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

© Коллектив авторов, 2015
© Тверской государственный университет, 2015

УДК 538.915+541.7/.73

МОДЕЛЬНАЯ СХЕМА ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИМОРФНЫХ РАЗНОВИДНОСТЕЙ ГРАФЕНА ИЗ КАРБИНОВЫХ ЦЕПОЧЕК

А.Е. Коченгин, Е.А. Беленков
ФГБОУ ВПО «Челябинский государственный университет»
454001, Челябинск, ул. Братьев Кашириных, 129
belenkov@csu.ru

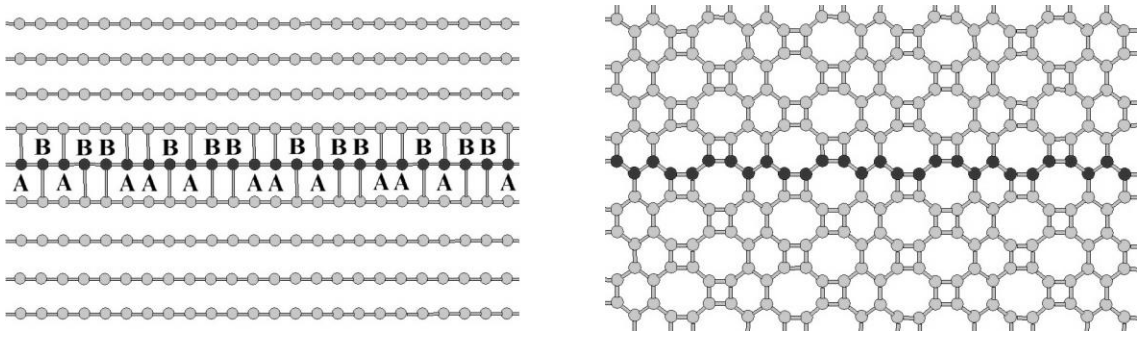
Аннотация: В работе была исследована структура полиморфных разновидностей графена, которые модельно могут быть получены при сшивке карбиновых цепочек. Установлена возможность устойчивого существования новых структурных разновидностей графена.
Ключевые слова: углерод, графен, кристаллическая структура, полиморфизм, моделирование.

Слои графена сформированы атомами углерода, находящимися в трехкоординированных состояниях (sp^2 – гибридизации электронных орбиталей) [1,2]. Теоретический анализ показывает, что кроме гексагонального графена состоящего из трехкоординированных атомов углерода, находящихся в вершинах шестиугольников возможно существование ряда полиморфных разновидностей графена, отличающихся структурой и свойствами [3,4]. Основных структурных разновидностей графена, в которых атомы углерода находятся в кристаллографически эквивалентных позициях, может быть только четыре [5-7]. Кроме того может существовать ряд графеновых структур, состоящих из углеродных атомов в кристаллографически неэквивалентных состояниях. Необходим теоретический анализ возможной структуры таких полиморфных разновидностей графена. В данной работе описана схема, позволяющая модельно получить структуру новых разновидностей графена.

Модельная схема получения полиморфов графена является частным случаем общего модельного механизма получения одних углеродных структур из других [1, 2]. Согласно этой схемы графеновые слои относятся к структурной группе [$2D_c$, 3] поэтому получать соединения этой группы можно в результате сшивки или совмещения наноструктур предшественников: карбиновых наноколец и карбиновых цепочек, относящихся к структурным группам [$0D_c$, 2] и [$1D_c$, 2] соответственно. Рассмотрим модельную схему получения графеновых слоев из карбиновых цепочек.

Графеновый слой может быть получен из слоя карбиновых цепочек, в котором каждая карбиновая цепочка имеет две соседних (см. рис. 1). Атомы углерода в карбиновых цепочках находятся в

двухкоординированных состояниях (sp – гибридизация), то есть образуют ковалентные связи с двумя соседними атомами. Для того, чтобы получился графеновый слой атомы должны перейти в трехкоординированное состояние (sp^2 – гибридизация). Модельно это может быть результатом образования сшивок между соседними карбиновыми цепочками, в результате чего каждый углеродный атом образует ковалентные связи с тремя соседними атомами. Так как в слое карбиновых цепочек каждая цепочка имеет две соседние, сшивки возможны либо с одной из них либо с другой. Будем считать, что одна из цепочек, соседняя с произвольно выбранной, является верхней, а другая – нижней (см. рис. 1). Образование сшивки с верхней цепочкой будем обозначать символом A, с нижней цепочкой – символом B. Таки образом любой порядок сшивки может быть обозначен последовательностью символов A и B. На рис. 1 а приведена схема сшивки карбиновой цепочки, обозначаемая последовательностью $ABABBAABABB...$. Последовательности сшивок могут иметь различный период повторяемости (М), приведенная на рис. 1 а последовательность имеет период 6 атомов или символов. Для обозначения периодически повторяющихся сшивок будем использовать обозначение сшивки только в пределах элементарной ячейки, т.е. сшивка на рис. 1 а обозначается как $ABBAAB$. Графеновые слои с высокой степенью симметрии могут быть получены в том случае, если порядок сшивки каждой карбиновой цепочки в слое одинаковый с порядком сшивки всех остальных. Поэтому в дальнейшем будем рассматривать графеновые слои, получающиеся в результате тождественного порядка сшивки всех карбиновых цепочек. На рис. 1 b приведено изображение графенового слоя из трехкоординированных атомов углерода, получившегося в результате сшивки карбиновых цепочек в $ABBAAB$ последовательности после геометрической оптимизации.



(a) (b)

Рис. 1. Модельная схема получения графенового слоя при сшивке карбиновых цепочек: (a) порядок сшивки отдельной карбиновой цепочки с соседними (сшивка с верхней (A) или нижней (B) цепочкой; (b) графеновый слой из трехкоординированных атомов углерода, полученный в результате сшивки цепочек карбина ($ABBAAB$) и последующей геометрической оптимизации.

Теоретический анализ возможной структуры графеновых слоев, получающихся при сшивке карбиновых цепочек, был выполнен для всех возможных порядков сшивки с периодами повторяемости от двух до восьми. Как оказалось, при различных порядках сшивки в некоторых случаях получались одинаковые слои из трехкоординированных атомов. Уникальных слоев оказалось всего 36. Из этих слоев наибольший интерес представляют графеновые слои, состоящие из атомов с минимальным числом кристаллографически эквивалентных позиций. Поэтому из 36 модельно построенных слоев для дальнейших расчетов были выбраны только те, в которых количество различных структурных позиций атомов не превышает трех.

Полученные исходные модельные слои по схеме, описанной выше, подвергались геометрической оптимизации полуэмпирическим квантово-механическим методом PM3 (parametric method 3) [8]. Фрагменты слоев графена содержали от 154 до 184 атомов углерода, оборванные углерод-углеродные связи на краях слоев были компенсированы атомами водорода. В результате расчетов методом PM3 были найдены геометрически оптимизированные структуры, десяти различных негексагональных полиморфных графеновых слоев (см. рис. 2). Эти слои отличаются от гексагонального графена тем, что они состоят не только из шестиугольников, но и из четырех-, восьми-, десяти- и двенадцатиугольников. По аналогии с обозначением слоя гексагонального графена L_6 эти слои обозначались набором многоугольников, из которых состоит их поверхность. Например, слой на рис. 2 f состоит из четырех-, восьми- и десятиугольников, поэтому он обозначается как L_{4-8-10}. В некоторых случаях получились слои состоящие из одинаковых наборов многоугольников, но отличающихся структурой, для их обозначения использовались латинские символы a,b,c и т.д. Например, существует три изомерных разновидности слоя L_{4-6-8}, которые обозначаются как L_{4-6-8a} (см. рис. 2 b), L_{4-6-8b} (см. рис. 2 g) и L_{4-6-8c} (см. рис. 2 i).

Отличия в структурах рассчитанных слоев графена обусловлены различным порядком сшивки карбиновых цепочек при их получении. Период повторяемости (M) при сшивке изученных слоев изменялся от двух до восьми, при этом количество различных атомных позиций (n) изменялось от одной до трех (см. Таблицу 1). Каждая из атомных позиций в графеновых слоях характеризуется кольцевым параметром (Rng_i, где i – номер позиции). Кольцевой параметр (Rng) в символической форме описывает число ребер в кольцах, образуемых из минимального числа ковалентных связей и включающих один атом. В графеновых слоях число различных колец, проходящих через один атом, всегда три, так как в

различных кольцах должно быть всегда две связи, прилежащие к выбранному атому, у каждого атома по три связи, и, следовательно, число различных комбинаций пар связей составляет три. В отличие от слоя гексагонального графена, кольцевой параметр для которого это три гексагона ($Rng_1 = 6^3$), в кольцевых параметрах новых структурных разновидностей графена встречаются кольца, содержащие четное число звеньев от четырех до двенадцати (см. Таблицу 1).

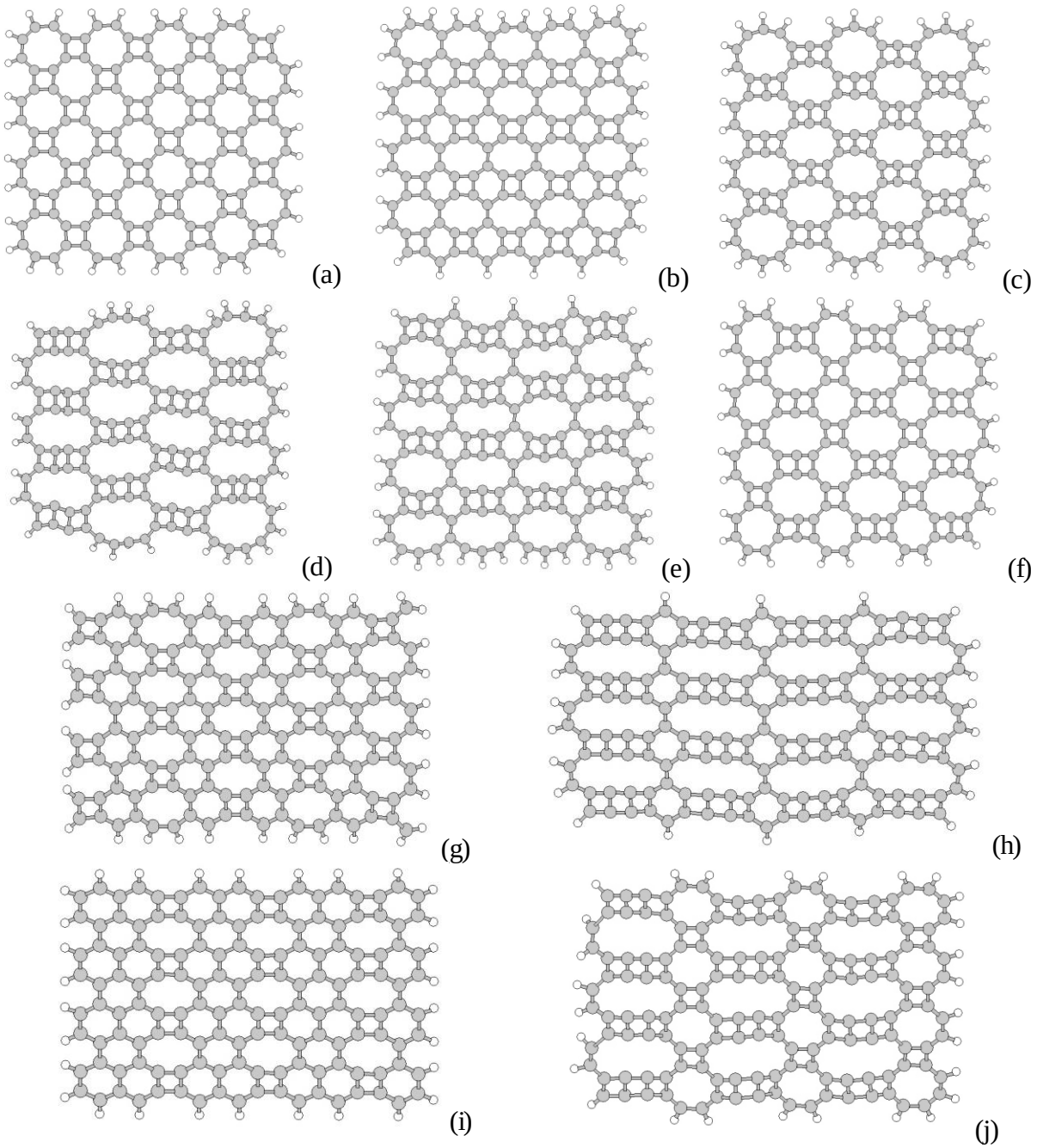


Рис. 2. Изображения геометрически оптимизированной структуры полиморфных разновидностей графена: (a) L_{4-8}, (b) L_{4-6-8a}, (c) L_{4-10}, (d) L_{4-12}, (e) L_{4-6-10}, (f) L_{4-8-10}, (g) L_{4-6-8b}, (h) L_{4-6-12}, (i) L_{4-6-8c}, (j) L_{4-8-12}.

Таблица 1. Порядок сшивки и кольцевые параметры атомных позиций в графеновых слоях.

Графеновый слой	Порядок сшивки	M	n	Rng_1	Rng_2	Rng_3
L_6	*AB*	2	1	6^3		
L_{4-8}	*AABB*	4		$4^1 8^2$		
L_{4-6-8a}	*AAB*	3	2	$4^1 6^1 8^1$	$6^1 8^2$	
L_{4-10}	*AAABBB*	6		$4^1 10^2$	$4^2 10^1$	
L_{4-12}	*AAAABBBB*	8		$4^1 12^2$	$4^2 12^1$	
L_{4-6-8b}	*AABABBAB*	8		$4^1 6^1 8^1$	$6^2 8^1$	
L_{4-6-10}	*AAAB*	4	3	$4^1 6^1 10^1$	$4^2 10^1$	$6^1 10^2$
L_{4-6-12}	*AAAAB*	5		$4^1 6^1 12^1$	$4^2 12^1$	$6^1 12^2$
L_{4-8-10}	*AAABB*	5		$4^1 8^1 10^1$	$4^2 10^1$	
L_{4-6-8c}	*AABAB*	5		$4^1 6^1 8^1$	$6^2 8^1$	6^3
L_{4-8-12}	*AAAABB*	6		$4^1 8^1 12^1$	$4^2 12^1$	

Таблица 2. Структурные характеристики и энергии сублимации графеновых слоев.

Графеновый слой	N, ат.	a, Å	b, Å	γ, °	E_{sub}, ккал/моль
L_6	2	2,461	2,461	120	182,46
L_{4-8}	4	3,415	3,415	90	170,99
L_{4-6-8a}	6	3,732	4,504	90	171,55
L_{4-10}	6	4,333	4,450	112,2	170,57
L_{4-12}	8	5,388	4,937	114,2	163,06
L_{4-6-8b}	8	5,415	4,494	113,9	172,90
L_{4-6-10}	8	4,990	4,493	90	149,22
L_{4-6-12}	10	6,356	4,461	90	176,63
L_{4-8-10}	10	6,152	4,781	90	170,44
L_{4-6-8c}	10	6,196	4,449	90	176,29
L_{4-8-12}	12	7,395	4,738	90	151,28
Фуллерен C_{20}					133,40

Для графеновых слоев, изученных в работе, были найдены элементарные ячейки и рассчитаны численные значения векторов элементарных трансляций (см. Таблицу 2). В элементарных ячейках полиморфов графена содержатся от двух до двенадцати атомов углерода. Кроме того, полуэмпирическим квантово-механическим методом PM3 были рассчитаны энергии сублимации новых полиморфов графена, которые оказались меньше энергии сублимации гексагонального графена,

но выше энергии сублимации фуллеренов C_{20}, которые были синтезированы экспериментально и могут устойчиво существовать при нормальных условиях [9].

Таким образом, в результате теоретического анализа, при помощи разработанной модельной схемы получения графеновых слоев из карбиновых цепочек установлена возможность существования десяти негексагональных структурных разновидностей графена. Эти полиморфы графена имеют энергию сублимации меньшую, чем гексагональный графен, однако большую, чем энергия сублимации экспериментально синтезированных фуллеренов C_{20}. Это свидетельствует о том, что новые полиморфы графена могут устойчиво существовать и их возможно экспериментально синтезировать.

Библиографический список:

1. **Беленков, Е.А.** Классификация структурных разновидностей углерода / Е.А. Беленков, В.А. Грешняков // Физика твердого тела. – 2013. – Т. 55. – Вып. 8. – С. 1640-1650.
2. **Belenkov, E.A.** Classification scheme of carbon phases and nanostructures / E.A. Belenkov, V.A. Greshnyakov // New Carbon Materials. – 2013. – V. 28. – № 4. – P. 273-282.
3. **Ивановский, А.Л.** Графеновые и графеноподобные материалы / А.Л. Ивановский // Успехи химии. – 2012. – Т. 81. – С. 571-605.
4. **Enyashin, A.N.** Graphene allotropes / A.N. Enyashin, A.L. Ivanovskii // Physica Status Solidi (B). – 2011. – V. 248. – № 8. – P. 1879-1883.
5. **Коченгин, А.Е.** Моделирование трёхмерной структуры кристаллических разновидностей графена / А.Е. Коченгин, Т.Е. Беленкова, В.М. Чернов, Е.А. Беленков // Вестник ЧелГУ. Серия Физика. – 2013. – Вып. 25 (315). – С. 40-47.
6. **Коченгин, А.Е.** Структурные разновидности графеновых слоев и кристаллов на и их основе / А.Е. Коченгин, Т.Е. Беленкова // Химическая физика и мезоскопия. – 2013. – Т. 15. – № 2. – С. 270-277.
7. **Беленков, Е.А.** Расчет зонной структуры полиморфных разновидностей графена / Е.А. Беленков, А.Е. Коченгин // 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. 48-53.
8. **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.
9. **Stewart, J.J.P.** Optimization of parameters for semiempirical methods. I. Method / J.J.P. Stewart // Journal of Computational Chemistry. – 1989. – V. 10. – № 2. – P. 209-220.
10. **Prinzbach, H.** C_{20} carbon clusters: fullerene-boat-sheet generation, mass selection, photoelectron characterization / H. Prinzbach, F. Wahl, A. Weiler et al. // Chemistry - A European Journal. – 2006. – V. 12. – P. 6268-6280.