Долгое время научном сообществу было известно знали 3 аллотропные модификации углерода – сажа графит, алмаз. Во второй половине 20 века люди существенно расширили список углеродных структур. Так в 80-ых открыли фуллерены ([Роберт Кёрл](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9A%D1%91%D1%80%D0%BB,_%D0%A0%D0%BE%D0%B1%D0%B5%D1%80%D1%82), [Харольд Крото](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9A%D1%80%D0%BE%D1%82%D0%BE,_%D0%A5%D0%B0%D1%80%D0%BE%D0%BB%D1%8C%D0%B4" \o "Крото, Харольд), [Ричард Смолли](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%A1%D0%BC%D0%BE%D0%BB%D0%BB%D0%B8,_%D0%A0%D0%B8%D1%87%D0%B0%D1%80%D0%B4)). В 91-ом японским ученым Сумией Ииджимой были получены и изучены УНТ. В 2007 К.С. Новоселовым и А.К. Геймом был открыт двумерный объект, известный ныне как графен.

Все вышеперечисленные структуры обладают поразительными физико-химическими свойствами: электропроводность, теплопроводность и т.д.

Ко всему прочему графен, как и многие другие двумерные материалы, можно комбинировать друг с другом, улучшая свойства.

Слайд 1

На данном слайде (рисунок слева) вы видете созданный в университете Райса так называемый арматурный графен. В этой гибридной наноструктуре УНТ действуют как «арматура» для улучшения механической прочности и электропроводности листов графена. Полученный «арматурный графен» обладает прозрачностью 95,8% при длине волны 550 нм и сопротивлении листа 600 Ом/ квадрат, что указывает на лучшую производительность по сравнению с бислойным графеном или пленок из УНТ. При этом прочность «арматурного графена» в десятки раз превосходит в прочность обычного графена.

На (рисунок справа) представлен прототип гибкого фотоприемника, который был получен в 2016г. группой ученых из Нанкинского университета, в данном прототипе в качестве светочувствительного слоя используется гибридная пленка, образованная листом графена и горизонтально расположенными на нем одностенными УНТ. Светочувствительность данного фотоприемника в видимом диапазоне частот составила 51 A/Вт, а время отклика примерно 40 мл. Как отмечают сами ученые, полученный композит демонстрирует хорошую устойчивость к многократным изгибам, которая так востребована в крупномасштабных фотодатчиках и в гибких солнечных элементах.

Возможности таких комбинаций, как [отмечает](https://phys.org/news/2017-05-microscopic-lego-scientists-busy-years.html)сам графена Андрей Гейм, практически безграничны, и вряд ли все из них мы сможем реализовать в перспективе хотя бы ближайших пятидесяти лет. Внедрение графена в различные устройства дает колоссальные перспективы.

Примеры использования композитов:

* применение графена и оксида графена в биочипах, технология создания которых существует уже несколько лет, позволяет в десятки раз увеличить их чувствительность
* графена в качестве одного из фоточувствительных элементов матриц камер позволяет в сотни раз увеличить их чувствительность и существенно расширить их спектральный диапазон
* корпус машины из графенового пластика (на выставке Mobile World Congress в фервале 2017 года)
* Женевском автосалоне был презентован [китайский  электромобиль](https://www.graphene-info.com/all-electric-car-graphene-based-battery-be-unveiled-2017-geneva-auto-show) на основе графеновых батарей, который планирует конкурировать с Tesla

Суммируя все выше сказанное, можно с уверенностью сказать, что поиск и исследование новых сочетаний различных аллотропных модификаций углерода представляют собой актуальную задачу ввиду потенциальной возможности широкого применения новых композитных материалов.

Существует множество различных методов, позволяющих численно рассчитывать энергию многоатомных структур. Они разделяются на четыре класса:

1. методы ab initio
2. методы функционала плотности
3. полуэмпирические
4. эмпирические методы

Методы ab initio от начала — это методы квантовой химии, не включающие параметры, полученные опытным путем. Эти методы позволяют исследовать систему с помощью многоэлектронной волновой функции.

При описании электронной подсистемы метод функционала плотности заменяет многоэлектронную волновую функцию электронной плотностью.

Полуэмпирические методы, также относящиеся к методам квантовой химии, учитывают параметры, взятые из эксперимента. Полуэмпирические методы заключаются в решении уравнения Шредингера для атомов и молекул с использованием определенных приближений и упрощений.

Эмпирические методы расчета полной энергии структуры основаны на уравнениях классической механики и включают большое количество экспериментальных параметров. К таким методам относится, например, метод молекулярной механики.

**Метод молекулярной динамики**  
В данном методе молекулярная система представляется как механическая система, состоящая из конечного числа материальных точек, обладающих некоторой массой. Положениям материальных точек механической системы соответствуют положения атомов молекулярной системы. II-й закон Ньютона для системы взаимодействующих частиц записывается в следующем вид: где – это масса i-й частицы; – сила, действующая на атом i, которая находится как градиент полной энергии U

**Молекулярно-механический потенциал AIREBO (эмпирический метод)**Потенциал AIREBO представляет собой расширение потенциала REBO путем добавления слагаемых, учитывающих энергию двугранных углов и энергию ван-дер-ваальсового взаимодействия1) ELJ - описывает взаимодействие несвязанных атомов, Ван-дер-ваальсово взаимодействие описывается с использованием модифицированного потенциала Леннарда-Джонса

- Потенциал Леннарда-Джонса  
2) ETORS - выражение для энергии торсионного взаимодействия

Vtors - торсионный потенциал

Erebo - Энергия связей Ebond определяется также, как и в методе Терсоффа. Vr – энергия отталкивания, Va – энергия притягивания

Параметризация AIREBO основана на широком спектре экспериментальных данных, касательно углерода и углеродных структур. Пример длина связи углерод-углерод. Жесткость длинны связи углерода.

**Метод теории функционала электронной плотности в приближении сильной связи DFTB (Полуэмпирический метод)**

1)

Среди полуэмпирических, **Метод сильной связи** основывается на решении уравнения Шредингера и на построении гамильтониана в базисе s и p — орбиталей внешних электронных слоев атомов углерода.

2)

Суть **метода функционала плотности** заключается в следующем. Кинетическая энергии атома и потенциальная энергия взаимодействия электронов с ядром и друг с другом выражаются через электронную плотность

1 + 2 = ***3***

***теория функционала плотности в приближении сильной связи основу которого составляет МСС, но полная энергия, как и в ТФП, рассчитывается с учетом обменно-корреляционной энергии.***

EH - потенциальная энергия в приближении Хартри, учитывающая взаимодействие электронов с атомными ядрами и усредненным полем других электронов

EEXT включает в себя внешний потенциал и энергию взаимодействия электрона с атомными ядрами

EXC - описывает обменно-корреляционное взаимодействие

VCX - обменно-корелляционный потенциал

Все остальное - Функционал кинетической энергии свободных электронов TS выражается через одноэлектронные состояния следующим образом

В рамках вычислительной схемы метода сильной связи при расчете матричных элементов используется двухцентровое приближение. В соответствии с процедурой, предложенной Слэтером и Костером, элементы матриц вычисляются по формулам:

; - функции, определяющие зависимость интегралов взаимодействия от расстояния между атомами в базисных ориентациях

Слайд 8  
В качестве объекта исследования были рассмотрены 2D-композитные структуры, образованные листом графена и одностенными нанотрубками типа armchair, расположенными на листе графена в ряд на одинаковом расстоянии друг от друга. Рассматривались нанотрубки диаметром 0,9 нм ÷ 1,6 нм, отвечающие наиболее часто синтезируемых одностенным нанотрубкам на практике. Тип armchair был выбран из-за хороших электропроводящих свойств этих нанотрубок. Трубки располагались на расстоянии 10-16 гексагонов друг от друга на листе графене.

Слайд 9  
Для построения атомистических моделей супер-ячеек исследуемых композитов использовался «метод лупы», предложенный научной группой профессора Глуховой О.Е. В рамках этого метода построение моделей проводится в несколько этапов.

На первом этапе построения строился протяженный большой фрагмент атомной сетки композита, содержащий пять нанотрубок, расположенных на графеновом листе. Чтобы исключить влияние краевых эффектов, краевые атомы нанотрубок и графена насыщались атомами водорода. Общее число атомов в структуре было более двух тысяч. Построенная атомная структура оптимизировалась методом молекулярной динамики с использованием потенциала AIREBO для описания взаимодействия между атомами углерода и водорода. Расчет происходил в программе Kvazar, разработанной на кафедре радиотехники и электродинамики. На основании оптимизированного большого фрагмента композита строится расширенная супер-ячейка, содержащая части внутренних трех трубок. Построенная расширенная ячейка композита повторно оптимизируется потенциалом AIREBO для уточнения координат атомов. На рисунке видно, что в ходе оптимизации графен стал криволинейным, а трубки немного деформировались.

Слайд 10  
На втором этапе из оптимизированной расширенной ячейки композита вырезается новая ячейка, которая содержит три нанотрубки шириной в один гексагон. Эта ячейка оптимизируется квантовым методом DFTB с помощью программы Mizar, разработанной на кафедре радиотехники и электродинамики. В ходе оптимизации изменялись как координаты атомов композитной ячейки, так длины вектором трансляции Lx и Ly. Цель оптимизации – поиск энергетически выгодной конфигурации структуры.

Слайд 11.  
На третьем этапе из оптимизированной на предыдущем шаге ячейки вырезается серединная часть, которая и является элементарной ячейкой 2D-композита графен-ОУНТ. Эта ячейка снова оптимизируется методом DFTB с помощью программы Mizar.

Описанный алгоритм применялся для построения каждой супер-ячейки.

Слайд 12  
Далее происходило изучение энергетической стабильности построенных супер-ячеек по изменению суммарной энергии исследуемой композитной структуры E в соответствии с формулой, приведенной на слайде. Структура графен-ОУНТ конфигурировалась таким образом, чтобы суммарная энергия композита по абсолютной величине была меньше, чем для отдельных графена и нанотрубки.

Слайд 13-14  
Результаты численной оценки энергетической стабильности исследуемых структур, а также их метрические характеристики приведены в таблицах на следующих слайдах. Для полученных супер-ячеек была рассчитана зонная структура квантовым методом DFTB, из которой определялась энергетическая щель – интервал энергий между валентной зоной и зоной проводимости. Расчетные данные приведены в таблицах. Из табличных данных видно, что построенные супер-ячейки композита графен-ОУНТ являются энергетически устойчивыми, поскольку изменение энергии принимает отрицательные значения. Так видно, что величина энергетической щели почти нулевая, следовательно, исследуемые композиты являются проводниками. При этом независимо от того, входит ли в их состав трубка с металлической проводимостью (12,0) или полупроводниковая (14,0).

Основные выводы по проделанной работе приведены на слайде.