Министерство образования и науки
Российской Федерации
Федеральное государственное
бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тверской государственный университет»

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ИЗУЧЕНИЯ КЛАСТЕРОВ, НАНОСТРУКТУР И НАНОМАТЕРИАЛОВ

МЕЖВУЗОВСКИЙ СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ

выпуск 7

ТВЕРЬ 2015

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145
ББК Ж36:Г5+В379
Ф50

Рецензенты:
Доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой прикладной физики Тверского государственного технического университета
А.Н. Болотов
Кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики конденсированного состояния Тверского государственного университета
Н.Н. Большакова

Рецензирование осуществляется на основания Положения об рецензировании статей и материалов для опубликования в Межвузовском сборнике научных трудов «Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов».

Официальный сайт издания в сети Интернет:
www.physchemaspects.ru

Ф50 Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов [Текст]: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2015. – Вып. 7. – 588 с.

ISBN 978-5-7609-1071-4
Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций, свидетельство о регистрации СМИ ПИ № ФС 7747789 от 13.12.2011

Сборник составлен из оригинальных статей теоретического и экспериментального характера, отражающих результаты исследований в области изучения физико-химических процессов с участием кластеров, наноструктур и наноматериалов физики, включая межфазные явления и нанотермодинамику. Сборник предназначен для научных и инженерно-технических работников, преподавателей ВУЗов, студентов и аспирантов. Издание подготовлено на кафедре общей физики Тверского государственного университета.

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145
ББК Ж36:Г5+В379
ISBN 978-5-7609-1071-4
ISSN 2226-4442

УДК 538.915+541.7/.73

СТРУКТУРА И ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА α-ГРАФИНОВЫХ СЛОЕВ, ПОЛУЧАЮЩИХСЯ ИЗ ГРАФЕНА L_{4-8}

Т.Е. Беленкова, В.М. Чернов
ФГБОУ ВПО «Челябинский государственный университет»
454001, Челябинск, ул. Братьев Кашириных 129
belenkova.te@gmail.com

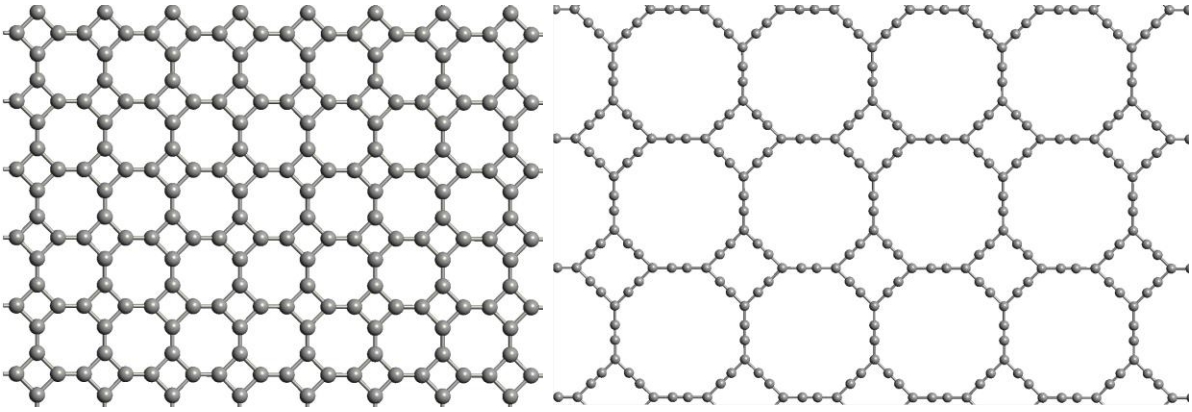
Аннотация: Методами теории функционала плотности в градиентном приближении выполнены расчеты кристаллической структуры и свойств $\alpha-$графинового слоя, который модельно может быть получен из графенового слоя L_{4-8}.

Ключевые слова: углерод, графен, гибридизация, моделирование, кристаллическая структура, зонная структура, плотность электронных состояний.

Слоевые соединения, состоящие из атомов углерода в двух- и трехкоординированных состояниях (состояниях $sp-$ и sp^2-гибридизации), так называемые графины (graphyne) исследуются уже несколько десятков лет [1-4]. Однако экспериментальный синтез первой из структурных разновидностей графина удалось осуществить сравнительно недавно [5]. Интерес к графиновым соединениям связан с тем, что изменяя соотношения $sp-$ и sp^2-гибридизированных атомов в структуре графинов, можно варьировать их свойства в широком диапазоне и получать материалы с требуемыми свойствами. Определить диапазон возможного изменения структуры и свойств графиновых соединений возможно в результате теоретических исследований. В работах [6, 7] была разработана модельная схема получения графиновых слоев из слоев графена путем замены углерод-углеродных связей карбиновыми цепочками. В качестве исходного графенового слоя для получения графиновых соединений в этих работах использовался гексагональный графен. Однако возможно формирование графиновых соединений на основе других полиморфных разновидностей графена, таких как $L_{4-8}, L_{3-12}, L_{4-6-12}$, [8,9]. В данной работе выполнены расчеты структуры и свойств новой полиморфной разновидности графина на основе графенового слоя L_{4-8}.

Модельно ряд новых структурных разновидностей графина может быть получен из графенового слоя L_{4-8} (см. рис. 1 a) в результате замены углерод-углеродных связей между sp^2-гибридизированных атомов на карбиновые цепочки. В случае α структур заменять на фрагменты карбиновых цепочек необходимо все связи. Минимальный размер фрагмента карбиновой цепочки при замене составляет два атома. В результате получается исходная структура $\alpha-$графинового слоя, изображенного на рис. 1 b. Этот модельный слой был подвергнут

геометрической оптимизации методами теории функционала плотности (density functional theory, DFT) [10] в градиентном приближении (generalized gradient approximations, GGA) [11]. Расчеты геометрически оптимизированной и зонной структуры были сделаны программным пакетом Quantum ESPRESSO [12]. Плотности электронных состояний определяли используя набор k – точек: $12\times12\times12$. Волновые функции раскладывались по усеченному базисному набору плоских волн. Размерность набора базисных функций была ограничена значением $E_{cutoff}=1$ кэВ.



(a) (b)

Рис. 1. Исходный графеновый слой L_{4-8} (a) и первичная структура α – графинового слоя (b), полученного в результате вставки в графеновый слой L_{4-8} фрагментов карбиновых цепочек .

В результате выполненных расчетов была найдена геометрически оптимизированная структура слоя α – графина (см. рис. 2). Отличие от исходной структуры (рис. 1 b) заключается в том, что карбиновые цепочки, образующие стороны четырехугольников, оказались изогнутыми. Элементарная ячейка α – графинового слоя содержит 16 атомов, координаты которых приведены в Таблице 1. Атомы в слое находятся в трех различных структурных состояниях, обозначенных на рис. 2. В одном из этих состояний – состоянии *1* находятся трех координированные (sp^2 – гибридизированные) атомы. Два других состояния (состояния *2* и *3*) это состояния двухкоординированных (sp – гибридизированных) атомов углерода. Длина векторов элементарных трансляций, найденная в результате DFT-GGA расчетов составляет $a=b=9,726\,\text{Å}$. Атомы в слое α – графина соединяются четырьмя различными углерод-углеродными связями, численные значения длин которых приведены в Таблице 2. Оценки порядка углерод-углеродных связей χ были сделаны по их длинам, используя уравнение [13]:

$$L = A + B\chi^{-1},$$

где L – длина углерод-углеродной связи, A и B константы. Численные значения констант $A = 1,07\,\text{Å}$ и $B = 0,488\,\text{Å}$ в этом уравнении были найдены по значениям длин углерод-углеродных связей для гексагонального графена ($1,436\,\text{Å}$) и кубического алмаза ($1,558\,\text{Å}$), рассчитанных в работах [14,15] по методике, аналогичной методике использованной в данной работе. Численные значения порядков связей приведены в Таблице 2. Оказалось, что порядок связей изменяется от $1,4$ до $2,8$. Это обусловлено делокализацией π электронов.

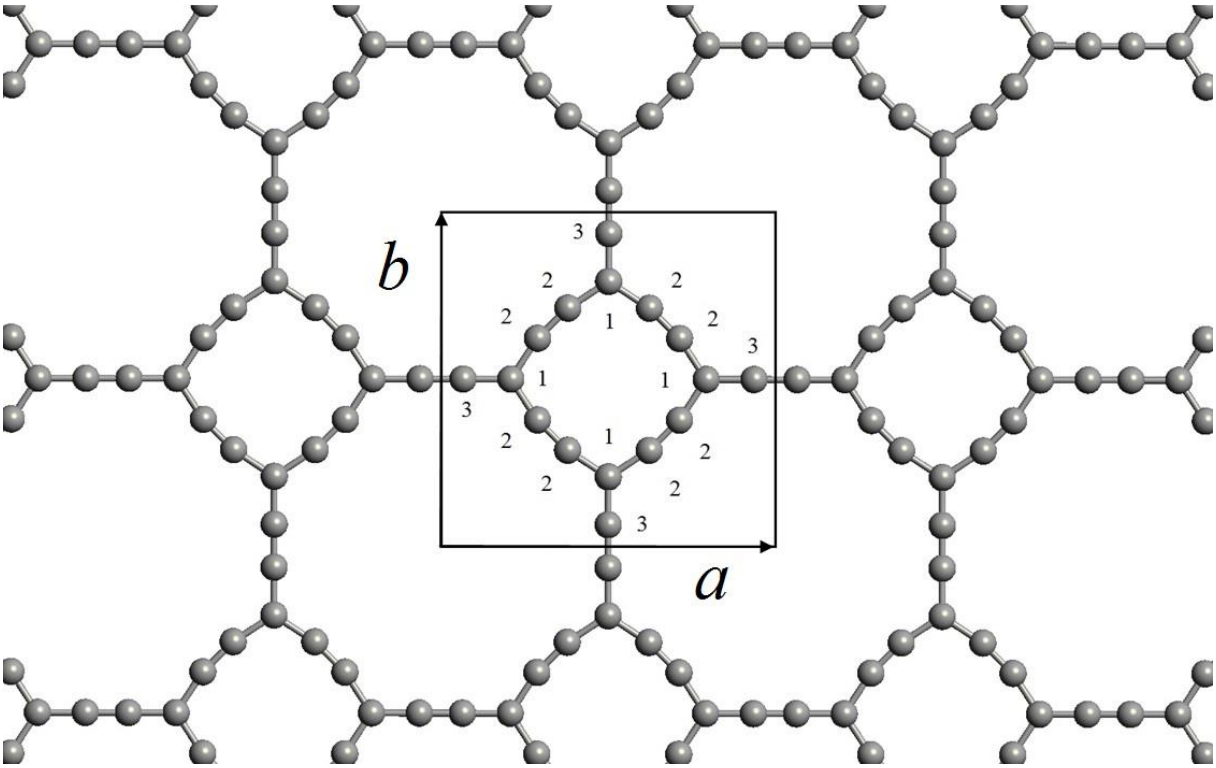


Рис. 2. Геометрически оптимизированная структура α–графина, полученного из графена L_{4-8} ($\boldsymbol{a}, \boldsymbol{b}$ – вектора элементарных трансляций; 1, 2, 3 – эквивалентные позиции атомов в элементарной ячейке).

Полная энергия, приходящаяся на один атом, $E_{total} = -156,1925$ эВ/ат. Значение полной энергии выше энергии графенового слоя L_6 и энергий для графиновых слоев на основе слоя L_6 [16], но меньше энергии экспериментально синтезированного фуллерена C_{20}. Энергия сублимации α–графина, полученного из графена L_{4-8}, составляет $6,63$ эВ/ат. Результаты расчетов зоной структуры (см. рис. 3) и плотности электронных состояний (см. рис. 4) показывают, что в области энергии Ферми в электронной структуре α–графина имеется перекрытие

валентной зоны и зоны проводимости, так что плотность электронных состояний при E_F отлична от нуля. Это свидетельствует о том, что изученный графиновый слой должен проявлять металлические свойства.

Таблица 1. Координаты атомов (выраженные в долях векторов элементарных трансляций) в элементарной ячейке слоя α – графина, полученного из графена L_{4-8}.

№	x	y	атомная позиция	№	x	y	атомная позиция
1	0,064	0,500	3	9	0,792	0,5	1
2	0,208	0,500	1	10	0,936	0,5	3
3	0,287	0,378	2	11	0,713	0,622	2
4	0,378	0,287	2	12	0,622	0,713	2
5	0,5	0,208	1	13	0,500	0,792	1
6	0,5	0,064	3	14	0,500	0,936	3
7	0,622	0,287	2	15	0,378	0,713	2
8	0,713	0,379	2	16	0,287	0,622	2

Таблица 2. Длины межатомных углерод-углеродных связей L_{ij} и их порядок в структуре α – графина, полученного из графена L_{4-8} (i, j – номера позиций атомов в элементарной ячейке).

	L_{12}, Å	L_{13}, Å	L_{22}, Å	L_{33}, Å
L_{ij}, Å	1,4186	1,3927	1,2456	1,2524
χ	1,4	1,5	2,8	2,7

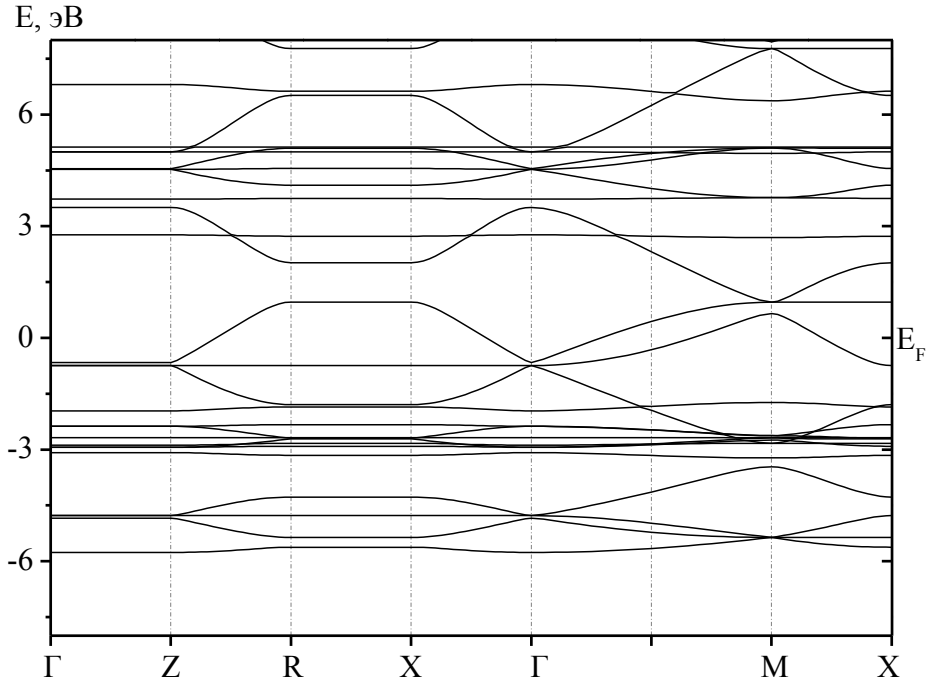


Рис. 3. Зонная структура α – графина, полученного из графена L_{4-8}.

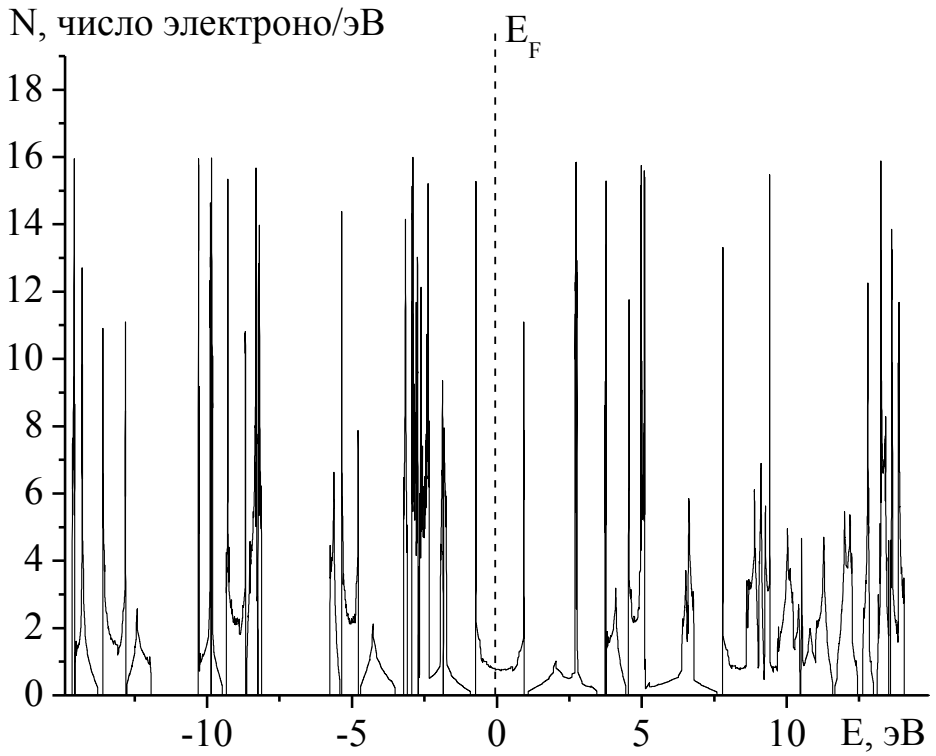


Рис. 4. Плотность электронных состояний α – графина, полученного из графена L_{4-8}.

Таким образом, в работе методом DFT-GGA был выполнен расчет кристаллической структуры и свойств новой α структурной разновидности графина, получающейся из графенового слоя L_{4-8}. В результате расчетов установлено, что энергия сублимации этого α – графина находится в диапазоне энергий сублимации экспериментально синтезированных углеродных соединений и эта структурная разновидность углерода, вероятно, может устойчиво существовать при нормальных условиях. Расчеты зонной структуры и плотности электронных состояний указывают на то, что α – графин получаемый из графена L_{4-8} должен обладать металлической проводимостью.

Библиографический список:

1. **Baughman, R.H.** Structure-property predictions for new planar forms of carbon: Layered phases containing sp^2 and sp atoms / R.H. Baughman, H. Eckhardt, M. Kertesz // The Journal of Chemical Physics. – 1987. – V. 87. – I. 11. – P. 6687-6699.

2. **Беленков, Е.А.** Анализ возможной структуры новых каркасных форм углерода. Часть 2. Структура графановых нанотрубок / Е.А. Беленков // Известия Челябинского научного центра УрО РАН. – 2002. – № 1. – С. 17-21.

3. **Беленков, Е.А.** Трехмерная структура углеродных фаз, состоящих из $sp-sp^2$ гибридизированных атомов / Е.А. Беленков, В.В. Мавринский // Известия Челябинского научного центра УрО РАН. – 2006. – № 2 (32). – С. 13-18.

4. **Беленков, Е.А.** Структура карбиноидных нанотрубок и карбинофуллеренов / Е.А. Беленков, И.В. Шахова // Физика твердого тела. 2011. – Т. 53. – Вып. 11. – С. 2265-2272.
5. **Li, G.** Architecture of graphdiyne nanoscale films / G. Li, Y. Li, H. Liu, Y. Guo, Y. Lia, D. Zhua // Chemical Communications. – 2010. – V. 46. – I. 19. – P. 3256-3258.
6. **Мавринский, В.В.** Структура полиморфных разновидностей графиновых слоев / В.В. Мавринский, Т.Е. Беленкова, В.М. Чернов, Е.А. Беленков // Вестник Челябинского государственного университета. – 2013. – № 23 (316). – С. 31-39.
7. **Belenkov, E.A.** Structural modifications of graphyne layers consisting of carbon atoms in the *sp* and sp^2 hybridized states / E.A. Belenkov, V.V. Mavrinskii, T.E. Belenkova, V.M. Chernov // Journal of Experimental and Theoretical Physics. – 2015. – V. 120. – № 5. – P. 820-830.
8. **Беленкова, Т.Е.** Структура и электронные свойства графеновых слоев, получающихся из полиморфов графена L_{4-8}, L_{3-12} и L_{4-6-12} / Т.Е. Беленкова, В.М. Чернов, В.В. Мавринский // Фазовые переходы, критические и нелинейные явления в конденсированных средах: тезисы докладов Международной конференции, посвящённой 80-летию члена-корреспондента РАН И.К. Камилова (24-28 августа 2015 года). – Челябинск: Чел. гос. ун-т, 2015. – С. 142.
9. **Беленкова, Т.Е.** Структура $sp + sp^2$ слоевых соединений, получающихся из графеновых слоев L_{4-8}, L_{3-12} и L_{4-6-12} / Т.Е. Беленкова, В.В. Мавринский, В.М. Чернов, Е.А. Беленков // Первая российская конференция «Графен: молекула и 2D-кристалл»: тезисы докладов (8-12 сентября 2015 года). – Новосибирск: ИНХ СО РАН, 2015. – С. 98.
10. **Koch, W.** A Chemist's guide to density functional theory: 2-nd ed. / W. Koch, M.C. Holthausen. – Wiley-VCH Verlag GmbH, 2001. – 293 p.
11. **Perdew, J.P.** Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation / J.P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko et al. // Physical Review B. – 1992. – V. 46. – I. 11. – P. 6671-6687.
12. **Giannozzi, P.** Quantum espresso: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials / P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini et al. // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2009. – V. 21. – № 39. – P. 395502-1-395502-19.
13. **Шулепов, С.В.** Физика углеродных материалов / С.В. Шулепов. – Челябинск: Металлургия. – 1990. – 336 с.
14. **Беленков, Е.А.** Структура и электронные свойства кристаллов, состоящих из графеновых слоев L_6, L_{4-8}, L_{3-12} и L_{4-6-12} / Е.А. Беленков, А.Е. Коченгин // Физика твердого тела. – 2015. – Т. 57. – Вып. 10. – С. 2071-2078.
15. **Беленков, Е.А.** Алмазоподобные фазы, получаемые из графеновых слоев / Е.А. Беленков, В.А. Грешняков // Физика твердого тела. – 2015. – Т. 57. – Вып. 1. – С. 192-199.
16. **Беленкова, Т.Е.** Электронная структура слоевых соединений из двух- и трехкоординированных атомов углерода / Т.Е. Беленкова, В.М. Чернов // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2014. − Вып. 6. – С. 53-58.