

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Московский физико-технический институт
(национальный исследовательский университет)»

На правах рукописи

Остроумова Гульназ Маратовна

Моделирование процесса нуклеации углеродных наноструктур

01.04.07 – Физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Долгопрудный – 2020

Работа прошла апробацию в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)» на кафедре физики высокотемпературных процессов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Объединенный институт высоких температур РАН.

Научный руководитель: **Стегайлов Владимир Владимирович**

доктор физико-математических наук, ФГБУН
Объединенный институт высоких температур
РАН, заведующий отделом

Ведущая организация: Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт автоматики им. Н.Л. Духова»

Защита состоится «_____» _____ 2020 г. в _____ часов на заседании диссертационного совета ФЭФМ.01.04.07.006 по адресу: 141701, Московская область, г. Долгопрудный, Институтский переулок, 9.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Московского физико-технического института (национального исследовательского университета) <https://mipt.ru/education/post-graduate/soiskateli-fiziko-matematicheskie-nauki.php>.

Работа представлена «_____» _____ 2020 г. в Аттестационную комиссию Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)» для рассмотрения советом по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук в соответствии с п. 3.1 ст. 4 Федерального закона "О науке и государственной научно-технической политике".

Общая характеристика работы

Актуальность темы исследования. Свойства таких углеродных наноструктур, как графены, фуллерены, нанотрубки, привлекают внимание исследователей уже несколько десятков лет. Их применение в энергетических технологиях, электронике, авиации и других промышленных областях расширяется за счет уникальных свойств этих материалов (высокая прочность, сопротивление, тепло- и электропроводность и т.д.). Формирование таких углеродных соединений из однородной газовой фазы является сложной задачей. Например, известно, что различные сценарии зарождения молодой сажи приводят к различным соединениям углерода.

Оптимизация технологий получения углеродных наноструктур требует детального теоретического осмысления процессов нуклеации, которые могли бы объяснить механизмы формирования и роста наноструктур. Для изучения процесса нуклеации в данной работе используются методы молекулярной динамики (МД), т.к. образование критического зародыша - это важный вид сложных неравновесных процессов, требующих атомистического уровня описания. Помимо этого, исследование нуклеации требует модели, которая способна описать образование и разрыв химических связей, а также различные варианты гибридизаций (sp , sp^2 , sp^3). В данной работе теоретическое исследование проводится методами молекулярной динамики с использованием реакционных межатомных потенциалов, которые способны описывать изменение типа химической связи: AIREBO (Adaptive Intermolecular Reactive Empirical Bond Order) [1] и ReaxFF (Reactive Force Field) [2]. Обе модели являются одними из наиболее часто используемых для реакционных молекулярно-динамических исследований углеродных и углеводородных систем. Постоянно растущее разнообразие доступных реакционных межатомных потенциалов для исследования углерода требует их тщательной проверки для конкретной молекулярной системы при заданных давлении и температуре.

Степень разработанности темы исследования. К настоящему времени значительные вычислительные усилия были предприняты для того, чтобы пролить свет на ранние стадии нуклеационных процессов в газофазных углеродных системах при высоких температурах. И вот уже более тридцати лет с момента разработки первых реакционных межатомных потенциалов для углерода [3, 4] молекулярная динамика (МД) остается одним из наиболее часто используемых инструментов для численных исследований в этой области. С помощью МД уже исследуют фуллерены, углеродные нанотрубки (УНТ), изготовление графена “снизу-вверх”, высокотемпературное образование сажи и крекинг углеводородного топлива. Точность современных реакционных потенциалов может быть сопоставима с квантовыми методами, как это было показано для моделирования жидкого углерода, алмаза, графена, УНТ и аморфного углерода. Будучи основой всей органической химии, углерод показал сложное химическое поведение и поэтому предъявляет высокие требования к аналитической форме потенциалов МД. Однако разнообразие МД моделей порождает внутренние противоречия между различными потенциалами или даже между различными наборами параметров в пределах одного силового поля. Недавно было показано, что современные широко используемые углеродные потенциалы, в том числе такие популярные как AIREBO [1] и ReaxFF [2], воспроизводят структуру аморфного углерода с большим расхождением в скорости нуклеации [5], гибридизации и степени графитизации [6, 7]. Предсказания плотности жидкого углерода при температуре больше 5000 К также варьируют в пределах более 50 % в зависимости от конкретного потенциала. Было показано, что ReaxFF может испытывать трудности в описании корректных энергетических барьеров для актов отрыва водорода в органических соединениях. Все вышеперечисленные проблемы, возникшие в последние годы в реакционной молекулярной динамике, подчеркивают, что решения о предпочтении одного углеродного потенциала над другим требуют предварительной аргументации в каждом конкретном случае.

Цели и задачи диссертационной работы:

1. Исследование механизма нуклеации углеродных структур из газовой фазы при сверхбыстром охлаждении. Анализ стадий процесса формирования фуллереноподобной частицы.
2. Сопоставление результатов, полученных различными реакционными моделями, с квантово-механическими или экспериментальными данными.
3. Определение оптимальных реакционных потенциалов для моделирования формирования наночастиц в газе чистого углерода.

Научная новизна. Реакционные модели AIREBO и ReaxFF являются одними из самых популярных в научном сообществе, однако, в литературе мало работ по их сравнению, еще меньше работ по сравнению нескольких параметризаций в рамках одного потенциала. И несмотря на многообразие реакционных потенциалов и их взаимные противоречия, ограниченное число групп проводит валидацию моделей квантовыми методами. В данной работе проведено детальное исследование нуклеации из газовой фазы с использованием 2 наборов AIREBO и 6 наборов ReaxFF и сравнение полученных результатов с различными референсными значениями (экспериментальные и квантово-механические данные). Исследована связь между процессами графитизации и кристаллизации. Предложена методика построения трехмерных карт эквипотенциальных поверхностей для реакционных и первопринципных моделей.

Теоретическая и практическая значимость работы. Результаты, изложенные в работе, могут быть использованы как рекомендации по использованию реакционных моделей для наиболее достоверного исследования. Проведенная работа по сравнению полученных результатов с несколькими квантовыми методами (DFT, DFTB) позволила выбрать 3 параметризации потенциала ReaxFF в качестве наиболее оптимальных реакционных потенциалов для МД-моделирования формирования углеродных наночастиц. Результаты исследования могут быть использованы различными организациями, изучающими углеродные соединения: Объединенный Институт Высоких температур РАН,

Технологический институт сверхтвёрдых и новых углеродных материалов, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Российская биотехнологическая компания “С60Био”, UMATEX (предприятие Госкорпорации «Росатом»).

Методология и методы исследования. Проводится молекулярно-динамическое моделирование нуклеации углеродных наночастиц из газовой фазы при быстром охлаждении с помощью потенциала AIREBO и нескольких параметризаций модели ReaxFF. Вычисления проводились в программных пакетах LAMMPS, TeraChem и VASP с использованием ресурсов суперкомпьютерных центров ОИВТ РАН и МФТИ.

Положения, выносимые на защиту:

1. На основе молекулярно-динамического моделирования выявлены 3 стадии процесса нуклеации фуллереноподобной частицы при быстром охлаждении чистого углеродного пара: газ sp -гибридизованных цепочек, аморфная капля sp^2 -гибридизованных атомов и фуллереноподобная луковичная структура.

2. Предложена методика построения трехмерных карт эквипотенциальных поверхностей для сравнения реакционных эмпирических моделей и первопринципных методов для задачи столкновения систем нескольких атомов. Данный анализ позволил объяснить различия в описании процесса кластеризации разными реакционными моделями.

3. Сравнение с экспериментальными и *ab initio* данными позволяет выделить три реакционных модели, которые являются наиболее оптимальными из проанализированных для исследования формирования наночастиц в газе чистого углерода.

Степень достоверности и апробация результатов. Основные результаты диссертации докладывались на следующих конференциях: VI Международная конференция ЛаПлаз (Москва, 2020), VII-ая Всероссийская конференция по наноматериалам - НАНО 2020 (Москва, 2020), Inaugural Symposium for Computational Materials Program of Excellence (Сколково, 2019), Magnetic

resonance: current state and future perspectives, EPR-75 (Казань, 2019), XXXIII International Conference on Equations of State for Matter (Elbrus, 2018), 29th International Conference on Diamond and Carbon Materials (Дубровник, Хорватия, 2018), XXXV Всероссийский симпозиум молодых ученых по химической кинетике (Москва, 2018), VII Всероссийская Бакеевская конференция с международным участием (Москва, 2018), 61-я Всероссийская научная конференция МФТИ (Долгопрудный, 2018), 60-я Научная конференция МФТИ (Долгопрудный, 2018), XXXI International Conference on Equations of State for Matter (Elbrus, 2016), 59-я Всероссийская научная конференция МФТИ с международным участием (Долгопрудный, 2016), Атомистическое моделирование, теория и эксперимент (Абхазия, 2015).

Результаты представлены на конкурсах научных работ МФТИ (1 место в 2014, 3 место в 2016) и на XXXV Всероссийском симпозиуме молодых ученых по химической кинетике (2 место, 2018).

Публикации.

Материалы диссертации опубликованы в 16 печатных работах, из них 4 статьи в рецензируемых зарубежных журналах, индексируемых базами данных WoS и Scopus, 2 статьи в сборниках трудов конференций, индексируемых базой данных РИНЦ, и 10 тезисов докладов. Статьи в рецензируемых журналах:

1. Orekhov N. D., Ostroumova G. M., Stegailov V. V. High temperature pure carbon nanoparticle formation: validation of AIREBO and ReaxFF reactive molecular dynamics. // Carbon. 2020. Vol. 170. P. 606-620. DOI 10.1016/j.carbon.2020.08.009
2. Ostroumova G. M., Orekhov N. D., Stegailov V. V. Reactive molecular-dynamics study of onion-like carbon nanoparticle formation. // Diam. Relat. Mater. 2019. Vol. 94. P. 14-20. DOI 10.1016/j.diamond.2019.01.019
3. Galiullina G. M., Orekhov N. D., Stegailov V. V. Nanostructures nucleation in carbon-metal gaseous phase: A molecular dynamics study. // J. Phys.: Conf. Ser. 2018. Vol. 946. no 1. P. 012110. DOI 10.1088/1742-6596/946/1/012110
4. Galiullina G. M., Orekhov N. D., Stegailov V. V. Nucleation of carbon

nanostructures: Molecular dynamics with reactive potentials. // J. Phys.: Conf. Ser. 2016. Vol. 774. no. 1. P. 012033. DOI 10.1088/1742-6596/774/1/012033

Личный вклад автора. Основные положения, выносимые на защиту, отражают вклад автора в опубликованные работы. Автор принимал участие в получении исходных данных, обработке, анализе, обсуждении и апробации результатов, изложенных в настоящей работе. Подготовка полученных результатов к публикации в печать проводилась совместно с соавторами. Общая постановка задачи осуществлялась научным руководителем.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, обзора литературы, 3 глав, заключения, списка сокращений и библиографии. Общий объем диссертации 117 страниц, из них 90 страниц текста, включая 33 рисунка. Библиография включает 255 наименований на 27 страницах.

Содержание работы

Во Введении обоснована актуальность диссертационной работы, сформулирована цель и аргументирована научная новизна исследований, представлены выносимые на защиту научные положения, обоснована степень достоверности результатов исследования, отражен вклад автора и приведены данные по апробации результатов.

В первой главе приводится обзор литературных данных. **В разделе 1.1** обсуждаются механизмы образования фуллеренов и других углеродных соединений. **В разделе 1.2** перечислены экспериментальные работы, посвященные изучению нуклеации углеродных, и в частности фуллереноподобных, частиц. **В разделе 1.3** представлено описание процесса нуклеации и механизмов образования углеродных структур. **В разделе 1.4** выделены МД исследования, посвященные сравнению реакционных моделей и наиболее близкие [6, 7] по тематике с работой, выполненной в рамках данной диссертации.

Во второй главе представлена информация об используемых в работе

методах молекулярной динамики: классических, реакционных и квантовых. В разделе 2.1 приводится основная информация о методе классической молекулярной динамики.

В разделе 2.2 описана история развития реакционных потенциалов межатомного взаимодействия, подробно обсуждена концепция порядка связи, благодаря которой эти модели способны учитывать разрыв и образование связей. Также обосновано использование выбранных реакционных потенциалов AIREBO (Adaptive Intermolecular Reactive Empirical Bond Order) [1] и ReaxFF (Reactive Force Field) [2], выделены ключевые свойства и в деталях описаны основные принципы построения этих моделей. В данной работе используется несколько параметризаций ReaxFF. В тексте диссертации приводится таблица, в которой представлена информация об AIREBO и шести наборах параметров моделей ReaxFF [8, 9, 10, 11, 12, 13]. Модели перечислены в хронологическом порядке. В работе модель AIREBO используется с учетом торсионных взаимодействий (AIREBO_{tors}) и без их учета (AIREBO_{notors}).

МД вычисления - не единственный инструмент, применимый к моделированию процессов образования углеродных наночастиц, т.к. формирование фуллерена можно моделировать с использованием квантовых методов DFT (Density Functional Theory) и параметризованного DFTB (Density Functional Tight binding). В разделе 2.3 приведены некоторые сведения о первопринципных методах, их достоинствах и недостатках.

В третьей главе исследуется процесс образования углеродных наноструктур при охлаждении атомарного углеродного газа. В разделе 3.1 приведены параметры моделирования фуллереноподобных частиц. Вычислительная ячейка содержит 1372 атомов, что позволяет охватить реалистичные размеры наночастиц сажи и гигантских фуллеренов. Все МД-расчеты проводились для 8 реакционных моделей (2 AIREBO и 6 ReaxFF) и выполнялись в программном пакете LAMMPS. Первоначально атомы были равномерно распределены по ячейке моделирования объемом $V = 70 \times 70 \times 70 \text{ \AA}^3$. Плотность газа равна

0,08 г/см³.

В построенной модели система охлаждается от 6000 К до 2500 К в течение 2,5 нс, что дает скорость охлаждения 1,4 К/пс. Шаг интегрирования уравнений движения выбран 0,05 фс, так как было обнаружено, что высокотемпературное моделирование углерода требует маленького временного шага из-за больших мгновенных градиентов энергии [14]. Температура контролируется термостатом Нозе-Гувера в ансамбле NVT с параметром термостата 5 фс для систем с 1372 атомами. Начальная температура выбрана 6000 К для того, чтобы охватить все фазовые переходы: из газа в жидкость, а затем в твердое состояние.

В разделе 3.2 описаны несколько стадий структурных превращений, которые наблюдаются при охлаждении газовой фазы квазиравновесным способом (Рис. 1):

1. Кластеризация: газ sp -гибридизованных цепочек C_n .
2. Гибридизация: аморфная капля sp^2 -гибридизованных атомов.
3. Графитизация: резкий рост уровня графитизации отдельных кластеров, образование фуллереноподобных частиц.

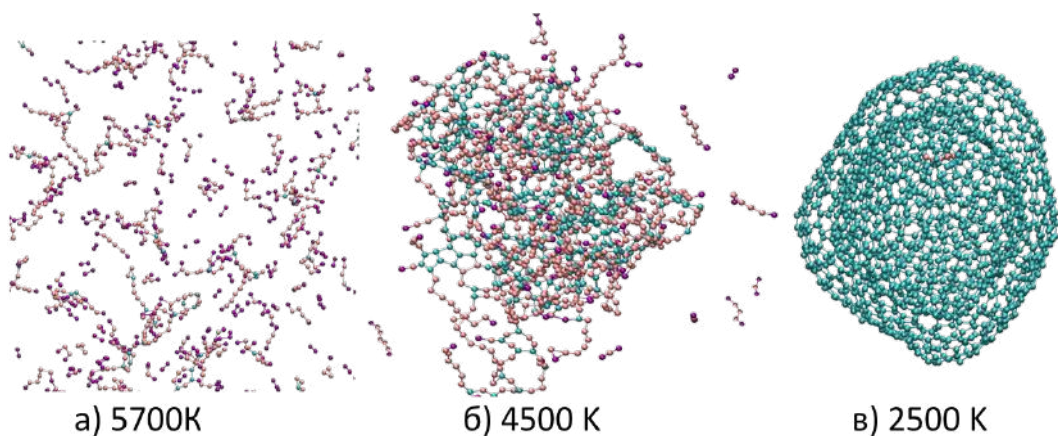


Рис. 1. Этапы нуклеации фуллереноподобных наночастиц в модели ReaxFF_{C2013}: а) 0.35 нс; б) 1 нс; в) 2.5 нс. Разные цвета представляют разные координационные числа (фиолетовый – 1, розовый – 2, голубой – 3).

Визуальный анализ процессов, происходящих в рамках каждой параметризации, показал, что эти стадии качественно воспроизводятся всеми рассмотренными потенциалами, за исключением ReaxFF_{Niels} и AIREBO_{tors} . Но количественно температурные диапазоны этих переходов существенно различаются между различными параметризациями ReaxFF и AIREBO (в пределах более 1000 K).

Также в разделе представлены конечные структуры 8 исследуемых моделей 2. На рисунке можно явно пронаблюдать, что частицы, полученные в ходе моделирования с использованием параметризаций AIREBO_{notors} , ReaxFF_{CHO} , ReaxFF_{C2013} , $\text{ReaxFF}_{CHO2016}$, представляют собой “луковицы”, состоящие из нескольких графитизированных слоев. Результаты вычислений с использованием AIREBO_{tors} , ReaxFF_{FeOCH} , ReaxFF_{NiCH} , ReaxFF_{Niels} - неграфитизированные структуры, причем ReaxFF_{Niels} состоит только из длинных цепочек.

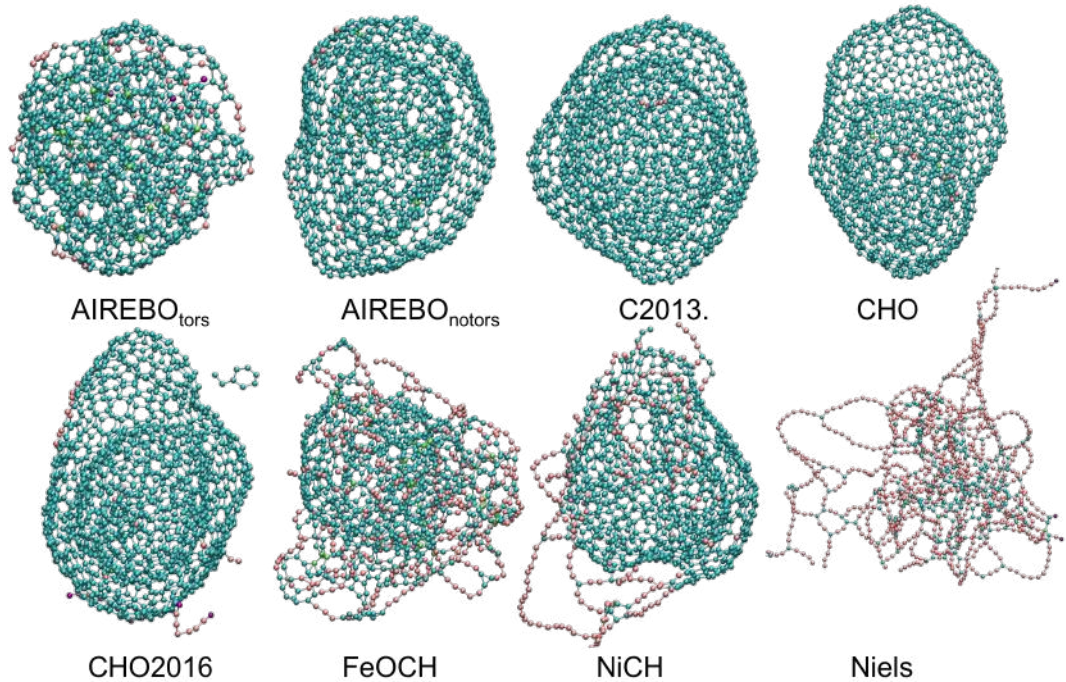


Рис. 2. Структуры, полученные с использованием 8 моделей (2 варианта AIREBO и 6 параметризация потенциала ReaxFF) после быстрого охлаждения от 6000 K до 2500 K.

В разделе 3.3 продемонстрирован проведенный анализ кластеризации. Для этого вычислялся рост самого большого кластера в расчетной ячейке во

время охлаждения (рис. 3(а)). Кластер здесь определяется как группа атомов, каждый из которых связан по крайней мере с одним из других ковалентной связью. Радиус обрезки ковалентной связи равен $1.73 \text{ \AA}$ здесь и далее в тексте.

Для каждого из рассмотренных потенциалов все атомы в определенный момент времени объединяются в единый кластер. Чтобы охарактеризовать точку, в которой происходит переход из газовой фазы в конденсированную, вводится $T_{cluster}$ как температура, при которой достигается максимальный размер кластера. Анализ кластеризации конечных структур сразу же обнаруживает существенное количественное противоречие между рассмотренными моделями: они показывают различные температуры кластеризации от 5500–6000 K (AIREBO, ReaxFF_{C2013}) до 4500 K (ReaxFF_{CHO}, ReaxFF_{Niels}).

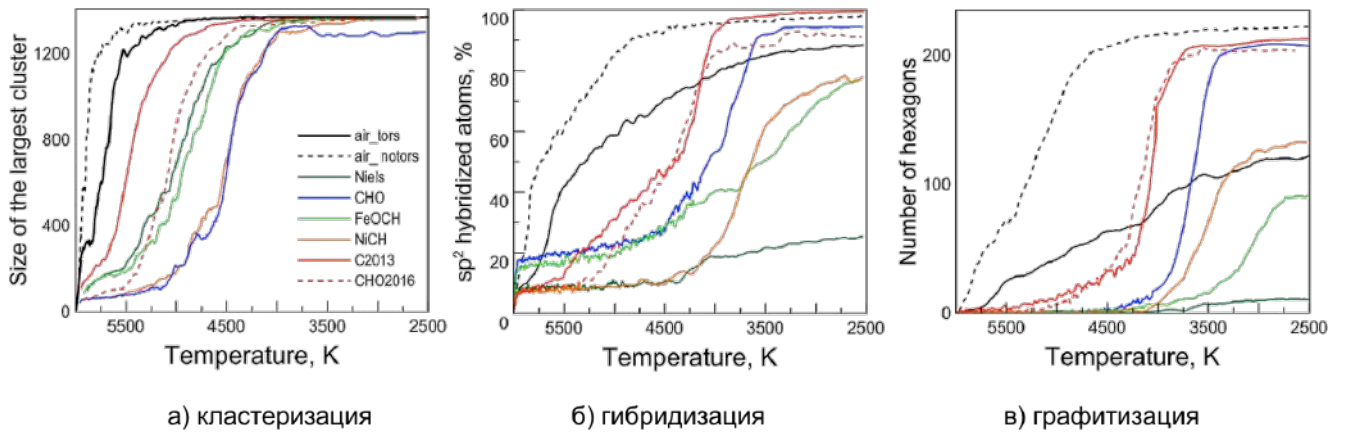


Рис. 3. Сравнение 8 рассмотренных моделей для системы из 1372 атомов по эволюции: а) среднего размера самого большого кластера в компьютерной ячейке, б) доли sp^2 атомов, в) числа гексагонов, образовавшихся при охлаждении газовой фазы, состоящей из 1372 атомов.

В разделе 3.4 показано изменение доли sp^2 - гибризованных атомов в процессе охлаждения для системы, состоящей из 1372 атомов (рис. 3(б)). Проведенный анализ также выявляет существенное расхождение между рассмотренными моделями: AIREBO показывает преимущественно sp^2 - гибризованные соединения уже при $T = 5000 \text{ K}$, ReaxFF_{C2013}/ReaxFF_{CHO2016} демонстрируют увеличение доли sp^2 - гибридизации в диапазоне температур $T = 4300 - 4000 \text{ K}$,

в то время как для ReaxFF_{Niels} эта доля составляет менее 30 процентов даже при $T = 2500 \text{ K}$. Температурные диапазоны изменения гибридизации (рост доли sp^2) шире, чем для процесса кластеризации.

В разделе 3.5 продемонстрированы результаты вычисления количества пятиугольников, шестиугольников (рис. 3(в)) и семиугольников, образованных ковалентно соединенными атомами углерода в системе из 1372 атомов. Большое количество шестиугольников указывает на то, что исследуемая структура близка к идеальному графену. Момент, когда число шестиугольников резко возрастает, обозначен температурой графитизации (T_{gr}). Для $T = 2500 \text{ K}$ параметризации ReaxFF_{C2013} , $\text{ReaxFF}_{CHO2016}$, ReaxFF_{CHO} демонстрируют почти одинаковые уровни гибридизации и графитизации (рис. 3(б), 3(в)), в отличие от ReaxFF_{Niels} , ReaxFF_{FeOCH} и ReaxFF_{NiCH} . В модели ReaxFF_{Niels} конечная структура – это неграфитизированная смесь sp - гибридизованных линейных полимерных цепочек; данная проблема ранее обсуждалась в [14] во время сравнительного исследования ReaxFF_{Niels} и ReaxFF_{CHO} .

AIREBO_{tors} демонстрирует своеобразное поведение: несмотря на отсутствие существенных отличий от AIREBO_{notors} в случаях кластеризации и гибридизации, его популяция гексагональных колец более чем в два раза ниже во всем температурном диапазоне (рис. 3(в)). В то время как для AIREBO_{notors} наблюдаются фуллереноподобные наночастицы практически без дефектов уже при $T = 5500 \text{ K}$, AIREBO_{tors} приводит к плотной низкографитизированной капле аморфного углерода, геометрия которой почти не меняется в течение всего процесса охлаждения.

В разделе 3.6 описаны результаты сравнения оригинального AIREBO и параметризации AIREBO-M , в которой для описания ван-дер-Ваальсовых взаимодействий используется функция Морзе. В AIREBO-M авторы исправили неточные ван-дер-Ваальсовы силы для связи углерод-углерод. Ошибки, возникающие из-за неправильной параметризации ван-дер-Ваальсовых C-C взаимодействий в оригинальной параметризации [1], приводили к существенному пре-

вышению ван-дер-Ваальсового отталкивания между соседними графитовыми слоями.

Однако, несмотря на значительную разницу для результатов AIREBO и AIREBO-M в графите, тестовые расчеты не показали существенного расхождения между этими двумя модификациями. Результаты по эволюции размера кластера, доли sp^2 - гибридованных атомов и количества шестиугольников для AIREBO-M почти совпадают с результатами для AIREBO_{tors} (Рис.4). Тестовые вычисления выполнены для AIREBO-M с торсионной компонентой.

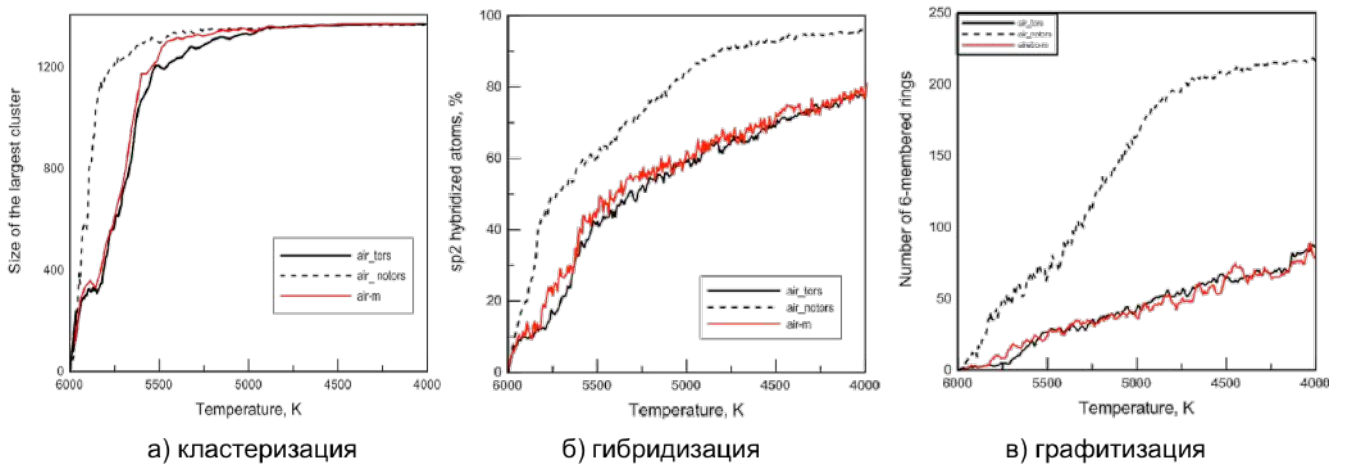


Рис. 4. Сравнение AIREBO_{tors}/AIREBO_{notors} с AIREBO-M по изменению: а) среднего размера самого большого кластера в компьютерной ячейке, б) доли sp^2 атомов, в) числа гексагонов, образовавшихся в системе.

Поэтому можно сказать, что улучшенное описание взаимодействий ван-дер-Ваальса для связи углерод-углерод не оказывает существенного влияния на поведение низкоплотного газофазного углерода, который исследуется в данной работе.

В разделе 3.7 описано влияние четырехчастичных взаимодействий на нуклеацию. Оказалось, что включение небольших торсионных барьеров в AIREBO подавляет процесс графитизации. В то время как для AIREBO_{notors} наблюдаются фуллереноподобные наночастицы практически без дефектов уже при $T = 5500$ K, AIREBO_{tors} приводит к плотной низкографитизированной кап-

ле аморфного углерода, геометрия которой почти не меняется в течение всего процесса охлаждения (рис. 2).

В разделе 3.8 приведена фазовая диаграмма углерода, отражающая изменение давления и температуры при моделировании с использованием параметризации ReaxFF_{C2013} (рис. 5(а)).

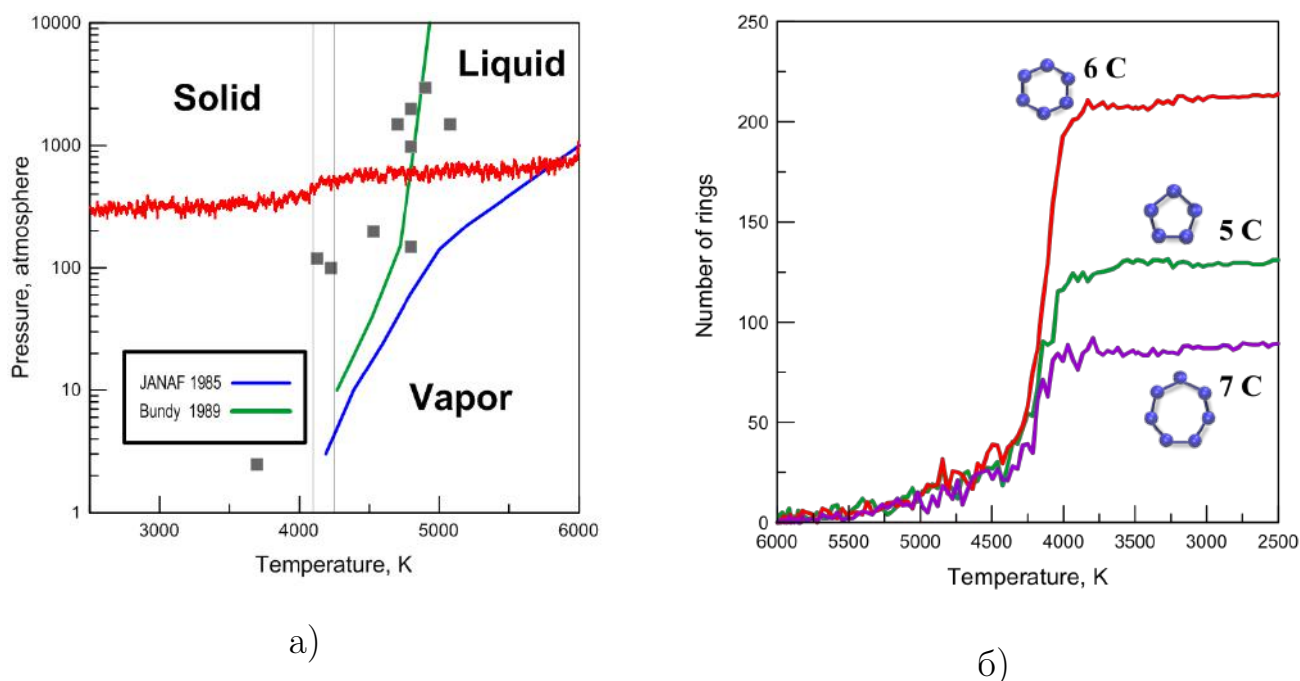


Рис. 5. а) Фазовая РТ-диаграмма углерода. Красная линия показывает усредненные значения давления и температуры вдоль МД траектории в модели ReaxFF_{C2013}. Квадраты соответствуют экспериментам по плавлению графита в этом диапазоне давлений. Вертикальные серые линии обозначают температуры 4100 К и 4250 К. б) Число пентагонов, гексагонов и гептагонов, образовавшихся в модели ReaxFF_{C2013} при охлаждении газовой фазы, состоящей из 1372 атомов.

Если продемонстрировать данные по 5-, 6- и 7-членным кольцам для модели ReaxFF_{C2013} на отдельном графике (рис. 5(б)), то из сопоставления рисунков 5(а) и 5(б) становится видно, что диапазон температур $T = 4100 - 4250$ К соответствует резкому росту числа гексагональных колец, т. е. росту уровня графитизации. И он совпадает с температурным диапазоном (вертикальные линии на рисунке 5), в котором для модели ReaxFF_{C2013} наблюдается скачок давления, который можно отнести к переходу жидкость-твердое тело. Степень-

ка, соответствующая скачку давления, наблюдается в моделях ReaxFF_{C2013}, ReaxFF_{CHO2016} и не наблюдается во всех остальных случаях.

В четвертой главе приводится сравнение результатов, полученными с помощью рассматриваемых реакционных потенциалов, теории функционала плотности (density functional theory - DFT), параметризованного метода density-functional tight-binding (DFTB) и экспериментальных данных.

В разделе 4.1 приведены результаты сравнительных тестов с DFTB расчетами. Использовалась меньшая вычислительная ячейка, содержащая 216 атомов с той же плотностью 0,08 г/см³. Поскольку размер и поверхностные эффекты могут играть значительную роль в структурной эволюции и конечных параметрах углеродных нанокластеров, также воспроизводится расчет с 8 моделями реакционной МД (2 AIREBO, 6 наборов ReaxFF) с 216 атомами вместо прямого сравнения с более крупной ячейкой. Выполняется набор независимых запусков при постоянных температурах, варьирующихся от 3000 до 6000 К, и используется один и тот же протокол для каждой из моделей (т. е. для каждого набора параметров ReaxFF/AIREBO). Моделирование DFTB выполняется с шагом времени 0,5 фс, а температура контролируется термостатом Нозе-Гувера с константой термостата 25 фс. В общем случае кривые кластеризации, гибридизации и графитизации AIREBO/ReaxFF для 216 атомов (рис. 6) воспроизводят те же тенденции, которые наблюдаются для более крупной системы при охлаждении, и аналогично демонстрируют значительное расхождение между рассматриваемыми потенциалами.

Из рисунка 6(а) можно видеть, что реакционные потенциалы МД предсказывают кластеризацию атомов углерода при более высоких температурах, чем DFTB. Значительное завышение температуры графитизации по сравнению с DFTB наблюдается для AIREBO_{notors} и ReaxFF_{C2013}/ReaxFF_{CHO2016}: они предсказывают существование хорошо графитизированных фуллереноподобных структур уже при $T = 5500$ К и $T = 4500$ К соответственно, в то время как значение температуры графитизации в DFTB $T = 3850$ К. ReaxFF_{Niels} и ReaxFF_{FeOCH}

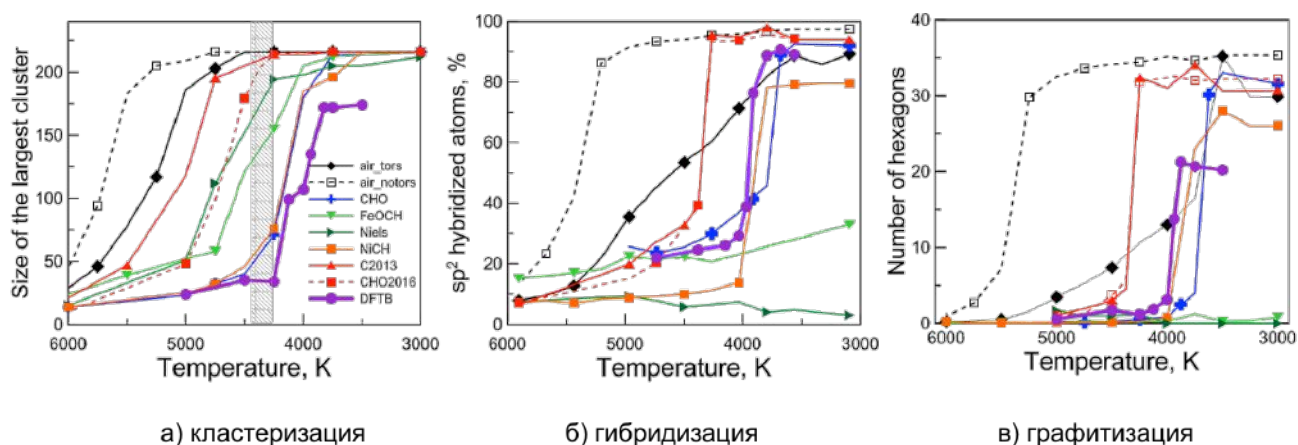


Рис. 6. Сравнение 8 рассмотренных моделей с результатами DFTB для системы из 216 атомов по эволюции: а) среднего размера самого большого кластера в компьютерной ячейке, б) доли sp^2 атомов, в) числа гексагонов, образовавшихся в системе. Серая область соответствует самым высоким температурам сублимации $T = 4250 - 4450$ К, измеренным экспериментально.

вообще не могут воспроизвести графитизацию. Наиболее близко к DFTB-расчетам температура графитизации предсказывается параметризациями $\text{ReaxFF}_{\text{CHO}}$ и $\text{ReaxFF}_{\text{NiCH}}$.

Процесс нуклеации в газообразных фазах носит коллизионный характер, и поэтому в **разделе 4.2** проведено сравнение реакционных моделей с DFT методами на примере задачи столкновения систем нескольких атомов. На рисунке 7(а) показана зависимость потенциальной энергии от расстояния, когда тестовый атом движется к шестиугольнику C_6 в указанном направлении. Однако существует множество возможных направлений взаимодействия шестиугольника C_6 и сталкивающегося атома углерода. Чтобы проанализировать их все, зафиксированы два барьера ($-0,1$ eV и $0,2$ eV) и построены 3D-карты этих эквипотенциальных поверхностей для рассматриваемого набора моделей AIREBO/ReaxFF (рис. 7(б)). Для дальнейшего сравнения та же процедура выполняется в рамках расчетов DFT с использованием пакета программ TeraChem с гибридным обменно-корреляционным функционалом B3LYP и базисным набором 6-31g. Во всех случаях голубая поверхность соответствует краю потенциаль-

ной ямы с энергией $E = -0.1$ эВ (т.е. моменту, когда вся система скатывается в потенциальную яму, это означает, что пробный атом образует связь с системой), а красная — потенциальному барьеру с $E = 0.2$ эВ (действуют силы отталкивания, и связи между атомом и системой не образуется). С кинетической точки зрения барьер, покрывающий кольцо, уменьшает число столкновений, приводящих к образованию ковалентной связи.

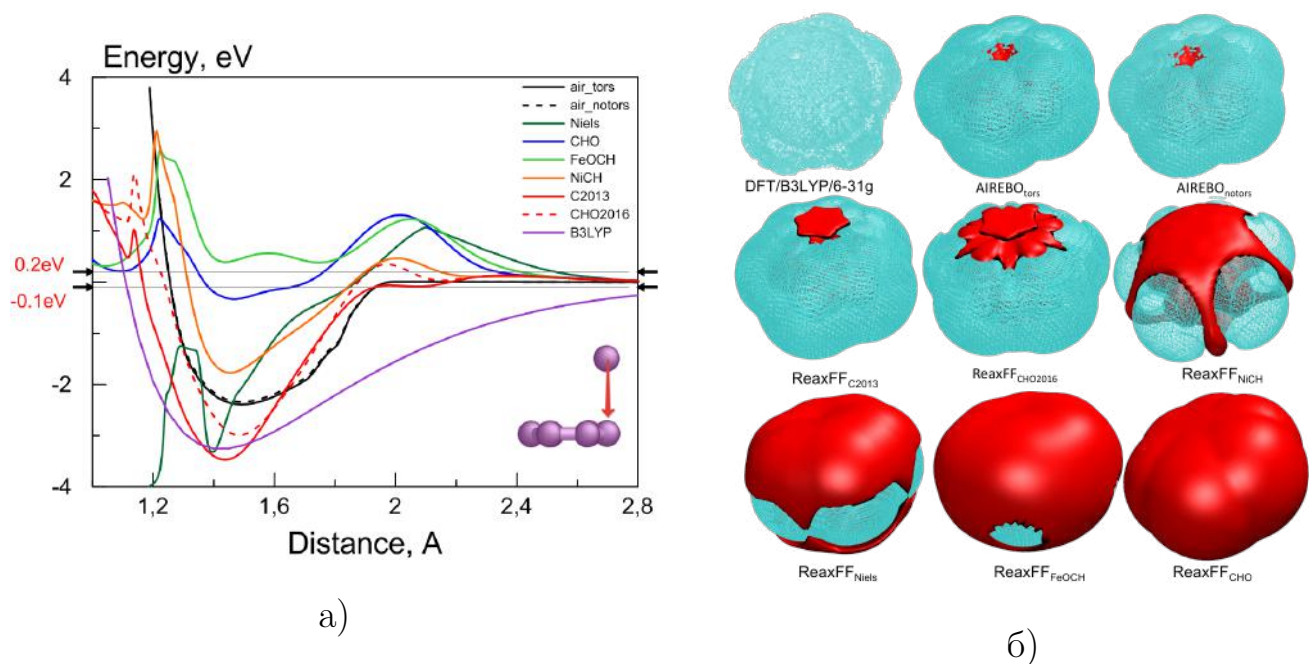


Рис. 7. а) Зависимость потенциальной энергии от расстояния в случае, когда тестовый атом движется перпендикулярно к плоскости шестиугольника C_6 . б) Эквипотенциальные поверхности межатомных взаимодействий для гексагона: голубая поверхность соответствует энергии $-0,1$ эВ (потенциальная яма), а красная поверхность соответствует $0,2$ эВ (потенциальный барьер).

Энергетический профиль для заданного направления (рис. 7(а)) показывает, что отталкивательные барьеры расположены в пределах $1,8\text{--}2,4$ Å от атомов C_6 , т. е. они проявляются из-за ковалентных составляющих потенциала, а не из дальнедействующих членов. Рисунок 7(а) также демонстрирует узкую потенциальную яму для ReaxFF_{Niels} и ее отсутствие для ReaxFF_{FeOCH} и ReaxFF_{CHO} . Эти наблюдения могут объяснить уменьшенную кинетику межмолекулярной коалесценции для указанных параметризаций ReaxFF.

Карты для ReaxFF_{Niels} , ReaxFF_{CHO} и ReaxFF_{FeOCH} демонстрируют отталкивательные потенциальные барьеры, которые охватывают молекулу гексагона целиком (рис. 7(б)). Изоповерхности потенциальной энергии указывают на то, что процесс нуклеации может быть описан в AIREBO, ReaxFF_{C2013} и $\text{ReaxFF}_{CHO2016}$ в хорошем согласии с DFT, т.к. в этих моделях отсутствуют барьеры.

В разделе 4.3 приведено сравнение рассматриваемых моделей с первопринципными методами для распределения торсионных углов в жидком углероде при $T = 5000\text{ K}$, давлении 0,5 ГПа (рис. 8(а)). Параметризация ReaxFF_{NiCH} воспроизводит данное распределение наиболее близко к DFT. Также такое исследование дает возможное объяснение, почему AIREBO_{tors} менее склонен к графитизации: общее число двугранных углов, которые необходимо перестроить, в несколько раз больше по сравнению с ReaxFF_{C2013} или DFT, и такое преобразование требует гораздо большего количества актов разрыва связи C-C. Это означает, что включение относительно небольшого торсионного барьера в AIREBO_{tors} делает графитизацию углеродных наночастиц энергозатратной.

Для исследования природы таких резких изменений, возникших после изменения торсионного компонента в AIREBO, рассчитываются потенциальные энергетические барьеры для двух модельных молекул (C_6H_8 и C_6H_{12}) при вращении вокруг центральной связи C-C. На рисунке 8(б) показано сравнение потенциалов AIREBO и ReaxFF и результатов DFT для молекулы C_6H_{12} . Несмотря на то, что AIREBO_{tors} сильно отличается от DFT в распределения двугранных углов в жидком углероде, он смог описать изменение торсионной энергии при изменении торсионного угла близко к DFT кривой.

В разделе 4.4 проведено сравнение с экспериментальными данными. Например, лазерная абляция графита и лазерно-индуцированный пиролиз в различных газовых атмосферах [15, 16] являются ближайшими экспериментальными аналогами рассматриваемого в данной работе процесса конденсации углеродного газа при быстром охлаждении. В этих экспериментальных исследованиях

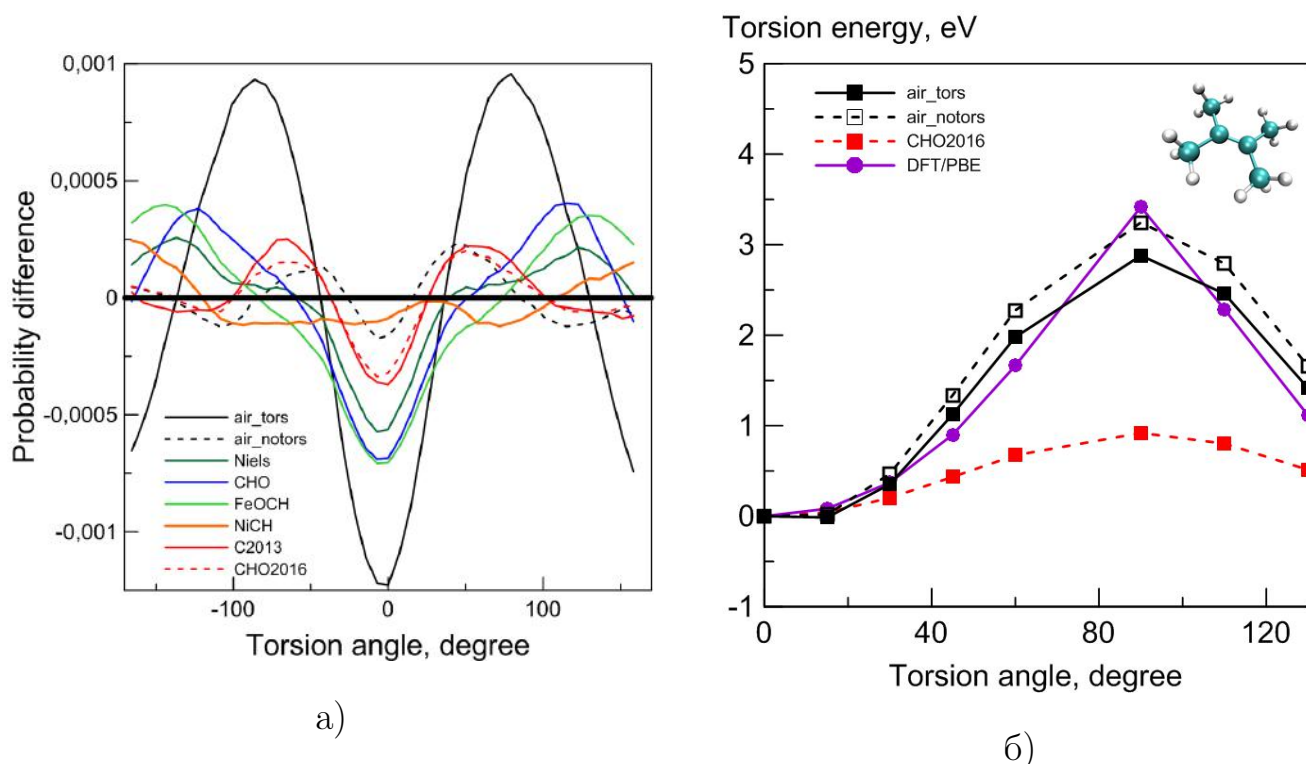


Рис. 8. а) Разница распределения двугранных углов относительно DFT расчетов в жидкости при $T = 5000$ К и $P = 0,5$ ГПа. Чем ближе кривая к нулевой линии, тем ближе реакционная модель воспроизводит DFT результаты. б) Торсионная энергия как функция торсионного (двугрannого) угла для $(CH_3)_2CC(CH_3)_2$.

образование УНЛ наблюдалось при $T > 4000$ К после лазерной абляции графита и при $T > 3500$ К после лазерно-индуцированного пиролиза паров этилена, ацетилен и бензола. Эти эксперименты подтверждают обоснованность рассмотренного в данной работе механизма формирования УНЛ. Оценки, основанные на анализе других экспериментальных данных для T_{gr} и $T_{cluster}$, дали интервал $3850\text{ K} < T_{gr} < T_{cluster} < 4500\text{ K}$.

После всестороннего анализа было выбрано несколько параметров для сравнения 8 реакционных моделей и DFTB/DFT в качестве эталона (табл. 1).

Несмотря на то, что ReaxFF_{NiCH} воспроизводит максимальный уровень гибридизации/графитизации, температуру кластеризации и распределение двугранных углов близко к DFTB/DFT, полученная структура при 3500 К больше похожа на графен, хотя при 3250 К частицы сажи графитизируются в фуллерен. Все реакционные модели завышают уровень графитизации. ReaxFF_{FeOCH}

Таблица 1. Сравнение ключевых свойств, предсказанных 8 реактивными моделями (жирный шрифт показывает значительные отклонения от референсных значений).

	<i>Reference</i>	<i>AIR_{tors}</i>	<i>AIR_{notors}</i>	<i>Niels</i>	<i>CHO</i>	<i>FeOCH</i>	<i>NiCH</i>	<i>C2013</i>	<i>CHO2016</i>
Максимальный уровень sp^2 гибридизации (%)	89 DFTB	89	96	9	92	22	79	97	95
Максимальный уровень графитизации	20 DFTB	35	35	1	33	1	28	34	32
Температура кластеризации (K)	< 4500 Experiment	5000	5500	4150	4100	4300	4100	4750	4400
Температура графитизации (K)	3850 DFTB	3500	5250	n/a	3750	n/a	3750	4250	4250
3D карты и профили энергии	DFT	+	+	-	-	-	±	+	+
Распределение двугранных углов	DFT	-	+	±	±	±	+	±	+

и ReaxFF_{Niels} потерпели неудачу по всем вопросам. AIREBO_{notors}, ReaxFF_{C2013}, ReaxFF_{CHO2016} не могут повторить результаты DFTB по первым четырем параметрам для сравнения, но показывают 3D-карты и распределение торсионного угла в жидкости в хорошем согласии с расчетами DFT. Значения T_{clust}/T_{gr} в ReaxFF_{CHO} модели находятся в хорошем согласии с DFTB подходом.

В Заключение приведены основные результаты и выводы работы.

Все рассмотренные реакционные модели МД описывают три основных этапа структурной эволюции при образовании углеродных наночастиц из газовой фазы: объединение всех атомов в один кластер, изменение sp гибридизации в аморфном кластере на sp^2 гибридизацию, графитизация частицы. Несмотря на это качественное сходство, детали соответствующих МД-симуляций существенно различаются.

Процесс кластеризации рассмотрен с реакционной и квантовой точки зрения на примере молекулы гексагона. Для этого предложена методика построения карт эквипотенциальных поверхностей в программном пакете LAMMPS для реакционных моделей, метод также экстраполирован для DFT расчетов.

Условия валидации, разработанные в данной работе, позволили выбрать

три модели ReaxFF в качестве наиболее оптимальных реакционных потенциалов для МД-моделирования образования углеродных наночастиц. Эти три модели, однако, имеют некоторые незначительные недостатки: ReaxFF_{CHO} [9] демонстрирует высокие энергетические барьеры, замедляющие кластеризацию, ReaxFF_{NiCH} [11] имеет также избыточные энергетические барьеры кластеризации и при моделировании охлаждения показывает конечную структуру с низким уровнем графитизации, ReaxFF_{CHO2016} [13] предсказывает T_{gr} примерно на 400 К выше эталонного значения. Сравнение результатов этих МД симуляций позволит получить гораздо более достоверные предсказания, чем результаты, полученные с помощью произвольно выбранной реакционной модели.

Публикации автора по теме диссертации

1. Orekhov N. D., Ostroumova G. M., Stegailov V. V. High temperature pure carbon nanoparticle formation: validation of AIREBO and ReaxFF reactive molecular dynamics. // Carbon. 2020. Vol. 170. P. 606-620. DOI 10.1016/j.carbon.2020.08.009
2. Ostroumova G. M., Orekhov N. D., Stegailov V. V. Reactive molecular-dynamics study of onion-like carbon nanoparticle formation. // Diam. Relat. Mater. 2019. Vol. 94. P. 14-20. DOI 10.1016/j.diamond.2019.01.019
3. Galiullina G. M., Orekhov N. D., Stegailov V. V. Nanostructures nucleation in carbon-metal gaseous phase: A molecular dynamics study. // J. Phys.: Conf. Ser. 2018. Vol. 946. no 1. P. 012110. DOI 10.1088/1742-6596/946/1/012110
4. Galiullina G. M., Orekhov N. D., Stegailov V. V. Nucleation of carbon nanostructures: Molecular dynamics with reactive potentials. // J. Phys.: Conf. Ser. 2016. Vol. 774. no. 1. P. 012033. DOI 10.1088/1742-6596/774/1/012033

Список литературы

1. Stuart S. J., Tutein A. B., Harrison J. A. A reactive potential for hydrocarbons with intermolecular interactions // The Journal of Chemical Physics. 2000. Vol. 112, no. 14. P. 6472–6486.
2. Van Duin A. C. T., Dasgupta S., Lorant F., Goddard W. A. I. ReaxFF: a reactive force field for hydrocarbons // The Journal of Physical Chemistry A. 2001. Vol. 105, no. 41. P. 9396–9409.
3. Tersoff J. Empirical interatomic potential for carbon, with applications to amorphous carbon // Physical Review Letters. 1988. Vol. 61, no. 25. P. 2879.
4. Brenner D. W. Empirical potential for hydrocarbons for use in simulating the chemical vapor deposition of diamond films // Physical Review B. 1990. Vol. 42, no. 15. P. 9458.
5. Galiullina G., Orekhov N., Stegailov V. Nucleation of carbon nanostructures: Molecular dynamics with reactive potentials // Journal of Physics: Conference Series. 2016. Vol. 774, no. 1. P. 012033.
6. de Tomas C., Suarez-Martinez I., Marks N. A. Graphitization of amorphous carbons: A comparative study of interatomic potentials // Carbon. 2016. Vol. 109. P. 681–693.
7. de Tomas C., Aghajamali A., Jones J. L. et al. Transferability in interatomic potentials for carbon // Carbon. 2019. Vol. 155. P. 624–634.
8. Nielson K. D., van Duin A. C., Oxgaard J. et al. Development of the ReaxFF reactive force field for describing transition metal catalyzed reactions, with application to the initial stages of the catalytic formation of carbon nanotubes // The Journal of Physical Chemistry A. 2005. Vol. 109, no. 3. P. 493–499.
9. Chenoweth K., Van Duin A. C. T., Goddard W. A. I. ReaxFF reactive force field for molecular dynamics simulations of hydrocarbon oxidation // The Journal of Physical Chemistry A. 2008. Vol. 112, no. 5. P. 1040–1053.
10. Aryanpour M., van Duin A. C., Kubicki J. D. Development of a Reactive Force Field for Iron- Oxyhydroxide Systems // The Journal of Physical Chemistry A. 2010. Vol. 114, no. 21. P. 6298–6307.
11. Mueller J. E., van Duin A. C., Goddard III W. A. Development and validation of ReaxFF reactive force field for hydrocarbon chemistry catalyzed by nickel // The Journal of Physical Chemistry C. 2010. Vol. 114, no. 11. P. 4939–4949.
12. Srinivasan S. G., van Duin A. C. T., Ganesh P. Development of a ReaxFF potential for carbon condensed phases and its application to the thermal fragmentation of a large fullerene // The Journal of Physical Chemistry A. 2015. Vol. 119, no. 4. P. 571–580.
13. Ashraf C., van Duin A. C. Extension of the ReaxFF Combustion Force Field toward Syngas Combustion and Initial Oxidation Kinetics // The Journal of Physical Chemistry A. 2017. Vol. 121, no. 5. P. 1051–1068.
14. Jensen B. D., Bandyopadhyay A., Wise K. E., Odegard G. M. Parametric study of ReaxFF simulation parameters for molecular dynamics modeling of reactive carbon gases // Journal of chemical theory and computation. 2012. Vol. 8, no. 9. P. 3003–3008.
15. Huisken F., Jäger C., Mutschke H., Henning T. Gas-phase condensation of nanometer-and subnanometer-sized carbon grains and polycyclic aromatic hydrocarbons // Diamond and related materials. 2009. Vol. 18, no. 2-3. P. 392–395.
16. Jäger C., Huisken F., Mutschke H. et al. Formation of polycyclic aromatic hydrocarbons and carbonaceous solids in gas-phase condensation experiments // The Astrophysical Journal. 2009. Vol. 696, no. 1. P. 706.

Остроумова Гульназ Маратовна

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук на тему:

Моделирование процесса нуклеации углеродных наноструктур