

ТЕОРЕТИЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ВЗАЄМОДІЇ КЛАСТЕРА Fe₂ З N, B, Si-ВМІСНОЮ ВУГЛЕЦЕВОЮ ГРАФЕНОПОДІБНОЮ ПЛОЩИНОЮ

¹Є.М. Дем'яненко, ¹М.І. Терещ, ¹С.В. Журавський, ^{1,2}Ю.І. Семенцов,
¹В.В. Лобанов, ¹В.С. Куць, ¹А.Г. Гребенюк, ^{1,2}М.Т. Картель

¹Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України
вул. Генерала Наумова, 17, Київ, 03164, Україна, e-mail: Demianenko_en@ukr.net

²Нінбо технологічний університет, 201 Феньхуа вул., Нінбо, 315211, Китай

Для отримання матричних композитів із заданими параметрами з максимально міцними адгезійно-когезійними зв'язками між атомами металу та вуглецевої наночастинки використовуються металокомпозити, модифіковані різноманітними гетероатомами, такими як N, B та Si. Такі функціоналізовані гетероатомами вуглецеві наночастинки перспективні для багатьох металокомпозитів.

Одним із важливим і перспективним металом як матриці для подібної дослідницької роботи є залізо. Для передбачення особливостей взаємодії саме заліза з поверхнею, доповнених гетероатомами різної хімічної будови вуглецевих наноматеріалів, доцільно провести моделювання таких процесів методами квантової хімії.

Метою роботи було з'ясувати вплив температури на хімічну взаємодію кластера заліза (Fe₂) з нативною, бор-, силіцій- та нітрогенвмісною графеноподібними площинами (ГПП).

Результати розрахунків свідчать, що найвище значення енергетичного ефекту хімічної взаємодії (ΔE_{reac}) з кластером Fe₂ становить для нативної графеноподібної площини +204.3 кДж/моль, при розрахунках як методом B3LYP/6-31G(d,p), так і методом MP2/6-31G(d,p) (+370.7 кДж/моль). Для ГПП з електронноакцепторним атомом бору значення ΔE_{reac} негативне и досить велике за абсолютною величиною (-210.5 кДж/моль, B3LYP/631G(d,p)), метод MP2/6-31G(d,p) дає для цієї величини +16.6 кДж/моль. Для молекули C₁₂Si₁₂H₁₂ знайдено аналогічні закономірності для енергетичного ефекту реакції в залежності від методу розрахунків: -136.6 (B3LYP/631G(d,p)) та +70.2 кДж/моль (MP2/6-31G(d,p)). Розрахунки взаємодії ГПП, яка містить два електронодонорних атома Нітрогену, з кластером Fe₂ дали ΔE_{reac} 94.6 (B3LYP/631G(d,p)) та +76.2 кДж/моль (MP2/6-31G(d,p)).

Наявність атомів бору в складі нановуглецевої матриці сприяє найкращій взаємодії з нанокластером заліза, незалежно від обраного методу дослідження.

Залежності вільної енергії Гібса взаємодії димера заліза з графеноподібною площиною і її похідними у усіх випадках якісно корелюють з аналогічними енергетичними ефектами. Крім того, значення вільної енергії Гібса зростають з температурою.

Ключові слова: графеноподібна площина, коронен, нанокластер заліза, метод теорії функціонала густини, кластерне наближення, карбід кремнію

Вступ

Створення металоматричних композиційних матеріалів модифікованих вуглецевими наноматеріалами перспективний напрямок сучасної науки. Для отримання подібних композитів найчастіше застосовують методи порошкової металургії [1], які дозволяють

досягти оптимального розподілу наночастинок в металевій матриці без їхнього руйнування. Найбільш активно ведуться дослідження зі створення композитів на основі Al, Fe, та Ti [2 – 6] тому, що ці метали мають досить високі фізико-механічні і технологічні властивості за невеликих значень густини, що дозволяє одержувати композити методами не лише порошкової але й класичної металургії в розплавах.

Більша частина опублікованих результатів досліджень свідчить, що головна увага приділяється вивченню впливу форми та розмірів вуглецевих наночастинок на процеси кристалізації та структуру отриманого композиту. Вуглецеві наночастинок можуть бути як зміцнюючою фазою, так і модифікаторами першого роду, що змінюють кристалічну структуру металу матриці [7 – 12]. Однак, крім впливу суто геометричних параметрів вуглецевих наночастинок на структуру композиту, існує проблема утворення максимально міцних адгезійних зв'язків між атомами металу та вуглецевої наночастинок в складі металокомпозиту за рахунок хімічної взаємодії поверхневих атомів вуглецю наночастинок з атомами розплаву металу.

У більшості досліджень автори вивчають взаємодію металу з суто вуглецевими наночастинками [6-9], в той час існує велика кількість модифікованих вуглецевих наночастинок, хімія поверхні яких значно відрізняється від хімії чисто вуглецевої структури. Такі модифіковані вуглецеві наночастинок можуть значно інакшим чином взаємодіяти з металевою матрицею, і дослідження особливостей такої взаємодії теоретичними і експериментальними методами є актуальним завданням сучасних пошуків нових композитних матеріалів.

Одним з методів такої модифікації може бути допущення вуглецевої матриці різноманітними гетероатомами, такими як N, B, Si, які можуть суттєво змінювати реакційну здатність графенової матриці [13]. Вплив таких гетероатомів на взаємодію вуглецевої поверхні з металами був досліджений, на прикладах взаємодії вуглецевих волокон з металами при виготовленні армованих волокнами металокомпозитів [14, 15]. З огляду на це цілком імовірно, що й доповані гетероатомами вуглецеві наночастинок можуть утворювати більш міцні адгезійні зв'язки з металами. Таким чином, дослідження процесів взаємодії поверхні функціоналізованих гетероатомами вуглецевих наночастинок з металами є перспективними напрямком розробки металокомпозитів з покращеними експлуатаційними характеристиками.

Одним із важливих і перспективним металом як матриці для подібної дослідницької роботи є залізо. Останнім часом суттєво збільшилась кількість публікацій присвячена нанокompозитам на основі заліза та вуглецевих матеріалів [16 – 20]. Для передбачення особливостей взаємодії саме заліза з поверхнею доповнених гетероатомами різної хімічної будови вуглецевих наноматеріалів, доцільно провести моделювання таких процесів методами квантової хімії.

Тому, метою роботи було методами квантової хімії з'ясувати вплив температури на енергетику хімічної взаємодії кластера заліза з нативною, борвмісною, силіційвмісною та нітрогенвмісною графеноподібними площинами.

Об'єкти і методи розрахунку

Як вихідну графеноподібну площину (ГПП) вибрано поліароматичну молекулу коронену $C_{24}H_{12}$ (рис. 1, а). Моделі модифікованих ГПП утворювали заміною двох атомів вуглецю на атоми Нітрогену чи Бору, утворюючи кластери складом, $C_{22}N_2H_{12}$ та $C_{22}B_2H_{12}$. (рис. 1, б, в) відповідно. За модель карбіду кремнію було використано кластер $C_{12}Si_{12}H_{12}$ (рис. 1, з).

Моделювання проводились на прикладі взаємодії молекули коронену та його гетероатоних похідних з двоатомним кластером заліза (Fe_2). Відомо, що мультиплетність основного електронного стану двоатомного кластера заліза відмінна від одиниці [21],

завдяки специфічній електронній конфігурації атомів Феруму. Тому були проведені попередні розрахунки димера заліза при різній мультиплетності з метою з'ясування її значення для основного електронного стану при використанні в подальшій роботі. З табл. 1 видно, що як метод V3LYP/6-31G(d,p), так і метод MP2/6-31G(d,p) показують найнижче значення повної енергії димера заліза при мультиплетності 9.

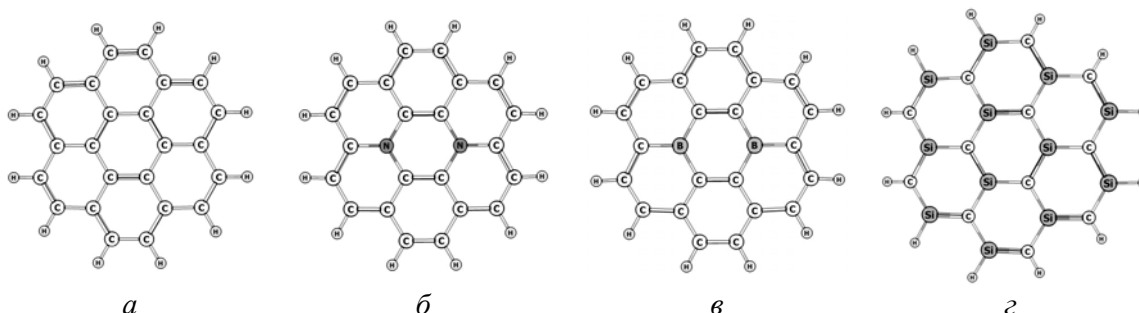


Рис. 1. Рівноважна просторова будова молекули коронену (а) та її похідних: нітрогенвмісного (б), борвмісного (в), силіційвмісного (г)

Таблиця 1. Значення повної енергії (ат. од.) димера заліза в залежності від його мультиплетності

Мультиплетність	Методи розрахунку	
	V3LYP/6-31G(d,p)	MP2/6-31G(d,p)
Повна енергія		
1	-2526.825012	-2523.711262
3	-2527.019027	-2524.327740
5	-2526.988583	-2524.343832
7	-2527.034256	-2524.200248
9	-2527.043617	-2524.350474
11	-2526.973754	-2524.328597
13	-2526.846413	-2524.339044
15	-2526.705414	-2524.316453

На рис. 2, а проказана будова цього димера для найнижчих значень повної енергії. Видно, що міжатомна відстань Fe–Fe, одержана методом V3LYP/6-31G(d,p), становить 1.993 Å, а метод MP2/6-31G(d,p) показує (рис. 2, б) дещо більшу довжину зв'язку між атомами Феруму (2.147 Å).



Рис. 2. Рівноважна структура димера заліза з найнижчою повною енергією, одержана методами V3LYP/6-31G(d,p) (а) та (б) MP2/6-31G(d,p) (тут і далі міжатомні відстані в Å).

При взаємодії згаданого димера з вуглецевою площиною, його атоми утворюють хімічні зв'язки з атомами вуглецю та гетероатомами ГПП. При цьому, як показують розрахунки, один із атомів вуглецю виходить із площини спряженої ароматичної системи, що свідчить про початкову стадію її руйнування з утворенням карбиду заліза. Тому, було

розглянуто ряд ідентичних реакцій приєднання димера заліза до графеноподібного нанокластера (GLN), які можна зобразити схематично:



Були розраховані енергетичні ефекти реакції (ΔE_{react}) при 0 К без врахування енергії нульових коливань атомів молекул (ZPE), відповідно до схеми (1), за наступною формулою (2):

$$\Delta E_{\text{react}} = E_{\text{tot}}(\text{Fe}_2\text{GLN}) - [E_{\text{tot}}(\text{Fe}_2) + E_{\text{tot}}(\text{GLN})], \quad (2)$$

де $E_{\text{tot}}(\text{Fe}_2\text{GLN})$ – повна енергія продукту взаємодії димера заліза з GLN, $E_{\text{tot}}(\text{Fe}_2)$ – повна енергія димера Fe_2 , $E_{\text{tot}}(\text{GLN})$ – повна енергія графеноподібної матриці. Також були розраховані значення вільної енергії Гібса реакції (ΔG_{react}) в інтервалі температур від 50 до 1800 К:

$$\Delta G_{\text{react}} = G^T(\text{Fe}_2\text{GLN}) - (G^T(\text{Fe}_2) + G^T(\text{GLN})), \quad (3)$$

де $G^T = E_{\text{tot}} + \text{ZPE} + G^T_{\text{corr}}$, E_{tot} – повна енергія відповідної оптимізованої структури, ZPE (zero point vibrational energy) – енергія нульових коливань атомів оптимізованої структури, G^T_{corr} – термодинамічна поправка до вільної енергії Гібса [22].

Розрахунки проводились за допомогою програми GAMESS (US) [23] в межах теорії функціонала густини (DFT) з функціоналом B3LYP [24, 25] і базисним набором 6-31G(d,p). Метою роботи було методами квантової хімії, за допомогою розрахункової схеми теорії функціонала густини з функціоналом B3LYP і базисним набором 6-31G(d,p) з'ясувати вплив температури на хімічну взаємодію димера заліза з нативною, борвмісною, силіційвмісною та нітрогеновмісною графеноподібними площинами. Даний метод розрахунку непогано себе зарекомендував при моделюванні графеноподібних кластерів [26]. Крім цього, для порівняння використано метод теорії збурень Меллера-Плесета другого порядку MP2 [27].

Результати та їхнє обговорення

На рис. 3, а, зображено оптимізовані методом B3LYP/6-31G(d,p) продукти взаємодії димера Fe_2 молекулою коронену ($\text{C}_{24}\text{H}_{12}$). Попередньо встановлено, що мультиплетність продукту реакції взаємодії димера заліза з ГПП і її похідними становить 7. При оптимізації, використовуючи метод MP2/6-31G(d,p), одержувались продукти взаємодії подібної будови до розглянутих вище методом B3LYP/6-31G(d,p), тому особливості їхньої структури докладно не описано.

Як видно з рис. 3, а, внаслідок взаємодії димера Fe_2 з молекулою коронену, площина останньої значно деформується. Один із атомів заліза утворює три ковалентних зв'язки з атомами вуглецю довжиною від 1.81 до 1.89 Å, між атомами заліза впроваджується атом вуглецю. Однак інший атом заліза утворює два ковалентних зв'язки з атомами вуглецю молекули коронену.

Енергетичний ефект реакції з димером заліза, розрахований за формулою (2) обома методами, має позитивне значення і становить для методу B3LYP/6-31G(d,p) +204.3 кДж/моль, а для методу MP2/6-31G(d,p) це значення також позитивне і сягає +370.7 кДж/моль (див. табл. 2), що свідчить про малу термодинамічну ймовірність перебігу даної реакції в бік утворення продукту реакції при 0 К.

Як свідчать результати розрахунку вільної енергії Гібса реакції за формулою (3) при 50 К, ця величина, отримана методом B3LYP/6-31G(d,p), як і енергетичний ефект, позитивна і становить 194.2 кДж/моль, при збільшенні температури до 1800 К величина

$\Delta G_{\text{реакт}}$ підвищується до 420.2 кДж/моль, тобто ступінь ендотермічності реакції (2) зростає (рис. 4, а).

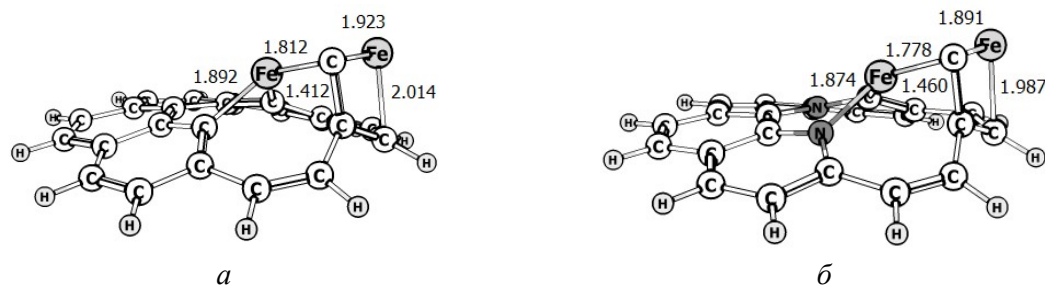


Рис. 3. Рівноважна просторова будова продуктів взаємодії димера заліза з молекулами коронену (а) та нітрогеновмісного похідного коронену (б)

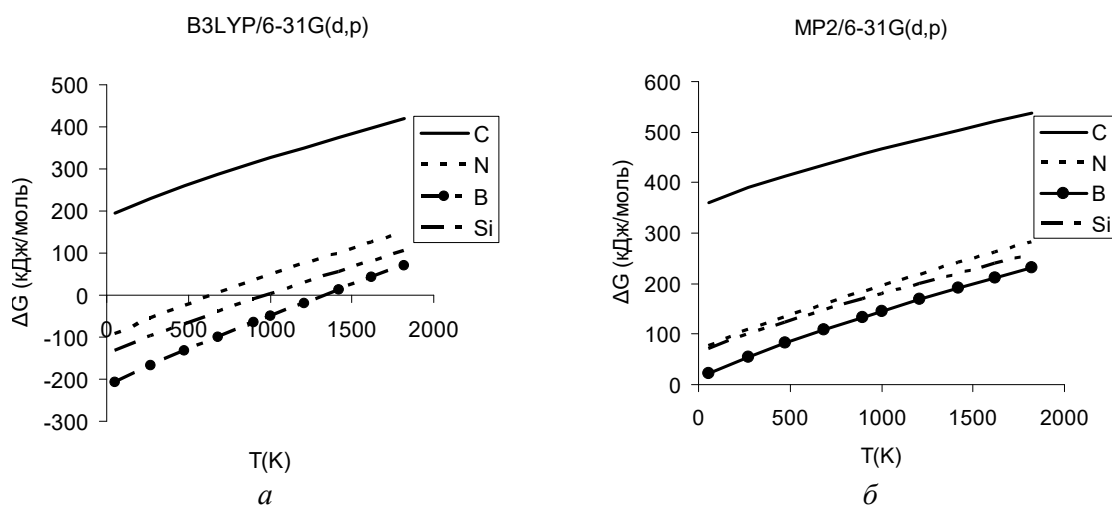


Рис. 4. Температурна залежність енергії Гібса реакції димера заліза з молекулою коронену і його похідними, розраховані методом B3LYP/6–31G(d,p) (а) та MP2/6-31G(d,p) (б)

Аналогічні розрахунки методом MP2/6-31G(d,p) показали, що $\Delta G_{\text{реакт}}$ при 50 K становить +360.2 кДж/моль і збільшується до +537.5 кДж/моль при 1800 K (рис. 4, б). З рис. 4 також видно, що криві залежності вільної енергії Гібса реакції молекули коронену з кластером Fe₂, що побудовані за результатами, отриманими обома методами, є майже паралельні між собою. При цьому крива, яка одержана методом B3LYP/6–31G(d,p), знаходиться дещо нижче кривої, отриманої методом MP2/6-31G(d,p). Однак спільним є те, що ці дві реакції є ендотермічні.

Наступним завданням було з'ясувати, як на вище наведену реакцію з кластером Fe₂ впливає наявність двох електронодонорних атомів Нітрогену, які впроваджені замість двох атомів вуглецю в пара-положенні один відносно одного в центральній гексагон молекули коронену (рис.1, б). Продукт взаємодії димера заліза з даною ГПП схожий структурно з аналогічним, розглянутим вище (рис. 3, б) для чисто вуглецевої графеноподібної порщини. Для нього також характерним є те, що один із атомів заліза зв'язаний ковалентними зв'язками з двома атомами вуглецю, довжинами від 1.78 до 1.87 Å, а також з атомом Нітрогену зв'язком довжиною 1.87 Å. Інший атом заліза з'єднаний з атомами вуглецю двома зв'язками, довжиною 1.89 і 1.99 Å.

Величина $\Delta E_{\text{реакт}}$ для реакції нітрогеновмісної ГПП з димером заліза, одержана методом B3LYP/6-31G(d,p), має негативне значення (див. табл. 2) і становить

-94.6 кДж/моль. Однак результати методу MP2/6-31G(d,p) свідчать, що енергетичний ефект цієї реакції позитивний і становить +76.2 кДж/моль.

Аналіз кривої залежності вільної енергії Гібса даної реакції від температури, розрахованої методом B3LYP/6-31G(d,p), свідчить, що як і для попередньої реакції з чистою графеноподібною площиною (рис. 4, а), величина ΔG_{react} зростає при збільшенні температури. Особливістю реакції із нітрогеновмісною ГПП є те, що при низькій температурі (50 К) енергія Гібса становить -92.9 кДж/моль). При 600 К і вище температурна залежність ΔG_{react} набуває позитивних значень. При розрахунках аналогічної величини методом MP2/6-31G(d,p), як видно з рис. 4, б, зміна енергії Гібса з нітрогеновмісною молекулою коронену має позитивне значення в усьому вибраному інтервалі температур від +76.2 при 50 К до +282.1 кДж/моль при температурі 1800 К. Незважаючи на це, з графіків на рис. 4. видно, що, незалежно від обраного методу, при наявності атомів Нітрогену в складі ГПП криві залежності вільної енергії Гібса від температури знаходяться значно нижче від кривих для реакції за участі молекули коронену.

Далі було досліджено, як на наведену вище реакцію з залізом впливає наявність двох електроноакцепторних атомів бору (рис.1, в), які розміщувались замість двох атомів Нітрогену в пара-положенні один відносно одного в центральному гексагоні молекули коронену.

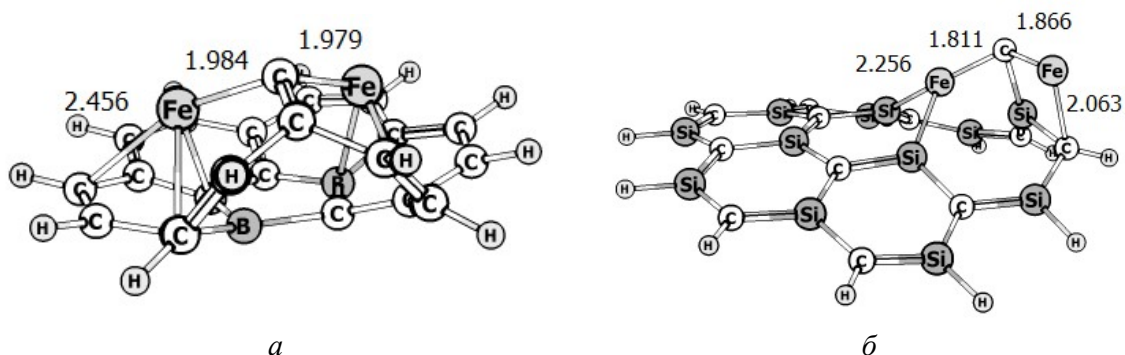


Рис. 5. Рівноважна просторова будова продуктів взаємодії димера заліза з молекулами борвмісного похідного коронену (а) та силіційвмісного похідного коронену (б)

З рис. 5, а видно, що продукт взаємодії димера заліза з борвмісним похідним коронену значно відрізняється від попереднього нітрогеновмісного (рис. 3, а). Зокрема, атоми заліза утворюють ковалентні зв'язки з атомами вуглецю довжиною 1.98 Å, а також координуються до атомів бор-вуглецевих гексагонів графеноподібною площиною з міжатомною відстанню від 2.17 до 2.46 Å. Слід зазначити, що, на відміну від попереднього випадку при взаємодії димера заліза, центральний гексагон борвмісного похідного коронену перетворюється на пентагон (рис. 6, а). Атоми заліза не утворюють ковалентних зв'язків з атомами бору, а лише з атомами вуглецю, довжина яких становить більше 2 Å.

Енергетичний ефект реакції утворення продукту, розрахований методом B3LYP/6-31G(d,p), який зображений на рис. 5, а, має негативне значення, рівне -210.5 кДж/моль (див. таблицю), що є найбільшим по абсолютній величині з усіх розглянутих випадків. Аналогічна величина, одержана методом MP2/6-31G(d,p) має позитивне значення і становить +16.6 кДж/моль.

Вільна енергія Гібса цієї реакції (метод B3LYP/6-31G(d,p)) при температурі нижче 1300 К є негативною, при 50 К її величина становить -206.8 кДж/моль, а при 1800 К вона

позитивна і набуває значення +70 кДж/моль. Відповідна крива знаходиться на графіку нижче всіх інших (рис. 4, а). Метод MP2/6-31G(d,p) показує подібну картину до методу V3LYP/6-31G(d,p)). Крива залежності ΔG_{react} від температури знаходиться найнижче (рис. 4, б). Однак в порівнянні з розрахунками попереднього методу значення вільної енергії Гібса є позитивними в усьому інтервалі температур і при 50 К становить +21.6 кДж/моль і збільшується до + 231.3 кДж/моль при 1800 К (рис. 4, б).

І на останок були досліджені термодинамічні параметри реакції силіційвмісного коронену з димером заліза. Молекула силіційвмісного коронену на відміну від попередніх гетеропохідних відрізняється тим, що не два атоми вуглецю заміщалися на атоми кремнію, а дванадцять. Тобто відбувається альтернування атомів вуглецю і кремнію і їх однакова кількість у молекулі дозволяє розглядати її як модель карбіду кремнію (рис. 1, з).

Продукт взаємодії силіційпохідного з димером заліза характеризується тим, що один із атомів заліза утворює два хімічні зв'язки довжиною 2.26 Å з атомами кремнію (рис. 5, б). Особливістю його є те, що другий атом заліза утворює ковалентний зв'язок з атомом вуглецю довжиною 2.06 Å.

Енергетичний ефект цієї реакції згідно методу V3LYP/6-31G(d,p) має негативне значення і становить -136.6 кДж/моль, а методом MP2/6-31G(d,p) отримується також позитивний енергетичний ефект величиною +70.2 (див. табл. 2).

Розрахунки методом V3LYP/6-31G(d,p) свідчать, що до 980 К вільна енергія Гібса негативна і при 50 К вона має значення -133,7 кДж/моль, а вище 980 К вона є позитивною і при 1800 К становить +105.3 кДж/моль (рис. 4, а). Розрахунки методом MP2/6-31G(d,p) дали для ΔG_{react} позитивне значення і при 50 К воно становить +70.9 кДж/моль, а при 1800 К +257.4 кДж/моль (рис. 4, б).

З табл. 2 видно, що два методи розрахунку показують якісно однакові результати: найвище позитивне значення ΔE_{react} хімічної взаємодії становить для нативної графеноподібної площини. Для реакції димера заліза з нітрогенвмісним короненом значення ΔE_{react} негативне (метод V3LYP/6-31G(d,p)), в той час як метод MP2/6-31G(d,p) для цієї величини дає позитивне значення. Для ГПП з електроноакцепторним атомом бору значення ΔE_{react} негативне и досить велике за абсолютною величиною (-210.5 кДж/моль, V3LYP/631G(d,p)), метод MP2/6-31G(d,p) дає для цієї величини +16.6 кДж/моль. Для молекули C₁₂Si₁₂H₁₂ знайдено аналогічні закономірності для енергетичного ефекту реакції в залежності від методу розрахунків: -136.6 (V3LYP/631G(d,p)) та +16.6 кДж/моль (MP2/6-31G(d,p)). Таким чином, можна стверджувати, що метод MP2/6-31G(d,p) в більшій мірі, ніж метод V3LYP/631G(d,p) враховує електронну кореляцію, дає більші значення енергетичного ефекту реакції ГПП площин з димером Fe₂.

Таблиця 2. Енергетичні ефекти (ΔE_{react}) реакції взаємодії димера заліза з графеноподібними площинами (в кДж/моль)

Брутто-склад графеноподібних площин	Методи розрахунку	
	V3LYP/6-31G(d,p)	MP2/6-31G(d,p)
C ₂₄ H ₁₂	+204.3	+370.7
C ₂₂ N ₂ H ₁₂	-94.6	+76.2
C ₂₂ B ₂ H ₁₂	-210.5	+16.6
C ₁₂ Si ₁₂ H ₁₂	-136.6	+70.2

Результати розрахунків можуть свідчити про те, що наявність гетероатомів у складі графеноподібної площини сприяють ковалентній взаємодії атомів нанокластеру заліза з атомами вуглецевої матриці, особливо, коли гетероатомами є атоми бору.

Висновки

Результати розрахунків свідчать, що найвище значення енергетичного ефекту хімічної взаємодії отримано для нативної графеноподібної площини +204.3 кДж/моль, при розрахунках як методом V3LYP/6-31G(d,p), так і методом MP2/6-31G(d,p) (+370.7 кДж/моль).

При наявності в складі графеноподібної площини атомів Нітрогену метод V3LYP/631G(d,p) дає негативне значення $\Delta E_{\text{реакт}}$, в той час як метод MP2/6-31G(d,p), в більшій мірі враховуючий енергію кореляції, дає для цієї величини позитивне значення. Для взаємодії димера заліза з силіційвмісним вуглецевим нанокластером має місце аналогічна картина. Для ГПП з електроноакцепторним атомом бору значення $\Delta E_{\text{реакт}}$ негативне і досить велике за абсолютною величиною (-210.5 кДж/моль, V3LYP/631G(d,p)), метод MP2/6-31G(d,p) дає для цієї величини +16.6 кДж/моль.

Отже, наявність атомів бору в складі нановуглецевої матриці сприяє найкращій взаємодії з нанокластером заліза, що є початком руйнування графеноподібної матриці і утворення карбиду заліза. Криві залежності вільної енергії Гібса взаємодії димера заліза з графеноподібною площиною і її похідними у всіх випадках якісно корелюють з аналогічними енергетичними ефектами. Крім того, в усіх випадках значення вільної енергії Гібса збільшуються при зростанні температури.

Література

1. *Ghodrati H., Ghomashchi R.* Effect of graphene dispersion and interfacial bonding on the mechanical properties of metal matrix composites: An overview // *FlatChem.* – 2019. – V. 16. – P. 100113-1–100113-22.
2. *Ameri S., Sadeghian Z., Kazeminezhad I.* Effect of CNT addition approach on the microstructure and properties of NiAl- CNT nanocomposites produced by mechanical alloying and spark plasma sintering // *Intermetallics.* – 2016. – V. 76. – P. 41-48.
3. *Huang Z., Zheng Z., Zhao S., Luo P., Chen L.* Copper matrix composites reinforced by aligned carbon nanotubes: mechanical and tribological properties // *Mater. Des.* – 2017. – V. 133. – P. 570-578.
4. *Bor A., Ichinkhorloo B., Uyanga B., Lee J., Choi H.* Cu/CNT nanocomposite fabrication with different raw material properties using a planetary ball milling process // *Powder Technol.* – 2018. – V. 323. – P. 563-573.
5. *Dadkhah M., Saboori A., Fino P.* An Overview of the Recent Developments in Metal Matrix Nanocomposites Reinforced by Graphene // *Materials.* – 2019. – V. 12. – P. 2823-1–2823-38.
6. *Bakshi S.R., Agarwal A.* An analysis of the factors affecting strengthening in carbon nanotube reinforced aluminum composites // *Carbon.* – 2011. – V. 49. – P. 533-544.
7. *Chang K., Gu D.* Direct metal laser sintering synthesis of carbon nanotube reinforced Ti matrix composites: Densification, distribution characteristics and properties // *J. Mater. Res.* – 2016. – V. 31, N 2. – P. 281-291.
8. *Ahmad S.I., Hamoudi H., Abdala A. et al.* Graphene-reinforced bulk metal matrix composites: synthesis, microstructure, and properties // *Rev. Adv. Mater. Sci.* – 2020. – V. 59. – P. 67-114.
9. *Bor A., Ichinkhorloo B., Uyanga B. et al.* Cu/CNT nanocomposite fabrication with different raw material properties using a planetary ball milling process // *Powder Technol.* – 2018. – V. 323. – P. 563-573.
10. *Zhang X., Zhao N., He C.* The superior mechanical and physical properties of nanocarbon reinforced bulk composites achieved by architecture design – a review // *Prog. Mater. Sci.* – 2020. – V. 113. – P. 100672-1–100672-104.

11. Zhao Z., Bai P., Du W. et al. An overview of graphene and its derivatives reinforced metal matrix composites: preparation, properties and applications // Carbon. – 2020. – V. 170. – P. 302-326.
12. Shao P., Sun K., Zhu P. et al. Enhancing the strengthening effect of graphene-nanoplates in Al matrix composites by heterogeneous matrix design // Nanomater. – 2022. – V. 12, N 11. – P. 1833-1838.
13. Strelko V.V., Kuts V.S., Thrower P.A. On the mechanism of possible influence of heteroatoms of nitrogen, boron and phosphorus in a carbon matrix on the catalytic activity of carbons in electron transfer reactions // Carbon. – 2000. – V. 38, N 10. – P. 1499-1503.
14. Chang K., Gu D. Direct metal laser sintering synthesis of carbon nanotube reinforced Ti matrix composites: Densification, distribution characteristics and properties // J. Mater. Res. – 2016. – V. 31, N 2. – P. 281-291.
15. Kreider K. G. Composite Materials, Volume 4: Metallic Matrix Composites. // Academic Press. – 1974. – 506 p.
16. Hu Z., Tong G., Lin D. et al. Graphene-reinforced metal matrix nanocomposites – a review // Mater. Sci. Technol. – 2016. – V. 32, N 9. – P. 930-953.
17. Liang W., Jiang C., Li K., Zhang J., Bi Zh. Effect of graphene wrinkle degree on the interfacial behavior between iron and graphene: Atomic simulation // J. Mol. Liq. – 2022. – V. 351. – P. 118598-1-118598-5.
18. Muhammad A., Sales W.F. Iron-graphene based anode material for rechargeable lithium-ion batteries decorated by gold nanoparticles recovered from gold plated waste surgical tools // Surf. Interfaces. 2021. – V. 27. – P. 101575-101575-6.
19. Akgul Y., Tanriverdi A. N., Erden M. A. A novel approach on production of carbon steels using graphene via powder metallurgy // Can. Metall. Q. – 2022. – V. 61, N 1. – P. 85-93.
20. Zeng C., Shan H., Zhao C., Liu Y. Preparation and mechanical properties of nano-iron-graphene oxide/chitosan composites // Acta Mater. Compos. Sin. – 2022. – V. 39, N 4. – P. 739-1747.
21. Yu S., Chen S., Zhang W. W., Yu L., Yin Y. Theoretical study of electronic structures and magnetic properties in iron clusters ($n \leq 8$) // Chem. Phys. Lett. – 2007. – V. 446, N 1-3. – P. 217-222.
22. Jensen F. Introduction to Computational Chemistry. – Odense: John Wiley & Sons, 2007. – 664 p.
23. Barca G., Bertoni C., Carrington L. et al. Recent developments in the general atomic and molecular electronic structure system // J. Chem. Phys. – 2020. – V. 152. – P. 154102-1-154102-26.
24. Becke A. D. Density functional thermochemistry. III. The role of exact exchange // J. Chem. Phys. – 1993. – V. 98, N 7. – P. 5648-5652.
25. Lee C., Yang W., Parr R.G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density // Phys. Rev. B. – 1988. – V. 37, N 2. – P. 785-789.
26. Voitko K., Tóth A., Demianenko E., Dobos G. et al. Catalytic performance of carbon nanotubes in H₂O₂ decomposition: Experimental and quantum chemical study // J. Colloid Interf. Sci. – 2015. – V. 437. – P. 283-290.
27. Head-Gordon M., Pople J.A., Frisch M.J. MP2 energy evaluation by direct methods // Chem. Phys. Lett. – 1988. – V. 153, N 6. – P. 503-506.

References

1. Ghodrati H., Ghomashchi R. Effect of graphene dispersion and interfacial bonding on the mechanical properties of metal matrix composites: An overview. *Flat. Chem.* 2019. **16**: 100113.
2. Ameri S., Sadeghian Z., Kazeminezhad I. Effect of CNT addition approach on the microstructure and properties of NiAl- CNT nanocomposites produced by mechanical alloying and spark plasma sintering. *Intermetallics*. 2016. **76**: 41.
3. Huang Z., Zheng Z., Zhao S., Luo P., Chen L. Copper matrix composites reinforced by aligned carbon nanotubes: mechanical and tribological properties. *Mater. Des.* 2017. **133**: 570.
4. Bor A., Ichinkhorloo B., Uyanga B., Lee J., Choi H. Cu/CNT nanocomposite fabrication with different raw material properties using a planetary ball milling process. *Powder Technol.* 2018. **323**: 563.
5. Dadkhah M., Saboori A., Fino P. An Overview of the Recent Developments in Metal Matrix Nanocomposites Reinforced by Graphene. *Materials*. 2019. **12**: 2823.
6. Bakshi S.R., Agarwal A. An analysis of the factors affecting strengthening in carbon nanotube reinforced aluminum composites. *Carbon*. 2011. **49**: 533.
7. Chang K., Gu D. Direct metal laser sintering synthesis of carbon nanotube reinforced Ti matrix composites: Densification, distribution characteristics and properties. *J. Mater. Res.* 2016. **31**(2): 281.
8. Ahmad S.I., Hamoudi H., Abdala A., Ghouri Z.K., Youssef K.M. Graphene-reinforced bulk metal matrix composites: synthesis, microstructure, and properties. *Rev. Adv. Mater. Sci.* 2020. **59**: 67.
9. Bor A., Ichinkhorloo B., Uyanga B., Lee J., Choi H. Cu/CNT nanocomposite fabrication with different raw material properties using a planetary ball milling process. *Powder Technol.* 2018. **323**: 563.
10. Zhang X., Zhao N., He C. The superior mechanical and physical properties of nanocarbon reinforced bulk composites achieved by architecture design – a review. *Prog. Mater. Sci.* 2020. **113**: 100672.
11. Zhao Z., Bai P., Du W., Liu B., Pan D., Das R., Liu C., Guo Z. An overview of graphene and its derivatives reinforced metal matrix composites: preparation, properties and applications. *Carbon*. 2020. **170**: 302.
12. Shao P., Sun K., Zhu P., Liu K., Zhang Q., Yang W., Wang, Z., Sun, M., Zhang D., Kidalov S., Xiao H., Wu G. Enhancing the strengthening effect of graphene-nanoplates in Al matrix composites by heterogeneous matrix design. *Nanomater.* 2022. **12**(11): 1833.
13. Strelko V.V., Kuts V.S., Thrower P.A. On the mechanism of possible influence of heteroatoms of nitrogen, boron and phosphorus in a carbon matrix on the catalytic activity of carbons in electron transfer reactions. *Carbon*. 2000. **38**(10): 1499.
14. Chang K., Gu D. Direct metal laser sintering synthesis of carbon nanotube reinforced Ti matrix composites: Densification, distribution characteristics and properties. *J. Mater. Res.* 2016. **31**(2): 281.
15. Kreider K. G *Composite Materials, Volume 4: Metallic Matrix Composites*. (Academic Press, 1974).
16. Hu Z., Tong G., Lin D., Chen C., Guo H., Xu J., Zhou L. Graphene-reinforced metal matrix nanocomposites – a review. *Mater. Sci. Technol.* 2016. **32**(9): 930.
17. Liang W., Jiang C., Li K., Zhang J., Bi Zh. Effect of graphene wrinkle degree on the interfacial behavior between iron and graphene: Atomic simulation. *J. Mol. Liq.* 2022. **351**: 118598.

18. Muhammad A., Sales W.F. Iron-graphene based anode material for rechargeable lithium-ion batteries decorated by gold nanoparticles recovered from gold plated waste surgical tools. *Surf. Interfaces*. 2021. **27**: 101575.
19. Akgul Y., Tanriverdi A. N., Erden M. A. A novel approach on production of carbon steels using graphene via powder metallurgy. *Can. Metall. Q.* 2022. **61**(1): 85.
20. Zeng C., Shan H., Zhao C., Liu Y.. Preparation and mechanical properties of nano-iron-graphene oxide/chitosan composites. *Acta Mater. Compos. Sin.* 2022. **39**(4): 1739.
21. Yu S., Chen S., Zhang W. W., Yu L., Yin Y. Theoretical study of electronic structures and magnetic properties in iron clusters ($n \leq 8$). *Chem. Phys. Lett.* 2007. **446**(1–3): 217.
22. Jensen F. *Introduction to Computational Chemistry*. (Odense: John Wiley & Sons, 2007).
23. Barca G., Bertoni C., Carrington L., Datta D., De Silva N., Deustua J.E., Fedorov D.G., Gour J.R., Gunina A.O., Guidez E., Harville T., Irle S., Ivanic J., Kowalski K., Leang S.S., Li H., Li W., Lutz J.J., Magoulas I., Mato J., Mironov V. Recent developments in the general atomic and molecular electronic structure system. *J. Chem. Phys.* 2020. **152**: 154102.
24. Becke A. D. Density functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *J. Chem. Phys.* 1993. **98**(7): 5648.
25. Lee C., Yang W., Parr R. G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys. Rev. B.* 1988. **37**(2): 785.
26. Voitko K., Tóth A., Demianenko E., Dobos G., Berke B., Bakalinska O., Grebenyuk A., Tombácz E., Kuts V., Tarasenko Y., Kartel M., László K. Catalytic performance of carbon nanotubes in H₂O₂ decomposition: Experimental and quantum chemical study. *J. Colloid Interf. Sci.* 2015. **437**: 283.
27. Head-Gordon M., Pople J.A., Frisch M.J. MP2 energy evaluation by direct methods. *Chem. Phys. Lett.* 1988. **153**(6): 503.

THEORETICAL SIMULATION OF THE INTERACTION OF Fe₂ CLUSTER WITH A N, B, Si-CONTAINING CARBON GRAPHENE-LIKE PLANE

¹E.M. Demianenko, ¹M.I. Terets, ¹S.V. Zhuravskiy, ^{1,2}Yu.I. Sementsov, ¹V.V. Lobanov,
¹V.S. Kuts, ¹A.G. Grebenyuk, ^{1,2}M.T. Kartel

¹*Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine
17 General Naumov Str., Kyiv, 03164, Ukraine, e-mail: Demianenko_en@ukr.net*

²*Ningbo University of Technology, 201 Fenghua Road, Ningbo, 315211, China.*

Metal composites modified with various heteroatoms, such as N, B, Si, are used to obtain matrix composites with specified parameters with the strongest adhesive-cohesive bonds between metal atoms and a carbon nanoparticle. Such carbon nanoparticles functionalized with heteroatoms are promising for many metal composites.

One of the interesting and promising metals as a matrix for such research work is iron. To predict the specifics of the interaction of iron with the surface of carbon nanomaterials supplemented with heteroatoms of different chemical structure, it is advisable to model such processes using quantum chemistry methods.

The aim of the work was to find out the effect of temperature on the chemical interaction of iron clusters with native, boron-, silicon-, and nitrogen-containing graphene-like planes (GLP).

The results of the calculations show that the highest value of the energy effect of the chemical interaction for the native graphene-like plane is +204.3 kJ/mol, in the case of calculations both by the B3LYP/6-31G(d,p) method and by the MP2/6-31G(d, p) (+370.7 kJ/mol). The lower value of the energy effect is found in the presence of nitrogen atoms in the composition of the graphene-like plane. This value is even lower for the interaction of iron dimers with a silicon-containing carbon nanocluster. The lowest values of the energy effect, calculated by both methods, are characteristic of the boron-containing graphene-like plane. In particular, for the B3LYP/6-31G(d,p) method, the value of the energy effect of the reaction is -210.5 kJ/mol, and for the MP2/6-31G(d,p) method this value is +16.6 kJ/mol.

The presence of boron atoms in the composition of the nanocarbon matrix best contributes to the interaction with the iron nanocluster, regardless of the chosen research method.

The dependence curves of the Gibbs free energy of the interaction of iron dimers with a graphene-like plane and its derivatives in all cases qualitatively correlate with similar energy effects. In addition, in all cases, the values of the Gibbs free energy increase with increasing temperature.

Keywords: *graphene-like plane, coronene, iron nanoclusters, density functional theory method, cluster approximation, silicon carbide*