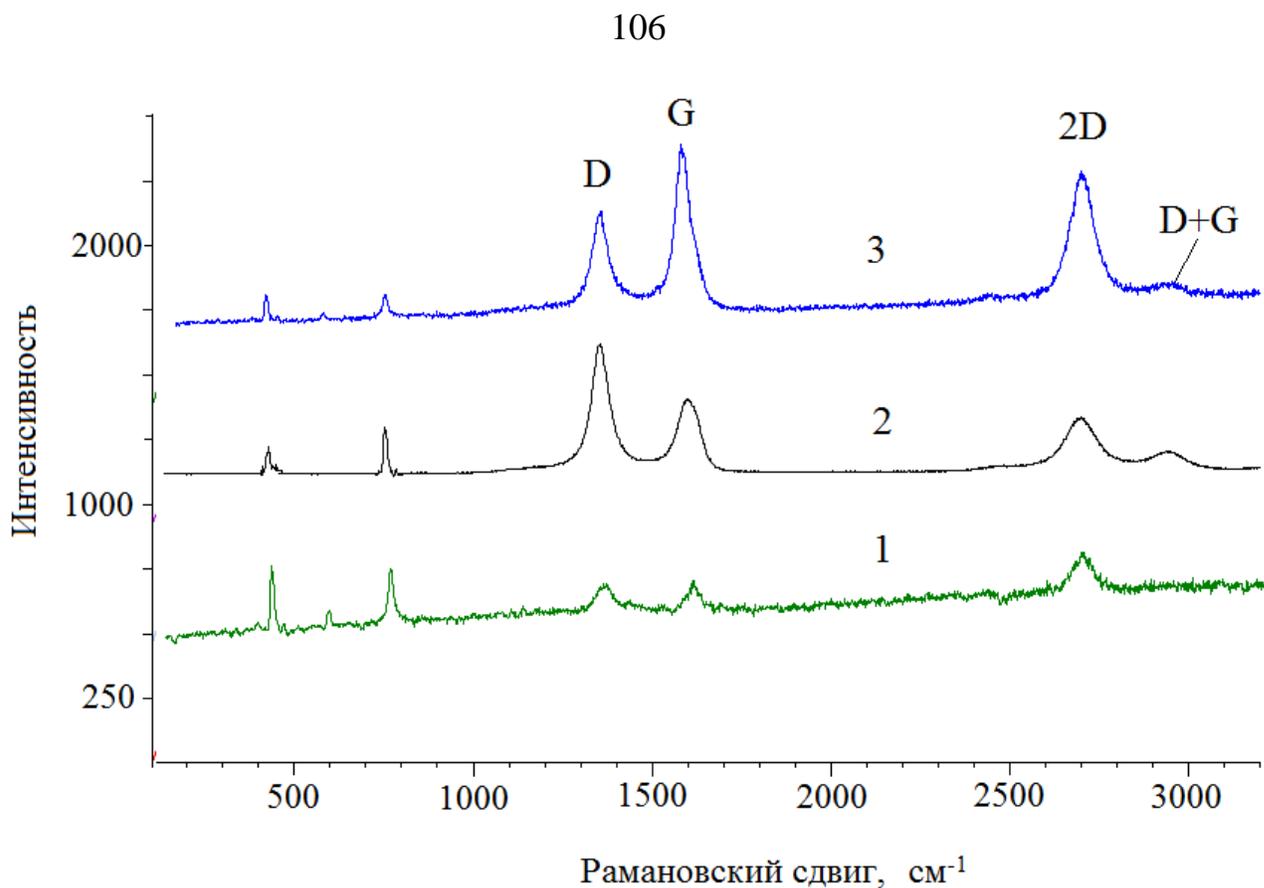


Рисунок 3.34 – Рамановские спектры графеноподобных структур, полученных методом химического осаждения из газовой фазы

Кривая 1 на рисунке 3.34. соответствует спектру многослойного графена, кривые 2 и 3 показывают, что идет образование графитовых образцов, о чем свидетельствует увеличение G-пика относительно пика–2D. Также мы видим, что при быстром охлаждении получаемые образцы имеют большое количество дефектов, об этом говорит присутствие в спектрах комбинационного рассеяния пиков D и D + G. Для случая высокоориентированного пиролитического графита (ВОПГ) в рамановском спектре присутствуют только два выраженных пика: G –  $1587 \text{ см}^{-1}$  и D –  $2760 \text{ см}^{-1}$ . Спектр комбинационного рассеяния ВОПГ, полученный нами на рамановском микроскопе фирмы Renishaw, показан на рисунке 3.35.

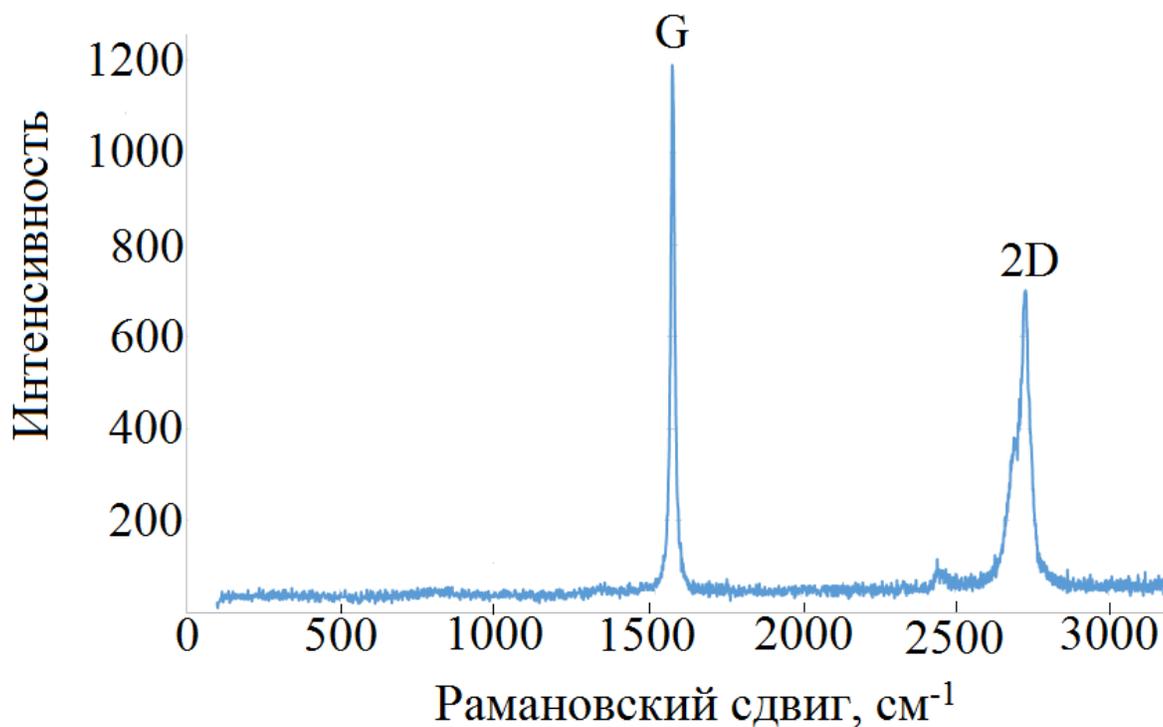


Рисунок 3.35 – Рамановский спектр высокоориентированного пиролитического графита

Для интерпретации спектров рамановского рассеяния несовершенными графеноподобными структурами необходим учет амплитуд перехода четвертого порядка теории из-за двойного резонанса [118, 119]. Запишем две различные амплитуды, дающие вклад в D-полосу, соответствующие двойному резонансу с двумя междолинными перебросами квазиимпульса электрона между окрестностями точек  $K$  и  $K'$  обратного пространства. В первом случае электрон переходит из  $K$  в  $K'$  при рассеянии на дефекте и возвращается в исходную точку  $K$  пространства с излучением фонона с энергией  $\Omega_{q,r}^d = 1350 \text{ см}^{-1}$  (рисунок 3.36).

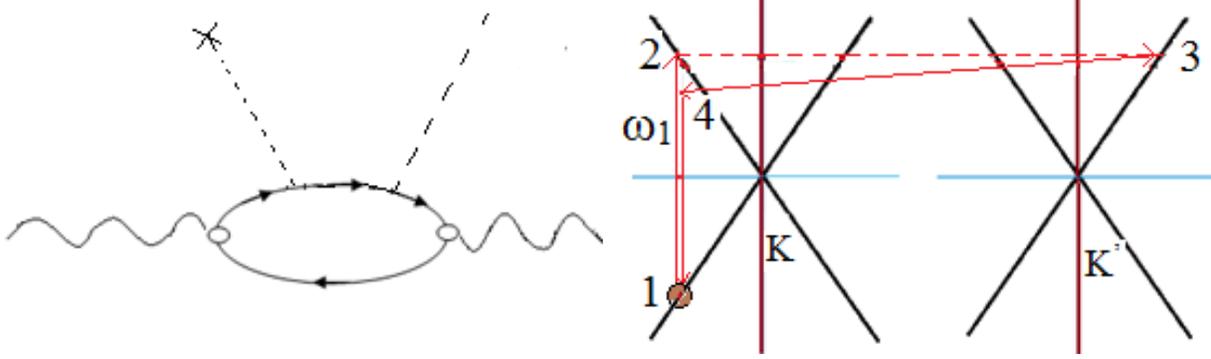


Рисунок 3.36 – Диаграмма дающая вклад в D-пик при двойном резонансном рамановском рассеянии. Промежуточный электрон сначала рассеивается на дефекте, а затем излучая фотон рекомбинирует с вакансией. Справа – соответствующая схема переходов в  $k$ -пространстве

Запишем амплитуду рамановского рассеяния фотона с энергией  $\omega_1$ , соответствующую двойному резонансному процессу с излучением фотона решеткой графена с краевыми дефектами, показанному на рисунке 3.36.

$$M_{ee}(\omega_2, \Omega_{q,r}^d | \omega_1, 0) = \sum_{\mathbf{p}} \frac{\langle \mathbf{p} \pi | H_{eR} | \mathbf{p} \pi^* \rangle \langle \mathbf{p} \pi^* | H_{e-l} | \mathbf{p} + \mathbf{q}, \pi^* \rangle \langle \mathbf{p} + \mathbf{q}, \pi^* | H_{ed} | \mathbf{p} \pi^* \rangle \langle \mathbf{p} \pi^* | H_{eR} | \mathbf{p} \pi \rangle}{\left[ \omega_1 - \Omega_{q,r}^d - \varepsilon_{\mathbf{p}}^{\pi^*} + \varepsilon_{\mathbf{p}}^{\pi} + i \frac{\Gamma}{2} \right] \left[ \omega_1 - \varepsilon_{\mathbf{p}+\mathbf{q}}^{\pi^*} + \varepsilon_{\mathbf{p}}^{\pi} + i \frac{\Gamma}{2} \right] \left[ \omega_1 - \varepsilon_{\mathbf{p}}^{\pi^*} + \varepsilon_{\mathbf{p}}^{\pi} + i \frac{\Gamma}{2} \right]}, \quad (3.49)$$

где суммирование идет по квазиимпульсам, лежащим в первой зоне Бриллюэна. В результате поглощения фотона (точка 1) электрон переходит из заполненной зоны  $\pi$  в зону проводимости  $\pi^*$  (точка 2), затем упруго рассеиваясь на краевом дефекте испытывает междолинный переход из окрестности точки  $K$  в окрестность точки  $K'$  (точка 3). Из этого положения электрон не может вернуться в зону  $\pi$ , излучив фотон, из-за малости волнового вектора фотона и занятости электронных состояний вблизи квазиимпульса электрона, соответствующего  $K'$ . Вместо этого электрон излучает фотон с энергией  $\Omega_{q,r}^d$  и импульсом  $-\mathbf{q}$ , оказывается над своей вакансией (точка 4) и аннигилирует с ней, излучая фотон с энергией  $\omega_2 = \omega_1 - \Omega_{q,r}^d$ .

Во втором случае (рисунок 3.37), из окрестности точки  $K$  в окрестность  $K'$  перебрасываются как электрон с испусканием фонона  $\Omega_{q,r}^d$  ( $1 \rightarrow 3$ ), так и вакансия ( $1 \rightarrow 4$ ), вследствие ее упругого рассеяния на дефекте. Оказавшись друг под другом, электрон и дырка аннигилируют ( $3 \rightarrow 4$ ), с излучением фотона с энергией  $\omega_2$ .

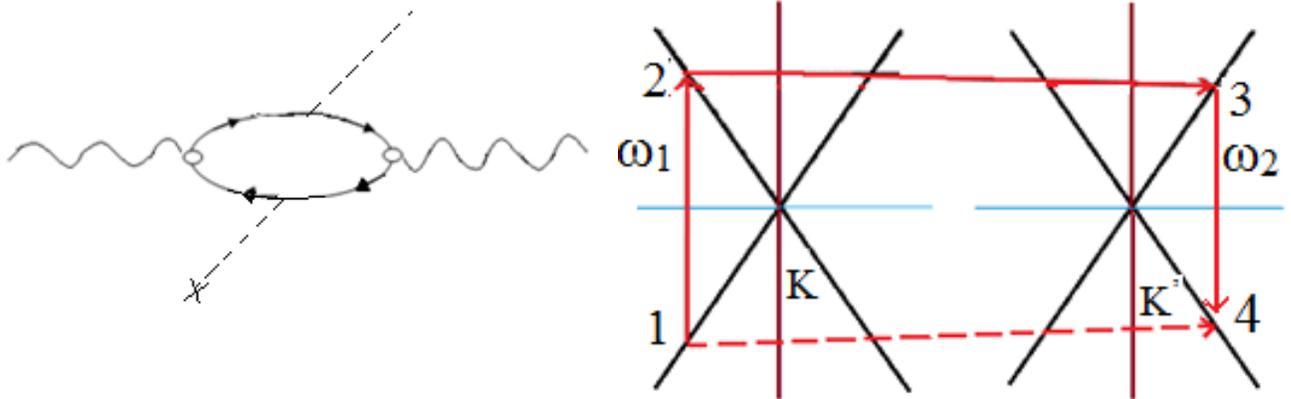


Рисунок 3.37 – Диаграмма с рассеянием дырки на дефекте и испусканием фонона электроном, дающая вклад в D–пик при двойном резонансном рамановском рассеянии. Справа – соответствующая схема переходов в  $k$ -пространстве

Амплитуду для второго случая можно записать как

$$M_{eh}(\omega_2, \Omega_{q,r}^d | \omega_1, 0) = - \sum_{\mathbf{p}} \frac{\langle \mathbf{p} + \mathbf{q}, \pi | H_{eR} | \mathbf{p} + \mathbf{q}, \pi^* \rangle \langle \mathbf{p}, \pi | H_{ed} | \mathbf{p} + \mathbf{q}, \pi \rangle \langle \mathbf{p} + \mathbf{q}, \pi^* | H_{e-l} | \mathbf{p}, \pi^* \rangle \langle \mathbf{p}, \pi^* | H_{eR} | \mathbf{p}, \pi \rangle}{\left[ \omega_1 - \Omega_{q,r}^d - \varepsilon_{\mathbf{p}+\mathbf{q}}^{\pi^*} + \varepsilon_{\mathbf{p}+\mathbf{q}}^{\pi} + i \frac{\Gamma}{2} \right] \left[ \omega_1 - \varepsilon_{\mathbf{p}+\mathbf{q}}^{\pi^*} + \varepsilon_{\mathbf{p}}^{\pi} + i \frac{\Gamma}{2} \right] \left[ \omega_1 - \varepsilon_{\mathbf{p}}^{\pi^*} + \varepsilon_{\mathbf{p}}^{\pi} + i \frac{\Gamma}{2} \right]}, \quad (3.50)$$

где в числителе переходу дырки ( $1 \rightarrow 4$ ) соответствует матричный элемент  $\langle \mathbf{p}, \pi | H_{ed} | \mathbf{p} + \mathbf{q}, \pi \rangle$ , где переставлено начальное и конечное состояния, а также общий знак минус пред суммой по квазиимпульсам.

### ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 3

1. Исследована колебательная динамика однослойного, двухслойного и гидрогенизированного графена на базе использования многочастичных потенциалов Терсофа, LСВОР, REBO. Построены их динамические матрицы, дисперсионные кривые, плотности фононных состояний. Для графена получены упругие постоянные и параметры Грюнайзена.
2. Методом молекулярной динамики выявлено существование изгибных колебаний поверхности графена с аномально большими амплитудами. Оказалось, что при использовании многочастичного потенциала Терсофа, амплитуда поперечных смещений поверхности графена составляет  $10^{-2}$  от длины образца и значительно может превысить межатомные расстояния. Получено, что для потенциалов REBO и LСВОР амплитуда изгибных колебаний мембранного типа в 3–5 раз меньше, чем при использовании потенциала Терсофа.
3. Показано, что в случае контакта базальной плоскости графита (0001) с поверхностью (001) железа происходит срыв внешней плоскости графита в виде графенового листа адгезионными силами.
4. Методом рамановской спектроскопии проведена идентификация графеноподобных структур, полученных методом химического осаждения из газовой фазы на поверхности сапфира.

## ГЛАВА 4. ИНТЕРКАЛЯЦИЯ ГРАФИТА АТОМАМИ МЕТАЛЛОВ. МОДЕЛИРОВАНИЕ И ЭКСПЕРИМЕНТ

### 4.1. Моделирование интеркаляции графита атомами металлов

Интеркалированный атомами металлов графит представляет собой слоистую структуру, обладающую рядом уникальных свойств. Так, при интеркаляции высокоориентированного пиролитического графита кальцием возникает сверхпроводимость вдоль плоскостей, параллельных базальной плоскости. Интеркаляция графита атомами калия и железа приводит к существенному увеличению межплоскостного расстояния вплоть до отщепления от графита внешних монослоев с сворачиванием их в нанотрубки. Нами проведено моделирование взаимодействия атомов металлов Pt и Fe с поверхностью графита с помощью программы для параллельных вычислений LAMMPS, реализующей основные современные модели межатомных взаимодействий [120]. Взаимодействия между атомами углерода C-C и углерода с железом C-Fe берутся в виде многочастичного потенциала, предложенного Терсофом (формулы 1.6 – 1.13). Значения параметров потенциала Терсофа приведены в таблицах 4.1а и 4.1б.

Таблица 4.1а – Параметры потенциала Терсофа для системы C-Fe [121]

	m	$\gamma$	$\lambda_3, \text{\AA}^{-1}$	c	d	$\cos \theta$
C-C	3	1	0	38049	4.3484	-0.57058
Fe-Fe	1	0.0115751	0	1.28987 16	0.341321 9	0.26
C-Fe	1	0.00205862	0	8.95	0.720	-0.87

Таблица 4.1б – Параметры потенциала Герсофа для системы С–Fe [121]

	n	$\beta$	$\lambda_2, \text{\AA}^{-1}$	B, eV	R, \AA	D, \AA	$\lambda_1, \text{\AA}^{-1}$	A, eV
C-C	0.7275	0.000000	2.21	346.7	1.95	0.15	3.4879	1393.6
	1	16						
Fe-Fe	1	1	1.37	67.86	3.15	0.2	2.848	953.94
C-Fe	0	0	0	0	2.5	0.2	0	0

Для металлов с гранцентрированной решеткой нами используется потенциал погруженного атома ЕАМ [121, 122].

$$E_{tot} = \sum_i F_i(\rho_{h,i}) + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \phi_{ij}(R_{ij}), \quad (4.1)$$

$$\rho_{h,i} = \sum_{j \neq i} \rho_j^\alpha(R_{ij}), \quad (4.2)$$

где  $R_{ij}$  – расстояние между  $i$ -м и  $j$ -м атомами,  $\phi_{ij}$  – функция парного потенциала,  $\rho^\alpha$  – вклад в плотность заряда электронов от  $j$ -го атома в месте расположения  $i$ -го атома,  $F$  – функция «погружения» по величине равная энергии, необходимой для помещения  $i$ -го атома типа  $\alpha$  в электронное облако. Функция парного потенциала для атомов двух типов имеет вид

$$\phi_{AB}(R) = Z_A(R)Z_B(R)/R, \quad (4.3)$$

где  $Z_A, Z_B$  – эффективные заряды атомов А и В типа,

$$Z(R) = Z_0(1 + \beta R^\nu)e^{-\alpha R}, \quad (4.4)$$

а плотность заряда электронов

$$\rho^\alpha(R) = n_s \rho_s(R) + n_d \rho_d(R), \quad (4.5)$$

где  $n_s$  и  $n_d$  – количества внешних s и d электронов,  $\rho_s$  и  $\rho_d$  – плотности, связанные с s и d волновыми функциями.

Таблица 4.2 – Параметры потенциала EAM для платины [123]

	$Z_0$	$\alpha$	$\beta$	$\nu$	$n_s$
Pt	10	1.26	0.13	1	1.057

На рисунке 4.1. показан результат моделирования взаимодействия атомов платины с поверхностью графена при температуре  $T = 1600 \text{ K}$ , с целью выяснения возможности прохождения атомов металла через сеть атомов углерода, образующих графен.

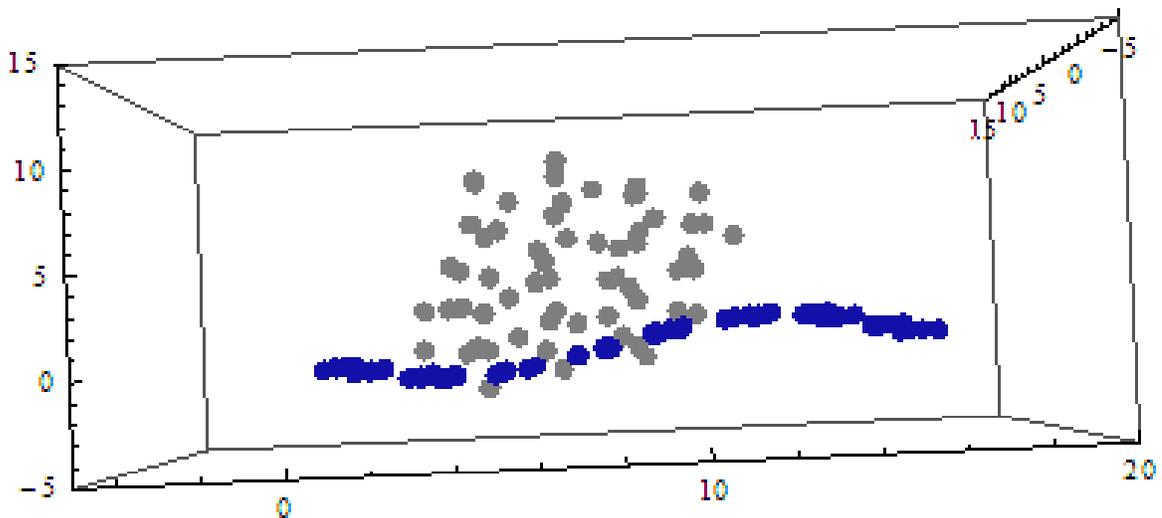


Рисунок 4.1 – Прохождение атомов платины с температурой  $T = 1600 \text{ K}$  через графен с температурой  $T = 1000 \text{ K}$

Для описания взаимодействия между атомами углерода и платины использован центральный потенциал Леннарда-Джонса (1.4) с параметром  $\varepsilon = 0.043 \text{ эВ}$  и переменным параметром  $\sigma = 1.3 \text{ \AA}$  заключенном в интервале  $1.3 \text{ \AA} < \sigma < 2.67 \text{ \AA}$ . Видно, что плоскость графена изгибается под действием давления  $P = 1.8 \text{ ГПа}$ , оказываемого потоком атомов платины, однако не пропускает атомы

платины через себя, до тех пор, пока радиус взаимодействия искусственно не был заметно уменьшен до значения, соответствующего  $\sigma = 1.3 \text{ \AA}$  (рисунок 4.1). Это означает, что интеркаляция не может проходить непосредственно через плоскость графена.

В работе [124] изучался процесс интеркаляции атомов калия под слой графена, выращенного на поверхности иридия. Был использован метод термопрограммируемой десорбции. При температуре 300 – 400 К атомы калия интеркалировали под слой графена в результате диффузии через края графеновых островков. В процессе нагревания образца наблюдались две десорбционные волны атомов калия с его поверхности при температурах  $T \sim 800 \text{ K}$  и  $T \geq 1900 \text{ K}$ . Первая волна соответствовала десорбции калия с внешней поверхности графена. Вторая волна являлась результатом выхода атомов калия из-под графена при вспучивании и поднятии краев графеновых островков.

В связи с этим методом МД нами была рассмотрена интеркаляция высокоориентированного графита через его края (рисунок 4.2).

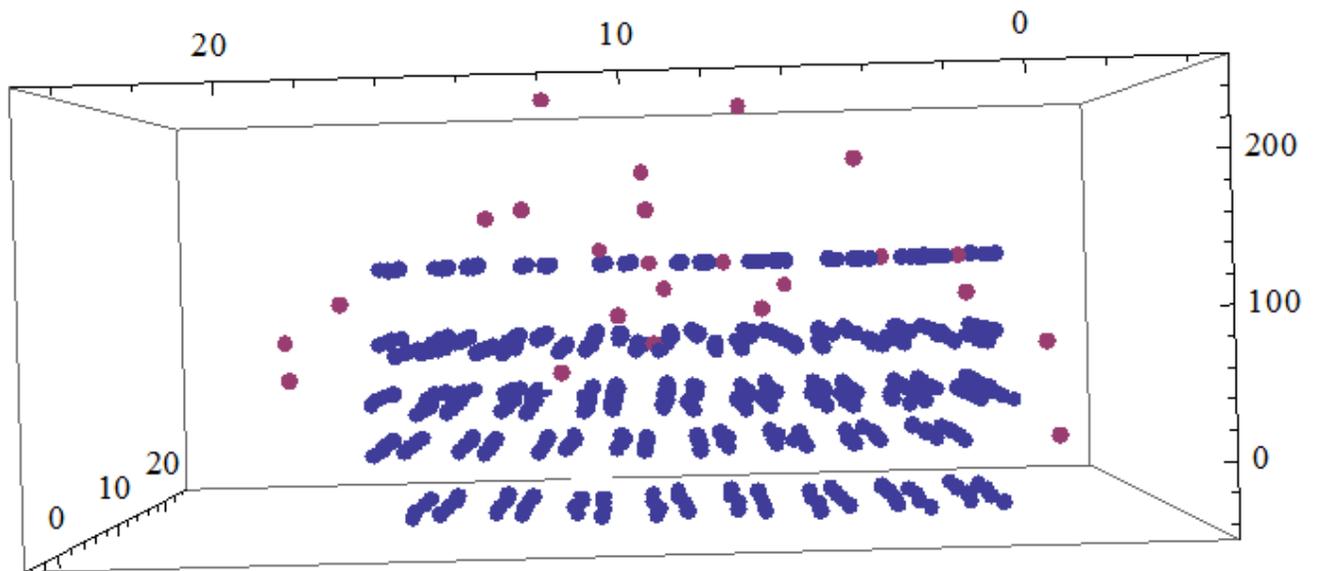


Рисунок 4.2 – Процесс интеркаляции высокоориентированного графита атомами калия в момент времени  $t = 50 \text{ ps}$

Взаимодействие между атомами углерода и калия описывалось потенциалом Леннарда-Джонса. Интеркалирование имеет место при табличных значениях параметров  $\sigma_{KC} = 3.47 \text{ \AA}$  и  $\varepsilon_{KC} = 3.02 \text{ мэВ}$  [51].

МД моделирование показывает также, что при проникновении атомов калия в межплоскостные промежутки графита происходит увеличение межплоскостного расстояния вплоть до отслоения внешней плоскости графита. Так для структуры  $C_8K$  межплоскостное расстояние увеличилось с  $3.34 \text{ \AA}$  до  $5.72 \text{ \AA}$ .

Увеличение межплоскостного расстояния двухслойной графеноподобной структуры с  $sp^3$  гибридизованными  $\sigma$  – связями между слоями (рисунок 3.14) при его интеркаляции атомами калия, полученное с помощью программы HyperChem, показано на рисунке 4.3.

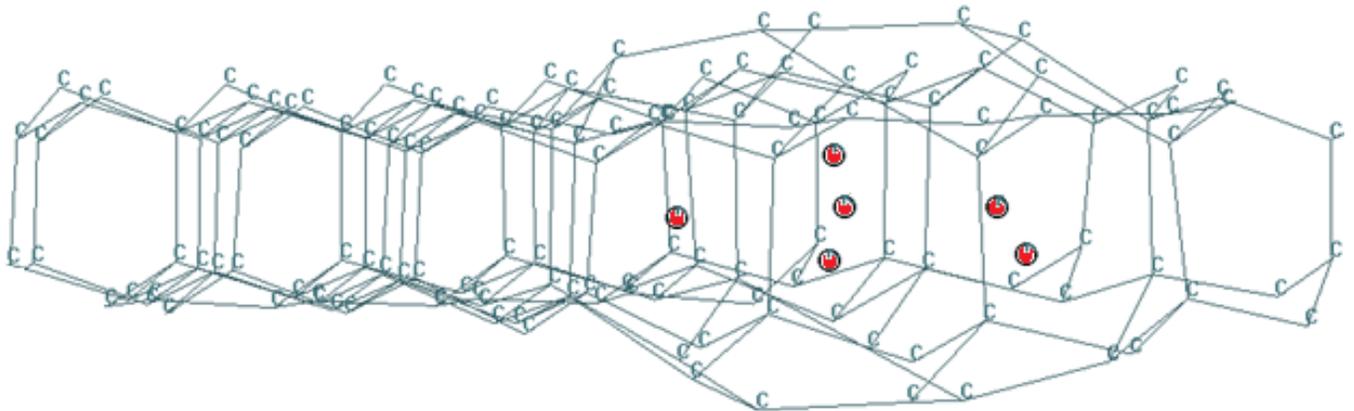


Рисунок 4.3 – Увеличение межплоскостного расстояния двухслойной графеноподобной структуры, интеркалированной атомами калия. Атомы калия обозначены красными кружками

В рамках молекулярной динамики с использованием программы LAMMPS нами была изучена колебательная динамика двухслойного графена, интеркалированного атомами калия, структура которого представлена на рисунке 4.4.

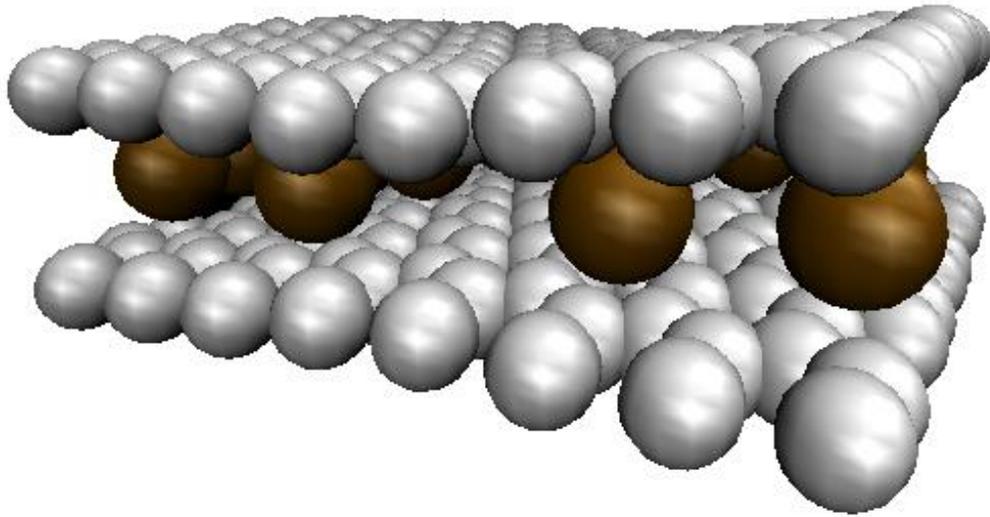


Рисунок 4.4 – Структура ( $C_8K$ ) двухслойного графена, интеркалированного атомами калия. Атомы калия представлены кружками коричневого цвета

Для показанной структуры были получены фононные дисперсионные кривые, представленные на рисунке 4.5.

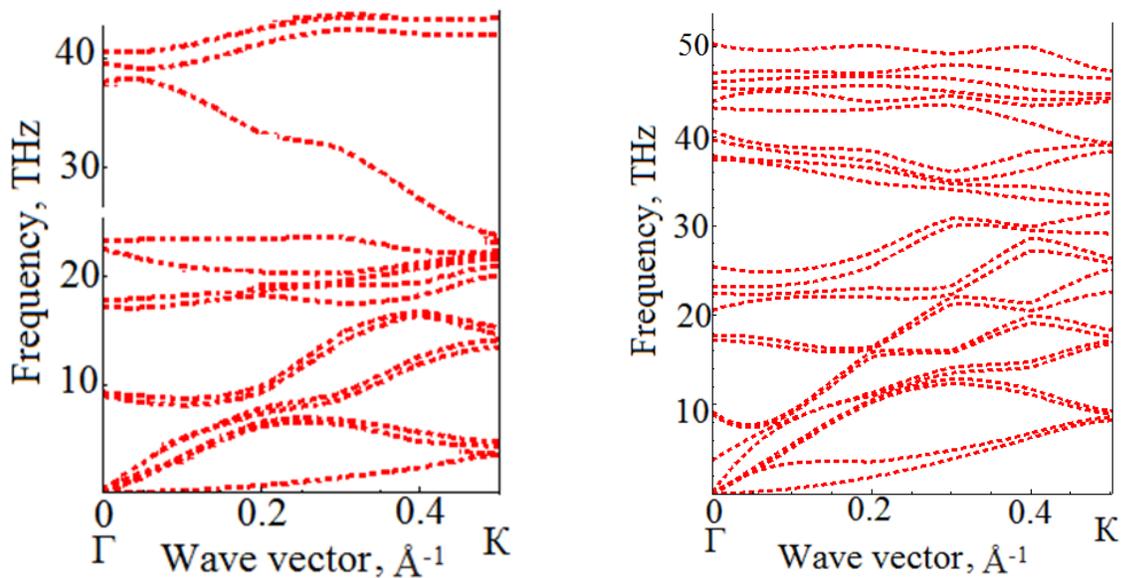
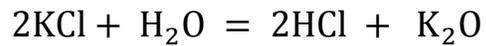
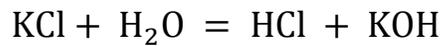


Рисунок 4.5 – Фононные дисперсионные кривые чистого двухслойного графена (слева) и двухслойного графена, интеркалированного атомами калия (справа)

## 4.2. Измерение ультранизкой гамма активности изотопа $K - 40$ в графите интеркалированном калием

Интеркаляция образца из рекристаллизованного графита производилась электрохимическим способом в насыщенном водном растворе соли  $KCl$  [125, 126]. При этом графитовая пластина использовалась в качестве катода, адсорбирующего ионы  $K^+$ , образуемые при диссоциации  $KCl$ . Помимо этого процесса протекают следующие реакции:



Продукты приведенных реакций удалялись с поверхности графитовой пластины промывкой водой.

Для выяснения эффективности интеркаляции рекристаллизованного графита атомами калия нами был разработан низкофоновый вариант метода изотопных маркеров – «меченых атомов». В методе использовано то обстоятельство, что природный изотопный состав калия содержит 0.012% долгоживущего гамма активного изотопа  $K-40$  с периодом полураспада  $1.28 \times 10^9$  лет. Схема распада изотопа  $K-40$  показана на рисунке 4.6.

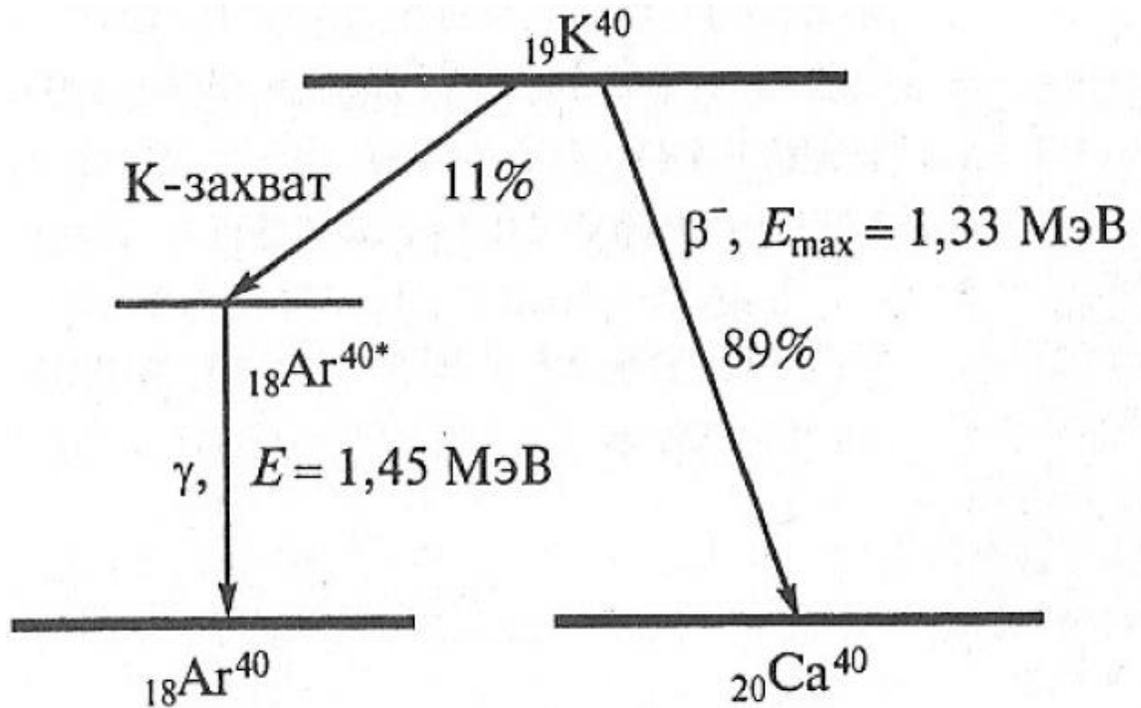


Рисунок 4.6 – Схема распада изотопа  $\text{K}-40$

Задачей являлось определение количества атомов интеркалята в графите на основе измерения его гамма активности и выяснение точности метода. Сложность эксперимента заключалась в ультранизкой гамма активности интеркалированного образца, которая составляла порядка одного распада в час. Поэтому для проведения измерений гамма активности интеркалированных образцов графита использовался низкофоновый спектрометр на основе особо чистого германия марки 4HPGe [127, 128]. Спектрометр расположен в подземной низкофоновой лаборатории НИКА Баксанской нейтринной обсерватории в тоннеле под горой Андырчи. Радиоактивный фон, обусловленный космическими лучами в этой лаборатории снижен в 2000 раз, что соответствует глубине 660 метров водного эквивалента. Схема измерительной установки показана на рисунке 4.7. Германиевый полупроводниковый детектор (рисунок 4.8), представляющий собой цилиндр диаметром и высотой 7 см, помещался в полость размерами  $260 \times 260 \times 280$  мм медной защиты с толщиной стенок 100 мм и с размерами по внешнему контуру  $460 \times 460 \times 480$  мм. Медная

защита предназначена для поглощения бета излучения свинцовой защиты, которая поглощает фоновые гамма кванты. Свинцовая защита имеет внешние размеры  $860 \times 860 \times 880$  мм толщину 200 мм. В свою очередь свинцовый конструктив окружен борированным полиэтиленом толщиной 80 мм с размерами по внешнему контуру  $1020 \times 1020 \times 1040$  мм, предназначенным для замедления и поглощения фоновых нейтронов, появляющихся в результате  $(\alpha, n)$  – реакции, где альфа частицы образуются в рядах распадов радиоактивных семейств U–238 и Th–232 [128]. С целью устранения накопления радиоактивного радона Rn–222 ( $T_{1/2} = 3.82$  суток) во внутренних полостях установки проводится их непрерывная прокачка парами жидкого азота.

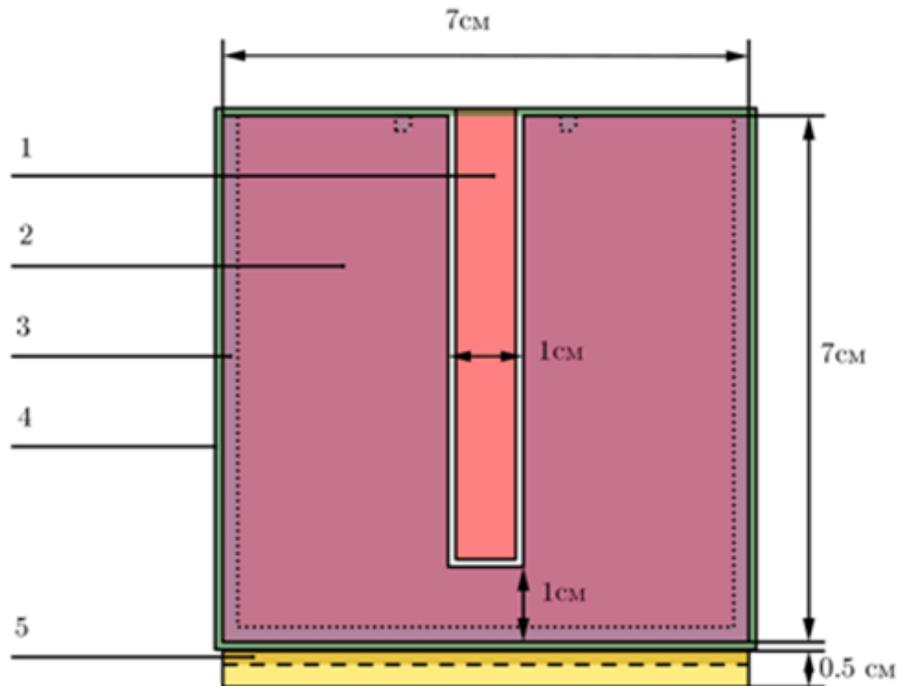


Рисунок 4.7 – Схема германиевого ППД детектора и размещения образца: 1 – медный анод, 2 – монокристалл германия, 3 – переходной германиевый слой, легированный литием, 4 – медный кожух толщиной 1 мм, 5 – графитовый образец, интеркалированный калием

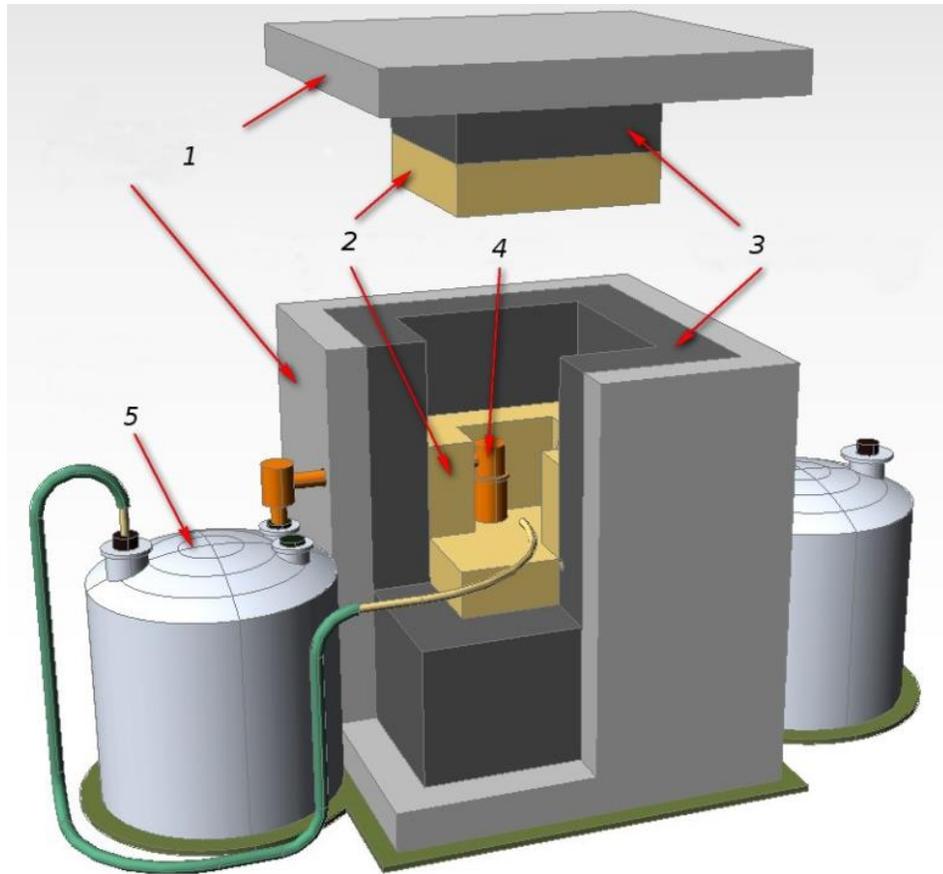


Рисунок 4.8 – Общий вид низкофоновой установки для германиевого ППД:  
 1 – борированный полиэтилен, 2 – медная защита, 3 – свинцовая защита, 4 – ППД,  
 5 – дьюар с жидким азотом

### 4.3. Результаты низкофоновых измерений

Экспонирование интеркалированного калием графитового образца проводилось в течение 384 часов. Число зарегистрированных за это время распадов  $K-40$  составило  $N_1 = 768$  событий. Это соответствует  $m = 0.17$  мг атомов калия, проинтеркалировавшего в графитовую пластину массой  $M = 23$  г. Полученный гамма спектр приведен на рисунке 4.9. Яркий максимум при энергии 1.46 МэВ соответствует гамма квантам, появляющимся при распаде ядра  $K-40$  в результате электронного захвата (10.72 %) с образованием дочернего ядра аргона  $Ar-40$

(рисунок 4.6). На том же рисунке красной линией показан фон полупроводникового детектора, набранный за 990 часов. Выраженные пики при энергиях ниже 700 кэВ соответствуют гамма квантам дочерних продуктов распада радона Rn–222.

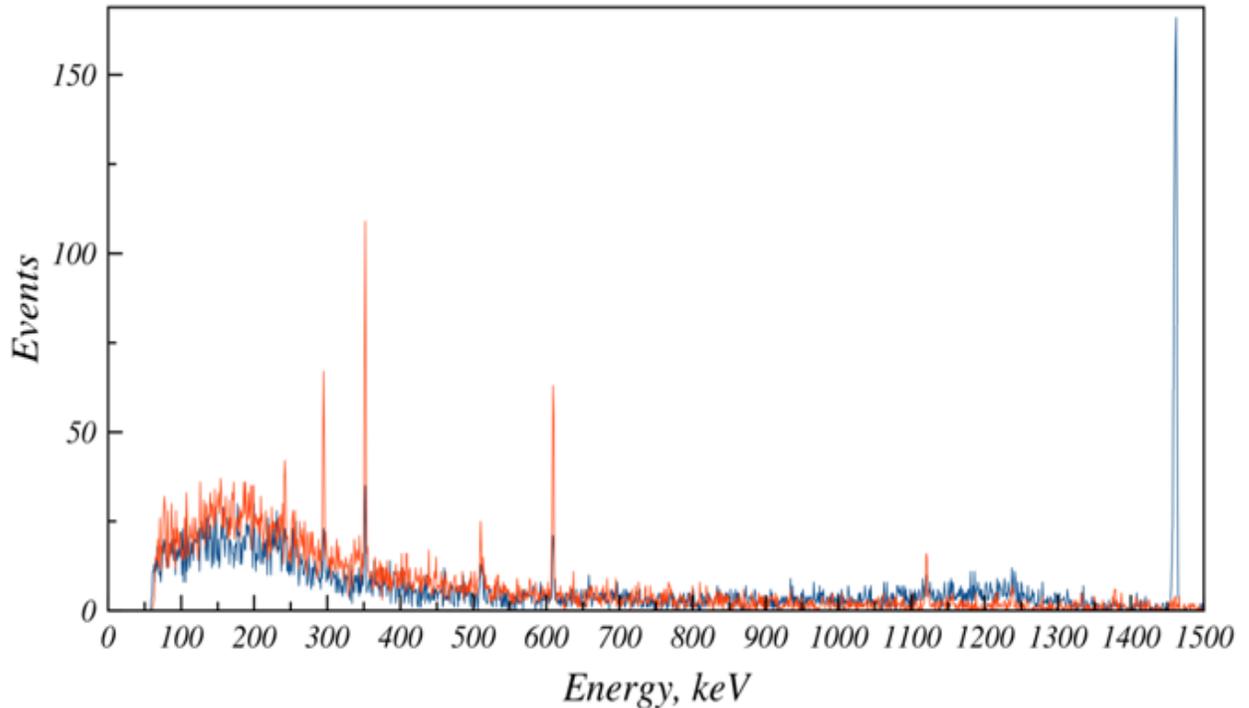


Рисунок – 4.9. Гамма спектр графитового образца, интеркалированного атомами калия с природным содержанием изотопа К-40, полученный с помощью германиевого полупроводникового детектора в низкофоновой камере НИКА за 384 часа экспозиции – синяя кривая, красная кривая – фон ППД за 990 часов

На рисунке 4.10 приведено сравнение результатов эксперимента и компьютерного моделирования с помощью программы Geant4.

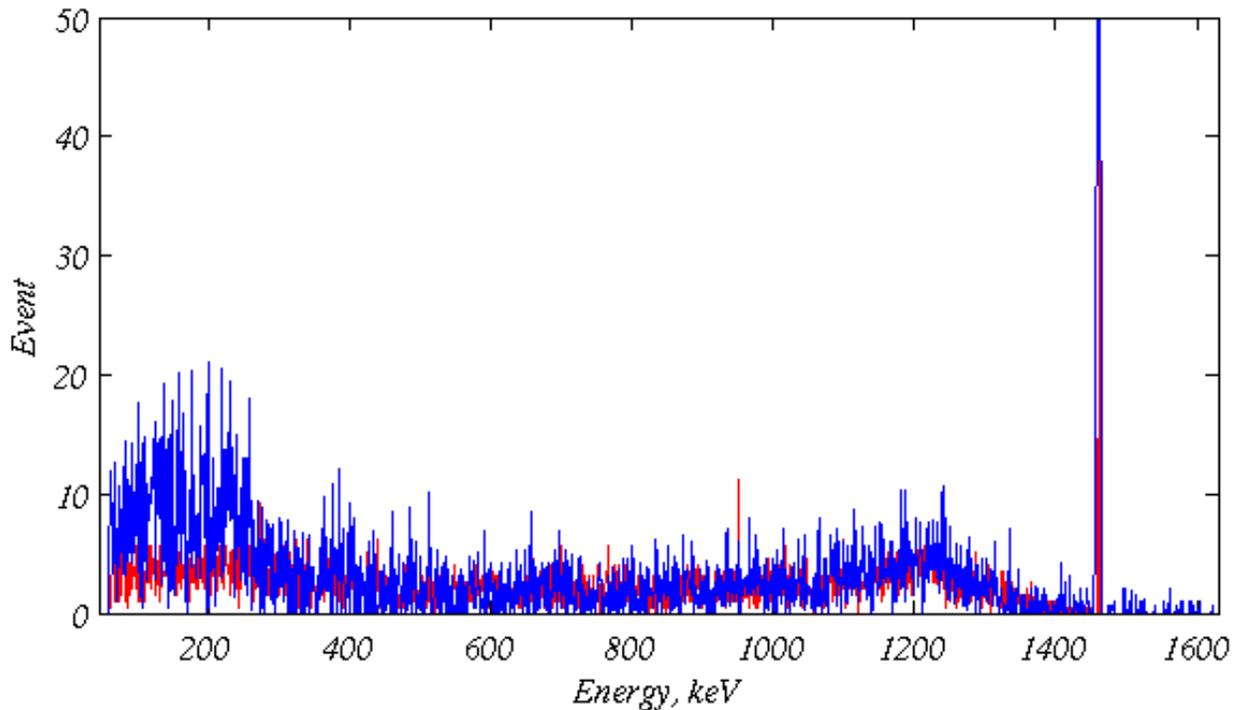


Рисунок – 4.10 Сравнение экспериментального гамма спектра интеркалированного калием графита – синяя кривая с моделированием с помощью программы Geant4 –красная кривая

#### ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 4

1. Методом молекулярной динамики изучен процесс интеркаляции атомами металлов высокоориентированного пиролиитического графита, и последующая релаксация решетки.
2. Проведен эксперимент по электрохимической интеркаляции пиролиитического графита атомами калия, при этом концентрация интеркалянта в графитовой матрице была установлена методом измерения гамма активности изотопа К-40 в низкофоновых условиях, она составила  $8.5 \text{ мкг/см}^2$ . Установлена точность метода гамма активных изотопных маркеров при определении эффективности интеркаляции.

Показано, что эффективность данного метода может быть доведена до  $10^{-8} - 10^{-9}$  г/г в случае использования интеркалята, высоко обогащенного изотопом  $K-40$ .

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе на основе методов молекулярной и колебательной динамики, рамановской спектроскопии и метода изотопных маркеров получены следующие результаты:

1. Разработана методика получения уравнения состояния инертных газов с учетом трехчастичных взаимодействий с помощью вириала силы. Показано, что для тяжелых инертных газов учет трехчастичных поляризационных взаимодействий вносит заметный вклад в уравнение состояния и значения критических параметров. Так для ксенона учет трехчастичных взаимодействий приводит к изменению критической температуры и давления на 5%.

2. Показано, что в начале процесса конденсации распределение частиц по кластерам в зависимости от параметра ранжирования кластеров носит универсальный характер.

3. Для Коб–Андерсеновской смеси криптона с ксеноном построено уравнение состояния Ван–дер–Ваальсовского типа и выявлен эффект покомпонентного расслоения вблизи критической точки конденсации.

4. На базе использования многочастичных потенциалов построены дисперсионные кривые, плотности фононных состояний и температурная зависимость среднеквадратичных смещений атомов в графеноподобных структурах.

5. Обнаружено, что при моделировании с использованием многочастичного потенциала типа Терсофа возможно появление изгибных колебаний плоскости графена мембранного типа с амплитудами, достигающими до  $10^{-2}$  длины образца.

6. Проведена идентификация графеноподобных структур, полученных методом химического осаждения из газовой фазы на поверхности сапфира на основе сравнения МД расчетов и данных по рамановскому рассеянию.

7. Построена молекулярно-динамическая модель интеркаляции графита атомами металлов и релаксации решетки интеркалированного графита. Получено, что в интеркалированном графите со структурой  $C_8K$  межплоскостное расстояние увеличивается с  $3.34 \text{ \AA}$  до  $5.72 \text{ \AA}$ .

8. Предложен и реализован новый метод определения эффективности интеркаляции графита атомами калия, по измерению активности гамма излучения изотопа калия  $K-40$ . В случае использования интеркалята высоко обогащенного изотопом  $K-40$  точность метода может быть доведена до  $10^{-8} - 10^{-9}$  г/г.

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Novoselov, K. S. Electric field effect in atomically thin carbon films / K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov. // *Science*. – 2004. – V.306. – P. 666–669.
2. Kelly, B.T. *Physic of graphite* / Kelly, B.T. // – London: Applied Science Publishers; – 1981.
3. Novoselov, K.S. Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene / Novoselov, K.S. A.K. Geim, S.V. Morozov, D.Jiang, M.I.Katsnelson, I.V. Grigorieva, S.V.Dubonos and A.A.Firsov // *Nature*. – 2005. – V. 438. – P.197–200.
4. Berger, C. Ultrathin Epitaxial Graphite : 2D Electron Gas Properties and a route toward graphene based nanoelectronics / C. Berger, Z. Song, T. Li, X. Li, A. Y. Ogbazghi, R. Feng, Z. Dai, A. N. Marchenkov, E.H. Conrad, P. N. First, W. A. de Heer // *J. Phys. Chem. B*. – 2004. – V.108. – P.19912–19916.
5. Lemme, M.C. A graphene field-effect device / M.C.Lemme, T.J.Echtermeyer, M.Baus, H.Kurz // *IEEE Electron Device Lett.* – 2007. – V. 28. – P. 282–284.
6. Shu-Jen Han. Graphene technology with inverted-T gate and RF passives on 200 mm platform / Shu-Jen Han, Alberto Valdes-Garcia, Ageeth A. Bol. // *Electron Devices Meeting (IEDM) IEEE International*. – 2011. – 12504153.
7. Su Ki Keun. Coexisting massive and massless Dirac fermions in symmetry-broken bilayer graphene / Su Ki Keun, A. L. Walter, L. Moreschini, T. Seyller, K. Horn, E. Rotenberg, A. Bostwick // *Nature Materials*. – 2013. – V.12. – P. 887–892.
8. Britnell, L. Field-effect tunneling transistor based on vertical graphene heterostructures / L. Britnell , R. V. Gorbachev , R. Jalil , B. D. Belle , F. Schedin , M. I. Katsnelson, L. Eaves, S. V.Morozov, N. M. R. Peres, J. Leist, A. K. Geim, K. S. Novoselov, L. A. Ponomarenko // *Science*. – 2012. – V. 335. – P. 947–950 .

9. Alymov, G. Abrupt current switching in graphene bilayer tunnel transistors enabled by van Hove singularities / G. Alymov, V.Vyurkov, V.Ryzhii, D.Svintsov // *Scientific Reports*. – 2016. – V.6. – № 24654.
10. Jorio, A. Raman spectroscopy in graphene related systems / A. Jorio, Riichiro Saito, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus. – 2011. – WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. – 354 P.
11. Thomsen, C. Double resonant raman scattering in graphite / C. Thomsen, S. Reich. // *Phys. Rev. Lett.* – 2000. – V.85. – P. 5214–5217.
12. Ni, Z. H. Raman spectroscopy and imaging of graphene / Z. H. Ni, Y. Y. Wang, T. Yu, Z. X. Shen // *Nano Research*. – 2008. – V.1. – № 4. – P.273–291.
13. Wang, Y. Y. Raman studies of monolayer graphene: the substrate effect / Y. Y. Wang, Z. H. Ni, T. Yu et al. // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2008. – V.112. – № 29. – P.10637–10640.
14. Pimenta, M. A. Studying disorder in graphite-based systems by Raman spectroscopy / M. A. Pimenta, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, L. G. Canc,ado, A. Jorio, R. Saito // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2007. – V.9. – № 11. – P.1276–1291 .
15. Lucchese, M.M. Quantifying ion-induced defects and Raman relaxation length in graphene / M.M. Lucchese, F. Stavale, E.H. Martins Ferreira, C. Vilani, M.V.O. Moutinho, R.B. Capaz, C.A. Achete, A. Jorio. // *Carbon*. – 2010. – V.48. – P.1592–1597.
16. Jorio, A. Raman spectroscopy in graphene related systems / A. Jorio, Riichiro Saito, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus. – 2011. – WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. – 354 P.
17. Childres, I. Effect of oxygen plasma etching on graphene studied using Raman spectroscopy and electronic transport measurements / I. Childres, L. A. Jauregui, J. Tian, Y. P. Chen. // *New Journal of Physics*. – 2011. – V.13. – 025008.
18. Geim, A. K. Graphene: Status and Prospects / A. K. Geim // *Science*. – 2009. – V. 324. – P.1530–1534.

19. Lu, X. Tailoring graphite with the goal of achieving single sheets / X. Lu, M. Yu, H. Huang, R.S. Ruoff. // *Nanotechnology*. – 1999. – V.10. – P. 269–272.
20. Neugebauer, P. How perfect can graphene be? / P. Neugebauer, M. Orlita, C. Faugeras, A.-L. Barra, M. Potemski. // *Phys. Rev. Lett.* – 2009. – V.103. – 136403.
21. Shukla, A. Graphene made easy: High quality, large-area samples / A. Shukla, Rakesh Kumar, J. Mazher, A. Balan. // *Solid State Communications*. – 2009. – V.149. – P.718–721.
22. Lenner, M. Ultrafast laser ablation of graphite / M. Lenner, A. Kaplan, Ch. Huchon, R. E. Palmer. // *Phys. Rev.* – 2009. – V.79. – 184105.
23. Emtsev, K.V. Towards wafer-size graphene layers by atmospheric pressure graphitization of silicon carbide / K.V. Emtsev, A. Bostwick, K. Horn, J. Jobst, G. L. Kellogg, L. Ley, J. L. McChesney, T. Ohta, S.A. Reshanov, J. Röhrl, E. Rotenberg, A. K. Schmid, D. Waldmann, H.B. Weber, T. Seyller // *Nature Materials*. – 2009. – V.8. – P. 203–207.
24. De Heer, W.A. Large area and structured epitaxial graphene produced by confinement controlled sublimation of silicon carbide / W.A. de Heer, C. Berger, M. Ruan, M. Sprinkle, X. Li, Y. Hu, B. Zhang, J. Hankinson, E. Conrad // *PNAS*. – 2011. – V. 41. – P.16900–16905.
25. Li, X. Graphene films with large domain size by a two-step chemical vapor deposition process / X. Li, C.W. Magnuson, A. Venugopal, J. An, J.W. Suk, B. Han, M. Borysiak, W. Cai, A. Velamakanni, Y. Zhu, L. Fu, E.M. Vogel, E. Voelkl, L. Colombo, R.S. Ruoff // *Nano Lett.* – 2010. – V.10. – P. 4328–4334.
26. Li, X. Large-area graphene single crystals grown by low-pressure chemical vapor deposition of methane on copper / X. Li, C.W. Magnuson, A. Venugopal, R.M. Tromp, J.B. Hannon, E.M. Vogel, L. Colombo, R.S. Ruoff // *J. Am. Chem. Soc.* – 2011. – V.9. – P.2816 – 2818.
27. Bae, S. Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes / S. Bae, H. Kim, Y. Lee et al. // *Nature Nanotechnology*. – 2010. – V.5. – №. 8. – P.574 –578.

28. Yu, Q. Graphene segregated on Ni surfaces and transferred to insulators / Q. Yu, J. Lian, S. Siriponglert, H. Li, Y. P. Chen, and S.- S. Pei // *Appl. Phys. Lett.* – 2008. – V. 93. – 113103.
29. Lee, S. Wafer scale homogeneous bilayer graphene films by chemical vapor deposition / S. Lee, K. Lee, Z. Zhong // *Nano Letters.* – 2010. – V.10. – P. 4702–4707.
30. Dresselhaus, M. S. Intercalation compounds of graphite / M. S. Dresselhaus and G. Dresselhaus // *Adv. Phys.* – 2002. – V. 51. – P.1–186.
31. Vallés, C. Solutions of negatively charged graphene sheets and ribbons / C. Vallés, C. Drummond, H. Saadaoui, C. A. Furtado, M. He, O. Roubeau, L. Ortolani, M. Monthieux, A. Pénicaud // *J. Am. Chem. Soc.* – 2008. – V.130. – P.15802–15804.
32. Catheline, A. Graphene solutions / A. Catheline, C. Vallés, C. Drummond, L. Ortolani, V. Morandi, M. Marcaccio, M. Iurlo, F. Paolucci, A. Pénicaud // *Chem. Commun.* – 2011. – V. 47. – P.5470–5472.
33. Catheline, A. Solutions of fully exfoliated individual graphene flakes in low boiling point solvents / A. Catheline, L. Ortolani, V. Morandi, M. Melle-Franco, C. Drummond, C. Zakri, A. Pénicaud // *Soft Matter.* – 2012. – V.8. – P.7882–7887.
34. Penicaud, A. Deconstructing Graphite: Graphenide solutions / A. Penicaud, Carlos Drummond // *Acc. Chem. Res.* – 2013. – V. 46. – P.129–137.
35. Milner, E.M. Structure and morphology of charged graphene platelets in solution by Small-Angle Neutron Scattering / E.M. Milner, N.T. Skipper, C.A. Howard, M.S.P. Shaffer, D.J. Buckley, K.A. Rahnejat, R.J. Cullen, R.K. Heenan, P. Lindner, R. Schweins // *J. Am. Chem. Soc.* – 2012. – V.134. – P.8302–8305.
36. Englert, J.M. Covalent bulk functionalization of graphene / J.M. Englert, C. Dotzer, G. Yang, M. Schmid, C. Papp, J.M. Gottfried, H.P. Steinruck, E. Spiecker, F. Hauke, A. Hirsch // *Nature Chem.* – 2011. – V.3. – P.279–286.

37. Li, X. L. Highly conducting graphene sheets and Langmuir-Blodgett films / X. L. Li, G. Y. Zhang , X. D. Bai , X. M. Sun , X. R. Wang , E. Wang , H. J. Dai // *Nat. Nanotechnol.* – 2008. – V.3. – P.538–542.
38. Shih, C. Bi- and trilayer graphene solution / C. Shih, A. Vijayaraghavan, R. Krishnan, R. Sharma, J. Han, M. Ham, Z. Jin, S. Lin, G.L.C. Paulus, N. F. Reuel, Q.Wang, D. Blankschtein, M.S. Strano // *Nature Nanotech.* – 2011. – V.6. – P.439–445.
39. Hernandez, Y. High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite / Y. Hernandez, V. Nicolosi, M. Lotya, F.M. Blighe, Z. Sun, S. De, I.T. McGovern, B. Holland, M. Byrne, Y. K. GunKo, J. Boland, P. Niraj, G. Duesberg, S. Krishnamurthy, R. Goodhue, J. Hutchison, V. Scardaci, A.C. Ferrari, J.N. Coleman // *Nature Nanotechnology.* – 2008. – V.3. – P.563–568.
40. Su, C. Electrical and spectroscopic characterizations of ultra-large reduced graphene oxide monolayers / C. Su, Y. Xu, W. Zhang, J. Zhao, X. Tang, C. Tsai, L. Li // *Chem. Mater.* – 2009. – V.21. – P.5674–5680.
41. Becerril, H.A. Evaluation of solution-processed reduced graphene oxide films as transparent conductors / H.A. Becerril, J. Mao, Z. Liu, R.M. Stoltenberg, Z. Bao, Y. Chen // *ACS Nano.* – 2008. – V.2. – P.463–470.
42. Gomez-Navarro, C. Electronic transport properties of individual chemically reduced graphene oxide sheets / C. Gomez-Navarro, R. Thomas Weitz, A. M. Bittner, M. Scolari, A. Mews, M. Burghard, K. Kern // *NanoLett.* – 2007. – V.7. – P.3499.
43. Si, Y. Synthesis of water soluble graphene / Y. Si, E.T. Samulski // *NanoLett.* – 2008. – V.8. – P.1679–1682.
44. Trusovasa, R. Reduction of graphite oxide to graphene with laser irradiation / R. Trusovasa, K. Ratautasa, G. Raciukaitisa, J. Barkauskasb, I. Stankevicieneb, G. Niaurac, R. Mazeikiene // *Carbon.* – 2013. – V.52. – P.574–582.

45. Robinson, J.T. Wafer-scale reduced graphene oxide films for nanomechanical devices / J.T. Robinson, M. Zalalutdinov, J.W. Baldwin, E. S. Snow, Z. Wei, P. Sheehan, B.H. Houston // *NanoLett.* – 2008. – V.8. – P.3441–3445.
46. Davis, V.A. True solutions of single-walled carbon nanotubes for assembly into macroscopic materials / V.A. Davis, A.N.G. Parra-Vasquez, M.J. Green, P.K. Rai et al. // *Nature Nanotech.* – 2009. – V.4. – P.830–834.
47. Behabtu, N. Spontaneous high-concentration dispersions and liquid crystals of graphene / N. Behabtu, J.R. Lomeda, M.J. Green, A.L. Higginbotham, A. Sinitskii, D.V. Kosynkin, D. Tsentelovich, A.N.G. Parra-Vasquez, J. Schmidt, E. Kesselman, Y. Cohen, Y. Talmon, J.M. Tour, M. Pasquali // *Nature Nanotech.* – 2010. – V.5. – P.406–411.
48. Zhan, N. Layer-by-layer synthesis of large-area graphene films by thermal cracker enhanced gas source molecular beam epitaxy / N. Zhan, M. Olmedo, G. Wang, J. Liu // *Carbon.* – 2011. – V.49. – P. 2046–2052.
49. He, H. A new structural model for graphite oxide / H. He, J. Klinowski, M. Forster, A. Lerf // *Chemical Physics Letters.* – 1998. – V. 287. – P.53–56.
50. Hummers, W. S. Preparation of graphitic oxide / W. S. Hummers, R. E. Offeman // *Journal of the American Chemical Society.* – 1958. – V. 80. – P.1339–1340.
51. Purewal, J. Hydrogen diffusion in potassium intercalated graphite studied by quasielastic neutron scattering / J. Purewal, J. B. Keith, C. C. Ahn, C. M. Brown, M. Tyagi // *J. Chem. Phys.* – 2012. – V.137. – 224704.
52. Moore, A.W. Chemistry and physics of carbon / A.W. Moore, P.L. Walker, P.A. Throer // Marcel Dekker Inc., New York. – 1981. – V.17. – 233 P.
53. Su, C. Electrical and spectroscopic characterizations of ultra-large reduced graphene oxide monolayers / C. Su, Y. Xu, W. Zhang, J. Zhao, X. Tang, C. Tsai, L. Li // *Chem. Mater.* – 2009. – V.21. – P.5674–5680.

54. Becerril, H.A. Evaluation of solution-processed reduced graphene oxide films as transparent conductors / H.A. Becerril, J. Mao, Z. Liu, R.M. Stoltenberg, Z. Bao, Y. Chen // *ACS Nano*. – 2008. – V.2. – P.463–470.
55. Herold, A. Recherchessur les composes dinsertion du graphite / A. Herold // *Bull. Soc. Chim. Fr.* – 1955. – V.187. – P. 999.
56. L. R. Radovich // *Chemistry and physics of carbon*. – 2012. – V. 31. – 297 P.
57. Toshiaki Enoki. Graphite Intercalation Compounds and Application / Toshiaki Enoki, Masatsugu Suzuki, Morinobu Endo // – Oxford University Press. – 2003. – 456 P.
58. Nishitani, R. In situ observation of staging in potassium graphite intercalation compounds / R. Nishitani, Y. Uno, H. Suematsu // *Phys. Rev. B*. – 1983. – V. 27. – P. 6572–6576.
59. Li, K. Superconductivity in Ca-intercalated epitaxial graphene on silicon carbide / K. Li, X. Feng, W. Zhang, Y. Ou, L. Chen // *Appl. Phys. Lett.* – 2013. – V.103. – 062601.
60. Hannay, N. B. Superconductivity in graphitic compounds / N. B. Hannay, T. H. Geballe, B. T. Matthias, K. Andres, P. Schmidt D. Mac Nair // *Phys. Rev. Lett.* – 1965. – V.14. – P. 225–229.
61. Koike, Y. Superconductivity in the graphite-potassium intercalation compound  $C_8K$  / Y. Koike, S. Tanuma, H. Suematsu, K. Higuchi // *J. Phys. Chem. Solids*. – 1980. – V.41. – P.1111–1118.
62. Emery, N. Superconducting graphite intercalation compounds with calcium / N. Emery, C. Herold, J.-F. Mareche, P. Lagrange, C. Bellouard, G. Lamura, E. Di Gennaroc, A. Andreone // *Solid State Sciences*. – 2008. – V.10. – P. 446–470.
63. Philpott, M.R. Molecular dynamics simulation of water in a contact with an iron pyrite  $FeS_2$  surface / M.R. Philpott, I.Yu. Goliney, and T.T. Lin // *The Journal of Chem. Phys.* – 2004. – V.120. – P.1943–1950.

64. Akhmatov, Z. A. Results of searching for solar hadronic axions emitted in the M1 transition in  $^{83}\text{Kr}$  nuclei / Z. A. Akhmatov, Yu. M. Gavriluk, A. M. Gangapshev, A. V. Derbin // *Phys. of Part. and Nucl.* – 2018. – V.49. – No.4. – P.599–601.
65. Abraham, F. F. Computational statistical mechanics: methodology, applications and supercomputing / F. F. Abraham // *Advances in Physics.* – 1986. – V.35. – P.1–111.
66. Allen, M. P. Computer Simulation of Liquids / M. P. Allen, D. J. Tildesley // Clarendon Press, Oxford, – 1987.
67. Plimpton, S. Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics / S. Plimpton // *Journal of Computational Physics.* – 1995. – V.117. – P.1–19.
68. Nijmeijer, M. J. P. A Molecular dynamics simulation of the Lennard-Jones liquid-vapor interface / M. J. P. Nijmeijer, A. F. Bakker, C. Bruin, and J. H. Sikkenk // *J. Chem. Phys.* – 1988. – V. 89. – P. 3789–3792.
69. Stoddard, S. D. Numerical experiments on the stochastic behavior of a Lennard-Jones gas system / S. D. Stoddard, J. Ford. // *Phys. Rev. A.* – 1973. – V.8. – P.1504–1508.
70. Axilrod, B. M. Interaction of the van der Waals type between three atoms / B. M. Axilrod, E. Teller // *Journal of Chemical Physics.* – 1943. – V.11. – P.299–300.
71. Stillinger, F. H. Computer simulation of local order in condensed phase of silicon / F. H. Stillinger, T. A. Weber // *Phys. Rev. B.* – 1985. – V. 31. – P. 5262–5271.
72. Tersoff, J. New empirical approach for the structure and energy of covalent systems / J. Tersoff // *Phys. Rev. B.* – 1988. – V.37. – P.6991-7000.
73. Tersoff, J. Empirical interatomic potential for silicon with improved elastic properties / J. Tersoff // *Phys. Rev. B.* – 1988. – V.38. – P.9902–9905.
74. Brenner, D. W. Empirical potential for hydrocarbons for use in simulating the chemical vapor deposition of diamond films / D. W. Brenner // *Phys. Rev. B.* – 1990. – V. 42. – P.9458 –9471.
75. Yamaguchi Y. A molecular dynamics simulation of the fullerene formation process / Y. Yamaguchi and S. Maruyama // *Chem. Phys. Lett.* – 1988. – V. 286. – P. 336–342.

76. Maruyama S. A molecular dynamics demonstration of annealing to a perfect  $C_{60}$  structure / S. Maruyama and Y. Yamaguchi // Chem. Phys. Lett. – 1988. – V. 286. – P.343–349.
77. Tokumasu, T. Parallel computing of diatomic molecular rarefied gas flows / T. Tokumasu, Y. Matsumoto // Parallel computing. – 1997. – V. 23. – P.1249–1260.
78. Anderson, H. C. Molecular dynamics simulations at constant pressure and/or temperature / H. C. Anderson // J. Chem. Phys. – 1980. – V.72. – P.2384–2393.
79. Nose, S. A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods / S. Nose // J. Chem. Phys. – 1984. – V. 81. – P.511–519.
80. Hoover, W. G. Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions / W. G. Hoover // Phys. Rev. A. – 1985. – V.31. – P. 1695–1697.
81. Berendsen, H. J. C. Molecular dynamics with coupling to an external bath / H.J.C. Berendsen, J.P.M. Postma, W.F. van Gunsterne, A. Di Nola, J.R. Haak // The Journal of chemicalphysics. – 1984. – V. 81. – P. 3684–3690.
82. Хокни, Р. Численное моделирование методом частиц / Р. Хокни // Издат. Мир. Москва – 1987. – 638с.
83. Гулд, Х. Компьютерное моделирование в физике / Х. Гулд, Я. Тобочник // Изд. Мир. – Москва, 1990. – Часть 1, – 347с.
84. Хоконов, А. Х. Уравнение состояния монослоя криптона на поверхности графита / А. Х. Хоконов, М. Х. Долов, Г. Н. Кочесоков, Л. А. Хамукова // Теплофизика высоких температур. – 2009. – Т.47. – №5. – С. 796-799.
85. Хоконов, А. Х. Получение уравнения состояния наносистем вблизи точки конденсации в рамках метода молекулярной динамики / А.Х. Хоконов, Л.А. Хамукова, А.В. Камарзаев // «Прикладные аспекты геологии, геофизики и экологии с использованием современных информационных технологий». Майкоп, – 2011. – С. 224-232.
86. Akhmatov Z. A., Khokonov A. Kh., Khokonov M. Kh. Equations of state of noble gases and their mixtures with allowance for three-body interaction in molecular dynamics /

- Akhmatov Z. A., Khokonov A. Kh., Khokonov M. Kh. // *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics.* – 2016. – V. 80. – P.1358–1360.
87. Норман, Г.Э. Применение суперкомпьютеров для молекулярно-динамического моделирования процессоров в конденсированных средах / Г.Э. Норман, А.В. Янилкин, П.А. Жияев, А.Ю. Куксин, В.В. Писарев, В.В. Стегайлов // *Вычислительные методы и программирование.* – 2010. – Т.11. – С.111-116.
88. *Физические величины. Справочник.* Под ред. Григорьева И.С. и Мейлихова Е.З. Москва, Энергоатомиздат, – 1991 г. – 1232 с.
89. Verlet, L. Computer experiments on classical fluids. I. Thermodynamical properties of Lennard-Jones molecules / L. Verlet // *Physical Review.* – 1967. – V.159. – P. 98–103.
90. И.А. Квасников *Термодинамика и статистическая физика. Теория равновесных систем.* – М.: МГУ. – 1991. – 800 с.
91. Akhmatov, Z. A. Virial based equations of state with account of three-body interaction for noble gases and their mixtures / Akhmatov Z. A. Khokonov A. Kh., Khokonov M. Kh. // *Journal of Phys. C.* – 2016. – V.774. – 012038.
92. Осипенко, И.А. Многоатомные взаимодействия в теории модулей упругости высокого порядка: общая теория / И.А. Осипенко, О.В. Кукин, А.Ю. Гуфан // *Физика твердого тела.* – 2013. – Т. 55. – С.2289–2296.
93. Axilrod, B. M. Interaction of the van der Waals type between three atoms / B. M. Axilrod, E. Teller // *Journal of Chemical Physics.* – 1943. – V.11. – P.299–300.
94. Ахматов, З.А. Получение уравнения состояния инертных газов и их смеси с учетом трехчастичных взаимодействий методом молекулярной динамики / Ахматов З.А., Хоконов А.Х., Хоконов М.Х. // *Материалы III Международной научно-практической конференции «Прикладные аспекты геологии, геофизики и геоэкологии с использованием современных информационных технологий».* г. Майкоп. – 2015. – С. 23–27.

95. Akhmatov, Z.A. Equation of state inert gases and mixtures there of with account three-particle interaction within the molecular dynamics method / Akhmatov Z.A., Khokonov A.Kh., Khokonov M.Kh. // Труды V международного междисциплинарного симпозиума «Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы». Нальчик - Ростов-на-Дону, – 2015. – Т1. – В.5. – С. 303-309.
96. Зуев, В.Е. Статистические модели температуры и газовых компонент атмосферы / В.Е. Зуев, В.С. Комаров // – Л.: Гидрометеоздат. – 1986.
97. Soren Toxvaerd, Thomas B. Schroder, Jeppe C. Dyre // Journal ref: J. Chem. Phys. – 2009. – V.130. – 224501.
98. Kob, W. Scaling behavior in the  $\beta$ -relaxation regime of a super cooled Lennard-Jones mixture / W. Kob, H.C. Andersen // Physical Review Letters. – 1994. – V.73. – P.1376 – 1379.
99. М.П. Вукалович, И.И. Новиков // М. –Л.: Госэнергоиздат. – 1948.
100. Castro Neto, A. H. The electronic properties of graphene / A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, and A. K. Geim // Rev. Mod. Phys. – 2009. – V.81. P. 109–153.
101. Jorio, A. Raman spectroscopy in graphene related systems 1st edition / Ado Jorio, Mildred S. Dresselhaus // Wiley. – 2011. – 368 p.
102. Abe, Y. Electron Energy Loss Spectroscopy of Graphene Identified by Aberration, Corrected TEM at 300kV/ Y Abe, T Tanaka, H Sawada, E Okunishi, Y Kondo, Y Tanishiro and K Takayanagi // Microscopy and Microanalysis. – 2009. – V.15. – P.1484 – 1485.
103. Falkovsky, L. A. Phonon dispersion in graphene / L. A. Falkovsky // Journal of Experimental and Theoretical Physics. – 2007. – V. 105. – №2. – P.397–403
104. Хоконов, А. Х. Аналитическая модель поперечных колебаний графена / Хоконов, А. Х. // Известия РАН. Серия физическая. – 2014. – Т.78. – №8. – С. 991–994.

105. Wirtz L. The phonon dispersion of graphite revisited / Wirtz L., Rubio A. // *Solid State Communications*. – 2004. – V.131. – № 3. – P.141–152.
106. Ахматов, З.А. Изучение адсорбции атомов водорода и металлов на поверхности графена методами молекулярной динамики и Рамановской спектроскопии / Ахматов З.А., Хоконов А.Х., Тарала В.А. // *Актуальные проблемы современного материаловедения: коллективная монография. Комплексный Научно-Исследовательский Институт РАН им. Х.И. Ибрагимова – Грозный*: – 2015. – 212 с.
107. Sofo, J.O. Graphane: A two-dimensional hydrocarbon /J.O. Sofo, A.S. Chaudhari, G.D. Barber // *Phys. Rev. B*. – 2007. – V.75. – 153401.
108. A. C. Ferrari, J. C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K. S. Novoselov, S. Roth, and A. K. Geim. Raman spectrum of graphene and graphene layers // *Phys. Rev. Lett.* – 2006. – V.97. – 187401.
109. Kong, L. T. Phonon dispersion measured directly from molecular dynamics simulations / L.T. Kong // *Computer Physics Communications*. – 2011. – V.182. – P. 2201–2207.
110. Michel, K. H. Theory of the elastic constants of graphite and graphene / K. H. Michel, B.Verberck // *Phys. Stat. Sol. (B)*. – 2008. – V.10. – P. 2177–2180.
111. Gauster, W. B. Elastic constants and Grüneisen parameters of pyrolytic graphite / W. B. Gauster // *Philosophical Magazine*. – 2006. – P.687-700.
112. Абдуллаев, Н.А. Параметры Грюнайзена в слоистых структурах / Н.А. Абдуллаев // *Физика твердого тела*. – 2001. – Т.43. – В. 4. – P. 697–700.
113. Ackerman, M. L. Anomalous dynamical behavior of freestanding graphene membranes / M. L. Ackerman, P. Kumar, M. Neek-Amal, P. M. Thibado, F. M. Peeters, and Surendra Singh // *Phys. Rev. Lett.* – 2016. – V.117. – P.1–5.
114. William, H. "Preface to the Third Edition". *Numerical Recipes: The Art of Scientific Computing* / William, H. Teukolsky, S.A., Vetterling, W. T., Flannery, B. P. // New York: Cambridge University Press. – 2007. –V.3.

115. Rumeng, L. Thermal vibration of a single-layered graphene with initial stress predicted by semiquantum molecular dynamics / Rumeng, L. Lifeng, W., Jingnong J. // *Mater. Res. Express.* – 2016. – V. 3. – P. 1–10.
116. Wallace, P. R. The band theory of graphite / P. R. Wallace // *Physical Review.* – 1947. – V.71. – № 9. –P. 622–634.
117. Akhmatov, Z. A. Vibrational dynamics of pristine and the hydrogenated graphene surface / Akhmatov Z. A., Khokonov A. Kh., Tarala V. A. // *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics.* –2016. –V. 80. –P.1341–1343.
118. Venezuela, P. Theory of double-resonant Raman spectra in graphene: Intensity and line shape of defect-induced and two-phonon bands / P. Venezuela, M. Lazzeri, F. Mauri // *Phys. Rev. B.* –2011. –V. 84. – P.1–25.
119. Желтиков, А.М. Комбинационное рассеяние света в фемто- и аттосекундной физике /А.М. Желтиков // *УФН.* – 2011. – Т. 181. – №1. – С. 33-58.
120. Akhmatov, Z.A. Simulation of hydrogen storage in graphite-potassium intercalation compounds / Akhmatov Z.A., Khokonov A.Kh., Kumukova F.I., Kirzhinova R.A. // *Материалы IV Международной научно-практической конференции «Прикладные аспекты геологии, геофизики и геоэкологии с использованием современных информационных технологий».* г. Майкоп. – 2017. – С. 6-10.
121. Henriksson, K. O. E. Simulations of cementite: An analytical potential for the Fe-C system / K. O. E. Henriksson, K. Nordlund // *Phys. Rev. B.* – 2009. – V.79. – P.1–5.
122. Daw, M. S. Embedded-atom method: Derivation and application to impurities, surfaces, and other defects in metals / Murray S. Daw, M. I. Baskes // *Phys. Rev. B.* –1984. – V. 29. – №1. – P. 6443–6453.
123. Foiles, S. M. Embedded-atom-method functions for the fcc metals Cu, Ag, Au, Ni, Pd, Pt, and their alloys / S. M. Foiles, M. I. Baskes, and M. S. Daw // *Phys. Rev. B.* – 1986. – V.33. – P.7983–7991.

124. Галль, Н.Р. Интеркалирование атомами и молекулами двумерной графитовой пленки на металлах / Н.Р. Галль, Е.В. Рутьков, А.Я. Тантегоде, М.М. Усуфов // ЖТФ. – 1999. – Т.69. – В.9. – С. 72 –75.
125. Ахматов, З.А. Низкофоновый метод изотопных маркеров для измерения эффективности интеркаляции графита атомами калия / Ахматов З.А., Гапгапшев А.М., Романенко В.С., Керефов К.А., Хоконов А.Х., Кузьминов В.В., Эфендиев К.Т. // Материалы IV Международной научно-практической конференции «Прикладные аспекты геологии, геофизики и геоэкологии с использованием современных информационных технологий». г. Майкоп. – 2017. – С. 79-82.
126. Akhmatov, Z. A. Low-background method of isotope markers for measuring the efficiency of intercalation of graphite by potassium atoms / Akhmatov, Z. A., Gangapshev, A. M., Romanenko, V. S., Khokonov, A. Kh., Kuzminov, V. V. // Phys. of Part. and Nucl. – 2018. – V.49. – No.4. – P.787 – 792.
127. Bujase, D. Gamma-ray spectrometry of ultralow levels of radioactivity within the material screening program for the GERDA experiment / D. Bujase, A.M. Gangapshev, V.V. Kuzminov et.al. // Applied Radiation and Isotopes. – 2009. – V. 67. – P.755–758.
128. Kuzminov, V.V. Some features and results of thermal neutron background measurements with the  $[ZnS(Ag)+ 6 LiF]$  scintillation detector / V.V. Kuzminov, V.V. Alekseenko, I.R. Barabanov, R.A. Eteзов, A.M. Gangapshev, Yu.M. Gavrilyuk, A.M. Gezhaev, V.V. Kazalov, A.Kh. Khokonov, S.I. Panasenko, S.S. Ratkevich // Nucl. Instr. and Meth A. – 2017. – V. 841. – P.156 –161.
129. Марадудин, А. Динамическая теория кристаллической решетки в гармоническом приближении / А. Марадудин, Э. Монтролл, Дж. Вейсс // Издательство «Мир», – Москва, – 1965, – 378 с.
130. Фейман, Р. Квантовая электродинамика / Р. Фейман // Пер. с англ. – Н.: ИО НФМИ. –1998. – 216 с.

131. Loudon, R. The Raman effect in crystals / R. Loudon // Advances in Physics. – 1964. P. 423–482.
132. Берестецкий, В.Б. Квантовая электродинамика / В.Б. Берестецкий, Е.М. Лифшиц, Л.П. Питаевский // Серия «Теоритическая физика». – Т. 4. – М., – 1980, – 704 с.
133. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц / Теоритическая физика: Учеб. пособие для вузов. В 10 т. Т.Ш. Квантовая механика (нерелятивистская теория). – 4-е изд., испр. – М.: Наука. – 1989. – 768 с.

## ПРИЛОЖЕНИЯ

### Приложение 1

#### *Колебательная динамика кристаллических решеток в гармоническом приближении*

Координаты атомов в кристаллической решетке задаются радиус вектором элементарной ячейки  $\mathbf{r}_l = l_1 \mathbf{a}_1 + l_2 \mathbf{a}_2 + l_3 \mathbf{a}_3$  и положениями базисных атомов внутри ячейки  $\Delta \mathbf{r}_k$  причем  $k = 1, \dots, s$ . Обозначим вектор смещения атома решетки из положения равновесия  $\mathbf{u}_{lk}$ , соответственно его компоненты вдоль декартовых осей  $u_{lk\alpha}$ . Потенциальную энергию для малых деформаций решетки можно записать в виде разложения по смещениям атомов.

$$U = U_0 + \sum_{lk\alpha} \left( \frac{\partial U}{\partial u_{lk\alpha}} \right)_0 u_{lk\alpha} + \frac{1}{2} \sum_{lk\alpha, l'k'\beta} \left( \frac{\partial^2 U}{\partial u_{lk\alpha} \partial u_{l'k'\beta}} \right)_0 u_{lk\alpha} u_{l'k'\beta} + \dots, \quad (\text{П1.1})$$

где силы  $\Phi_{lk\alpha} = \left( \frac{\partial U}{\partial u_{lk\alpha}} \right)_0$  обращаются в ноль в положениях равновесия. Вторые производные потенциала по смещениям атомов определяют матрицу силовых постоянных

$$\Phi_{lk\alpha l'k'\beta} = \frac{1}{\sqrt{m_k m_{k'}}} \left( \frac{\partial^2 U}{\partial u_{lk\alpha} \partial u_{l'k'\beta}} \right)_0, \quad (\text{П1.2})$$

где  $m_k$  – масса  $k$  –го базисного атома. Массовый коэффициент в формуле (П1.2) позволяет исключить (сократить) массы атомов в уравнениях движения. При этом в качестве потенциальной энергии в гармоническом приближении представляет собой квадратичную форму по смещениям образуемую матрицей силовых постоянных

$$V = \frac{1}{2} \sum_{lk\alpha, l'k'\beta} u_{lk\alpha} \Phi_{lk\alpha, l'k'\beta} u_{l'k'\beta}, \quad (\text{П1.3})$$

В результате, уравнение движения для  $k$ –го атома в  $l$  – ой элементарной ячейке имеет вид

$$\ddot{u}_{lk\alpha} = - \sum_{l'k'\beta} \Phi_{lk\alpha, l'k'\beta} u_{l'k'\beta}, \quad (\text{П1.4})$$

Удобно ввести импульсное представление для смещений атомов согласно формуле

$$\tilde{u}_{k\alpha}(\mathbf{q}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{q}} u_{lk\alpha} \exp[-i\mathbf{q}\mathbf{r}_l], \quad (\text{П1.5})$$

обратное соотношение имеет вид

$$u_{lk\alpha} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{q}} \tilde{u}_{k\alpha}(\mathbf{q}) \exp[i\mathbf{q}\mathbf{r}_l], \quad (\text{П1.6})$$

формула обращения (П1.5, П1.6) проверяются с помощью соотношения

$$\delta_{\mathbf{q}\mathbf{q}'} = \frac{1}{N} \sum_l \exp[i\mathbf{r}_l(\mathbf{q}' - \mathbf{q})]. \quad (\text{П1.7})$$

Преобразуем потенциальную энергию к импульсному представлению, для этого подставим (П1.5) в (П1.3) и получим

$$\begin{aligned}
V &= \frac{1}{2} \sum_{k\alpha, k'\beta} \sum_{\mathbf{q}\mathbf{q}'} \tilde{u}_{k\alpha}^*(\mathbf{q}) \tilde{u}_{k'\beta}(\mathbf{q}') \sum_{l'l'} \Phi_{lk\alpha, l'k'\beta} \exp[-i\mathbf{q}\mathbf{r}_l + i\mathbf{q}'\mathbf{r}_{l'}] \\
&= \frac{1}{2} \sum_{k\alpha, k'\beta} \tilde{u}_{k\alpha}^*(\mathbf{q}) D_{k\alpha, k'\beta}(\mathbf{q}') \tilde{u}_{k'\beta}(\mathbf{q}') \sum_l \exp[i\mathbf{r}_l(\mathbf{q}' - \mathbf{q})],
\end{aligned} \tag{П 1.8}$$

где введена динамическая матрица в виде суммы по всем атомам системы

$$D_{k\alpha, k'\beta}(\mathbf{q}) = \sum_{l'} \Phi_{lk\alpha, l'k'\beta} \exp[i\mathbf{q}(\mathbf{r}_{l'} - \mathbf{r}_l)]. \tag{П 1.9}$$

После использования соотношения (П1.7) и проведения суммирований по  $l$  и  $\mathbf{q}'$  выражение для потенциальной энергии (П1.8) преобразовывается к виду

$$V = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{q}} \sum_{k\alpha, k'\beta} \tilde{u}_{k\alpha}^*(\mathbf{q}) D_{k\alpha, k'\beta}(\mathbf{q}) \tilde{u}_{k\alpha}(\mathbf{q}) = \sum_{\mathbf{q}} V(\mathbf{q}). \tag{П 1.10}$$

Потенциальная энергия в виде (П1.10) будет использована во второй главе для обоснования метода получения дисперсионных соотношений на основе вычисления статистической суммы решетки и корреляторов Фурье компонент смещений.

### ***Переход к нормальным координатам***

Выразим Фурье компоненты смещений через ортонормированные амплитуды нормальных смещений  $\varepsilon$

$$\tilde{u}_{k\alpha}(\mathbf{q}) = \varepsilon_{k\alpha}(\mathbf{q}) Q(\mathbf{q}), \tag{П 1.11}$$

где  $\varepsilon_{k\alpha}(\mathbf{q})$  удовлетворяет уравнению следующему из (П1.3), (П1.5) и (П1.11)

$$\omega^2(\mathbf{q}) \varepsilon_{k\alpha}(\mathbf{q}) = \sum_{k'\beta} D_{k\alpha, k'\beta}(\mathbf{q}) \varepsilon_{k'\beta}(\mathbf{q}). \tag{П 1.12}$$

Однородная относительно амплитуд колебаний система (П1.12) имеет нетривиальные решения в случае обращения в ноль детерминанта

$$\|D_{k\alpha, k'\beta}(\mathbf{q}) - \delta_{\alpha\beta} \delta_{kk'} \omega^2(\mathbf{q})\| = 0. \tag{П 1.13}$$

Размерность матрицы, входящей в детерминант (П1.13) равна  $r = 3s$ . Соответственно получается  $r$  колебательных ветвей, каждую из которых будем

обозначать индексом  $j$ . Собственные вектора динамической матрицы удовлетворяют соотношениям [129]:

$$\sum_k \varepsilon_k(\mathbf{q}, \lambda) \varepsilon_k^*(\mathbf{q}, \lambda') = \delta_{\lambda\lambda'}, \quad (\text{П1.14})$$

$$\sum_\lambda \varepsilon_{\alpha,k}(\mathbf{q}, \lambda) \varepsilon_{\beta,k'}^*(\mathbf{q}, \lambda) = \delta_{kk'} \delta_{\alpha\beta}. \quad (\text{П1.15})$$

Разложение смещений атомов  $u_{lk}$  по нормальным модам  $\lambda$  записывается в виде:

$$u_{lk\alpha} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{q}, \lambda} \varepsilon_{k\alpha}(\mathbf{q}, \lambda) Q(\mathbf{q}, \lambda) \exp[i\mathbf{q} \mathbf{r}_l]. \quad (\text{П1.16})$$

Формула обращения (П1.16) относительно нормальных координат имеет вид

$$Q(\mathbf{q}, \lambda) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{l,k,\alpha} u_{lk\alpha} \varepsilon_{k\alpha}^*(\mathbf{q}, \lambda) \exp[-i\mathbf{q} \mathbf{r}_l]. \quad (\text{П1.17})$$

Потенциальная энергия (П.1) выраженная через нормальные координаты  $Q$  запишется в виде суммы по модам  $\lambda$  и волновым векторам  $\mathbf{q}$

$$V = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{q}, \lambda} \omega_\lambda^2(\mathbf{q}) Q^*(\mathbf{q}, \lambda) Q(\mathbf{q}, \lambda). \quad (\text{П1.18})$$

В работе нами также используется соотношение для среднего от квадрата смещения атома в направлении  $\alpha$  [129]

$$\langle u_\alpha^2 \rangle = \frac{\hbar}{2 N m} \sum_{\mathbf{q}, \lambda} \varepsilon_\alpha^*(\mathbf{q}, \lambda) \varepsilon_\alpha(\mathbf{q}, \lambda) \text{cth} \left( \frac{\hbar \omega_\lambda(\mathbf{q})}{2 k_B T} \right). \quad (\text{П1.19})$$

## Приложение 2

Для нахождения амплитуды рамановского рассеяния необходимо решить нестационарное уравнение Шредингера для волновой функции включающей электронную, фотонную и фононную подсистемы  $\Psi(t)$ . Воспользуемся единицами  $\hbar = 1$  и запишем

$$i \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\mathbf{e}) = (H_0 + V(t)) \Psi(t). \quad (\text{П2.1})$$

Для перехода к представлению взаимодействия произведем замену

$$\Psi(t) = \exp[iH_0 t] \Phi(t). \quad (\text{П2.2})$$

Эволюция волновой функции  $\Phi(t)$  определяется выражением

$$i \frac{\partial}{\partial t} \Phi(t) = V_{int}(t) \Phi(t), \quad (\text{П2.3})$$

где введен оператор  $V_{int}(t)$  определяющий эволюцию системы

$$V_{int}(t) = \exp[iH_0 t] V(t) \exp[-iH_0 t]. \quad (\text{П2.4})$$

Решение уравнения (П2.3) ищется в виде ряда теории возмущений по константе взаимодействия

$$|\Phi(t)\rangle = |\Phi^{(0)}\rangle + |\Phi^{(1)}(t)\rangle + \dots \quad (\text{П2.5})$$

Решение для  $n$ -го члена ряда (П2.5) имеет вид  $n$ -кратного интеграла

$$|\Phi^{(n)}(t)\rangle = \frac{1}{i^n} \int_{t_0}^t V_{int}(t_n) \int_{t_0}^{t_n} V_{int}(t_{n-1}) \dots \int_{t_0}^{t_2} V_{int}(t_1) dt_1 \dots dt_n |\Phi^{(0)}\rangle. \quad (\text{П2.6})$$

Потенциал взаимодействия электронов с полем фотонов возьмем в виде

$$V(t) = \frac{e}{mc} \mathbf{A}(t) \cdot \mathbf{p} + \frac{e^2}{mc^2} \mathbf{A}(t) \cdot \mathbf{A}(t), \quad (\text{П2.7})$$

где использовано Лоренцево калибровочное условие  $div \mathbf{A} = 0$ .

$$\begin{aligned} \mathbf{A}(t) = \sqrt{4\pi} \sum_{k\lambda} \frac{1}{\sqrt{2\omega_k}} [c_{k\lambda} \mathbf{e}_\lambda \exp[-i(\omega_k t - \mathbf{k} \cdot \mathbf{r})] \\ + c_{k\lambda}^+ \mathbf{e}_\lambda^+ \exp[i(\omega_k t - \mathbf{k} \cdot \mathbf{r})]]. \end{aligned} \quad (\text{П2.8})$$

В дипольном приближении  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} \ll 1$  и в результате, для взаимодействия дающего вклад в амплитуду поглощения и излучения фотонов с энергиями  $\omega_1$  и  $\omega_2$ , имеем

$$(\mathbf{A}_1 \cdot \mathbf{p})_{nk} = \sqrt{\frac{2\pi}{\omega_1}} (\mathbf{e}_1 \cdot \mathbf{p})_{nk} e^{-i\omega_1 t}, \quad (\text{П2.9})$$

$$(\mathbf{A}_2 \cdot \mathbf{p})_{ln} = \sqrt{\frac{2\pi}{\omega_2}} (\mathbf{e}_2^* \cdot \mathbf{p})_{ln} e^{i\omega_2 t}. \quad (\text{П2.10})$$

Амплитуда перехода электрона из начального состояния  $|k\rangle$  в конечное состояние  $|l\rangle$  под влиянием возмущения (П2.8) имеет вид [130]

$$|\Phi^{(0)}\rangle = |\{n_{p,s}^j\}\rangle_e |\{n_{k,\alpha}\}\rangle_\gamma |\{\omega^r(\mathbf{q})\}\rangle_l. \quad (\text{П2.11})$$

Сокращенно произведение электронных и фононных состояний в начальном, промежуточном и конечном будем обозначать как вектора  $|k\rangle$ ,  $|l\rangle$  и  $|f\rangle$  соответственно.

$$T_{lk}^{(1)} = \langle l | \frac{1}{i} \int_{t_0}^t V_{int}(t_1) dt_1 | k \rangle. \quad (\text{П2.12})$$

Используя что  $H_0|k\rangle = E_k|k\rangle$  преобразуем этот матричный элемент к виду

$$\langle l | \exp[iH_0 t] V(t) \exp[-iH_0 t] | k \rangle = \exp[i(E_l - E_k)t] V_{lk}(t). \quad (\text{П2.13})$$

Второе слагаемое в потенциале (П2.8) дает вклад в процесс рассеяния света в первом порядке теории возмущений (П2.12), чему соответствует произведение векторных потенциалов  $\mathbf{A}_1 \mathbf{A}_2 + \mathbf{A}_2 \mathbf{A}_1$ , что с учетом их коммутативности дает

$$T_{lk}^{(1)} = 2\pi \frac{e^2}{mc^2} \frac{(\mathbf{e}_2^* \cdot \mathbf{e}_1)}{\sqrt{\omega_1 \omega_2}} \delta_{lk} \int_{t_0}^t \exp[i(E_l + \omega_2 - \omega_1 - E_k)t] dt. \quad (\text{П2.14})$$

В пределе  $t \rightarrow \infty$ ,  $t_0 \rightarrow -\infty$  имеем

$$T_{lk}^{(1)} = (2\pi)^2 \delta(E_k + \omega_1 - E_l - \omega_2) \frac{(\mathbf{e}_2^* \cdot \mathbf{e}_1)}{\sqrt{\omega_1 \omega_2}} \delta_{lk}. \quad (\text{П2.15})$$

Рассмотрим амплитуду неупругого рассеяния во втором порядке теории возмущений.

Воспользовавшись полнотой состояний

$$I = \sum_f |f\rangle \langle f|, \quad (\text{П2.16})$$

перепишем  $T_{lk}^{(2)}$  в виде суммы по промежуточным состояниям

$$\begin{aligned}
 T_{lk}^{(2)} &= \langle l | \frac{1}{i^2} \int_{t_0}^t \int_{t_0}^{t_2} V_{int}(t_2) V_{int}(t_1) dt_1 dt_2 | k \rangle \\
 &= \frac{1}{i^2} \sum_f \int_{t_0}^t \int_{t_0}^{t_2} \langle l | V_{int}(t_2) | f \rangle \langle f | V_{int}(t_1) | k \rangle dt_1 dt_2.
 \end{aligned}
 \tag{П2.17}$$

Воспользовавшись соотношением (П2.13) выражение (П2.17) перепишем в виде

$$\begin{aligned}
 T_{lk}^{(2)} &= \frac{1}{i^2} \sum_f \int_{t_0}^{t_2} \int_{t_0}^{t_2} \exp[i E_l t_2] V_{ln}(t_2) \exp[-i E_n (t_2 \\
 &\quad - t_1)] V_{nk}(t_1) \exp[-i E_k t_1] dt_1 dt_2 \\
 &\quad + (\text{перестановка времен излучения и поглощения}).
 \end{aligned}
 \tag{П2.18}$$

Матричные элементы потенциалов, входящих в (П2.18) вычисляются от первого слагаемого потенциала взаимодействия (П2.9), при этом векторные потенциалы  $A_1(t)$  и  $A_2(t)$  удобно регулировать умножив их на множитель соответствующий адиабатическому включению взаимодействия  $\exp\left[\frac{\Gamma}{2} t\right]$ . Выполняя последовательное интегрирование по временным переменным получим

$$\begin{aligned}
 \int_{-\infty}^{t_2} \exp\left[-i \left(E_k + \omega_1 - E_n + i \frac{\Gamma}{2}\right) t_1\right] dt_1 &= \\
 &= \frac{i \exp\left[-i \left(E_k + \omega_1 - E_n + i \frac{\Gamma}{2}\right) t_2\right]}{E_k + \omega_1 - E_n + i \frac{\Gamma}{2}}.
 \end{aligned}
 \tag{П2.19}$$

Интегрирование по  $t_2$  в пределе  $t \rightarrow \infty$  и  $\Gamma \rightarrow 0$  дает  $\delta$  – функцию выражающую закон сохранения энергии.

$$\lim_{\substack{t \rightarrow \infty \\ \Gamma \rightarrow 0}} \int_{-\infty}^t \exp \left[ -i \left( E_k + \omega_1 - E_l - \omega_2 + i \frac{\Gamma}{2} \right) t_2 \right] dt_2 \quad (\text{П2.20})$$

$$= 2\pi \delta(E_k + \omega_1 - E_l - \omega_2).$$

Окончательно с учетом перестановки фотонов имеем для амплитуды неупругого рассеяния фотона имеем

$$T_{lk}^{(2)} = (2\pi)^2 \delta(E_k + \omega_1 - E_l - \omega_2) \frac{1}{\sqrt{\omega_1 \omega_2}} \sum_f \left[ \frac{(\mathbf{e}_2^* \cdot \mathbf{p})_{lf} (\mathbf{e}_1 \cdot \mathbf{p})_{fk}}{E_k + \omega_1 - E_n + i \frac{\Gamma}{2}} + \frac{(\mathbf{e}_1 \cdot \mathbf{p})_{lf} (\mathbf{e}_2^* \cdot \mathbf{p})_{fk}}{E_k - \omega_2 - E_n + i \frac{\Gamma}{2}} \right]. \quad (\text{П2.21})$$

Выражение (П2.21) позволяет перейти к известному выражению для сечения рамановского рассеяния излучения с учетом первых двух порядков теории возмущения по радиационному взаимодействию [131]

$$d\sigma = r_0^2 \frac{\omega_2}{\omega_1} d\Omega_2 \left| \frac{1}{m} \sum_n \left\{ \frac{(\mathbf{e}_2^* \cdot \mathbf{p})_{ln} (\mathbf{e}_1 \cdot \mathbf{p})_{nk}}{E_k + \omega_1 - E_n + i \frac{\Gamma}{2}} + \frac{(\mathbf{e}_1 \cdot \mathbf{p})_{ln} (\mathbf{e}_2^* \cdot \mathbf{p})_{nk}}{E_k - E_n - \omega_2 + i \frac{\Gamma}{2}} \right\} + Z(\mathbf{e}_1 \cdot \mathbf{e}_2^*) \delta_{lk} \right|^2. \quad (\text{П2.22})$$

Перепишем формулу (П2.22) через матричные элементы дипольных моментов. Для этого воспользуемся соотношениями типа  $e(\mathbf{p})_{ln} = i\omega_{ln} m(\mathbf{d})_{ln}$ , где  $\omega_{ln} = E_l - E_n$  и используя закон сохранения энергии, а также то обстоятельство, что для переходов дающих существенный вклад в амплитуду рассеяния знаменатели в сумме входящей в (П.22) малы можно записать что  $\omega_{ln} \omega_{nk} = -\omega_1 \omega_2$ . В результате формула (П2.22) где мы опустим второе слагаемое, соответствующее упругому рассеянию, приобретет вид [132]

$$d\sigma = \omega_1 \omega_2^3 d\Omega_2 \left| \sum_n \left\{ \frac{(\mathbf{e}_2^* \cdot \mathbf{d})_{ln} (\mathbf{e}_1 \cdot \mathbf{d})_{nk}}{E_k + \omega_1 - E_n + i \frac{\Gamma}{2}} + \frac{(\mathbf{e}_1 \cdot \mathbf{d})_{ln} (\mathbf{e}_2^* \cdot \mathbf{d})_{nk}}{E_k - E_n - \omega_2 + i \frac{\Gamma}{2}} \right\} \right|^2. \quad (\text{П2.23})$$

Выражение (П2.23) можно записать через тензор поляризуемости  $\alpha_{ij}$  в обычных единицах [133]

$$d\sigma = |\alpha_{ij} \mathbf{e}_{1i} \mathbf{e}_{2j}^*|^2 \frac{\omega_1 \omega_2^3}{\hbar^2 c^4} d\Omega_2, \quad (\text{П2.24})$$

где суммирование идет по дважды повторяющимся индексам  $ij$ .

В третьем порядке теории возмущений оператор эволюции равен

$$U^{(3)}(t, t_0) = \langle l | \frac{1}{i^3} \int_{t_0}^t dt_3 \int_{t_0}^{t_3} dt_2 \int_{t_0}^{t_2} dt_1 V_{int}(t_1) V_{int}(t_2) V_{int}(t_3) | k \rangle, \quad (\text{П2.25})$$

$$V_{int}(t) = \exp[i\hat{H}_0 t] V(t) \exp[-i\hat{H}_0 t]. \quad (\text{П2.26})$$

Потенциал взаимодействия равен сумме потенциалов, связанных с излучением и поглощением фотонов и фононов (см. Главы I, III). Рассмотрим вычисление оператора эволюции для случая, когда в момент времени  $t_3$  происходит поглощение фотона с энергией  $\omega_1$  в момент времени  $t_2$  поглощение фонона с энергией  $\Omega$ , а в момент  $t_1$  испускание фотона с энергией  $\omega_2$ , что в подинтегральном выражении (П2.25) приводит к временным множителям в виде  $\exp[i(\omega_2 t_1 - \Omega t_2 - \omega_1 t_3)]$  и позволяет вынести независящие от времени матричные элементы за знаки интеграла

$$\begin{aligned} & U_{lk}^{(3)}(t, t_0) \\ &= \frac{1}{i^3} \sum_{ff'} V_{lf}^R V_{ff'}^{ph} V_{f'k}^R \int_{t_0}^t dt_1 \int_{t_0}^{t_1} dt_2 \int_{t_0}^{t_2} dt_3 \exp[iE_l t_1] \exp[i\omega_2 t_1] \exp[-iE_f t_1] \exp[iE_f t_2] \exp[-i\Omega t_2] \\ & \times \exp[-iE_{f'} t_2] \exp[iE_{f'} t_3] \exp[-i\omega_1 t_3] \exp[-iE_k t_3]. \end{aligned} \quad (\text{П2.27})$$

Вводя обозначения

$$\Delta_1 = E_k + \omega_1 - E_{f'} \quad (\text{П2.28})$$

$$\Delta_2 = E_k + \omega_1 - E_f + \Omega \quad (\text{П2.29})$$

$$\Delta = E_k + \omega_1 + \Omega - E_l - \omega_2 \quad (\text{П2.30})$$

последовательно вычисляем трехкратный временной интеграл входящий в выражение (П2.25)

$$\begin{aligned} F(t, t_0) &= \int_{t_0}^t \exp[it_1(E_l + \omega_2 \\ &\quad - E_f)] \int_{t_0}^{t_1} \exp[-it_2(E_{f'} + \Omega - E_f)] \left( \int_{t_0}^{t_2} \exp[-it_3(E_k + \omega_1 - E_{f'})] dt_3 \right) dt_2 dt_1 \\ &= \frac{i}{\Delta_1} \int_{t_0}^t \exp[it_1(E_l + \omega_2 - E_f)] \int_{t_0}^{t_1} \exp[-it_2(E_{f'} + \Omega - E_f)] (\exp[-it_2\Delta_1] \\ &\quad - \exp[-it_0\Delta_1]) dt_2 dt_1. \quad (\text{П2.31}) \end{aligned}$$

Далее будем опускать интегралы, которые в последующем ниже пределах  $t \rightarrow \infty$  и  $t_0 \rightarrow -\infty$  не вносят вклад в результат

$$\begin{aligned} F(t, t_0) &\approx \frac{i}{\Delta_1} \int_{t_0}^t \exp[it_1(E_l + \omega_2 - E_f)] \int_{t_0}^{t_1} \exp[-it_2(\Omega - E_f + E_k + \omega_1)] dt_2 dt_1 \\ &= -\frac{1}{\Delta_1 \Delta_2} \int_{t_0}^t \exp[it_1(E_l + \omega_2 - E_f)] (\exp[-i\Delta_2 t_1] - \exp[-i\Delta_2 t_0]) dt_1 \\ &= \frac{1}{i\Delta \Delta_1 \Delta_2} (\exp[-i\Delta t] - \exp[-i\Delta t_0]). \quad (\text{П2.32}) \end{aligned}$$

Устремляя времена  $t$  и  $t_0$  к плюс и минус бесконечности получим

$$\lim_{\substack{t \rightarrow \infty \\ t_0 \rightarrow -\infty}} F(t, t_0) = 2\pi \delta(\Delta) \frac{1}{\Delta_1 \Delta_2}. \quad (\text{П2.33})$$

Соответственно из  $T$  – матрицы выделяется сингулярная часть в виде  $\delta$  – функции выражающей закон сохранения энергии для указанного выше процесса

$$T_{lk}^{(3)} = 2\pi \delta(E_k + \omega_1 + \Omega - E_l - \omega_2) M_{lk}^{(3)}, \quad (\text{П2.34})$$

где введена  $M$  – матрица перехода. С учетом того, что при адиабатическом включении взаимодействия в знаменателях появляется малая положительная добавка (см. Глава I) имеем

$$M_{lk}^{(3)} = \sum_{f, f'} \frac{\langle l | V^R | f \rangle \langle f | V^{ph} | f' \rangle \langle f' | V^R | k \rangle}{[E_k + \omega_1 - E_f + \Omega + i\gamma][E_k + \omega_1 - E_{f'} + i\gamma]} \quad (\text{П2.35})$$

Аналогично, в четвертом порядке теории возмущений для процесса рамановского рассеяния с излучением двух фононов за счет электрон-фононного взаимодействия с колебаниями решетки и дефектов, будем иметь

$$M_{lk}^{(4)} = \sum_{f, f', f''} \frac{\langle l | V^R | f'' \rangle \langle f'' | V^d | f' \rangle \langle f' | V^{ph} | f \rangle \langle f | V^R | k \rangle}{[E_k + \omega_1 - \Omega - \Omega_d - E_{f''} + i\gamma][E_k + \omega_1 - \Omega - E_{f'} + i\gamma][E_k + \omega_1 - E_f + i\gamma]} \quad (\text{П2.36})$$