

PACS numbers: 61.48.De, 61.48.Gh, 66.20.-d, 68.08.Bc, 71.15.Dx, 71.15.Mb, 71.15.Nc

## Вплив кривини графенової площини на її змочуваність водою

А. Г. Барилка, Р. М. Балабай

*Криворізький державний педагогічний університет,  
просп. Гагаріна, 54,  
50086 Кривий Ріг, Україна*

Методами функціоналу електронної густини та псевдопотенціалу із перших принципів одержано розподіли густини валентних електронів і потенціальні рельєфи міграції молекул води вздовж пласкої поверхні графену та всередині вуглецевої нанотрубки. Було встановлено, що масоперенесення води всередині нанотрубки стимулюється додатковими рушійними силами, пов'язаними з кривиною її поверхні, які проявляються у зменшенні на два порядки енергії дифузії при повздовжньому русі молекул у нанотрубці (на порядок — при поперечному русі) порівняно з рухом молекул вздовж пласкої поверхні графену.

By means of the methods of electron density functional and *ab initio* pseudopotential construction, the spatial distributions of density of valence electrons and the total energy for migration of water along the flat surface of graphene or inside carbon nanotubes are obtained. As found, additional driving forces related to the curvature of the surface stimulate the mass transfer of water within the nanotubes. These forces manifest themselves in energy of diffusion reduced by two orders for longitudinal movement of molecules in nanotube or by one order for transverse movement of molecules as compared with the movement of molecules along the flat surface of graphene.

Методами функционала электронной плотности и псевдопотенциала из первых принципов получены распределения плотности валентных электронов и полные энергии для миграции воды вдоль плоской поверхности графена и внутри углеродной нанотрубки. Было установлено, что массоперенос воды внутри нанотрубки стимулируется дополнительными движущими силами, связанными с кривизной её поверхности, которые проявляются в уменьшении на два порядка энергии диффузии при продольном движении молекул в нанотрубке (на порядок — при поперечном движении) по сравнению с движением молекул вдоль плоской поверхности графена.

**Ключові слова:** метод функціоналу електронної густини, метод псевдопотенціалу, графен, вуглецева нанотрубка, молекули води.

**Key words:** electron density functional method, pseudopotential method, graphene, carbon nanotube, water molecules.

**Ключевые слова:** метод функционала электронной плотности, метод псевдопотенциала, графен, углеродная нанотрубка, молекулы воды.

*(Отримано 30 травня 2016 р.)*

## 1. ВСТУП

Змочування (розтікання) можна розглядати як прояв адгезії рідини до підкладки. Змочування тим вище чим сильніше взаємодія молекул суміжних фаз. Під час встановлення контакту адгезиву з субстратом будь-якої природи завжди протікає поверхнева дифузія, яка забезпечує встановлення молекулярного контакту. Найважливішим параметром поверхневої дифузії є енергія її активації  $E_d$ . Експериментально  $E_d$  визначають із температурної залежності коефіцієнта дифузії, що підкоряється Арреніусовому співвідношенню [1]. Розрахунок  $E_d$  є складною задачею, так як для її рішення необхідно знати поверхневий енергетичний рельєф системи підложжя–адатом.

Особливості переміщення молекул води по скривленій поверхні графену вивчалися дослідниками [2–3] методами молекулярної динаміки. Вони виявили мікроскопічний механізм рушійної сили для динамічних явищ, що відбуваються на вигнутих поверхнях, стверджуючи, що кривина викривлених просторів може викликати рушійні сили. Дослідники показали, що краплі води можуть самостійно переміщатися з областей більшої кривини в області з меншою, незалежно від зволожуючих властивостей поверхонь.

При аналізі міжфазного тертя води на графітових інтерфейсах з різною топологією, води між планарними графеновими листами, всередині і зовні вуглецевих нанотрубок автори [4] також зазначали ефекти кривини на тертя. Взагалі, вивчення розповсюдження молекул адсорбентів вздовж вуглецевих структур дають фундаментальне розуміння їх транспорту всередині вуглецевих нанотрубок та по поверхні графену і викликано перспективами нанофлюїдних пристроїв, як ключових будівельних блоків для майбутніх застосувань в ультрафільтрації, опрісненні, перетворення енергії та ін. [5].

Дослідження впливу кривини графенової поверхні на змочування рідини послужить основою для кращого розуміння цих

процесів і допоможе із конструюванням поверхонь певного ступеня кривини для бажаного транспортування води [6–8]. Тому метою даної роботи є аналіз на атомарному рівні поведінки потоку води в нанорозмірних обмежених просторах з циліндричною геометрією, зокрема, всередині вуглецевої нанотрубки та вздовж пласкої поверхні графену. Мотивуючись цим, нами були проведені розрахунки енергетичних рельєфів переносу води вздовж площини графену та всередині нанотрубки типу «zigzag» (15,0) методами функціоналу електронної густини та псевдопотенціалу із перших принципів. Усі розрахунки зроблено за допомогою власного програмного коду [9].

## 2. МЕТОДИ ОБЧИСЛЕННЯ

Усі наші оцінки статичних структурних властивостей через еволюцію енергії базуються на наступних припущеннях: (1) що електрони знаходяться в основному стані по відношенню до миттєвих положень ядер (адіабатичне наближення Борна–Оппенгайма); (2) що багаточастинкові ефекти оцінюються в межах формалізму локального функціоналу електронної густини; (3) що використовується, так зване, наближення замороженого остову, тобто псевдопотенціали. Теорія псевдопотенціалів дає можливість використовувати зручний математичний апарат функцій Фур'є, тому що завдяки його слабкості у якості базису у розвиненні одночастинкових електронних хвильових функцій можливе застосування пласких хвиль. Спираючись на штучну трансляційну симетрію об'єктів, які ми досліджуємо, вираз для повної енергії просто сформулюємо в просторі імпульсів. Повна енергія на одну елементарну комірку має вигляд:

$$\begin{aligned} \frac{E_{\text{tot}}}{\Omega} = & \left\{ \sum_{\tau} \alpha_{\tau} \right\} \frac{1}{\Omega} \sum_{\tau} Z_{\tau} + \frac{\gamma_{\text{Ewald}}}{\Omega} + \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{G}, i} |\Psi_i(\mathbf{k} + \mathbf{G})|^2 \frac{\hbar^2 (\mathbf{k} + \mathbf{G})^2}{2m} + \\ & + \frac{4\pi e^2}{2} \sum_{\mathbf{G}}' \frac{|\rho(\mathbf{G})|^2}{\mathbf{G}^2} + \sum_{\mathbf{G}} \varepsilon_{xc}(\mathbf{G}) \rho^*(\mathbf{G}) + \sum_{\mathbf{G}, \tau}' S_{\tau}(\mathbf{G}) V_{\tau}^L(\mathbf{G}) \rho^*(\mathbf{G}) + \\ & + \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{G}, \mathbf{G}', i, l, \tau} S_{\tau}(\mathbf{G} - \mathbf{G}') \Delta V_{l, \tau}^{NL}(\mathbf{k} + \mathbf{G}, \mathbf{k} + \mathbf{G}') \Psi_i(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \Psi_i^*(\mathbf{k}' + \mathbf{G}'), \end{aligned} \quad (1)$$

де  $\mathbf{k}$  набуває значення із першої Бріллюєнової зони штучної суперґратниці;  $\mathbf{G}$  — вектор оберненої ґратниці;  $\Psi_i(\mathbf{k} + \mathbf{G})$  — коефіцієнти розвинення за пласкими хвилями одночастинкової хвильової функції, які одержуються із зонно-структурних розрахунків;  $i$  позначає зайняті стани валентних електронів для певного  $\mathbf{k}$ ,  $\rho(\mathbf{G})$  є коефіцієнт з розвинення густини валентних електронів;  $\sum'$

позначає доданок, у якому вилучено  $\mathbf{G} = \mathbf{0}$ ;  $\tau$  нумерує атоми в примітивній комірці;  $S_{\tau}(\mathbf{G})$  є структурним фактором;  $V_{\tau}^L$  є локальний ( $l$ -незалежний) сферично симетричний псевдопотенціал ( $l$  — позначає квантове орбітальне число);  $\Delta V_{l,\tau}^{NL}$  є нелокальна ( $l$ -залежна) добавка до  $V_{\tau}^L$ ,  $Z_{\tau}$  — заряд остова;  $\gamma_{\text{Ewald}}$  — це Маделунгова енергія точкових йонів (остовів) в однорідному негативному фоні.

Коефіцієнти з розвинення Фур'є густини електронного заряду обчислюються через формулу:

$$\rho(\mathbf{G}) = \sum_i \sum_{\mathbf{G}', \alpha} \Psi_i(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \Psi_i^*(\mathbf{k} + \alpha \mathbf{G}'), \quad (2)$$

де  $\alpha$  — оператор симетричних перетворень із точкової групи симетрії елементарної комірки.

Для обчислення обмінної та кореляційної енергій  $\varepsilon_{xc}$  ми використовували наближення Сіперлі й Олде, яке було параметризовано Педью та Зунгером. Інтегрування по  $\mathbf{k}$  замінювалося обчисленням в  $\Gamma$ -точці.

### 3. ОБ'ЄКТИ ОБЧИСЛЕННЯ

Особливості міграції молекул води всередині вуглецевої нанотрубки (ВНТ) та вздовж пласкої поверхні графену оцінювалися енергетичними затратами. Алгоритм обчислення енергетичних затрат під час розповсюдження молекул адсорбентів по поверхні графену полягав у наступному. Спочатку визначалася довжина адсорбційного зв'язку, тобто вибір відстані, на якій розташувались молекули води під час міграції. Далі використовувалася наступна картина поверхневої дифузії. Вважалося, що в процесі дифузійного кроку з однієї поверхневої позиції в іншу сусідню, довжина адсорбційного зв'язку лишається незмінною. Визначався напрямок міграції молекул (він був обраний уздовж діагоналі шестикутника, напрямом [1100]), стартова позиція молекул відносно атомів Карбону графена та крок зміщення. Для кожної атомної конфігурації, що відповідала елементарному кроку поверхневої дифузії, обчислювалася повна енергія, тим самим, генеруючи енергетичний рельєф уздовж траєкторії міграції води. У зв'язку з тим, що алгоритм обчислень передбачав наявність трансляційної симетрії в досліджуваній атомарній системі, спочатку була створена суперкомірка тетрагонального типу. Її параметри й атомовий базис визначалися об'єктом дослідження. Атомовий базис примітивної комірки штучної решітки для відтворення площини графену, покритої молекулами води з обох сторін, складався з 30

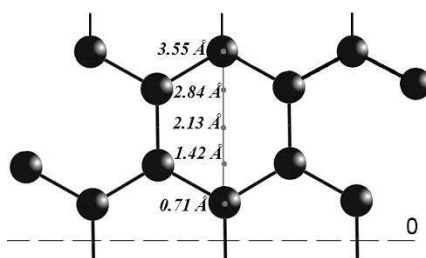


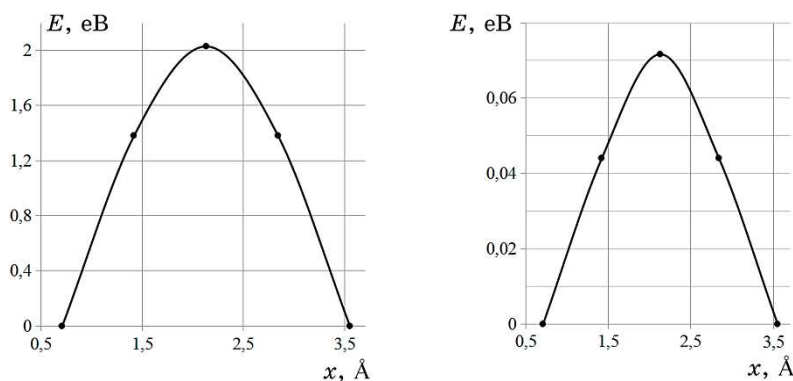
Рис. 1. Схематичне зображення міграції молекули води відносно вуглецевого каркасу.<sup>1</sup>

атомів. Урахування трансляційної симетрії приводило до одержання від трансляції описаної комірки нескінченної площини графену, покритої молекулами води.

Алгоритм обчислення енергетичних затрат під час розповсюдження молекул вздовж поверхні вуглецевої нанотрубки був аналогічним. Початкова структура модельних об'єктів генерувалася таким чином, щоб молекули води були вирівняні в бажаній конфігурації та встановленні на невеликій відстані одна від одної всередині вуглецевої нанотрубки. Молекули знаходилися на відстані у  $2,9 \text{ \AA}$  від площини нанотрубки та переміщувалися в протилежних напрямках вздовж напрямку  $[1100]$  з кроком у  $0,71 \text{ \AA}$  (рис. 1). Для кожної атомової конфігурації, що відповідала елементарному кроку переміщення, обчислювалася повна енергія, утворюючи енергетичний рельєф міграції води всередині вуглецевої нанотрубки. Атомовий базис примітивної комірки штучної решітки для відтворення міграції води всередині вуглецевої нанотрубки складався із 126 атомів. Трансляція комірки приводила до формування потоку молекул води всередині нескінченної вуглецевої нанотрубки. На рисунку 1 схематично показана міграція молекули води відносно вуглецевого каркасу. Крапками позначено позиції молекул води, в яких обчислювалася енергія досліджуваного об'єкта. Молекула води була орієнтована атомом кисню до площини графену або вуглецевої нанотрубки.

#### 4. РЕЗУЛЬТАТИ ОБЧИСЛЕНЬ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Результати обчислень для вище обговорених атомарних систем представлялися їх повною енергією, просторовим розподілом густини валентних електронів і перерізами цих просторових розподілів. На рисунку 2 приводяться зміни повної енергії атомних систем, що моделює енергетичний рельєф міграції (поверхневої дифузії) уздовж площини графену молекул води, що знаходяться на відстані у  $2,9 \text{ \AA}$  від площини графену. Ця відстань достатньо



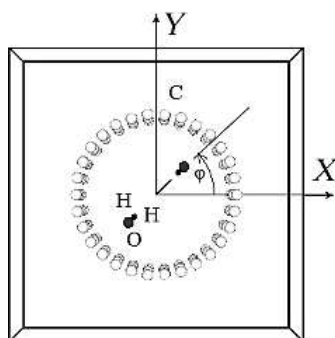
**Рис. 2.** Енергетичний рельєф зміщення молекул води: уздовж графенової поверхні (зліва); уздовж поверхні вуглецевої нанотрубки (справа). Енергія подається в еВ, відстань — у  $\text{Å}$ .<sup>2</sup>

ймовірна для процесів поверхневої дифузії молекул води по поверхні графену та вуглецевої нанотрубки діаметром у  $11,661 \text{ Å}$ .

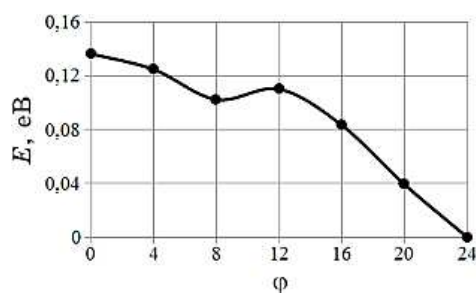
Криві потенціальних рельєфів міграції молекул води вздовж поверхонь графену та вуглецевої нанотрубки мають синусоїдальні вигини; на рисунках показано тільки частини шляху, що проходять молекули уздовж правильного, періодичного розташування атомів Карбону, котрими викладено вуглецеві каркаси [10]. Також видно, що модельна атомовою система має найбільшу енергію, коли молекула води знаходиться в центрі шестикутника (на потенціальному рельєфі в цій точці — бар'єр). Коли молекули води знаходяться в околі атомів Карбону енергія атомової конфігурації зменшується. Тобто молекули води, наближаючись до вершин шестикутника, попадають в енергетичну яму [11].

При міграції молекул вздовж поверхні графену (рис. 2, зліва) різниця енергій між максимумом та мінімумом потенціального рельєфу складає 2 еВ. Коли молекули води мігрують всередині вуглецевої нанотрубки (рис. 2, справа), енергетичний профіль міграції має той самий характер, але при цьому різниця енергій між максимумом та мінімумом потенціального рельєфу складає тільки 0,072 еВ. Тобто величина енергетичного бар'єру зменшилась на 96%. Видно, що масоперенесення води по поверхні графену відбувається, майже, на два порядки витратніше за енергією. Наш результат підтверджує висновки авторів [2], що кривина атомарних поверхонь спричинює додаткові рушійні сили.

На наступному кроці нашого дослідження напрямок міграції молекул води усередині трубки був обраний іншим — замість подовжнього він став поперечним. Стартові позиції молекул відносно атомів Карбону, відстань до поверхні нанотрубки залишалися незмінними. Позиції молекул води, що формували траєкторію їх



**Рис. 3.** Примітивна комірка суперґратниці, атомовий базис якої відтворював поперечну міграцію молекул води всередині нескінченної вуглецевої нанотрубки (вигляд зверху на нанотрубку).<sup>3</sup>



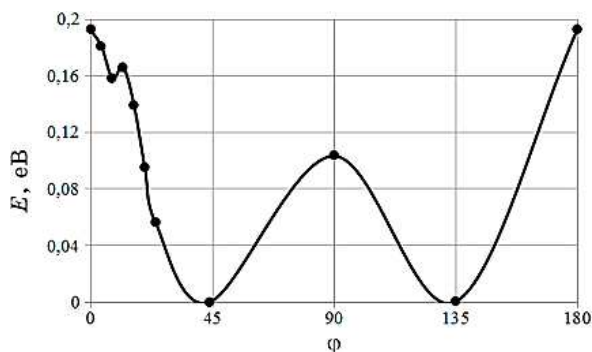
**Рис. 4.** Енергетичний рельєф поперечного зміщення молекул води по внутрішній поверхні вуглецевої нанотрубки. Крок поверхневої дифузії становив  $4^\circ$ . Енергія подається в eV, кут — у градусах.<sup>4</sup>

руху, визначалися залежно від кута  $\phi$  відносно діаметра нанотрубки (рис. 3). Тобто відбувався рух молекул рідини по кривій з фіксованим радіусом. Рухалося одночасно дві молекули. Для кожної атомарної конфігурації, що відповідала елементарному кроку переміщення, обчислювалася повна енергія.

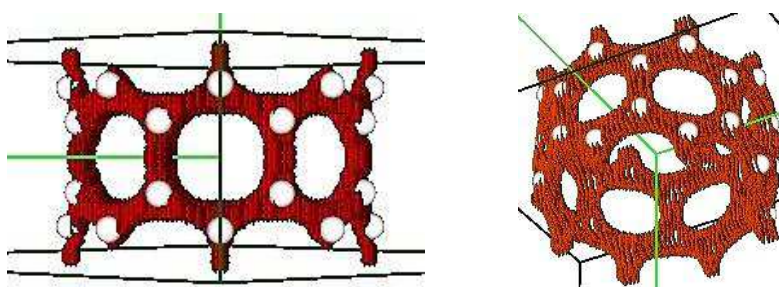
На рисунку 4 приводиться зміна повної енергії під час міграції молекул води, що відбувається по коловій траєкторії всередині вуглецевої нанотрубки. Крок зміщення становив  $4^\circ$ , молекули проходили  $1/16$  колової траєкторії по внутрішній поверхні вуглецевої нанотрубки.

Із рисунку 4 видно, що при поперечній міграції молекул води у середині вуглецевої нанотрубки по вигнутій траєкторії, енергія зменшується. Далі збільшили крок поверхневої дифузії до  $45^\circ$  (рис. 5) і було обчислено половину колової траєкторії руху молекул рідини.

Із рисунку 5 видно, що максимум енергій відповідає положен-



**Рис. 5.** Енергетичний рельєф поперечного зміщення молекул води по внутрішній поверхні вуглецевої нанотрубки. Крок поверхневої дифузії становить  $45^\circ$ . Енергія подається в еВ, кут — у градусах.<sup>5</sup>



**Рис. 6.** Просторові розподіли густини валентних електронів для вуглецевої нанотрубки: для ізозначення 0,9–1 від максимального (зліва); для ізозначення 0,7–0,8 від максимального (справа).<sup>6</sup>

ню молекул при значеннях кута  $0^\circ$  та  $180^\circ$ . При цих кутах одна молекула води знаходиться в позиції над серединою атомного шестикутника нанотрубки, а інша — над зв'язком між атомами Карбону. Мінімум енергії спостерігався для кутів у  $45^\circ$  та  $135^\circ$ , при яких молекули рідини знаходилися близько до середин атомарних шестикутників, з яких викладено вуглецеву нанотрубку.

Слід звернути увагу на особливість розподілу електронної густини для нанотрубки: у позиціях середин атомних шестикутників, котрими викладена поверхня нанотрубки, власна електрона густина відсутня (рис. 6). Різниця енергій між максимумом та мінімумом потенціального рельєфу складає 0,19 еВ. У порівнянні з повздовжнім рухом молекул води всередині нанотрубки різниця енергій між максимумом та мінімумом потенціального рельєфу збільшилась на 62%. Видно, що масоперенесення води при поперечному зміщенні молекул води по внутрішній поверхні вуглецевої нанотрубки відбувається на порядок витратніше за енер-



гією, ніж при повздовжньому русі молекул.

При проходженні молекул положення у  $90^\circ$  (див. рис. 5) спостерігаємо енергетичний бар'єр, який складає половину значення від максимуму. При цьому молекули води знаходяться майже над зв'язками між атомами Карбону в нанотрубці.

Отже, коли молекули води мігрують всередині вуглецевої нанотрубки по коловій траєкторії, модельна атомарна система має найбільшу енергію при розташуванні однієї молекули води в позиції над серединою атомного шестикутника, а іншої — над зв'язком (на потенціальному рельєфі в цій точці — бар'єр). Коли обидві молекули води знаходяться в околі середин атомового шестикутника, енергія атомарної конфігурації зменшується. Тобто молекули води попадають в енергетичну яму. Також спостерігається додатковий бар'єр на енергетичному профілі, коли молекули знаходяться над зв'язками атомів Карбону.

## 5. ВИСНОВКИ

Методами функціоналу електронної густини та псевдопотенціалу із перших принципів одержано розподіли густини валентних електронів і потенціальні рельєфи міграції молекул води вздовж пласкої поверхні графену та всередині вуглецевої нанотрубки.

Виявлено, що масоперенесення води всередині нанотрубки стимулюється додатковими рушійними силами, пов'язаними з кривиною її поверхні, які проявляються у зменшенні на два порядки енергії дифузії при повздовжньому русі молекул у нанотрубці (на порядок при поперечному русі) порівняно з рухом молекул вздовж пласкої поверхні графену.

## ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА—REFERENCES

1. W. Stiller, *Arrhenius Equation and Non-Equilibrium Kinetics: 100 Years Arrhenius Equation* (Leipzig: BSB B.G. Teubner: 1989).
2. C. Lv, C. Chen, Y. Yin, and Q. Zheng, *arXiv:1011.3689* (2010).
3. Y. J. Yin, J. Yin, and D. Ni, *J. Math. Biol.*, **51**, No. 4: 403 (2005).
4. T. Werder, J. H. Walther, R. L. Jaffe, T. Halicioglu, and P. Koumoutsakos, *J. Phys. Chem. B*, **107**, No. 6: 1345 (2003).
5. K. Falk, F. Sedlmeier, L. Joly, R. R. Netz, and L. Bocquet, *Nano Lett.*, **10**: 4067 (2010).
6. C. Vega and E. de Miguel, *J. Chem. Phys.*, **126**, No. 15: 4707 (2007).
7. J. Liu, R. Xia, B. Li, and X. Feng, *Chin. Phys. Lett.*, **24**, No. 11: 3210 (2007).
8. B. S. Bockstein and A. B. Yaroslavtsev, *Diffusion of Atoms and Ions in Solids* (Moscow: MISiS: 2005) (in Russian).
9. <https://sites.google.com/a/kdpu.edu.ua/calculationphysics/>

10. A. G. Barilka and R. M. Balabai, *Materials of XV International Conference 'Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems'* (Ivano-Frankivsk: Publisher Goliney O.M.: 2015).
11. A. G. Barylka and R. M. Balabai, *Ukr. J. Phys.*, **60**, No. 10: 1050 (2015).

---

*Kryvyi Rih State Pedagogical University,  
54, Gagarin Avenue,  
50086 Kryvyi Rih, Ukraine*

<sup>1</sup> Fig. 1. The schematic representation of migration of a molecule of water relative to a carbon skeleton.

<sup>2</sup> Fig. 2. Energy relief of displacement of molecules of water: along a surface of graphene (on the left side); along a surface of a carbon nanotube (on the right side). Energy is set in eV; distance is set in Å.

<sup>3</sup> Fig. 3. Primitive cell of a superlattice, which atomic basis reproduced transversal migration of molecules of water inside of an infinite carbon nanotube (the top view on a nanotube).

<sup>4</sup> Fig. 4. Energy relief of transversal displacement of molecules of water over an internal surface of a carbon nanotube. The step of surface diffusion is equal to 4°. Energy is set in eV; angle is set in in degrees.

<sup>5</sup> Fig. 5. Energy relief of transversal displacement of molecules of water over an internal surface of a carbon nanotube. The step of surface diffusion is equal to 45°. Energy is set in eV; angle is set in in degrees.

<sup>6</sup> Fig. 6. Spatial distributions of density of valence electrons for a carbon nanotube: isomagnitude is 0.9–1 of maximum (on the left side); isomagnitude is 0.7–0.8 of maximum (on the right side).