

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

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ
ИЗУЧЕНИЯ КЛАСТЕРОВ,
НАНОСТРУКТУР
И НАНОМАТЕРИАЛОВ**

**PHYSICAL AND CHEMICAL ASPECTS
OF THE STUDY OF CLUSTERS,
NANOSTRUCTURES AND
NANOMATERIALS**

**FIZIKO-HIMIČESKIE ASPEKTY
IZUČENIÂ KLASTEROV,
NANOSTRUKTUR I NANOMATERIALOV**

выпуск 13

ТВЕРЬ 2021

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Ф50

Рецензирование статей осуществляется на основании Положения о рецензировании статей и материалов для опубликования в журнале «Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов».

Официальный сайт издания в сети Интернет:

<https://www.physchemaspects.ru>

Ф50 Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов [Текст]. – Тверь: Издательство Тверского государственного университета, 2021. – Вып. 13. – 956 с.

Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций, свидетельство о регистрации СМИ ПИ № ФС77-47789 от 13.12.2011.

Издание составлено из оригинальных статей, кратких сообщений и обзоров 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. Журнал предназначен для научных и инженерно-технических работников, преподавателей ВУЗов, студентов и аспирантов. Издание подготовлено на кафедре общей физики Тверского государственного университета.

Переводное название: Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials

Транслитерация названия: Fiziko-himičeskie aspekty izučeniâ klasterov, nanostruktur i nanomaterialov

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Print ISSN 2226-4442

Online ISSN 2658-4360

© Коллектив авторов, 2021

© Тверской государственной
университет, 2021

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПОЛИМОРФНЫХ РАЗНОВИДНОСТЕЙ
ГЕКСАГОНАЛЬНОГО ГРАФЕНА,
ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННОГО ГИДРОКСИЛЬНЫМИ
ГРУППАМИ

М.Е. Беленков, В.М. Чернов

ФБГОУ ВО «Челябинский государственный университет»
454001, Россия, Челябинск, ул. Братьев Кашириных, 129
me.belenkov@gmail.com

DOI: 10.26456/pcascnn/2021.13.541

Аннотация: Моделирование кристаллической и электронной структуры слоев гексагонального графена, на поверхность которых были химически адсорбированы гидроксильные группы, было выполнено методом теории функционала плотности. В результате расчетов была установлена возможность устойчивого существования пяти структурных разновидностей $COH-L_6$ слоев. Слоевая плотность изменяется от 1,62 до 1,72 мг/м². Длина водород-кислородной связи варьируется в диапазоне от 1,046 до 1,079 Å, а углерод-кислородной связи – от 1,455 до 1,465 Å. Ориентация $O-H$ связей относительно плоскости слоев может варьироваться в зависимости от выбора элементарной ячейки слоя. Минимальной энергией сублимации и равной 18,69 эВ/(COH) обладает слой $COH-L_6-T4$, а максимальную энергию сублимации 18,93 эВ/(COH) имеет слой $COH-L_6-T1$. Электронная структура всех COH слоев характеризуется наличием прямой запрещенной зоны на уровне энергии Ферми, изменяющейся в диапазоне от 3,02 до 4,56 эВ.

Ключевые слова: графен, химическая адсорбция, гидроксильные группы, *ab initio* расчеты, кристаллическая структура, электронные свойства, полиморфизм.

1. Введение

Функционализация графена необходима для изменения его свойств. Модифицировать свойства графена для практических приложений возможно в результате изготовления графеновых лент, пористого графена, двухслойного и многослойного развернутого графена [1-4]. Свойства графена изменяются при формировании полиморфных разновидностей и при химической адсорбции неуглеродных атомов на графеновых слоях [5, 6]. При химической адсорбции неуглеродных атомов или молекулярных групп происходит образование ковалентных связей между углеродными атомами графенового слоя и адсорбируемыми атомами. Атомы углерода, которые находились в исходном графеновом слое в sp^2 гибридных состояниях, при химической адсорбции и образовании ковалентных связей переходят в sp^3 гибридные состояния. Происходит сильное изменение распределения электронов в пространстве, что в первую очередь приводит к изменению электронных свойств – если исходные слои графена демонстрируют металлическую проводимость, то графен, функционализированный в результате химической адсорбции, как

правило, проявляет полупроводниковые свойства. Свойства функционализированного графена изменяются в зависимости от количества адсорбированных на поверхности графена неуглеродных атомов [7, 8]. В пределах каждый углеродный атом исходного графенового слоя может присоединить один неуглеродный атом или одну молекулярную группу. Если химическая адсорбция происходит равномерно с обеих сторон графенового слоя, то его структура остается плоской, в противном случае происходит изгиб слоя и он стремится свернуться в рулонную трубчатую структуру [9, 10]. Химически адсорбировать на поверхность графена можно водород, фтор, кислород, хлор, гидроксильные молекулярные группы, аминогруппы и другие атомы или молекулы [11-16]. Наибольший практический интерес представляют соединения, в которых между графеновым слоем и адсорбированными атомами формируются прочные связи – такие соединения должны обладать высокой термической устойчивостью. Одними из наиболее прочных являются углерод-кислородные связи. Однако окисленный графен обладает рядом недостатков, основной из которых – неравномерная и неполная адсорбция кислорода на поверхности графена [13]. Это связано с тем, что атомы кислорода стремятся сформировать две ковалентные связи, а каждый атом углерода в графеновом слое способен сформировать только одну связь, в результате каждый атом кислорода образует ковалентные связи с двумя атомами графенового слоя. Добиться равномерной и полной адсорбции кислорода на графене возможно, если адсорбировать не чистый кислород, а гидроксильные группы. Тогда на каждый углеродный атом графенового слоя может присоединиться только одна $-OH$ молекулярная группа. Порядок химически адсорбированных атомов на поверхности графена может быть различным, что делает возможным существование ряда полиморфных разновидностей, отличающихся структурой и свойствами [17-20]. Необходимы исследования возможной структуры и свойств полиморфов графена, функционализированного $-OH$ группами. В данной работе были теоретически исследованы полиморфы, которые могут сформироваться в результате различного порядка присоединения химически адсорбированных гидроксильных групп к слоям гексагонального графена.

2. Методика модельных расчетов

Химическая адсорбция $-OH$ групп на поверхности гексагонального графена была рассмотрена для пяти структурных типов, которые соответствуют порядку присоединения неуглеродных атомов для фторографена и графана [17-20]. Эти структурные типы соответствуют эквивалентным позициям углеродных атомов в слое

функционализированного графена. Изначально атомы водорода располагались так, что ориентация $O-H$ связи была перпендикулярна плоскости графенового слоя. Присоединение гидроксильных групп к графеновому слою было выполнено так, что их количество, присоединенное с каждой из сторон слоя, было одинаковым.

Геометрическая оптимизация теоретически построенных начальных структур была выполнена методом теории функционала плотности [21]. При расчетах использовалось обобщенное градиентное приближение [22]. Моделирование проводилось в программном пакете Quantum ESPRESSO [23]. Расчеты выполняли для трехмерных кристаллов, представлявших из себя стопки функционализированных $-OH$ группами графеновых слоев, так что соседние слои находились на удалении 14 \AA друг от друга. Такое расстояние между слоями позволило обеспечить отсутствие межслоевых взаимодействий, искажающих структуру слоев. Поэтому результаты выполненных расчетов соответствуют расчетам для отдельных изолированных $COH-L_6$ слоев. Расчеты выполнялись для набора k -точек $12 \times 12 \times 12$. Энергию сублимации графеновых слоев функционализированных $-OH$ группами рассчитывали как разницу между полной удельной энергией COH молекулярной группы в структуре слоя и полными энергиями изолированных атомов углерода, кислорода и водорода.

3. Результаты и обсуждение

Первый структурный тип $T1$ функционализированного графена соответствует присоединению $-OH$ групп таким образом, что каждый углеродный атом с присоединенной с одной стороны слоя $-OH$ группой окружен тремя соседними атомами, которые имеют присоединенные $-OH$ группы с противоположной стороны слоя. Для этого слоя примитивная элементарная ячейка минимальной площади является гексагональной и содержит два атома углерода с присоединенными к ним двумя $-OH$ группами. Процесс геометрической оптимизации слоя $T1$, построенного из примитивных элементарных ячеек, показан на рис. 1. На начальных этапах оптимизации атомы водорода начинают смещаться так, что угол между связями $H-O-C$ стремится уменьшиться от 180° в начальном положении до величины порядка 108° . При этом $-OH$ группы присоединенные к соседним атомам углерода ориентированы вдоль одной прямой, но в противоположные стороны. При дальнейшей оптимизации происходит сначала разрыв всех углерод-углеродных связей, а затем кислород-водородных связей. После этого начинают формироваться новые связи: сначала между атомами углерода и водорода, а затем между парами углеродных атомов. В результате оптимизации структура графенового

слоя, функционализированного гидроксильными группами, превращается в совокупность молекул $C_2H_2O_2$ – глиоксаля (см. рис. 1).

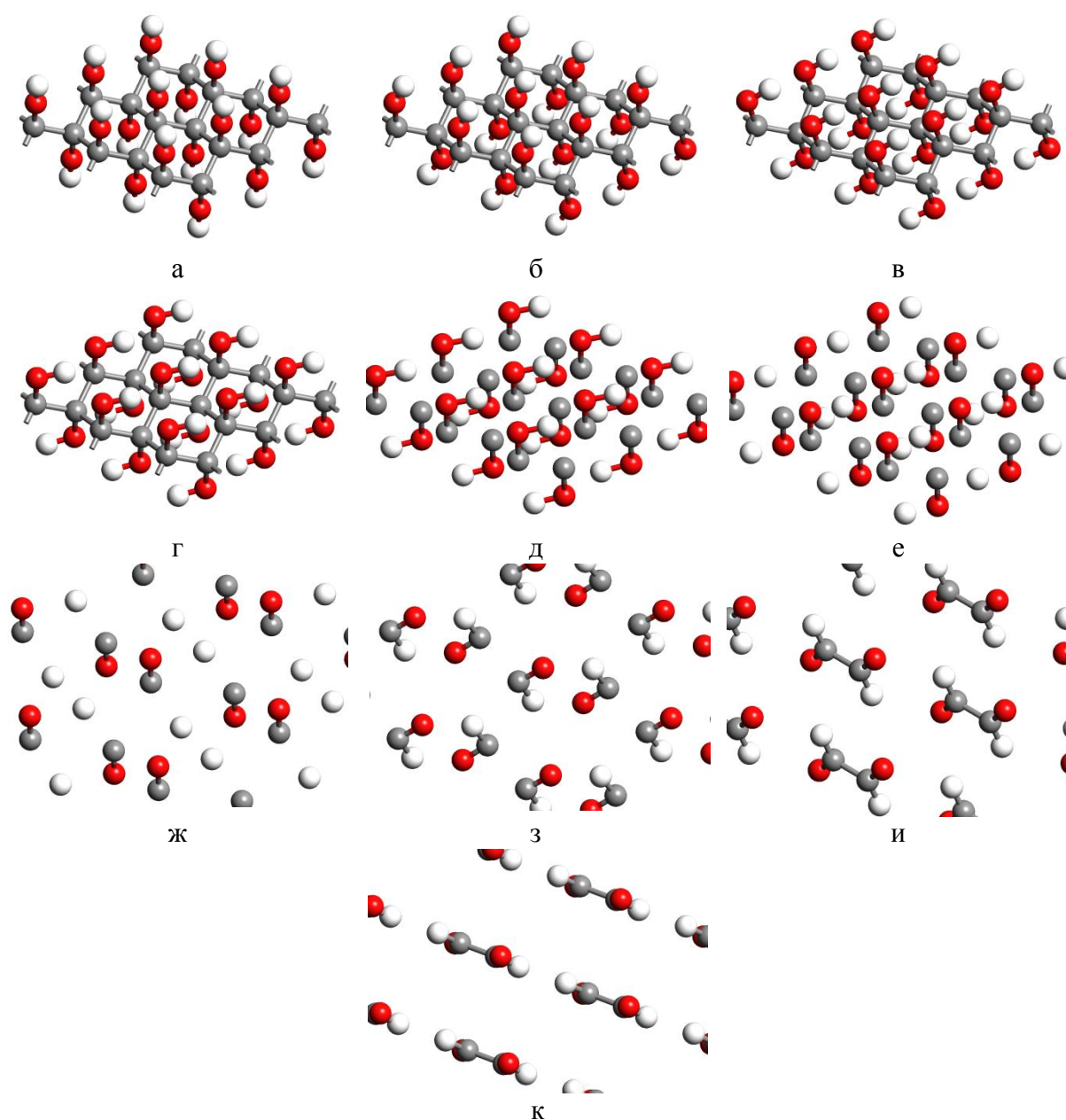


Рис. 1. Этапы геометрической оптимизации функционализированного гидроксильными группами графенового слоя L_6 $T1$ структурного типа, при выборе гексагональной элементарной ячейки. Номер шага оптимизации: а – 0, б – 16, в – 26, г – 52, д – 128, е – 136, ж – 173, з – 214, и – 275, к – 324.

Однако, при геометрической оптимизации слоя $T1$ структурного типа, построенного из расширенных орторомбических элементарных ячеек, содержащих по 4 углеродных атома и по 4 гидроксогруппы, структура слоя оказалась устойчивой. Оптимизированная структура элементарной ячейки такого слоя изображена на рис. 2 а. Отличие

структуры этого слоя от слоя, построенного из гексагональных элементарных ячеек заключается в том, что $O-H$ связи ориентированы не вдоль одной прямой. По-видимому, именно эта структурная особенность обеспечивает устойчивость слоя. Вероятно, что при увеличении размеров расширенной элементарной ячейки, $O-H$ связи будут ориентироваться все более произвольно и при больших размерах элементарных ячеек, ориентация $O-H$ связей будет все более хаотической. Оптимизация структуры слоев $T2-T5$ типов показала, что они устойчивы при выборе орторомбических элементарных ячеек. Изображения структуры элементарных ячеек этих слоев приведены на рис. 2 б – 2 д. Направление ориентации $O-H$ связи для этих слоев достаточно хаотическое, за счет чего, по-видимому, достигается их устойчивость.

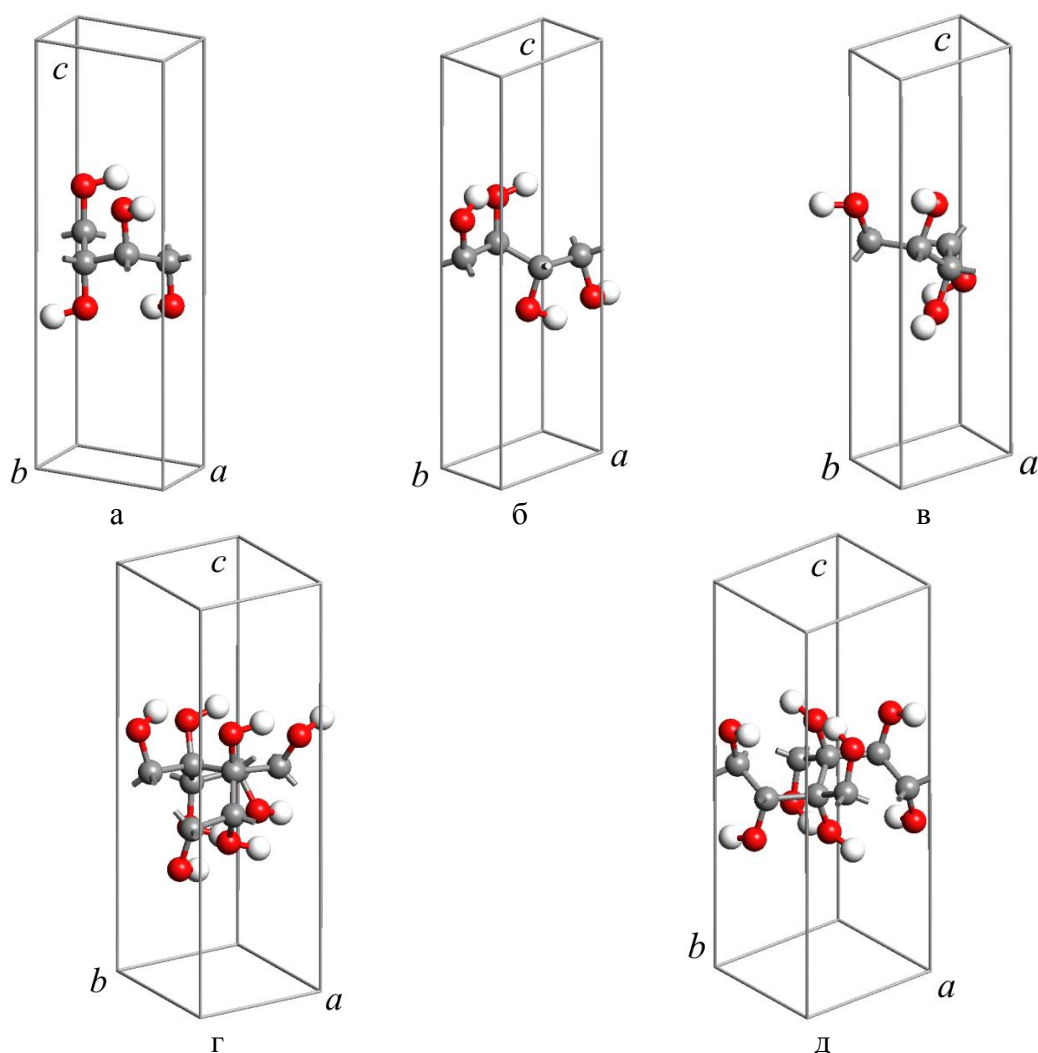


Рис. 2. Элементарные ячейки полиморфных разновидностей графеновых слоев L_6 , функционализированных гидроксильными молекулярными группами: а – $T1$ структурный тип; б – $T2$ структурный тип; в – $T3$ структурный тип; г – $T4$ структурный тип; (д) $T5$ структурный тип.

Расчетные значения структурных параметров $T1-T5$ слоев приведены в Таблице 1. Слоевая плотность минимальна для слоев $T2$ и $T5$ типов ($1,62 \text{ мг/м}^2$), а максимальна для слоя $T3$ типа ($1,72 \text{ мг/м}^2$). Изменение плотности обусловлено различной степенью деформации углеродного каркаса слоев: чем сильнее деформирован каркас, тем выше плотность. Длина водород-кислородной связи варьируется в диапазоне от $1,046$ до $1,079 \text{ \AA}$, а углерод-кислородной связи – от $1,455$ до $1,465 \text{ \AA}$. Длины углерод-углеродных связей значительно изменяются даже в слое одного типа. Например, в слое $T3$ имеются углерод-углеродные связи различной длины от $1,55$ до $1,63 \text{ \AA}$. Диапазон изменения средних длин углерод-углеродных связей в различных слоях составляет от $1,58$ до $1,62 \text{ \AA}$. Основным фактором, влияющим на длину углерод-углеродной связи – это порядок присоединения $-OH$ групп к соседним углеродным атомам – с одной, либо противоположных сторон слоя.

Таблица 1. Структурные параметры и свойства полиморфных разновидностей L_c графена функционализированного гидроксильными группами (a, b – длины векторов элементарных трансляций, N – число атомов в элементарной ячейке, ρ – слоевая плотность, L_{A-B} – длины ковалентных связей между атомами A и B типа, E_{total} – полная энергия, E_{sub} – энергия сублимации, Δ – ширина запрещенной зоны, E_F – энергия Ферми).

Слой	Тип 1	Тип 2	Тип 3	Тип 4	Тип 5
$a, \text{ \AA}$	4,477	2,623	2,664	5,003	5,125
$b, \text{ \AA}$	2,637	4,526	4,212	4,540	4,630
$N, \text{ атом}$	12	12	12	24	24
$\rho, \text{ мг/м}^2$	1,63	1,62	1,72	1,70	1,62
$L_{H-O}, \text{ \AA}$	1,046	1,063	1,051	1,062	1,079
$L_{C-O}, \text{ \AA}$	1,463	1,465	1,465	1,463	1,455
$L_{C-C}, \text{ \AA}$	1,59	1,62	1,58	1,62	1,61
$E_{total}, \text{ эВ/э.я.}$	-2429,32	-2428,6	-2428,93	-4856,75	-4857,37
$E_{total}, \text{ эВ}/(\text{COH})$	-607,33	-607,15	-607,23	-607,09	-607,17
$E_{sub}, \text{ эВ}/(\text{CF})$	18,93	18,75	18,83	18,69	18,77
$\Delta, \text{ эВ}$	3,02	3,93	3,87	4,56	3,85
$E_F, \text{ эВ}$	-3,28	-3,05	-3,39	-3,52	-3,58

DFT-GGA расчеты энергетических характеристик слоев графена, функционализированных $-OH$ группами показали, что полная удельная энергия, приходящаяся на COH молекулярную группу слоя, изменяется от $-607,33$ для слоя $T1$ до $-607,09 \text{ эВ}/(\text{COH})$ для слоя $T4$. Соответствующие

значения энергии сублимации $COH-L_6$ слоев варьируются от 18,69 до 18,93 эВ/(COH). Максимальная энергия сублимации наблюдается для слоя T1 типа, что указывает на его наибольшую устойчивость.

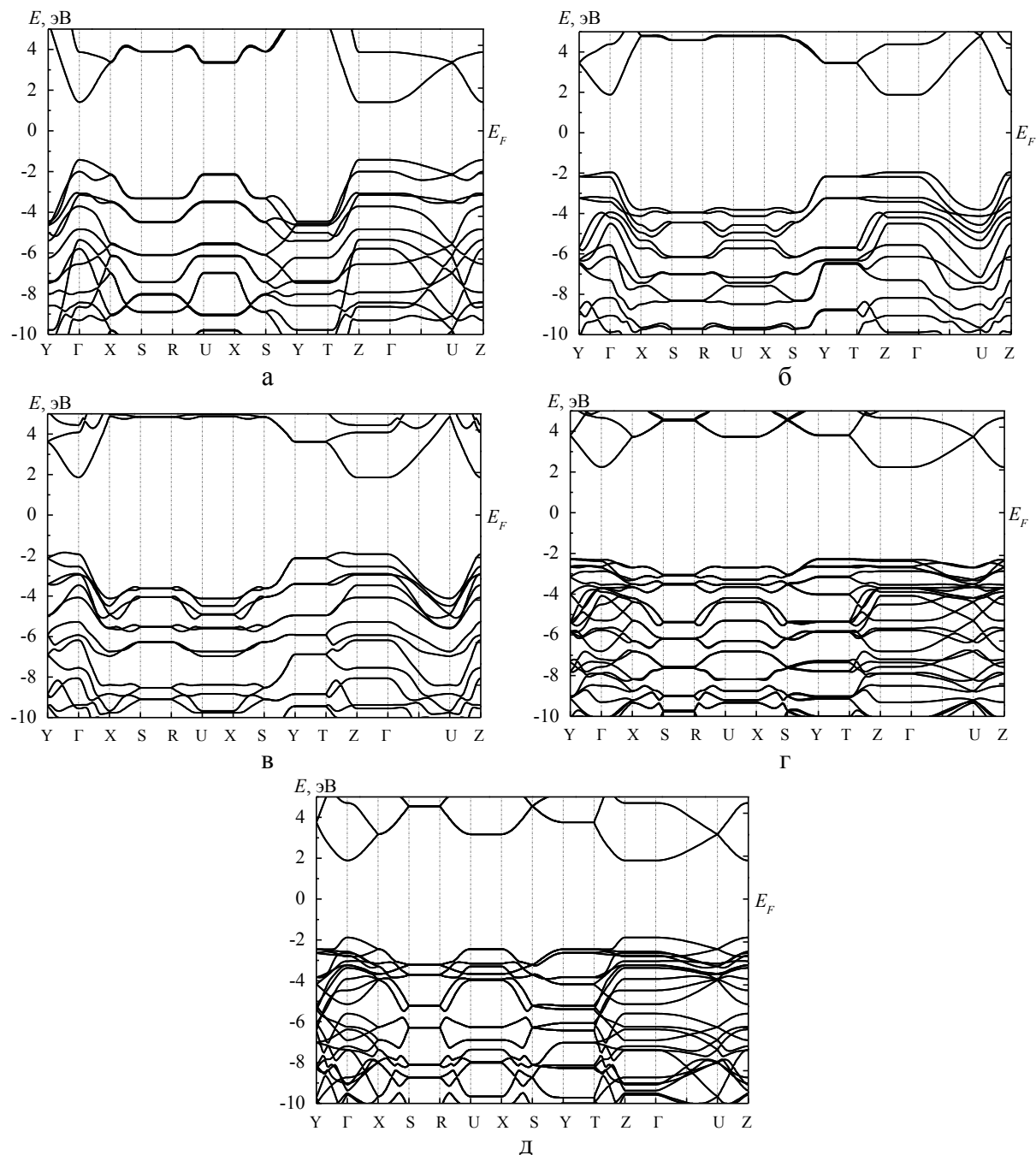


Рис. 3. Зонная структура полиморфных разновидностей графеновых слоев L_6 , функционализированных $-OH$ молекулярными группами: а – T1 структурный тип, б – T2 структурный тип, в – T3 структурный тип, г – T4 структурный тип, д – T5 структурный тип.

Результаты расчетов зонной структуры L_6 графеновых слоев

функционализированных гидроксильными группами приведены на рис. 3. Анализ зонных структур показал, что запрещенная зона на уровне энергии Ферми для всех типов является прямой. Ширина запрещенной зоны отличается: минимальное значение наблюдается для слоя $T1$ и равно 3,02 эВ, в то время как максимальное значение равно 4,56 эВ для слоя типа $T4$. Расчетное значение энергии Ферми изменяется от $-3,58$ до $-3,05$ эВ.

4. Заключение

Таким образом, в результате проведенных исследований были теоретически рассчитаны структуры, энергетические и электронные характеристики пяти структурных разновидностей функционализированного гидроксильными группами гексагонального графена. Установлено, что структура $COH-L_6$ слоев является устойчивой при выборе элементарных ячеек большого размера, которые обеспечивают возможность произвольной ориентации $O-H$ связи в плоскости графеновых слоев. Максимальной энергией сублимации равной 18,93 эВ/(COH) обладает слой $COH-L_6-T1$. Именно эта структурная разновидность должна быть наиболее термически устойчивой. Все $COH-L_6$ слои имеют запрещенную зону на уровне энергии Ферми, изменяющуюся в диапазоне от 3,02 до 4,56 эВ. Новые структурные разновидности функционализированного гидроксильными группами графена могут найти практическое применение для создания наноэлектронных устройств.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ (проект № 20-32-90002).
The reported study was funded by RFBR (project no 20-32-90002).*

Библиографический список:

1. **Kawai, S.** Atomically controlled substitutional boron-doping of graphene nanoribbons / S. Kawai, S. Saito, S. Osumi et al. // Nature Communications. – 2015. – V. 6. – Art. № 8098. – 6 p. DOI: 10.1038/ncomms9098.
2. **Lu, G.** Semiconducting graphene: converting graphene from semimetal to semiconductor / G. Lu, K. Yu, Z. Wena // Nanoscale. – 2013. – V. 5. – I. 4. – P. 1353-1368. DOI: 10.1039/C2NR32453A.
3. **Bistritzer, R.** Moiré dands in twisted double-layer graphene / R. Bistritzer, A.H. MacDonald // PNAS. – 2011. – V. 108. – I. 30. – P. 12233-12237. DOI: 10.1073/pnas.1108174108.
4. **Brzhezinskaya, M.** Engineering of numerous Moiré superlattices in twisted multilayer graphene for twistrionics and straintrionics applications / M. Brzhezinskaya, O. Kononenko, V. Matveev et al. // ACS Nano. – 2021. – V. 15. – I. 7. – P. 12358-12366. DOI: 10.1021/acsnano.1c04286.
5. **Belenkov, M.E.** Graphene polymorphs / M.E. Belenkov, A.E. Kochengin, V.M. Chernov, E.A. Belenkov // IOP Journal of Physics: Conference Series. – 2019. – V. 1399. – I. 2. – Art. № 022024. – 5 p. DOI: 10.1088/1742-6596/1399/2/022024.
6. **Stergiou, A.** Functionalized graphene and targeted applications – Highlighting the road from chemistry to applications / A. Stergiou, R. Cantón-Vitoria, M.N. Psarrou, S.P. Economopoulos, N. Tagmatarchis // Progress in Materials Science. – 2020. – V. 114. – Art. № 100683. – 71 p. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2020.100683.
7. **Duran, Y.** Electronic structures, bonding configurations, and band-gap-opening properties of graphene binding with low-concentration fluorine / Y. Duan, C.D. Stinespring, B. Chorpeneing // Chemistry Open. – 2015. – V. 4. – I. 5. – P. 642-650. DOI: 10.1002/open.201500074.

8. **Belenkov, M.E.** Dependence of the electronic and crystal structure of a functionalized graphene on the concentration of chemically adsorbed fluorine / M.E. Belenkov, V.M. Chernov // *Nanosystems: physics, chemistry, mathematics*. – 2020. – V. 11. – I. 6. – P. 685-689. DOI: 10.17586/2220-8054-2020-11-6-685-689.
9. **Савин, А.В.** Стационарные состояния односторонне гидрированных листов графена, расположенных на плоских подложках / А.В. Савин // *Физика твердого тела*. – 2020. – Т. 62. – Вып. 3. – С. 502-507. DOI: 10.21883/FTT.2020.03.49019.560.
10. **Belenkov, E.A.** Scroll structure of carbon nanotubes obtained by the hydrothermal synthesis / E.A. Belenkov, F.K. Shabiev // *Letters on Materials*. – 2015. – V. 5. – № 4. – P. 459-462. DOI: 10.22226/2410-3535-2015-4-459-462.
11. **Elias, D.C.** Control of graphene's properties by reversible hydrogenation: evidence for graphane / D.C. Elias, R.R. Nair, T.M. Mohiuddin et al. // *Science*. – 2009. – V. 323. – I. 5914. – P. 610-613. DOI: 10.1126/science.1167130.
12. **Nair, R.R.** Fluorographene: a two-dimensional counterpart of teflon / R.R. Nair, W. Ren, R. Jalil et al. // *Small*. – 2010. – V. 6. – I. 24. – P. 2877-2884. DOI: 10.1002/smll.201001555.
13. **Chen, D.** Graphene oxide: preparation, functionalization, and electrochemical applications / D. Chen, H. Feng, J. Li // *Chemical Reviews*. – 2012. – V. 112. – I. 11. – P. 6027-6053. DOI: 10.1021/cr300115g.
14. **Li, B.** Photochemical chlorination of graphene / B. Li, L. Zhou, D. Wu et al. // *ACS Nano*. – 2011. – V. 5. – I. 7. – P. 5957-5961. DOI: 10.1021/nn201731t.
15. **Rabchinskii, M.K.** Modulating nitrogen species via N-doping and post annealing of graphene derivatives: XPS and XAS examination / M.K. Rabchinskii, S.D. Saveliev, D.Yu. Stolyarova, M. Brzhezinskaya et al. // *Carbon*. – 2021. – V. 182. – P. 593-604. DOI: 10.1016/j.carbon.2021.06.057.
16. **Lee, D.** Three-dimensionally networked graphene hydroxide with giant pores and its application in supercapacitors / D. Lee, J. Seo // *Scientific Reports*. – 2014. – V. 4. – Art. № 7419. – 6 p. DOI: 10.1038/srep07419.
17. **Wen, X.D.** Graphane sheets and crystals under pressure / X.D. Wen, L. Hand, V. Labet et al. // *PNAS*. – 2011. – V. 108. – I. 17. – P. 6833-6837. DOI: 10.1073/pnas.1103145108.
18. **Беленкова, Т.Е.** Полиморфные разновидности графана / Т.Е. Беленкова, В.М. Чернов, Е.А. Беленков // *РЭНСИТ*. – 2016. – Т. 8. – № 1. – С. 49-54. DOI: 10.17725/gensit.2016.08.049.
19. **Беленков, М.Е.** Структура и электронные свойства полиморфных разновидностей фторографана / М.Е. Беленков, В.М. Чернов, Е.А. Беленков // *Челябинский физико-математический журнал*. – 2018. – Т. 3. – Вып. 2. – С. 202-211. DOI: 10.24411/2500-0101-2018-13206.
20. **Belenkov, M.E.** Structure of fluorographene and its polymorphous varieties / M.E. Belenkov, V.M. Chernov, E.A. Belenkov // *IOP Journal of Physics: Conference Series*. – 2018. – V. 1124. – I. 2. – Art. № 022010. – 6 p. DOI: 10.1088/1742-6596/1124/2/022010.
21. **Koch, W.** A chemist's guide to density functional theory / W. Koch, M.C. Holthausen. – 2nd ed. – Weinheim – New York – Chichester – Brisbane – Singapore – Toronto: Wiley-VCH Verlag GmbH, 2001. – 313 p. DOI: 10.1002/3527600043.
22. **Langreth, D.C.** Beyond the local-density approximation in calculations of ground-state electronic properties / D.C. Langreth, M.J. Mehl // *Physical Review B*. – 1983. – V. 28. – I. 4. – P. 1809-1834. DOI: 10.1103/PhysRevB.28.1809.
23. **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. DOI: 10.1088/0953-8984/21/39/395502.

References:

1. Kawai S., Saito S., Osumi S. et al. Atomically controlled substitutional boron-doping of graphene nanoribbons, *Nature Communications*, 2015, vol. 6, art. no. 8098, 6 p. DOI: 10.1038/ncomms9098.
2. Lu G., Yu K., Wena Z. Semiconducting graphene: converting graphene from semimetal to semiconductor, *Nanoscale*, 2013, vol. 5, issue 4, pp. 1353-1368. DOI: 10.1039/C2NR32453A.
3. Bistritzer R., MacDonald A.H. Moiré dands in twisted double-layer graphene, *PNAS*, 2011, vol. 108, issue 30, pp. 12233-12237. DOI: 10.1073/pnas.1108174108.
4. Brzhezinskaya M., Kononenko O., Matveev V. et al. Engineering of numerous Moiré superlattices in twisted multilayer graphene for twistrionics and straintronics applications, *ACS Nano*, 2021, vol. 15, issue 7, pp. 12358-12366. DOI: 10.1021/acsnano.1c04286.
5. Belenkov M.E., Kochengin A.E., Chernov V.M., Belenkov E.A. Graphene polymorphs, *IOP Journal of Physics: Conference Series*, 2019, vol. 1399, issue 2, art. no. 022024, 5 p. DOI: 10.1088/1742-6596/1399/2/022024.

6. Stergiou A., Cantón-Vitoria R., Psarrou M.N., Economopoulos S.P., Tagmatarchis N. Functionalized graphene and targeted applications – Highlighting the road from chemistry to applications, *Progress in Materials Science*, 2020, vol. 114, art. no. 100683, 71 p. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2020.100683.
7. Duan Y., Stinespring C.D., Chorpene B. Electronic structures, bonding configurations, and band-gap-opening properties of graphene binding with low-concentration fluorine, *Chemistry Open*, 2015, vol. 4, issue 5, pp. 642-650. DOI: 10.1002/open.201500074.
8. Belenkov M.E., Chernov V.M. Dependence of the electronic and crystal structure of a functionalized graphene on the concentration of chemically adsorbed fluorine, *Nanosystems: physics, chemistry, mathematics*, 2020, vol. 11, issue 6, pp. 685-689. DOI: 10.17586/2220-8054-2020-11-6-685-689.
9. Savin A.V. stationary states of single-side hydrogenated graphene sheets disposed on planar substrates, *Physics of the Solid State*, 2020, vol. 62, issue 3, pp. 574-579. DOI: 10.1134/S1063783420030208.
10. Belenkov E.A., Shabiev F.K. Scroll structure of carbon nanotubes obtained by the hydrothermal synthesis, *Letters on Materials*, 2015, vol. 5, no. 4, pp. 459-462. DOI: 10.22226/2410-3535-2015-4-459-462.
11. Elias D.C., Nair R.R., Mohiuddin T.M. et al. Control of graphene's properties by reversible hydrogenation: evidence for graphene, *Science*, 2009, vol. 323, issue 5914, pp. 610-613. DOI: 10.1126/science.1167130.
12. Nair R.R., Ren W., Jalil R. et al. Fluorographene: a two-dimensional counterpart of teflon, *Small*, 2010, vol. 6, issue 24, pp. 2877-2884. DOI: 10.1002/smll.201001555.
13. Chen D., Feng H., Li J. Graphene oxide: preparation, functionalization, and electrochemical applications, *Chemical Reviews*, 2012, vol. 112, issue 11, pp. 6027-6053. DOI: 10.1021/cr300115g.
14. Li B., Zhou L., Wu D. et al. Photochemical chlorination of graphene, *ACS Nano*, 2011, vol. 5, issue 7, pp. 5957-5961. DOI: 10.1021/nn201731t.
15. Rabchinskii M.K., Saveliev S.D., Stolyarova D.Yu., Brzhezinskaya M. et al. Modulating nitrogen species via N-doping and post annealing of graphene derivatives: XPS and XAS examination, *Carbon*, 2021, vol. 182, pp. 593-604. DOI: 10.1016/j.carbon.2021.06.057.
16. Lee D., Seo J. Three-dimensionally networked graphene hydroxide with giant pores and its application in supercapacitors, *Scientific Reports*, 2014, vol. 4, art. no. 7419, 6 p. DOI: 10.1038/srep07419.
17. Wen X.D., Hand L., Labet V. et al. Graphane sheets and crystals under pressure, *PNAS*, 2011, vol. 108, issue 17, pp. 6833-6837. DOI: 10.1073/pnas.1103145108.
18. Belenkova T.E., Chernov V.M., Belenkov E.A. Structural variations of graphane, *RENSIT*, 2016, vol. 8, no. 1. pp. 49-54. DOI: 10.17725/rensit.2016.08.049.
19. Belenkov M.E., Chernov V.M., Belenkov E.A. Структура и электронные свойства полиморфных разновидностей фторографена [Structure and electronic properties of polymorphic types of fluorographene], *Chelyabinskij fiziko-matematicheskij zhurnal [Chelyabinsk Physical and Mathematical Journal]*, 2018, vol. 3, issue 2, pp. 202-211 DOI: 10.24411/2500-0101-2018-13206. (In Russian).
20. Belenkov M.E., Chernov V.M., Belenkov E.A. Structure of fluorographene and its polymorphous varieties, *IOP Journal of Physics: Conference Series*, 2018, vol. 1124, issue. 2, art. no. 022010, 6 p. DOI: 10.1088/1742-6596/1124/2/022010.
21. Koch W., Holthausen M.C. *A chemist's guide to density functional theory*, 2nd ed. Weinheim – New York – Chichester – Brisbane – Singapore – Toronto, Wiley-VCH Verlag GmbH, 2001, 313 p. DOI: 10.1002/3527600043.
22. Langreth D.C., Mehl M.J. Beyond the local-density approximation in calculations of ground-state electronic properties, *Physical Review B*, 1983, vol. 28, issue 4, pp. 1809-1834. DOI: 10.1103/PhysRevB.28.1809.
23. Giannozzi P., Baroni S., Bonini N. et al. QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2009, vol. 21, no. 39, pp. 395502-1-395502-19. DOI: 10.1088/0953-8984/21/39/395502.

Original paper

**SIMULATION OF POLYMORPHIC VARIETIES OF HEXAGONAL GRAPHENE
FUNCTIONALIZED BY HYDROXYL GROUPS**

M.E. Belenkov, V.M. Chernov

Chelyabinsk State University, Chelyabinsk, Russia

DOI: 10.26456/pcascnn/2021.13.541

Abstract: Computer simulation of the crystal and electronic structure of hexagonal graphene layers, on the surface of which hydroxyl groups, chemically adsorbed, was performed by the density functional theory method. As a result of calculations, the possibility of the stable existence of five structural varieties of $COH-L_6$ layers was established. The layer density varies from 1,62 to

1,72 mg/m². The length of the hydrogen-oxygen bond varies in the range from 1,046 to 1,079 Å, and the carbon-oxygen bond-from 1,455 to 1,465 Å. The orientation of the –OH bonds relative to the surface of the layers can vary depending on the choice of the unit cell of the layer. Layer COH–L₆–T4 has the minimum sublimation energy equal to 18,69 eV/(COH), and layer COH–L₆–T1 has the maximum sublimation energy 18,93 eV/(COH). The electronic structure of all COH layers is characterized by the presence of a direct band gap at the Fermi energy level, varying in the range from 3,02 to 4,56 eV.

Keywords: graphene, chemical adsorption, hydroxyl groups, ab initio calculations, crystal structure, electronic properties, polymorphism.

Беленков Максим Евгеньевич – аспирант третьего года обучения кафедры радиофизики и электроники, физический факультет, ФГБОУ ВО «Челябинский государственный университет»

Чернов Владимир Михайлович – д.ф.-м.н., профессор кафедры радиофизики и электроники, физический факультет, ФГБОУ ВО «Челябинский государственный университет»

Maxim E. Belenkov – 3rd year postgraduate student, Radiophysics and Electronics Department, Physical Faculty, Chelyabinsk State University

Vladimir M. Chernov – Dr. Sc., Full Professor, Radiophysics and Electronics Department, Physical Faculty, Chelyabinsk State University

Поступила в редакцию/received: 15.02.2021; после рецензирования/reviced: 4.03.2021; принята/accepted 15.03.2021.