

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

На правах рукописи

Беленков Максим Евгеньевич

**ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И ЭЛЕКТРОННЫХ СВОЙСТВ НОВЫХ
ПОЛИМОРФНЫХ РАЗНОВИДНОСТЕЙ ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННОГО ГРАФЕНА**

Специальность 1.3.8. Физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель
доктор физико-математических наук,
доцент Чернов В. М.

Челябинск - 2023

Оглавление

Общая характеристика работы.....	4
ГЛАВА 1. Литературный обзор.....	12
1.1. Углеродные материалы, классификация.....	12
1.2. Структура и свойства графена и его полиморфов.....	18
1.3. Функционализация графена	22
1.4. Постановка задачи исследования.....	26
ГЛАВА 2. Методика проведения расчетов структуры и электронных свойств функционализованного графена	27
2.1. Выбор методов расчета.....	27
2.2. Методика проведения расчетов слоевых структур.....	30
2.3. Методика проведения расчетов трехмерных структур.....	31
2.4. Типы моделируемых структур.....	34
ГЛАВА 3. Исследование структуры и электронных свойств функционализованного графена.....	38
3.1. Исследование структуры и электронных свойств фторографенов, графанов и гидроксиграфенов.....	38
3.1.1. Фторографен.....	39
3.1.1.1. Монослои из шестиугольных циклов F-L ₆	39
3.1.1.2. Монослои из треугольных и двенадцатиугольных циклов F-L ₃₋₁₂	42
3.1.1.3. Монослои из четырех-, шести- и двенадцатиугольных циклов F-L ₄₋₆₋₁₂	45
3.1.1.4. Монослои из пятиугольных и семиугольных циклов F-L ₅₋₇	47
3.1.1.5. Монослои из четырех- и восьмиугольных циклов F-L ₄₋₈	52
3.1.1.6. Анализ полученных результатов.....	56
3.1.2. Графан.....	59
3.1.2.1. Монослои из шестиугольных циклов H-L ₆	59
3.1.2.2. Монослои из треугольных и двенадцатиугольных циклов H-L ₃₋₁₂	60
3.1.2.3. Монослои из четырех-, шести- и двенадцатиугольных циклов H-L ₄₋₆₋₁₂	61
3.1.2.4. Монослои из пятиугольных и семиугольных циклов H-L ₅₋₇	62
3.1.2.5. Монослои из четырех- и восьмиугольных циклов H-L ₄₋₈	63
3.1.2.6. Анализ полученных результатов.....	64
3.1.3. Гидроксиграфен.....	67
3.1.3.1. Монослои из шестиугольных циклов OH-L ₆	67
3.1.3.2. Монослои из треугольных и двенадцатиугольных циклов OH-L ₃₋₁₂	71
3.1.3.3. Монослои из четырех шести- и двенадцатиугольных циклов OH-L ₄₋₆₋₁₂	72
3.1.3.4. Монослои из пятиугольных и семиугольных циклов OH-L ₅₋₇	74

3.1.3.5. Монослои из четырех- и восьмиугольных циклов OH-L ₄₋₈	75
3.1.3.6. Анализ полученных результатов.....	79
3.1.4. Обсуждение.....	80
3.2. Исследование зависимости структуры и электронных свойств фторографена L ₆ от концентрации атомов фтора.....	87
3.2.1. Результаты.....	87
3.2.2. Обсуждение.....	90
ГЛАВА 4. Исследование структуры и электронных свойств фторографита.....	93
4.1. Результаты.....	93
4.1.1. Фторографит из монослоев F-L ₆	93
4.1.2. Фторографит из монослоев F-L ₃₋₁₂	99
4.1.3. Фторографит из монослоев F-L ₄₋₆₋₁₂	99
4.1.4. Фторографит из монослоев F-L ₅₋₇	101
4.1.5. Фторографит из монослоев F-L ₄₋₈	102
4.2. Обсуждение.....	104
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	109
Публикации автора по теме диссертации.....	112
Список литературы.....	114

Общая характеристика работы

Актуальность темы. После опубликования в 2004 году в журнале «Science» работы группы ученых из Англии и России во главе с А. Геймом и К. Новоселовым [1] о получении двумерной формы углерода – графена (гексагонального графена [2]), последний привлек к себе необычайный интерес исследователей и инженеров всего мира из-за совокупности уникальных свойств, таких как большие механическая прочность и жесткость [3–8], высокие электропроводность [6–10] и теплопроводность [6, 7, 11–13], почти полная оптическая прозрачность [8, 9, 14], термическая стабильность [3, 13, 14] и т.д. К настоящему времени продемонстрирована возможность использования графена в литиевых батареях [15, 16], биосенсорах [17–19], сенсорных и гибких экранах [20, 21], производственной смазке [22, 23] и др. Благодаря чрезвычайно высокой подвижности носителей заряда – электронов [10, 24], графен может с успехом применяться в высокоскоростных транзисторах [25, 26]. Обладание графеном свойством дробного квантового эффект Холла [27, 28] может быть использовано в квантовых компьютерах и спинтронике.

Кроме гексагонального графена, атомы которого образуют структуру из шестичленных циклов (L_6) с формой пчелиных сот [1, 2, 6–8], существуют полиморфные разновидности, со структурами, состоящими из комбинации четырех- и восьмичленных циклов (L_{4-8}) [29–37], четырех-, шести- и двенадцатичленных циклов (L_{4-6-12}) [30, 32–39], трех- и двенадцатичленных циклов (L_{3-12}) [30, 32–37], пяти- и семичленных циклов (L_{5-7}) [35–37, 39] и других циклов [36–42]. Установлено, что полиморфы со структурами L_{4-12} , L_{4-6-8c} являются полупроводниками, а остальные полиморфы, как и гексагональный графен, проводниками [37].

Применение графена ограничено присущими ему свойствами. Так, на пример, для использования в полупроводниковой электронике в нем необходимо создать запрещенную зону. В связи с этим в настоящее время ведутся интенсивные исследования по функционализации графена – модифицированию его свойств путем присоединения неуглеродных атомов или молекулярных групп [43–70]. Функционализированный графен уже нашел применение в производстве

суперконденсаторов [44–47], антикоррозионных и самоочищающихся покрытий [48–52], фильтров для жидкостей и газов [53–57], материалов для доставки лекарств [58–61] и для замены тканей [62–64], материалов гибкой электроники [65–67], материалов для устойчивого хранения информации и производительных компьютеров [68–70].

С точки зрения направленного изменения свойств графена представляет интерес вопрос функционализации его полиморфов, обладающих структурами L_6 , L_{3-12} , L_{4-8} , L_{4-6-12} . Доказано, что других способов замощения плоскости правильными многоугольниками не существует [71, 72]. Кроме того, функционализация графена L_{5-7} также представляет интерес, так как данный полиморф обладает близкой к гексагональному графену устойчивостью слоев [37] и наблюдается в качестве дефектов гексагонального графена [73]. Эти полиморфы графена при функционализации, в свою очередь, также могут иметь полиморфы (типы), различающиеся порядком присоединения неуглеродных атомов. Так, известно пять типов гексагонального графена, функционализированного водородом [74] однако их может быть больше. Структура и электронные свойства остальных типов функционализированного графена полностью не исследованы.

Свойства графена существенно зависят от степени его функционализации, то есть от количества присоединенных к нему неуглеродных атомов [75, 76]. Однако детальных исследований в этом направлении, в частности, исследования зависимости структуры и электронных свойств графена L_6 от степени его функционализации атомами фтора до настоящего времени проведено не было.

Графит представляет собой трехмерный кристалл, состоящий из монослоев графена L_6 , связанных друг с другом силами Ван-дер-Ваальса [77–79]. Из монослоев функционализированного графена так же может быть получен трехмерный кристалл [80–82]. Очевидно, и свойства такого материала должны будут отличаться от свойств двумерного монослоя функционализированного графена так же, как отличается графит от гексагонального графена. Исследование многослойного функционализированного графена также представляет интерес с точки зрения нахождения различий в электронных свойствах и структуре.

Исследований по использованию функционализированных фтором монослоев полиморфов графена L_{5-7} , L_{3-12} , L_{4-8} , L_{4-6-12} для построения из них трехмерных кристаллов ранее проведено не было.

Цель диссертационной работы заключается в исследовании влияния функционализации графена и его полиморфов различными неуглеродными атомами и молекулярными группами на их структуру и электронные свойства. Задачами работы являлись:

1. Построение моделей монослоев функционализированных типов графена. Теоретический расчет оптимизированной структуры и свойств типов монослоев графена, функционализированного фтором, водородом и гидроксильной группой;

2. Построение монослоев функционализированного графена с различным количеством присоединенных атомов фтора с целью поиска зависимости структурных характеристик и электронных свойств от степени фторирования;

3. . Разработка и последующее применение методики расчета структуры и электронных свойств трехмерных кристаллов, состоящих из монослоев функционализированных фтором полиморфов графена. Сравнение свойств полученных трехмерных кристаллов со свойствами двумерных.

Методы исследования. Для предварительной оптимизации графеновых слоев использовался метод молекулярной механики ММ+. Для нахождения межслоевых сдвигов и межслоевых расстояний в кристаллах, состоящих из монослоев фторографена, использовался метод атом-атомного потенциала с авторским алгоритмом. Для расчетов структур и электронных свойств всех исследованных материалов использовался метод теории функционала плотности в обобщенном градиентном приближении, реализованный в программе Quantum Espresso.

Научная новизна:

1. Впервые модельно построены структуры и получены энергетические характеристики функционализированных полиморфов графена: 14-ти фторографенов, 11-ти графанов и 14-ти гидроксиграфенов. Установлена взаимосвязь параметра деформации и энергии сублимации, величины энергии

сублимации и типа присоединяемых атомов (групп), ширины запрещенной зоны и энергии сублимации. Установлена связь энергии сублимации и ширины запрещенной зоны с электроотрицательностью присоединяемых атомов (групп). Фторографены и гидроксиграфены являются полупроводниками или диэлектриками в зависимости от типа полиморфа, а графаны все являются диэлектриками.

2. Впервые рассчитаны структура и электронные свойства монослоя фторографена в зависимости от степени функционализации. Выявлены зависимости постоянной решетки, длины C-F-связи, энергии C-C-связи и ширины запрещенной зоны от количества присоединяемых атомов фтора. Вид зависимости ширины запрещенной зоны от количества атомов фтора не зависит от направления присоединения атомов фтора.

3. Впервые с использованием авторского алгоритма модельно построены и рассчитаны структуры и электронные свойства 15 трехмерных кристаллов, составленных из монослоев функционализированных фтором полиморфов графена – фторографитов. Объемная плотность, межслоевое расстояние и энергия Ван-дер-Ваальса взаимосвязаны. Энергии сублимации фторографитов и фторографенов практически совпадают. Во фторографитах ширина запрещенной зоны меньше, чем во фторографенах. По ширине запрещенной зоны исследуемые фторографиты относятся к полупроводникам или диэлектрикам.

Практическая значимость работы заключается в возможности использования результатов теоретических расчетов для разработки технологии изготовления функционализированных полиморфов графена и трехмерных кристаллов фторографена. Функционализированные фтором полиморфы графена могут найти применение в качестве материалов, обладающих высокой термической устойчивостью. Полиморфы графена, функционализированные водородом, могут быть использованы в водородной энергетике в качестве структур для хранения водорода и для создания элементной базы в нанoeлектронике.

Достоверность результатов. Достоверность полученных результатов обеспечена использованием хорошо апробированных современных методов

моделирования и согласием между результатами проведенных расчетов и результатами реального эксперимента. Авторская методика расчета межслоевых расстояний в трехмерном кристалле была предварительно апробирована на реальном эксперименте.

Личный вклад автора состоит в участии в постановке цели и задач исследований, в подборе инструментов и методов решения задач исследования, моделировании и расчете структуры и свойств функционализированных типов графена, разработке методики построения структуры трехмерных кристаллов функционализированных полиморфов графена, подборе потенциалов для расчета трехмерных кристаллов, подготовке материалов к опубликованию, апробации результатов исследования на научных конференциях и выставках.

Положения, выносимые на защиту:

1. Результаты функционализации полиморфов графена. В графанах и фторографанах с увеличением параметра деформации энергия сублимации уменьшается, а постоянная решетки увеличивается. Энергия сублимации уменьшается в последовательности: гидроксиграфены, фторографены, графаны. Отнесение исследуемых материалов, ширина запрещенной зоны в которых изменяется от 1.93 эВ до 6.46 эВ, к полупроводникам и диэлектрикам. Ширина запрещенной зоны уменьшается при увеличении энергии сублимации. С увеличением электроотрицательности присоединяемых атомов (групп) энергия сублимации увеличивается, а ширина запрещенной зоны уменьшается. Графаны имеют самую низкую энергию сублимации и самую большую ширину запрещенной зоны.

2. Структура и электронные характеристики L_6 -фторографена в зависимости от количества присоединяемых атомов фтора. С увеличением числа атомов фтора постоянная решетки увеличивается, длина C-F-связи уменьшается, энергия C-C-связи уменьшается, ширина запрещенной зоны увеличивается. Исследуемый материал изменяет свои свойства от проводниковых к полупроводниковым и диэлектрическим. Вид зависимости ширины запрещенной зоны от количества атомов фтора не зависит от направления присоединения атомов фтора.

3. Результаты компьютерного моделирования структуры и электронных свойств трехмерных кристаллов – фторографитов. Межслоевые расстояния и объемные плотности от одного фторографита к другому варьируются в широких пределах. Взаимосвязь объемной плотности, межслоевого расстояния и энергии межслоевого взаимодействия. Энергия сублимации кристаллов фторографита практически не отличается от энергии сублимации монослоев фторографена. Ширина запрещенной зоны в кристаллах фторографита в среднем на 0.4 эВ меньше ширины запрещенной зоны в монослоях фторографена. Отнесение исследуемых фторографитов к полупроводникам и диэлектрикам.

Апробация работы. При выполнении квалификационной работы были получены результаты исследований, которые были представлены на следующих конференциях и научных семинарах: Открытая школа-конференция стран СНГ «Ультрамелкозернистые и наноструктурные материалы - 2018» (г. Уфа, 2018); X Международная школа-конференция студентов, аспирантов и молодых ученых (г. Уфа, 2018); II Всероссийская заочная научно-практическая конференция «Современные информационные технологии в образовании и научных исследованиях: ИНФОТЕХ-2018» (г. Уфа, 2018); 6th International School and Conference «Saint-Petersburg OPEN 2019» on Optoelectronics, Photonics, Engineering and Nanostructures (г. Санкт-Петербург, 2019); VIII Международная молодежная научная школа-конференция «Современные проблемы физики и технологий» (г. Москва, 2019); II Всероссийская национальная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Молодёжь и наука: актуальные проблемы фундаментальных и прикладных исследований» (г. Комсомольск-на-Амуре, 2019); Международный семинар «Передовые технологии в материаловедении, машиностроении и автоматизации» (г. Красноярск, 2019); International Conference «Conference on Applied Physics, Information Technologies and Engineering - APITECH-2019» (г. Красноярск, 2019); III Международная конференция «Деформация и разрушение материалов и наноматериалов» (г. Москва, 2019); VI межрегиональная школа-конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Теоретические и экспериментальные исследования нелинейных процессов в

конденсированных средах» (г. Уфа, 2020); VII Международная молодежная научно-практическая интернет-конференция «Актуальные вопросы современного материаловедения» (г. Уфа, 2020); XI Международная школа-конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Фундаментальная математика и ее приложения в естествознании» (г. Уфа, 2020); II Всероссийская (национальная) научно-практическая конференция «Современные проблемы материаловедения» (г. Липецк, 2021); III Международная научная конференция «MIP: Engineering-III-2021: Modernization, Innovations, Progress: Advanced Technologies in Material Science, Mechanical and Automation Engineering» (г. Красноярск, 2021); Международная научно-практическая конференция «Материаловедение, формообразующие технологии и оборудование 2021» (ICMSSTE 2021) (г. Ялта, 2021); XI Международная научно-практическая конференция «Высокопроизводительные вычислительные системы и технологии в научных исследованиях, автоматизации управления и производства» (ВВСТ– 2021) (г. Барнаул, 2021); International Conference «Advanced Carbon Nanostructures» (г. Санкт-Петербург, 2021); «Физика и технологии перспективных материалов-2021» (ФТПМ- 2021) (г. Уфа, 2021); Научно-практическая сессия «Дни науки в г. Челябинске» (г. Челябинск, 2021); XII Международная школа-конференция «Фундаментальная математика и её приложения в естествознании» (г. Уфа, 2021); VIII Международная молодежная научно-практическая конференция «Актуальные вопросы современного материаловедения» (г. Уфа, 2021); IV Международная научная конференция «Наука будущего – наука молодых» (г. Москва, г. Калининград, 2021); Открытая школа-конференция стран СНГ «Ультрамелкозернистые и наноструктурные материалы» (г. Уфа, 2022); VII Всероссийский молодежный научный форум «Наука будущего – наука молодых» (г. Новосибирск, 2022).

Публикации. Результаты диссертации опубликованы в 21 статьях, из которых 17 статей в журналах и 2 статьи в материалах конференций, индексируемых в международных базах данных Web of Science и Scopus, 2 статьи в научных журналах, индексируемых в РИНЦ и/или входящих в текущий Перечень

ВАК России, за исключением журналов, входящих в Web of Science и Scopus. Кроме того, 16 статей было опубликовано в прочих научных журналах и сборниках трудов научных конференций, 14 из которых в материалах конференций, индексируемых в РИНЦ.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из общей характеристики работы, четырех глав, заключения, выводов, списка авторских публикаций по теме диссертации и списка цитируемой литературы. Объем диссертации составляет 130 страниц, список цитированной литературы содержит 181 источник. Диссертация содержит 73 рисунка и 33 таблицы.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Углеродные материалы, классификация

В мире существует большое разнообразие углеродных материалов. При этом изменение химического состава и структуры углеродных материалов сопровождается изменением их свойств [34, 83–85]. Например, графеновый слой проявляет проводниковые свойства [1, 2, 5–10, 12, 13], скрученный двухслойный графен – свойства как сверхпроводника [86–88], так и изолятора [88–90], графан и алмаз проявляют свойства изолятора [91–94]

Кроме того, углерод может формировать устойчивые связи с большим количеством химических элементов, включающих и сам углерод [95].

Существуют различные виды классификации углеродных материалов [34, 84, 96–100]. Рассмотрим некоторые из них.

Углеродные материалы, как и все материалы, можно разделить на группы в зависимости от размерности. К макроскопическим системам в термодинамике относят объекты с размерами от 100 нм до 10^{12} м [101]. Материалы, имеющие размеры по всем направлениям, не превышающие 100 нм, относят к нульмерным (0D) [34, 101]. Примерами углеродных нульмерных материалов являются углеродные квантовые точки и фуллерены. Одномерные (1D) материалы обладают макроскопическими размерами в одном направлении [34, 102]. Из углеродных материалов к ним относят углеродные нанотрубки и графеновые наноленты. Двумерными (2D) углеродными материалами с макроразмерами в двух направлениях [34, 102] являются графен и соединения на его основе, например, скрученный двухслойный графен. Наконец, трехмерными (3D) материалами являются материалы с макроскопическими размерами структурных элементов по трем направлениям [34, 102], такие как алмаз и графит.

Как было сказано ранее, углеродные материалы могут иметь различные широко варьирующиеся свойства. Эти свойства, в частности, зависят от конфигурации внешних электронных оболочек и гибридизации электронных орбиталей. На рисунке 1.1 приведены основные типы гибридизации электронных орбиталей атомов углерода.

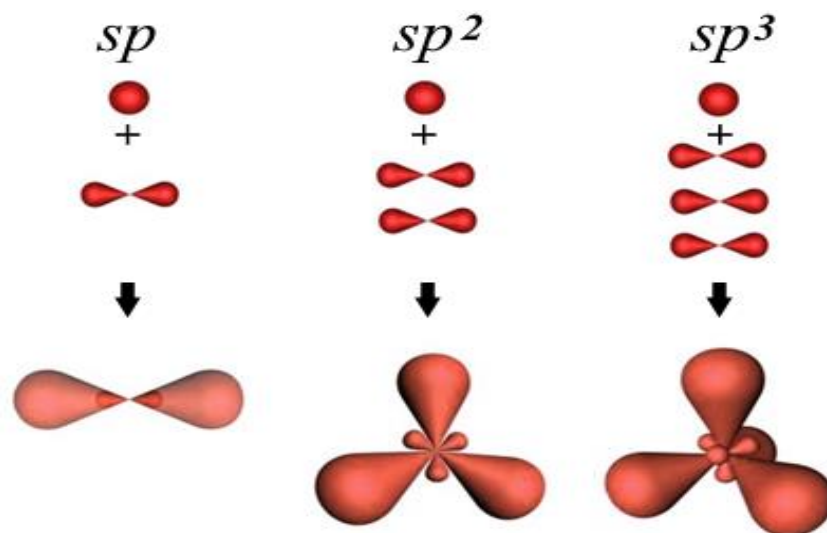


Рис. 1.1. Основные типы гибридизации орбиталей атомов углерода

Классификация углеродных материалов может быть основана на типе гибридизации [84, 97]. По этой классификации, каждая из трех основных типов гибридизаций определяет одну аллотропную форму, то есть простое вещество из углерода, а именно: sp – линейно-цепочечный карбин (1D), sp^2 – слоевой графит (2D), sp^3 – алмаз (3D). Иные углеродные аллотропные соединения делят на гибридные формы углерода и промежуточные формы углерода. Формы смешанного типа одновременно имеют разные гибридизации sp , sp^2 или sp^3 . Промежуточные формы обладают гибридизацией sp^n , где n является не целым значением и находится в промежутке $1 < n < 2$ или $2 < n < 3$. Изогнутость углеродного скелета углеродных структур является причиной существования промежуточных форм углеродных структур. В свою очередь промежуточные углеродные формы делят на две подгруппы. Одна подгруппа, где $1 < n < 2$ содержит структуры в форме одного кольца, формируемые связанными атомами углерода. Другая подгруппа где, $2 < n < 3$, может включать в себя каркасные или замкнутые структуры из углеродных атомов, такие как фуллерены, фуллерены вложенные друг в друга по подобию луковичных слоев и нанотрубки (которые иногда называют линейными фуллеренами).

Эта схема не позволяла описать случай смешения гибридизаций, некоторые из которых являются sp^n -гибридизациями с нецелыми n . В работах [34, 97] было

предложено улучшение предыдущего вида классификации. В результате вместо одной классификационной схемы, основанной на гибридизации, появилось еще две. Первая из них помогает классифицировать структурные состояния аллотропов углерода путем нахождения структурного состояния отдельного атома в соответствии с числом ближайших атомов, формирующих ковалентные связи с двумя, тремя или четырьмя ближайшими атомами. По этой схеме строят тройную диаграмму, в которой точка на диаграмме имеет смысл пропорции углеродных атомов, образующих ковалентные связи с ближайшими атомами в конкретной структуре. Вторая схема, показанная на рисунке 1.2, отличается от первой, в первую очередь, тем, что в ней рассматривается не вся структура, а лишь один углеродный атом [34, 97]. При этом различие гибридизованных состояний определяется, прежде всего, размером и положением четырех орбиталей. Ось z берется как направление одной орбитали, а остальные три описываются шестью переменными для описания взаимных углов.

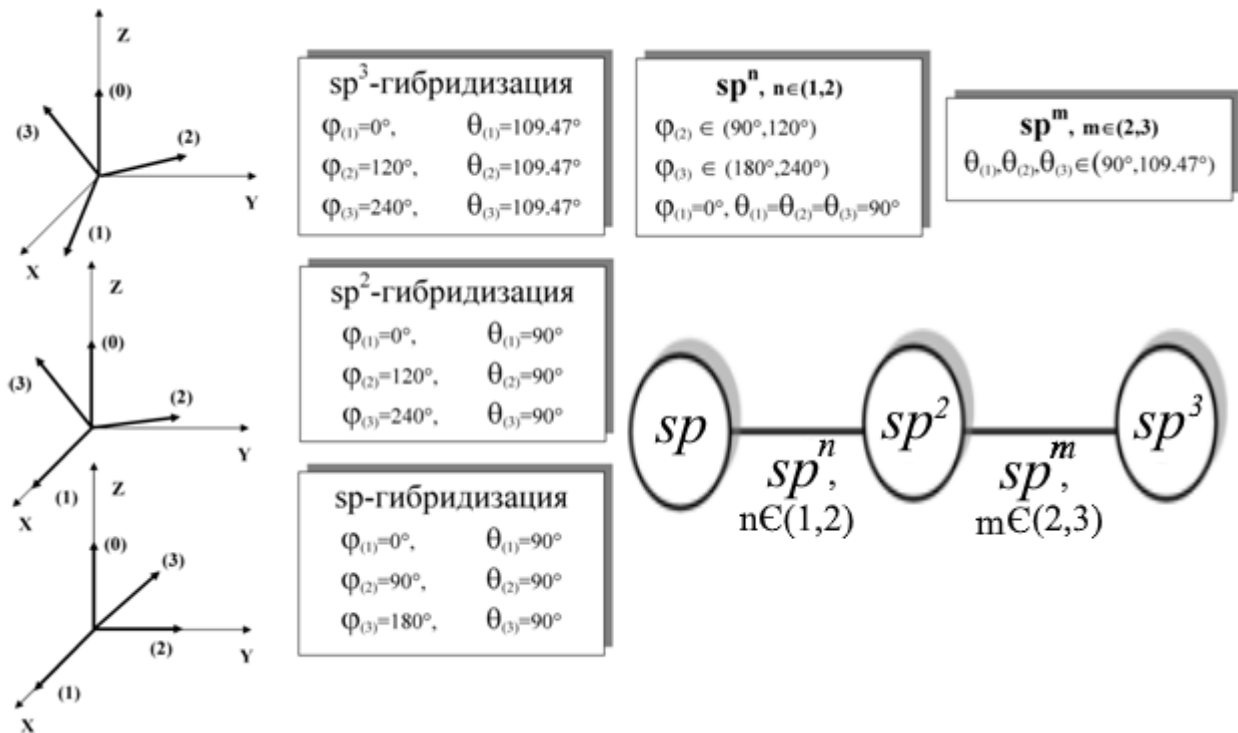


Рис. 1.2. Гибридизация орбиталей углеродных атомов [34, 97]

Переходы из sp в sp^2 , из sp в sp^3 , из sp^2 в sp^3 и из sp^2 в sp , из sp^3 в sp , из sp^3 в sp^2 сопровождаются изменением углов $\varphi_{(1)}$, $\varphi_{(2)}$, $\varphi_{(3)}$, $\theta_{(1)}$, $\theta_{(2)}$, $\theta_{(3)}$ и изменением формы орбиталей.

Углеродные структуры с координационным числом, превышающим 4 [103–107] обладают объемно центрированными или гранецентрированными кубическими кристаллическими решетками. В данных структурах каждый атом связан с 8 или 12 соседними атомами. Тип связи в них является металлическим.

Позже эта классификация [34, 97] была усовершенствована. По новой классификации, углеродные материалы разделяют в зависимости от упорядоченности структуры и типов химических связей [98, 99]. Данная классификация приведена на рисунке 1.3.

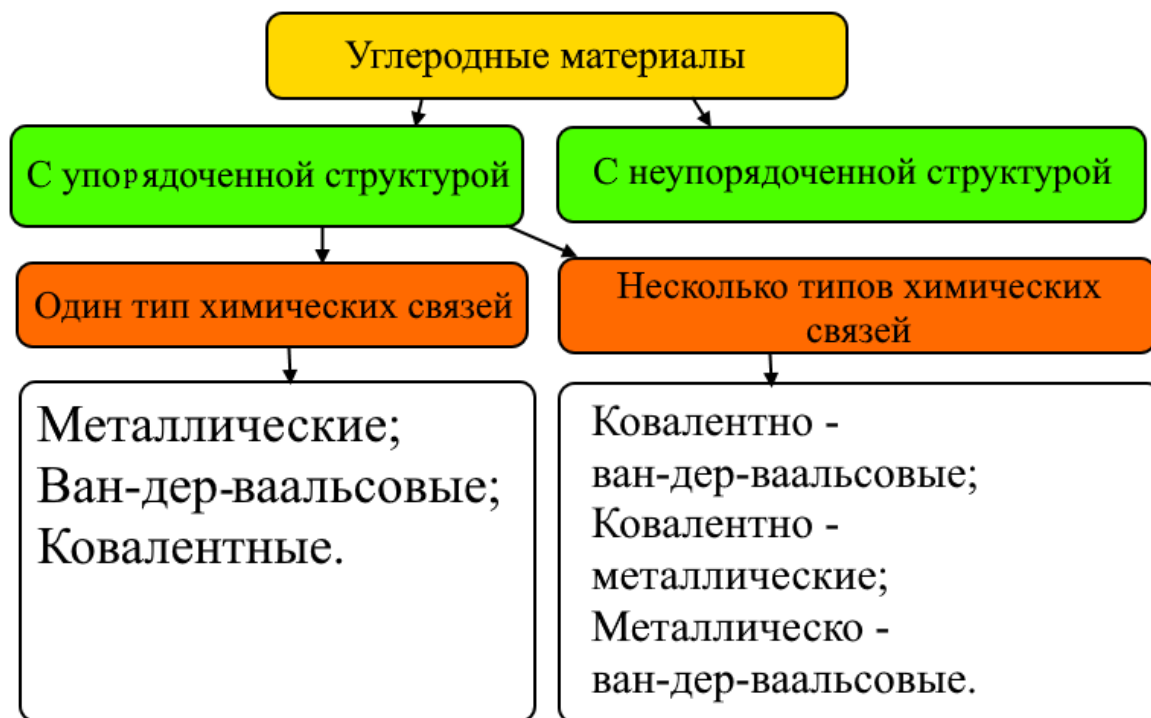


Рис. 1.3. Структурная классификация углеродных материалов [98, 99]

В соответствии с такой классификацией все углеродные соединения делят на две группы: первая с упорядоченной кристаллической структурой, а вторая с аморфной (неупорядоченной). В свою очередь, углеродные соединения с упорядоченной структурой делят на две подгруппы:

1. со связями между атомами одного типа;

2. со связями комбинированных типов.

При рассмотрении углеродных структур в качестве основы для классификации [98–100] используется количество формируемых с каждым углеродным атомом ковалентных связей. В классификации используется понятие размерности структур: нульмерная $0D_c$, одномерная $1D_c$, двухмерная $2D_c$, трехмерная $3D_c$. Атомная размерность соединения nD_a , определяющая количество декартовых осей координат, требующихся для определения координат атомов в структуре соединения также используется для классификации структур [98–100].

В том случае, когда рассматриваются углеродные соединения с ковалентным типом связи, применяется классификация, разделяющая структуры на две группы: в первую, входят соединения с одинаковым числом ковалентных связей, во вторую – с разным. При одинаковом числе ковалентных связей в структуре может производиться деление на соединения с атомами в кристаллографически эквивалентных или неэквивалентных позициях. Количество соединений с кристаллографически эквивалентными позициями ограничено.

В таблице 1.1 приведена классификация углеродных соединений с ковалентной связью, в которых все атомы углерода находятся в кристаллографически эквивалентных позициях [98–100]. Классификация основана на двух параметрах – кристаллографической размерности nD_c и количестве атомов, образующих ковалентные связи с данным атомом: $N_a = 0, 1, 2, 3, 4$. Согласно этой классификации, существует 12 структурных групп: $[nD_c, N_a]$.

Из таблицы видно, что пять структурных групп – нульмерные. В группе $[0D_c, 0]$ содержится только один атом углерода. Группа $[0D_c, 1]$ включает пару атомов углерода. В группу $[0D_c, 2]$ входят нанокольца с нулевой кристаллографической размерностью. Структурная группа $[0D_c, 3]$ включает фуллереноподобные кластеры, причем если ограничиться рассмотрением только структур с эквивалентными атомами и положением атомов подобным правильным и полуправильным многогранным циклам, то окажется, что их число ограничено: C_4, C_8, C_{12}, C_{20} , два кластера C_{24}, C_{48} , два кластера C_{60} и один C_{120} [100].

Структурная группа $[0D_c,4]$ описывает гипотетические структуры – каркасные кластеры, находящиеся в четырехкоординированных состояниях.

Таблица 1.1. Классификация углеродных соединений с ковалентной связью, где все атомы находятся в кристаллографически эквивалентных позициях [98–100]

nD_c	$0D_c$	$1D_c$	$2D_c$	$3D_c$	
N_a	0	Отдельный атом $0D_a$	-	-	
	1	Пара связанных атомов $1D_a$	-	-	
	2	Нанокольца $2D_a$ и $3D_a$	Цепочки $1D_a$		
	3	Фуллереноподобные кластеры $3D_a$	Нанотрубки $3D_a$, лента $3D_a$	Графеноподобные слои $2D_a$	Трехмерные графиты $3D_a$
	4	Каркасные кластеры $3D_a$	Нанотрубки $3D_a$, ленты $2D_a$ и $3D_a$, спирали $3D_a$	Слои $2D_a$ и $3D_a$	Алмазоподобные фазы $3D_a$

Одномерные соединения содержат три структурные группы: $[1D_c,2]$, $[1D_c,3]$ и $[1D_c,4]$. Структурная группа $[1D_c,2]$ содержит разнообразные цепочки из пар атомов углерода. В группу $[1D_c,3]$ входят нанотрубки на основе гексагонального и 4-8 графена, а также наноленты. Группа $[1D_c,4]$ содержит нанотрубки, в частности нанотрубки, поверхность которых состоит из четырехугольных циклов.

Существует две структурные двумерные группы: $[2D_c,3]$ и $[2D_c,4]$. К группе $[2D_c,3]$ относится плоский и деформированный графен L_6 , L_{3-12} , L_{4-6-12} , L_{4-8} . Группа $[2D_c,4]$ включает плоские и деформированные слои.

Существует две структурные трехмерные группы: $[3D_c,3]$ и $[3D_c,4]$. К группе $[3D_c,3]$ относятся трехмерные графиты из атомов в трехкоординированных состояниях. Группа $[3D_c,4]$ включает алмазоподобные трехмерные структуры.

1.2 Структура и свойства графена и его полиморфов

Графеном называется аллотропная модификация углерода, то есть вещество, состоящее из одного химического элемента, с толщиной в один атом и имеющая макроразмеры в двух измерениях [1, 7, 8]. На рисунке 1.4 приведен монослой гексагонального графена L_6 , образующего узор в форме пчелиных сот. В нем каждый углеродный атом находится в sp^2 -гибридизации и образует ковалентные связи с тремя соседними атомами углерода. Графен L_6 относится к структурной группе $[2D_c, 3]$ [98–100]. Графен обладает гексагональной кристаллической решеткой.

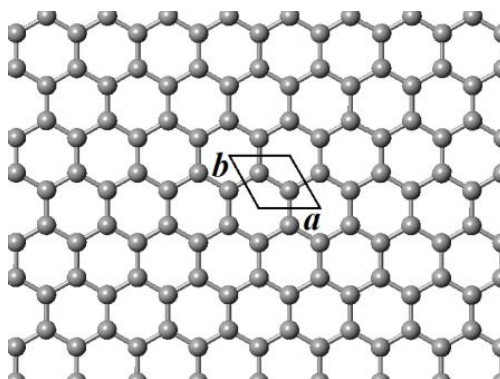


Рис. 1.4. Монослой гексагонального графена L_6 [33]

Графеновые слои впервые были получены и исследованы в 2004 году А. Геймом и К. Новоселовым [1]. В 2010 году им была вручена Нобелевская премия по физике за «новаторские эксперименты с двумерным графеном», которые позволили получить графен из кристаллов графита [7, 8]. Графен считается перспективным материалом из-за сочетания тонкости слоя и прочности [3–8], с отличной теплопроводностью [6, 7, 11–13], электропроводностью [6–10], оптической прозрачностью [8, 9, 14]. Связи атомов в графене являются ковалентными [3–8]. На внешней электронной оболочке каждого атома углерода находится четыре электрона. Для того чтобы полностью сформировать

электронную оболочку используется четыре электрона от ближайших соседей. Три ковалентные связи при обмене соседних атомов электронами относятся к σ -связи, а одна к π -связи [108, 109]. Электроны σ -связей не задействованы при переносе заряда. Перенос заряда и проводимость обеспечивается электронами π -связей, расположенными на симметричных $2p_z$ -орбиталях, ориентированных перпендикулярно плоскости графенового слоя. Формирование π -связей ведется благодаря боковому перекрытию $2p_z$ -орбиталей, ведущему к локализации электронной плотности в области перекрытия [108–110].

Из-за наличия проводниковых свойств чистого L_6 графена перспективы его применения ограничены из-за отсутствия запрещенной зоны энергий [111]. Свойства графена можно изменять путем модификации структуры при неизменном химическом составе. Примером такой модификации может служить создание графеновых нанолент [112, 113], скрученного двухслойного [86 – 90] или многослойного [114, 115] графена, нанотрубок [116–118] и фуллеренов [118–121].

Возможно существование различных полиморфов [122] графена, которые обозначаются как L_x , где x – обозначение циклов из углеродных атомов в структуре слоя. Например, L_6 –графен со структурой, представляющей собой шестиугольные циклы. Полиморфы графена по свойствам могут отличаться от свойств чистого (pristine) графена L_6 . Вопрос формирования двумерных графеновых полиморфов связан с вопросом заполнения плоскости многоугольниками [123].

В ходе проведенных ранее исследований был рассмотрен ряд полиморфов графена, отличных по структуре от структуры гексагонального графена L_6 . Так, в работах [38, 40–42] рассмотрены графены L_6 , L_{5-6-9} , L_{4-6-12} , L_{3-6-8} , L_{3-9} , L_{4-7} , L_{5-7} , L_{5-6-7} , L_{5-6-8} , L_5 .

В работе [29] был рассмотрен графен, состоящий из четырехугольных и восьмиугольных циклов – L_{4-8} , который изображен на рисунке 1.5.

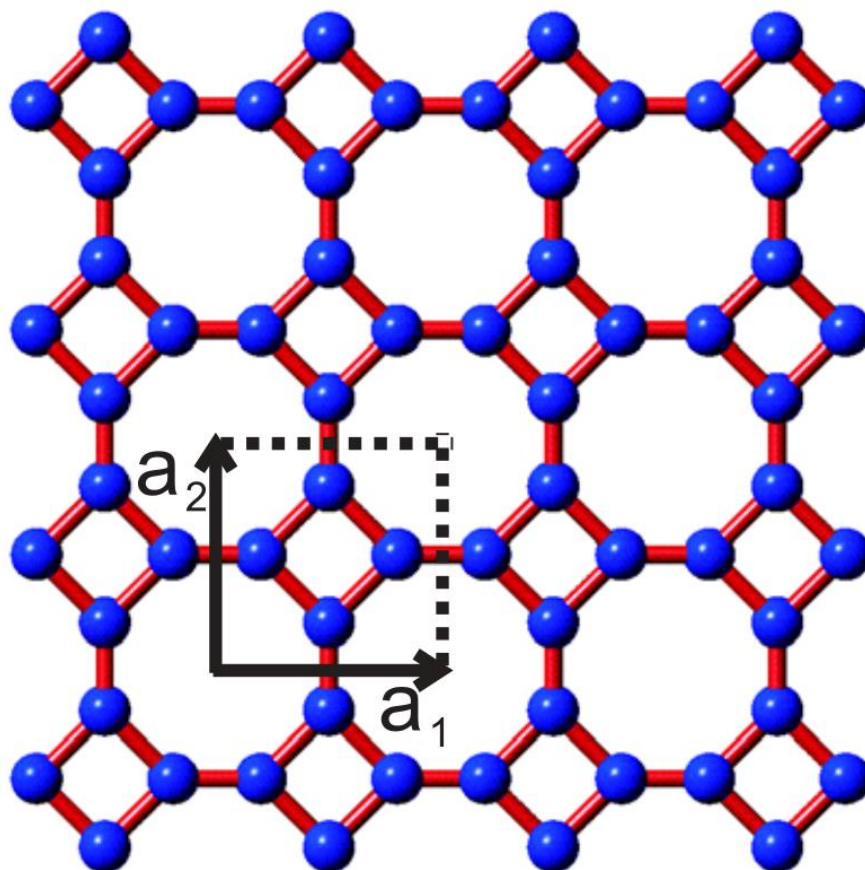


Рис. 1.5. Структура октографена [29]

В данной работе утверждается, что октографен должен быть более энергетически стабильным, чем графин и графдиин, уже полученные в эксперименте [124, 125]. Авторы установили, что перенос заряда и проводимость обеспечивается электронами π -связей так же, как и в графене L_6 .

В работе [37] рассматривались полиморфные разновидности графена L_6 , L_{4-8} , L_{3-12} и L_{4-6-12} , составленные из многоугольных циклов, которые напоминают правильные многоугольники. А. В. Шубниковым [71] и Б. Н. Делоне [72] было доказано, что замощение плоскости слоя правильными многоугольниками возможно только четырьмя способами.

В работе [37] также были рассмотрены полиморфы слоев графена L_{5-7} , состоящие из топологических дефектов 5-7, так как данные топологические дефекты вызывают наименьшую деформацию структуры в сравнении с дефектами 4-8, 3-12 и 4-6-12. Кроме того в работе [37] дан анализ возможной структуры полиморфов L_{4-6-8} , L_{4-10} и L_{4-12} . В целом было рассмотрено 12 графеновых

полиморфов – один L_6 , один L_{4-8} , один L_{3-12} , один L_{4-6-12} , три L_{4-6-8} , один L_{4-10} , один L_{4-12} и три L_{5-7} . Структуры рассмотренных слоев приведены на рисунке 1.6. В результате расчетов авторы установили, что у большинства полиморфов графена нет запрещенной зоны на уровне энергии Ферми. В то же время, полиморфы L_{4-12} и L_{4-6-8e} имеют запрещенную зону 0.59 и 0.37 эВ, соответствующую отнесению их к полупроводникам.

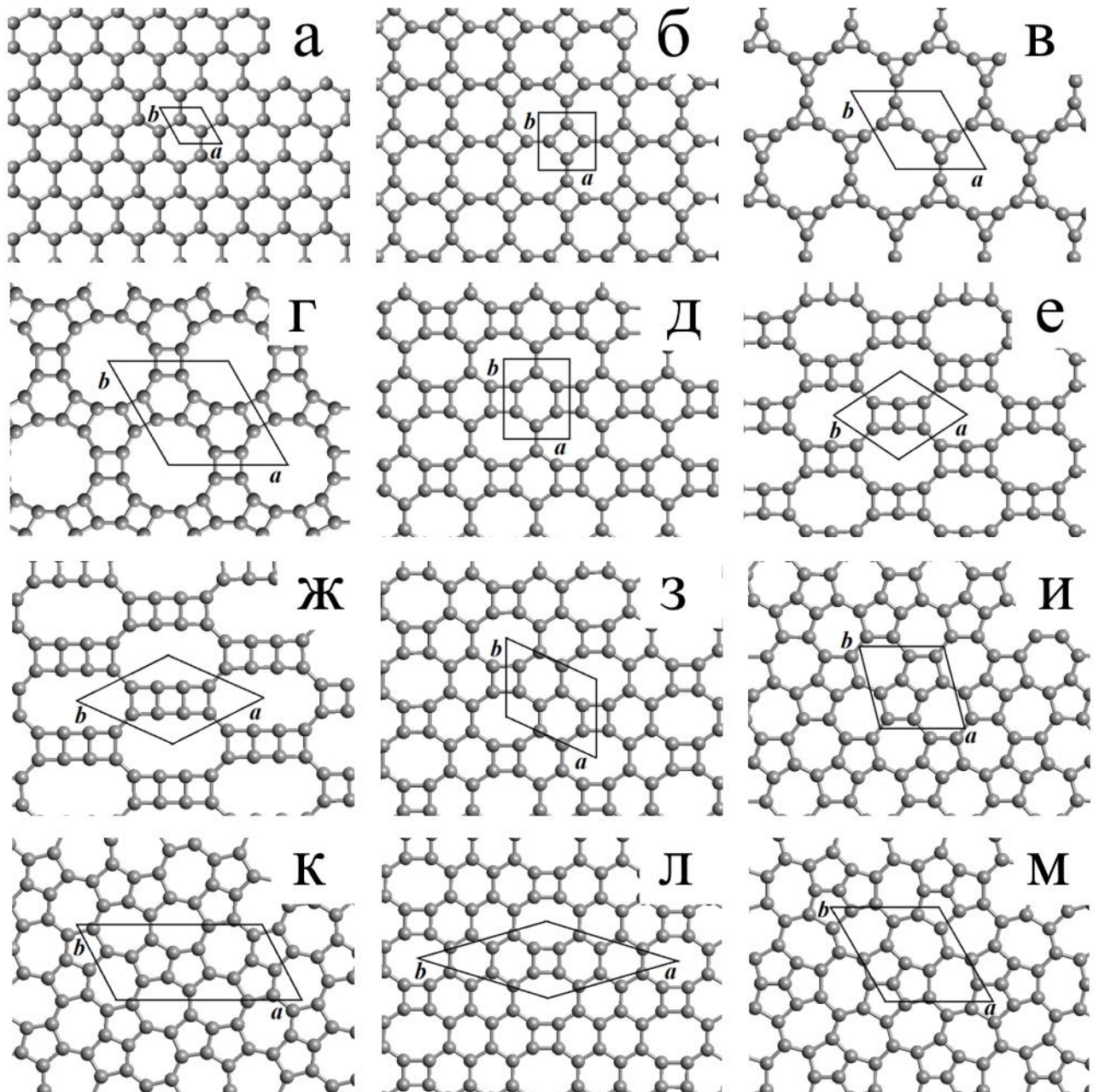


Рис. 1.6. Структура графеновых полиморфов: (а) – L_6 ; (б) – L_{4-8} ; (в) – L_{3-12} ; (г) – L_{4-6-12} ; (д) – L_{4-6-8a} ; (е) – L_{4-10} ; (ж) – L_{4-12} ; (з) – L_{4-6-8b} ; (и) – L_{5-7a} ; (к) – L_{5-7b} ; (л) – L_{4-6-8e} ; (м) – L_{5-7c} . [37]

1.3. Функционализация графена

Одним из способов модификации свойств графена является его функционализация, заключающаяся в присоединении неуглеродных атомов и молекулярных групп к поверхности графена [43–70, 91–93]. Доказательством перспективности функционализации служит появление запрещенной зоны в графене при присоединении к нему атомов водорода или фтора, когда он приобретает полупроводниковые и диэлектрические свойства, необходимые в сфере производства электронных приборов [111].

Теоретические исследования, проведенные ранее [126], показали, что при присоединении неуглеродных атомов с двух сторон слоя структура остается плоской и малодеформированной, а функционализация только с одной стороны ведет к значительному изгибу структуры материала. В работах [74, 91–93, 127–135] продемонстрирована возможность функционализации водородом, в работах [44, 54, 55, 62, 136–149] – ОН-группой, а в работах [126, 129, 130, 150–155] – фтором. Функционализация другими молекулярными группами рассмотрена в работах [7, 43, 45, 50, 53]. Рассмотрим некоторые из видов функционализированного графена.

Графан

Графаном (водородографеном) называется графен, функционализированный атомами водорода [91–93]. Кристаллическая структура графана приведена на рисунке 1.7. а. В отличие от графена L_6 , который является проводником графан является изолятором [74, 91–93, 129–131], что уже указывает на перспективность функционализации графена. Зонная структура графана приведена на рисунке 1.7.б, который опубликован в работе [92]. По оценкам теоретических расчетов различных авторов [91–93, 129–131] ширина запрещенной зоны графана лежит в диапазоне от 3.4 до 6.0 эВ.

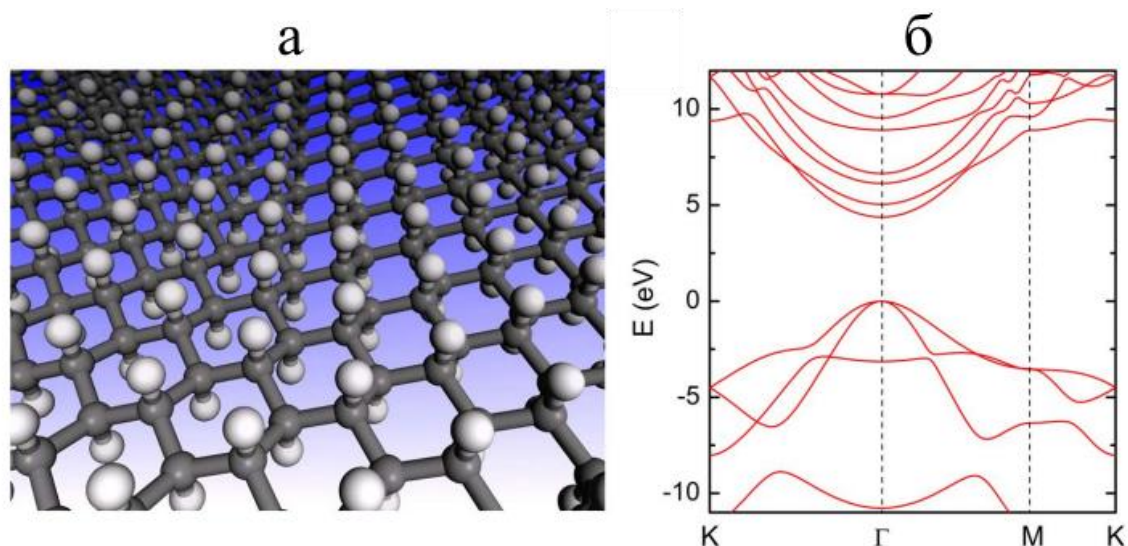


Рис. 1.7. (а) Кристаллическая структура графана; (б) Зонная структура графана [92]

В эксперименте по гидрированию графена [91–93] обнаружено, что присоединение водорода изменяет тип гибридизации углеродных атомов с sp^2 на sp^3 с углами между связями углерода около 110° и атомы углерода перемещаются из графеновой плоскости в направлении атомов водорода.

При теоретическом моделировании слоев графана предполагается, что атомы водорода присоединяются с двух сторон слоя в равной пропорции с целью сохранения плоской структуры слоя. При этом, порядок (тип) присоединения атомов водорода к слою графена может отличаться. В работах [91–93] рассматривался такой тип присоединения, при котором каждый атом углерода с присоединенным с одной стороны атомом водорода связан с тремя соседними атомами углерода, у которых присоединенные атомы располагаются с противоположной стороны плоскости слоя. Описаны также другие типы присоединения атомов водорода [127]. В одном из них пара соседних углеродных атомов имеет сонаправленное присоединение атомов водорода, а один атом углерода – противоположно направленное присоединение атомов водорода. В другом пара соседних углеродных атомов так же имеет сонаправленное присоединение атомов водорода, а окружающие атомы углерода – противоположно направленное.

В работах [74, 128] было рассмотрено еще два типа присоединения и введена классификация типов, приведенная на рисунке 1.8. В работе [129] было рассмотрено 4 типа присоединения, из которых один впервые.

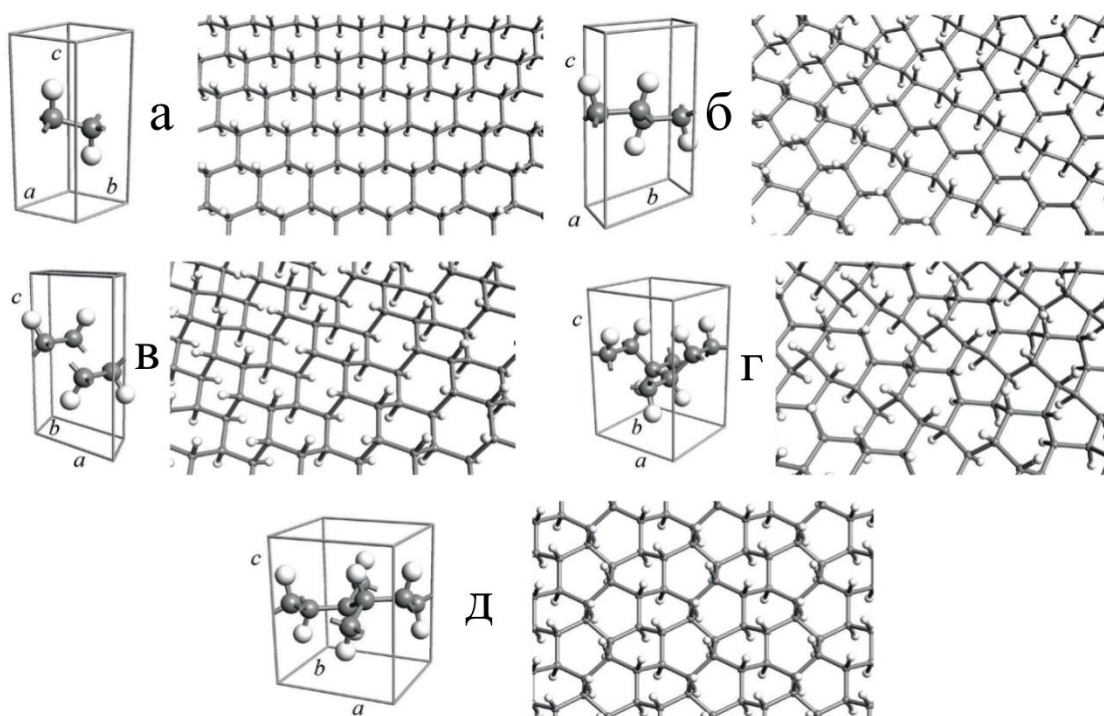


Рис. 1.8. Различные типы графана: (а) – Н- L_6T1 , (б) – Н- L_6T2 , (в) – Н- L_6T3 , (г) – Н- L_6T4 , (д) – Н- L_6T5 [128]

Графан предлагается использовать в водородной энергетике [43, 132], электронике [43, 74, 91–93, 129–131], биосенсорах [43, 133], для обнаружения взрывчатых веществ [43, 134]. Теоретические исследования показали возможность перехода графана в состояние сверхпроводимости при температуре 90 К [135].

Окисленный графен

Исследователи расходятся во мнении, что называть оксидом графена, в частности, существуют модели, рассматривающие присоединение исключительно атомов кислорода к слою графена, присоединение гидроксильных групп, а также одновременное присоединение и отдельных атомов кислорода и гидроксильных групп [136–146]. Соответственно, окисленным графеном называется целый ряд различных материалов, а их определения в различных работах могут оказаться

различными. Одними из первых моделей окисленного графена являлись модели Хофманна [142], Раесса [139], Шольца-Бэма [143], Накаджимы-Матсуо [137].

Вероятно, впервые способ получения окисленного графена был описан Б. Броди в 1869 году [147]. Полученный на практике окисленный графен представляет собой графеновый слой с плотностью упаковки гидроксильных групп, варьирующейся в пределах листа.

Установлено [55], что, несмотря на то, что чистый графен является гидрофобным и через него не проходят газы и жидкости, оксид графена пропускает воду и водяные пары. В теоретическом исследовании [136] установлено, что ширина запрещенной зоны окисленного графена достаточно большая и равна 4.0 эВ. Свойства окисленного графена чувствительны к внешним воздействиям, таким как температура, примеси, облучение, химическое окружение и др. [44, 54, 55, 62, 63, 145, 148, 149].

Фторографен

Фторированный графен проявляет как свойства полупроводника [129, 130, 150–152] так и диэлектрика [129, 153] в зависимости от принимаемой теоретической модели. В различных источниках значение ширины запрещенной зоны фторографена варьируется в диапазоне от 3.1 эВ до 8.3 эВ [129, 130, 150–153]. Фторирование ведет к типу гибридизации sp^3 . Фторографен является прочным [129, 130, 151, 152], оптически прозрачным [151, 152], термически стабильным [70, 130, 151, 152], обладает большим сопротивлением деформациям на изгиб и химической стабильностью [130, 151]. Существуют различные методы получения фторографена. Один из них – механическое расщепление фторированного графита [130, 154]. В другом графен подвергается воздействию атомарного фтора, образовавшегося при разложении дифторида ксенона [130, 151, 155].

Фторографен является перспективным материалом для конструирования наноэлектронных устройств и, в частности, устройств хранения информации [70, 130, 151, 152]. Кроме того, возможно применение фторографена для создания светодиодов и гибких дисплеев [70, 130, 151, 152].

1.4. Постановка задачи исследования

Свойства функционализированного графена существенно зависят от степени его функционализации, то есть от количества присоединенных к нему неуглеродных атомов. Однако детальных исследований в этом направлении, в частности, исследования зависимости структуры и электронных свойств графена L_6 от степени его функционализации атомами фтора до настоящего времени проведено не было. Функционализированный фтором графен исследовался лишь для графенового полиморфа графена L_6 с одним типом фторографена L_6 . Однако, исследований других полиморфов фторографена ранее не проводилось. Функционализированный водородом графен (графан) исследовался для всех возможных типов полиморфа графена L_6 – T1, T2, T3, T4, T5. Исследований других полиморфов графана ранее не проводилось. Функционализированный гидроксильной группой графен (гидроксиграфен) ранее исследовался только в моделях с неполной функционализацией полиморфа графена L_6 . Исследований других полиморфов гидроксиграфена ранее не проводилось. Свойства функционализированных графенов изменяются в зависимости от концентрации присоединяемых атомов. Проведившиеся ранее исследования функционализированного графена имели дело с материалами либо со 100%-ным заполнением графенового слоя неуглеродными атомами, либо с частичным заполнением какой-то определенной концентрации. Однако детальных исследований зависимости свойств материалов от количества присоединяемых атомов фтора ранее не проводилось. Свойства функционализированного графена и его полиморфов отличаются от свойств трехмерных кристаллов, сформированных из монослоев функционализированных графенов. Однако исследований в данном направлении ранее не проводилось.

Целью данной работы являлось исследование влияния функционализации графена и его полиморфов различными неуглеродными атомами и молекулярными группами на их структуру и электронные свойства.

ГЛАВА 2. МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ РАСЧЕТОВ СТРУКТУРЫ И ЭЛЕКТРОННЫХ СВОЙСТВ ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННОГО ГРАФЕНА

2.1. Выбор методов расчета

Для апробации методов расчета слоев и кристаллов функционализированных материалов нами была предпринята попытка использования для этих целей метода молекулярной механики ММ+ [156–160]. В качестве материала для расчета был выбран фторографит L_6 типа Т1 [74], в котором каждый атом углерода с присоединенным с одной стороны атомом фтора окружен тремя атомами углерода, к каждому из которых другие атомы фтора присоединены с противоположной стороны.

В результате расчетов было установлено, что межплоскостные расстояния d_1 , соответствующие расстояниям между соседними фторографеновыми слоями, равны 5.30 \AA (рис. 2.1 а).

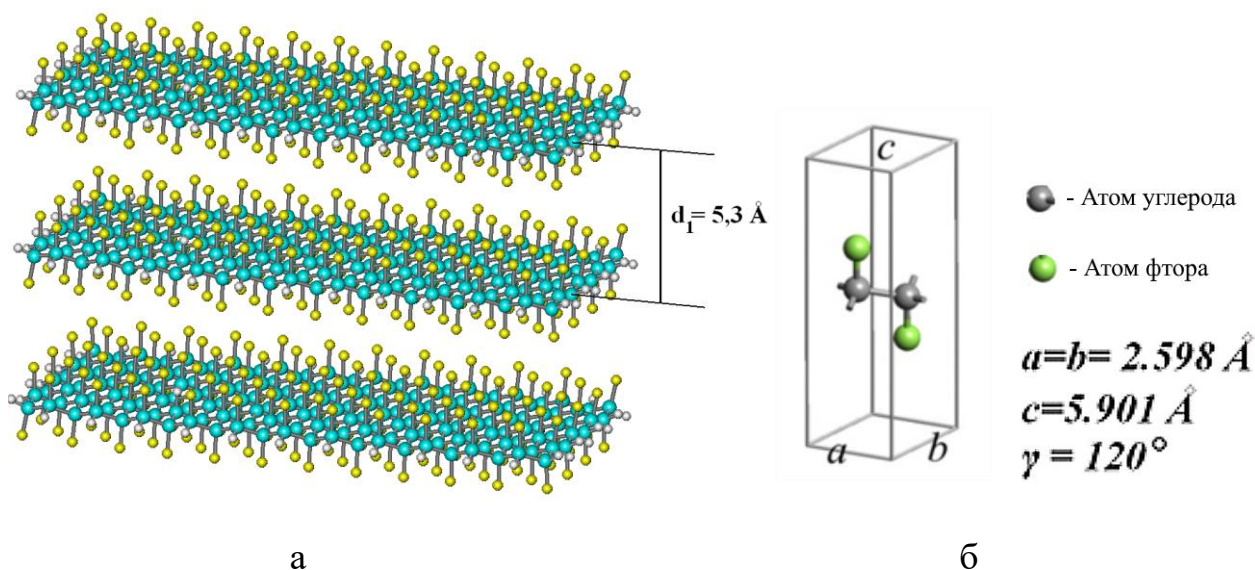


Рис. 2.1. (а) – Трехмерная модель фторографита L_6 типа Т2, состоящего из упакованных в стопки слоев фторографена, и (б) – элементарная ячейка

Кроме того, была рассчитана элементарная ячейка, которая содержала 2 атома углерода и 2 атома фтора (рис. 2.2. б), длины векторов элементарных трансляций: $a = b = 2.598 \text{ \AA}$, $c = 5.901 \text{ \AA}$, угол $\gamma = 120^\circ$, координаты атомов в элементарной ячейке (табл. 2.1).

Таблица 2.1. Координаты атомов в элементарной ячейке (в долях векторов элементарных трансляций)

№	Атом	x	y	z
1	C	0	0	0
2	C	0.333	0.667	-0.059
3	F	0	0	0.254
4	F	0.333	0.667	-0.312

Полученные в результате модельных расчетов значения векторов элементарных трансляций далее были использованы для расчета теоретической рентгенограммы. Результаты этих расчетов приведены в таблице 2.2.

Таблица 2.2. Расчетные и экспериментально измеренные значения межплоскостных расстояний d в структуре исследуемого образца фторографена

№	Индексы Миллера			d , Å		2θ , град	
	h	k	l	Расчет	Эксперимент	Расчет	Эксперимент
1	0	0	1	5.30	5.30	16.7	16.7
2	0	0	2	2.65	—	33.8	—
3	—	—	—	—	3.16	—	28.2
4	1	0	0	2.14	2.14	42.1	42.1
5	1	0	1	1.98	1.95	46.6	46.4
6	1	0	2	1.67	1.54	55.0	59.8

Для проверки правомочности использования такого метода расчета нами был проведен эксперимент на образце фторографита, синтезированного в Институте неорганической химии СО РАН по методике, описанной в работе [151]. Образец был получен в результате взаимодействия фтора с высокоупорядоченным пиролитическим графитом, содержащим 99.4% углерода и размером частиц порядка 10 мкм. Газообразный фтор вводился на начальном этапе при температуре 115°C. Реакция проводилась в течение 48 часов при температуре 600°C и давлении фтора в 1 атмосферу. Высокая степень фторирования подтвердилась изменением цвета соединения с черного на белесый. Контроль изменения массы фторированного графита по сравнению с исходным указывает на соотношение F/C, близкое к единице.

В ходе работы выполнялись рентгеноструктурные исследования. На рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 в лаборатории рентгеноструктурного анализа ЧелГУ была снята порошковая рентгенограмма. На рисунке 2.2 приведена порошковая рентгенограмма в диапазоне углов от 15 до 96° (рентгеновское излучение $\text{CuK}\alpha$). На рентгенограмме наблюдается один отчетливый дифракционный максимум и четыре размытых дифракционных максимума. Для более детального анализа формы профиля наиболее интенсивного дифракционного максимума была снята еще одна рентгенограмма в более узком диапазоне углов от 10 до 25° на скорости 0.5° в минуту. Определение углов дифракции производилось по положению пиков максимальной интенсивности.

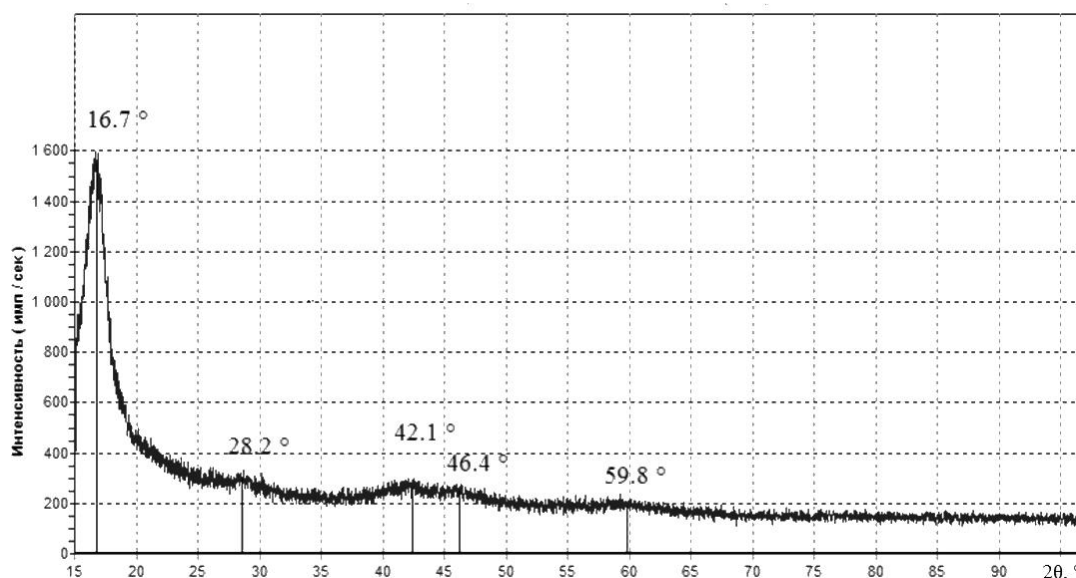


Рис. 2.2. Рентгенограмма фторографита, синтезированного в Институте неорганической химии СО РАН

В таблице 2.3 приведены углы дифракции, а в таблице 2.2 – межплоскостные расстояния, определенные по пикам интенсивности полученных рентгенограмм.

Таблица 2.3. Углы дифракции

№	$2\theta, ^\circ$	$\theta, ^\circ$
1	16.70	8.35
2	28.20	14.10
3	42.10	21.05
4	46.40	23.20
5	59.80	29.90

Согласно таблицы 2.2 наилучшее совпадение расчетных и экспериментально измеренных межплоскостных расстояний наблюдается для d_1 , характеризующего расстояние между слоями фторографена и d_4 , характеризующего внутрислойное упорядочение. Другие расстояния, характеризующие сдвиги слоев фторографена друг относительно друга, плохо согласуются с экспериментальными. В результате этого исследования мы пришли к заключению, что расчет методом MM+ является некорректным для расчета структуры функционализированных фторографитов и последующие расчеты структуры фторографитов и функционализированных графенов проводились другими методами: методами атом-атомного потенциала и первопринципными методами [161–167] теории функционала плотности в обобщенном градиентном приближении (DFT-GGA).

2.2. Методика проведения расчетов слоевых структур

Расчеты слоевых структур функционализированных графенов проводились методом теории функционала плотности при использовании обобщенного градиентного приближения с использованием программного пакета с открытым исходным кодом Quantum ESPRESSO. Элементарные ячейки были выбраны имеющими минимально возможный размер. Волновые функции раскладывались по усечённому базисному набору плоских волн, размерность которого была ограничена значением 70 Ридберг. Число k-точек для интегрирования зоны Бриллюэна было выбрано равным $12 \cdot 12 \cdot 12$ как для монослоев, так и для трехмерных кристаллов.

Для нахождения устойчивых структур слоев в процессе моделирования для каждого типа заполнения слоя перебирались все возможные варианты сингоний. Энергии сублимации в работе рассчитаны в расчете на одну молекулярную группу: C-F, C-H и C-OH.

Для оценки степени деформации структуры монослоев фторографена и графана по сравнению с равновесной структурой в работе был использован параметр деформации Def [128], который рассчитывался по формуле

$$\text{Def} = \sum_i^6 |\varphi_i - \varphi_D|, \quad (2.4)$$

где $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3$ – углы между связью C-X и C-C-связями (X – присоединяемый атом), $\varphi_4, \varphi_5, \varphi_6$ – углы между C-C-связями в трехгранной пирамиде, в вершине которой находится центральный атом углерода, к которому присоединен атом X, $\varphi_D = 109.47^\circ$ – угол между соседними C-C-связями в идеальном алмазе (см. рис 2.3).

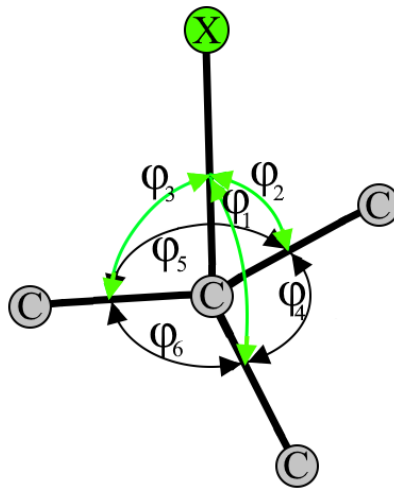


Рис. 2.3. Углы $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3$ между связью C-X и C-C-связями (X – присоединяемый атом), $\varphi_4, \varphi_5, \varphi_6$ – углы между C-C-связями

2.3. Методика проведения расчетов трехмерных структур

Для расчета слоевых структур функционализированного графена в работе был использован метод теории функционала плотности в обобщенном градиентном приближении (DFT-GGA) [161, 164–171]. Этот метод позволяет с большой точностью рассчитывать структуры соединений с ковалентными связями.

Однако для трехмерных молекулярных кристаллов, формирующихся из слоевых двумерных кристаллов, расчет структуры методом DFT-GGA оказывается некорректным из-за отсутствия учета межслоевого взаимодействия Ван-дер-Ваальса [162, 163].

Для учета Ван-дер-Ваальсового межслоевого взаимодействия хорошо зарекомендовал себя метод атом-атомного потенциала [172–174]. Для расчета взаимодействий между слоями в фторографитовых кристаллах было решено использовать метод атом-атомного потенциала.

Ван-дер-Ваальсовские взаимодействия между атомами и молекулами описываются различными потенциалами [33, 172–174]. В кристаллы фторографита входят атомы фтора и углерода, поэтому чтобы описать межатомные взаимодействия требуются потенциалы для учета взаимодействий С-С, С-Ф и Ф-Ф.

В углеродных соединениях был хорошо апробирован потенциал Букингема [33, 173]:

$$E = -AR^{-6} + B\exp(-\alpha R). \quad (2.1)$$

где R – межатомное расстояние, A , B – константы.

Этот потенциал был взят для описания С-С-взаимодействий. Значения коэффициентов A , B и α были взяты из монографии Китайгородского [172, 174].

Для описания С-Ф- и Ф-Ф-взаимодействий использовался потенциал Леннарда-Джонса:

$$E = -CR^{-6} + DR^{-12} = 4\varepsilon \left[-\left(\frac{\sigma}{R}\right)^6 + \left(\frac{\sigma}{R}\right)^{12} \right], \quad (2.2)$$

где R – межатомное расстояние, C , D – константы. Расчет коэффициентов выполнялся по набору эмпирических данных о длинах межатомных связей и энергиях связей в различных фторуглеродных молекулярных соединениях [175, 176].

С целью расчетов структуры и электронных свойств кристаллов фторографита, состоящих из слоев функционализированного фторографена нами был разработан алгоритм расчета структуры методом атом-атомного потенциала. Суть этого алгоритма заключается в комбинации потенциалов Букингема и Леннарда-Джонса.

Для расчета коэффициентов потенциала Леннарда-Джонса для Ф-Ф-взаимодействия было принято, что равновесное расстояние между атомами фтора составляет удвоенный ван-дер-ваальсовский радиус 2.92 Å. Энергия связи между парами атомов фтора и соответствующие коэффициенты потенциала Леннарда-Джонса были найдены по экспериментальным данным по энергии сублимации молекулярного фтора F_2 6.54 кДж/моль [176]. Коэффициент $\sigma = 0.26$ нм был рассчитан как равновесное расстояние между ближайшими атомами фтора, деленное на $2^{1/6}$. Коэффициент $\varepsilon = 336.4$ Дж/моль был рассчитан так, чтобы

расчетное значение энергии Ван-дер-Ваальсовской связи отдельного атома в кристаллах молекулярного фтора F_2 точно соответствовало энергии сублимации, полученной в [176].

Для С-F-взаимодействий коэффициенты σ и ϵ потенциала Леннарда-Джонса были приняты как средние значения коэффициентов в потенциале Леннарда-Джонса для С-С и для F-F взаимодействий: $\sigma = 0.299$ нм, $\epsilon = 308.4776$ Дж/моль. Расстояние между атомами фтора и углерода было принято равным сумме ван-дер-ваальсовских радиусов этих атомов: $1.77 \text{ \AA} + 1.46 \text{ \AA} = 3.23 \text{ \AA}$.

Найденные после расчетов значения констант для С-F взаимодействия составили: $C_1 = 0.6413$ Дж \times нм⁶ и $D_1 = 0.4582$ мДж \times нм¹², а для F-F взаимодействия $C_2 = 0.2085$ Дж \times нм⁶ и $D_2 = 0.0646$ мДж \times нм¹².

Для проверки корректности были вычислены коэффициенты С-С потенциала Леннарда-Джонса по потенциалу Букингема с коэффициентами С и D. Расчет структур с этими коэффициентами с учетом потенциала Леннарда-Джонса показал тождественные результаты с расчетами структур по потенциалу Букингема.

При расчетах структур методом атом-атомного потенциала в качестве начального допущения было принято, что Ван-дер-Ваальсовский радиус атомов углерода и фтора во всех потенциалах является постоянным и составляет для атома углерода 1.77 \AA [177, 178], а для атома фтора 1.46 \AA [177]. Значения этих радиусов атомов были найдены Альваресом [177] по результатам анализа более, чем 600 тысяч структур из Кэмбриджской базы данных (Cambridge Structural Database).

Расчет структуры и электронных свойств трехмерных кристаллов фторографита, составленных из параллельно уложенных монослоев функционализированных фтором полиморфов графена, проводился в две стадии. На первой стадии проводился расчета структуры методом атом-атомного потенциала. Для описания углеродного потенциала был взят потенциал Бакингема, а для описания Ван-дер-Ваальсовых связей углерод-фтор и фтор-фтор – потенциал Леннарда-Джонса. В качестве исходных структур фторографеновых монослоев использовались структуры, найденная ранее методом DFT-GGA. В ходе расчетов использовалась специально разработанная автором программа (на языке C++). В

качестве потенциалов каждого из взаимодействий использовались потенциалы, имеющие наилучшее согласие с экспериментальными данными. Варьированием положения соседних слоев друг относительно друга находилось положение с минимальной полной энергией Ван-дер-Ваальсовых связей. Процедура поиска глобального минимума энергии связей проходила в 3 этапа. На первом этапе соседние слои в кристаллах располагались точно друг над другом и варьировалось межслоевое расстояние. На втором этапе при фиксированном межслоевом расстоянии варьировался сдвиг одной монослоя относительно другого. На третьем этапе вновь варьировалось межслоевое расстояние и находился глобальный минимум энергии связей.

На второй заключительной стадии методом DFT-GGA проводился расчет плотности электронных состояний, зонной структуры и энергетических характеристик.

При расчетах структуры фторографитов методом атом-атомного потенциала по авторской программе число атомов в слоях всегда было больше 4500. Значения энергии Ван-дер-Ваальсовой связи были рассчитаны при 441 различных значениях векторов сдвига, задаваемых в пределах элементарной ячейки фторографенового слоя. Относительный шаг изменения компонент вектора сдвига ΔX и ΔY от длин векторов элементарных трансляций a и b равнялся 0.05. Энергии сублимации в работе рассчитывались приходящимися на одну молекулярную группу: C-F, C-H и C-OH.

2.4. Типы моделируемых структур

Полиморфы графена отличаются от обычного гексагонального графена тем, что углеродные атомы слоев, располагаются не в вершинах шестиугольных циклов, как в графене L_6 , а в вершинах многоугольников (циклов), имеющих другое число вершин. В структуре основных полиморфов графена все атомы находятся в кристаллографически эквивалентных структурных позициях. Это полиморфы графена: L_6 , L_{4-8} , L_{3-12} , L_{4-6-12} [71, 72]. Возможно существование полиморфов графена с кристаллографически неэквивалентными структурными позициями

атомов, как например полиморф L_{5-7} . В данной работе проводилось исследование функционализации полиморфов L_6 , L_{4-8} , L_{3-12} , L_{4-6-12} , L_{5-7} .

Функционализация полиморфов графена производилась так, чтобы с каждой из сторон слоя присоединялось одинаковое количество неуглеродных атомов. Существуют различные способы – типы присоединения неуглеродных атомов к полиморфам графена. Рассматривались лишь такие типы присоединения T1, T2, T3, T4, T5, в которых атомы находились в кристаллографически эквивалентных позициях. Эти типы приведены на рисунке 2.4.

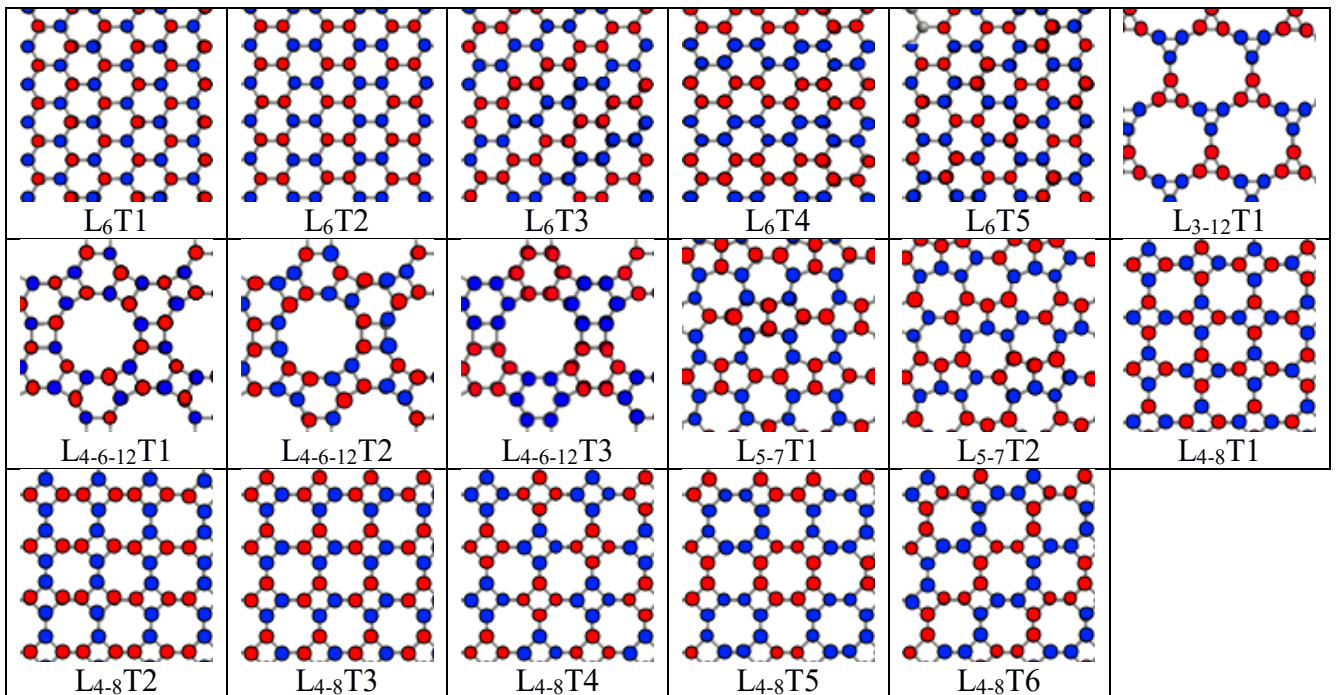


Рис. 2.4. Типы функционализированного графена и их условные обозначения.

Красным цветом обозначено присоединение неуглеродных атомов с одной стороны графенового слоя, а синим – с другой

Типы функционализированного графена L_6 [128]

L_6T1 – один атом углерода с присоединенным к нему неуглеродным атомом с одной стороны слоя соединен с тремя атомами углерода с неуглеродными атомами, присоединенными с другой стороны слоя.

L_6T2 – пары атомов углерода с присоединенными к ним неуглеродными атомами с одной стороны слоя, расположены на противоположных сторонах шестиугольных циклов (обозначены красным), в то время как пары атомов углерода с присоединенными к ним неуглеродными атомами с другой стороны

слоя расположены на противоположных сторонах соседних шестиугольных циклов (обозначены синим).

L_6T3 – чередуются зигзагообразные цепочки углеродных атомов с сонаправленным присоединением неуглеродных атомов.

L_6T4 – чередуются креслообразные цепочки углеродных атомов с сонаправленным присоединением неуглеродных атомов.

L_6T5 – чередуются пары углеродных атомов по зигзагообразным цепочкам, в которых присоединение неуглеродных атомов происходит попарно то с одной (обозначены красным), то с другой (обозначены синим) стороны слоя.

Тип функционализированного графена L_{3-12}

$L_{3-12}T1$ – в соседствующих треугольных циклах присоединение неуглеродных атомов чередуется – в одном треугольном цикле неуглеродные атомы присоединены с одной стороны, а в соседнем – с другой.

Типы функционализированного графена L_{4-6-12}

$L_{4-6-12}T1$ – один атом углерода с присоединенным к нему неуглеродным атомом с одной стороны слоя соединен с тремя атомами углерода с неуглеродными атомами, присоединенными с другой стороны слоя.

$L_{4-6-12}T2$ – в двенадцатиугольных циклах чередуются пары атомов углерода с присоединением неуглеродных атомов с одной стороны слоя и пары атомов углерода с присоединением неуглеродных атомов с другой стороны слоя;

$L_{4-6-12}T3$ – в соседствующих шестиугольных циклах присоединение неуглеродных атомов чередуется – в одном шестиугольном цикле неуглеродные атомы присоединены с одной стороны, а в соседнем – с другой.

Типы функционализированного графена L_{5-7}

$L_{5-7}T1$ – пары атомов углерода, являющиеся общими для двух соседствующих пятиугольных циклов, присоединяют неуглеродные атомы с одной стороны, а соседствующие с ними пары атомов углерода в семиугольных циклах присоединяют неуглеродные атомы с другой стороны слоя.

$L_{5-7}T2$ – в двух расположенных рядом пятиугольных циклах четыре соседствующих атома углерода присоединяют неуглеродные атомы с одной стороны слоя, а другая четверка атомов углерода – с противоположной.

Типы функционализированного графена L_{4-8}

$L_{4-8}T1$ – один атом углерода с присоединенным к нему неуглеродным атомом с одной стороны слоя, соединен с тремя атомами углерода с неуглеродными атомами, присоединенными с другой стороны слоя.

$L_{4-8}T2$ – атомы углерода с присоединением неуглеродных атомов с одной стороны слоя расположены вдоль одной диагонали четырехчленного цикла, а атомы углерода с присоединением неуглеродных атомов с другой стороны слоя расположены вдоль другой диагонали этого же четырехчленного цикла.

$L_{4-8}T3$ – одна сторона четырехчленного цикла состоит из атомов углерода с неуглеродными атомами, присоединенными с одной стороны слоя, а противоположная состоит из атомов углерода с неуглеродными атомами, присоединенными с другой стороны слоя. При этом линия, проведенная через пары атомов углерода с неуглеродными атомами, присоединенными с одной стороны слоя, оказывается параллельной линии, проведенной через пары атомов углерода с неуглеродными атомами, присоединенными с другой стороны слоя.

$L_{4-8}T4$ – в соседствующих четырехугольных циклах присоединение неуглеродных атомов чередуется – в одном четырехугольном цикле неуглеродные атомы присоединены с одной стороны, а в соседнем – с другой.

$L_{4-8}T5$ – в соседствующих восьмиугольных циклах присоединение неуглеродных атомов чередуется – в одном восьмиугольном цикле неуглеродные атомы присоединены с одной стороны, а в соседнем – с другой.

$L_{4-8}T6$ – чередуются креслообразные цепочки углеродных атомов с сонаправленным присоединением неуглеродных атомов.

В диссертации используется следующее обозначение. $\uparrow\uparrow$ – к двум соседним атомам углерода атомы фтора присоединяются с одной и той же стороны графенового слоя; $\uparrow\downarrow$ – к двум соседним атомам углерода атомы фтора присоединяются с противоположных сторон графенового слоя.

ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И ЭЛЕКТРОННЫХ СВОЙСТВ ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННОГО ГРАФЕНА

Одним из способов направленного изменения свойств графена является функционализация – присоединение к нему атомов или молекулярных групп. Доказательством перспективности функционализации служит факт появления запрещенной зоны при присоединении к графену атомов водорода или фтора. В этом случае он приобретает полупроводниковые свойства и может быть использован в полупроводниковой электронике. С точки зрения изменения свойств графена также представляет интерес вопрос функционализации его полиморфов L_{3-12} , L_{4-6-12} , L_{5-7} , L_{4-8} , обладающих устойчивыми структурами. Их структура и электронные свойства ранее еще не исследовались. Эти функционализированные полиморфы, в свою очередь, так же могут иметь полиморфы, отличающиеся друг от друга способом – типом присоединения неуглеродных атомов и молекулярных групп. Их структура и электронные свойства также еще не исследовались.

Свойства функционализированного графена существенно зависят от степени его функционализации, то есть от количества присоединенных к нему неуглеродных атомов. Однако детальных исследований в этом направлении, в частности, исследования зависимости структуры и электронных свойств графена L_6 от степени его функционализации атомами фтора до настоящего времени проведено не было.

3.1. Исследование структуры и электронных свойств фторографенов, графанов и гидроксиграфенов

В данной работе с использованием метода DFT-GGA проведено исследование структуры и электронных свойств полиморфов графена L_{4-6-12} , L_{3-12} , L_{4-8} , L_6 и L_{5-7} , функционализированных атомами фтора (фторографена), атомами водорода (графана) и гидроксильными группами (гидроксиграфена). Исследуемые фторографены были обозначены как F-X, графанов как H-X, гидроксиграфены как OH-X, где X – обозначение полиморфа. На пример: F- L_{4-6-12} .

Интерес к исследованию фторографеновых полиморфов обусловлен в первую очередь, их высокой термической стабильностью [151], а во вторую, тем,

что при функционализации они приобретают полупроводниковые [129, 130, 150–152] и диэлектрические свойства [129, 153]. Графан $H-L_6$, как установлено в работах [74, 91–93, 129–131], является диэлектриком, что указывает на перспективность его использования в электронике.

Закономерности формирования устойчивых структур при функционализации молекулярными группами могут отличаться от таковых при функционализации атомами. В данной работе в качестве такой молекулярной группы была взята гидроксильная группа.

Из возможных способов заполнения слоев были выбраны способы с равным числом присоединяемых атомов (молекулярных групп) с той и другой стороны графенового слоя. Только в этом случае после функционализации графеновые слои остаются плоскими и не сворачиваются. Кроме того, рассматривались структуры, в которых присоединяемые атомы (молекулярные группы) находятся в кристаллографически эквивалентных позициях, когда слой графена совмещается сам с собой при применении операций симметрии: зеркального отражения, сдвига и вращения. Порядок присоединения атомов подразделялся на типы: T1, T2 и т.д. С учетом типа присоединения атомов исследуемые слои обозначались как A-XB, где A – присоединяемый атом, X – полиморф, B – тип присоединения. На пример: F-L₄₋₆₋₁₂T2.

Все рассматриваемые в данной главе структуры функционализированного графена относятся к группе [2D_c, 4].

3.1.1. Фторографен

3.1.1.1. Монослой из шестиугольных циклов F-L₆

Согласно принципу эквивалентности, существует только пять различных типов присоединения атомов фтора к графену L₆: T1, T2, T3, T4 и T5. На рисунке 3.1 приведены оптимизированные в результате расчетов элементарные ячейки всех этих фторографенов: F-L₆T1, F-L₆T2, F-L₆T3, F-L₆T4, F-L₆T5. Химические связи между атомами углерода и фтора у слоев типа T1 направлены перпендикулярно к плоскости слоя, в то время как для слоев всех остальных типов (T2, T3, T4, T5) они направлены под углами, отличными от 90°.

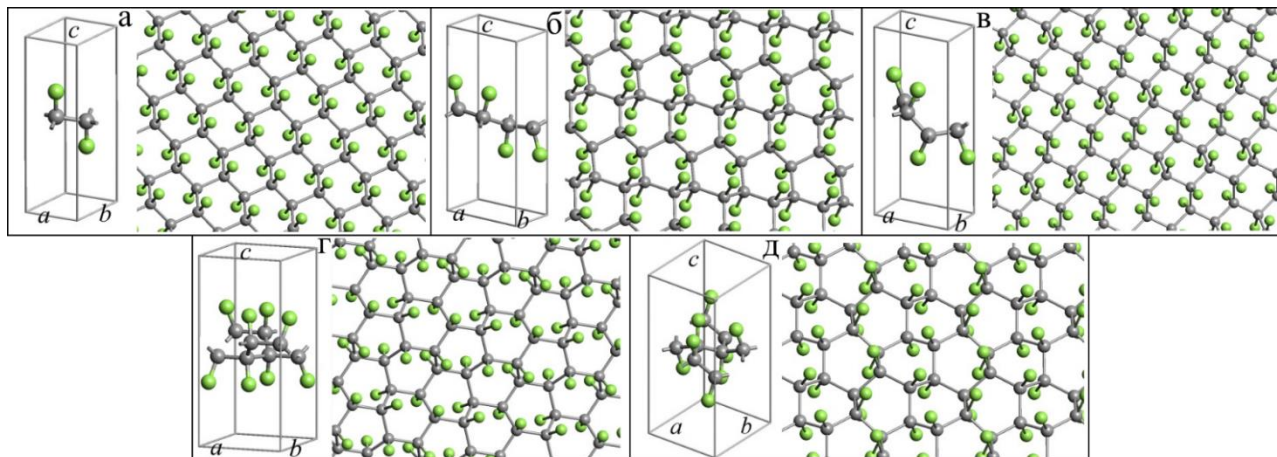


Рис. 3.1. Оптимизированная структура фторографенов F-L₆ различных типов: (а) – F-L₆T1, (б) – F-L₆T2, (в) – F-L₆T3, (г) – F-L₆T4, (д) – F-L₆T5 и их элементарные ячейки. Серым цветом обозначены атомы углерода, зеленым – атомы фтора

В таблице 3.1 приведены параметры фторографенов F-L₆: длины векторов элементарных трансляций (a и b), полная энергия (E_{total}), энергия сублимации (E_{sub}), ширина запрещенной зоны (Δ), слоевая плотность (ρ), число атомов в элементарной ячейке (N) и указаны сингонии: Hex – гексагональная, Ort – орторомбическая.

Таблица 3.1. Параметры фторографенов F-L₆T1, F-L₆T2, F-L₆T3, F-L₆T4, F-L₆T5 и графена L₆: a, b, E_{total} , E_{sub} , Δ , ρ , N и сингонии

Тип	F-L ₆ T1	F-L ₆ T2	F-L ₆ T3	F-L ₆ T4	F-L ₆ T5	L ₆
Сингония	Hex	Ort	Ort	Ort	Ort	Hex
a, Å	2.6017	2.5810	2.6071	4.8772	5.0561	2.491
b, Å		4.5702	4.2138	4.5748	4.6200	
E_{total} , эВ	1601.3	3202.0	3202.5	6403.18	6404.19	314.64
E_{total} , эВ	800.64	800.51	800.63	800.40	800.52	-
E_{sub} , эВ	14.32	14.19	14.31	14.08	14.20	-
Δ , эВ	3.321	3.390	3.557	4.195	3.044	0.00
ρ , мг/м ²	1.706	1.696	1.821	1.793	1.557	0.74
N	4	8	8	16	16	2

Рис. 3.2. Зонная структуры фторографенов F-L₆T1, F-L₆T2, F-L₆T3, F-L₆T4 и F-L₆T5

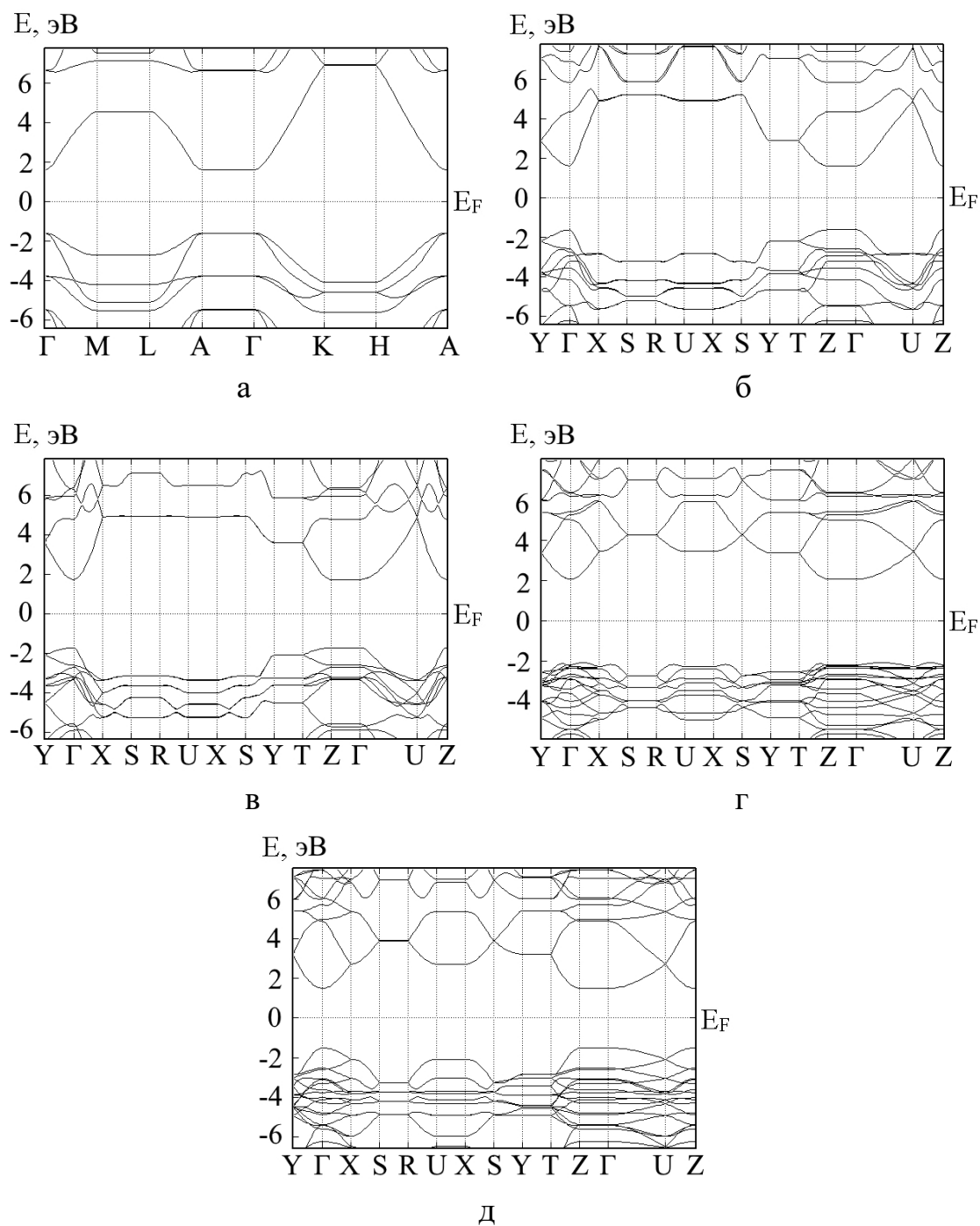


Рис. 3.2. Зонная структура типов фторографенов F-L₆: (а) – F-L₆T1; (б) – F-L₆T2; (в) – F-L₆T3; (г) – F-L₆T4; (д) – F-L₆T5

На Рис. 3.3 приведены функции плотности электронных состояний фторографенов F-L₆T1, F-L₆T2, F-L₆T3, F-L₆T4 и F-L₆T5.

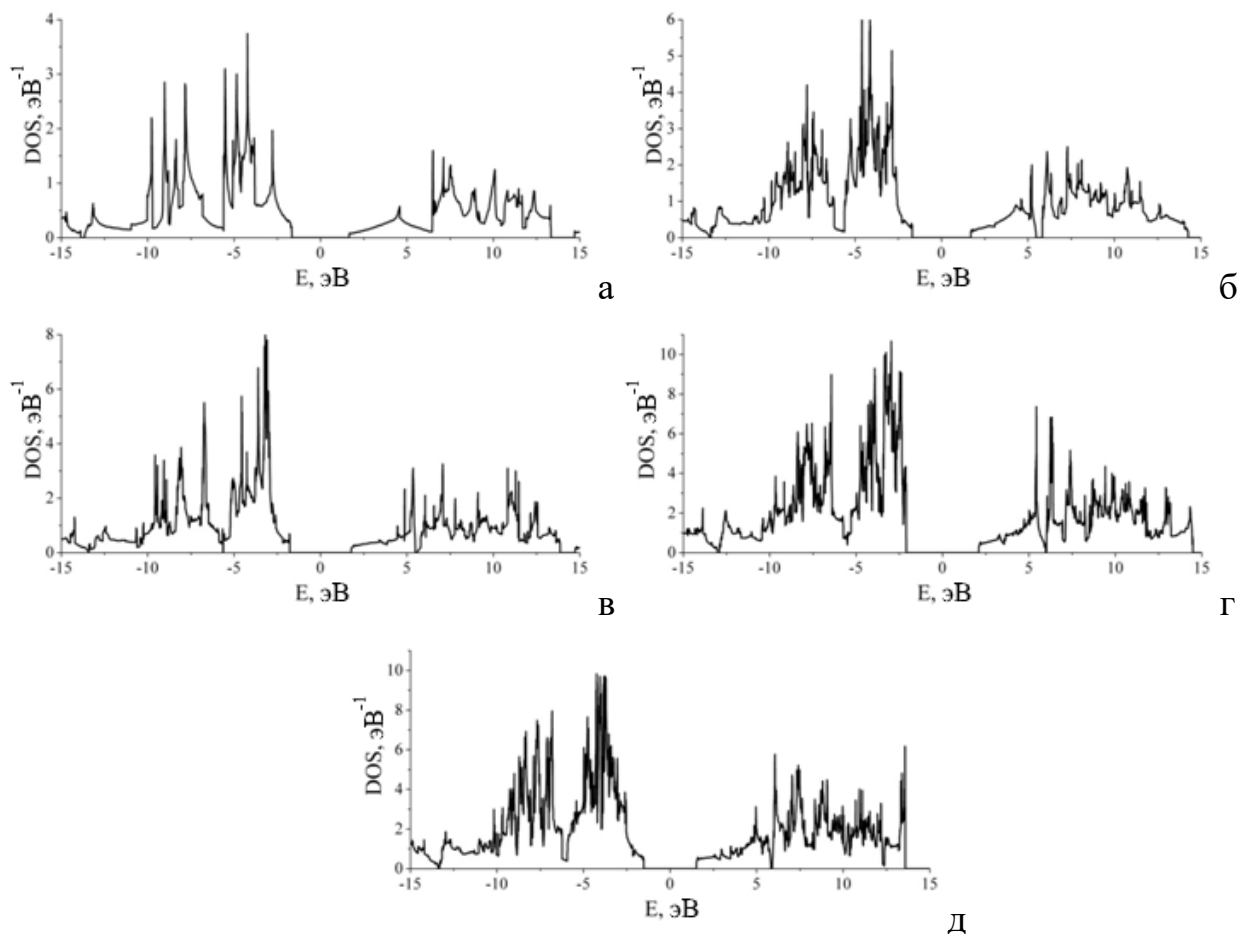


Рис. 3.3. Функция плотности электронных состояний типов фторографенов F-L₆: (а) – F-L₆T1; (б) – F-L₆T2; (в) – F-L₆T3; (г) – F-L₆T4; (д) – F-L₆T5

3.1.1.2. Монослои из треугольных и двенадцатиугольных циклов F-L₃₋₁₂

Согласно принципу эквивалентности, может существовать только один тип присоединения атомов фтора к слою графена L₃₋₁₂ – тип T1 (F-L₃₋₁₂T1). Элементарная ячейка этого слоя состояла из 6 атомов углерода и 6 атомов фтора.

На рис. 3.4 приведены (а) – элементарная ячейка с пронумерованными атомами в ней и (б) – оптимизированная структура исследуемого слоя фторографена. В таблице 3.2 приведены координаты атомов в элементарной ячейке.

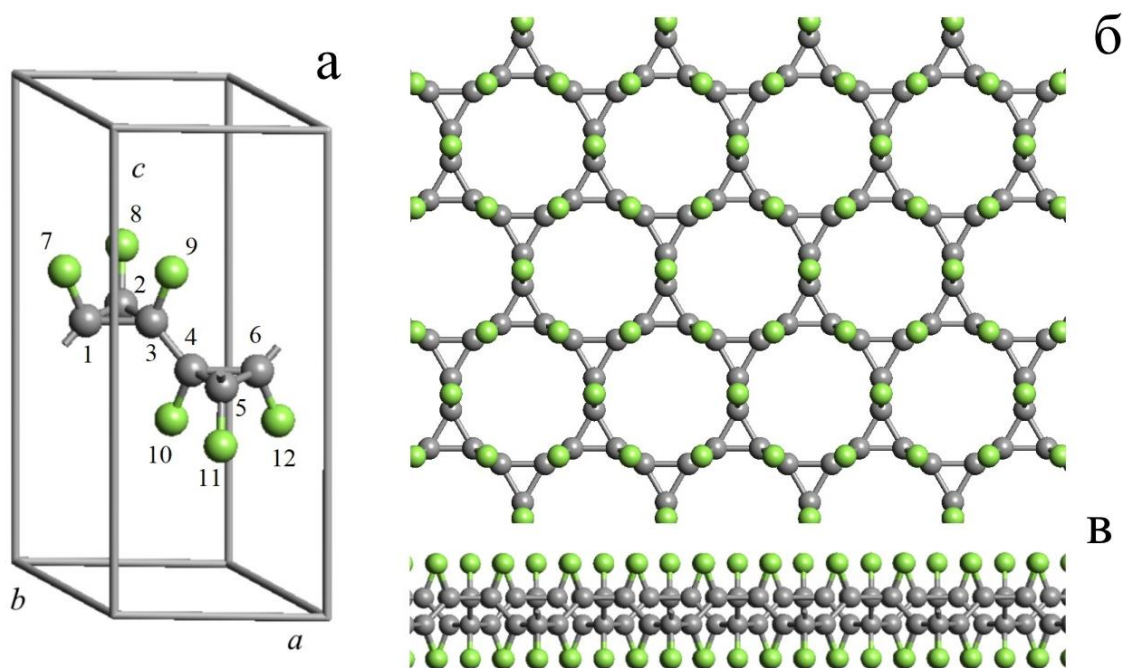


Рис. 3.4. (а) – элементарная ячейка, (б) – оптимизированная структура слоя (вид сверху) и (в) – оптимизированная структура слоя (вид сбоку) фторографена F-L₃₋₁₂T1

Таблица 3.2. Координаты атомов в элементарной ячейке фторографена F-L₃₋₁₂T1

№	Атом	X, Å	Y, Å	Z, Å	№	Атом	X, Å	Y, Å	Z, Å
1	C	1.742	1.907	6.513	7	F	1.260	2.185	7.809
2	C	3.304	1.907	6.513	8	F	3.785	2.185	7.809
3	C	2.523	0.555	6.513	9	F	2.523	-0.001	7.809
4	C	2.523	-0.555	5.487	10	F	2.523	0.001	4.191
5	C	1.742	-1.907	5.487	11	F	1.260	-2.185	4.191
6	C	3.304	-1.907	5.487	12	F	3.785	-2.185	4.191

Так как все атомы углерода находятся в структурно эквивалентных позициях, в слое F-L₃₋₁₂T1 имеется четыре различных межатомных связи с длинами связей: L₁, L₂, L₃, L₄. В таблице 3.3 приведены их значения. Структурное состояние углеродных атомов в слое характеризуется также набором из шести углов между связями, которые также приведены в таблице 3.3.

Таблица 3.3. Длины векторов элементарных трансляций a и c ; длины межатомных связей L_1, L_2, L_3, L_4 и углы между связями φ_i

$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$L_1, \text{Å}$	$L_2, \text{Å}$	$L_3, \text{Å}$	$L_4, \text{Å}$
5.046	12	1.512	1.562	1.562	1.410
$\varphi_1, \text{град}$	$\varphi_2, \text{град}$	$\varphi_3, \text{град}$	$\varphi_4, \text{град}$	$\varphi_5, \text{град}$	$\varphi_6, \text{град}$
129.48	129.48	109.55	60.000	109.96	109.96

Параметр деформации Def, рассчитанный из углов $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3, \varphi_4, \varphi_5$ и φ_6 согласно (2.4), оказался равным 90.55° .

На рисунках 3.5 и 3.6 приведены зонная структура и функция плотности электронных состояний фторографена F-L₃₋₁₂T1, соответственно. Ширина запрещенной зоны оказалась равной 3.43 эВ.

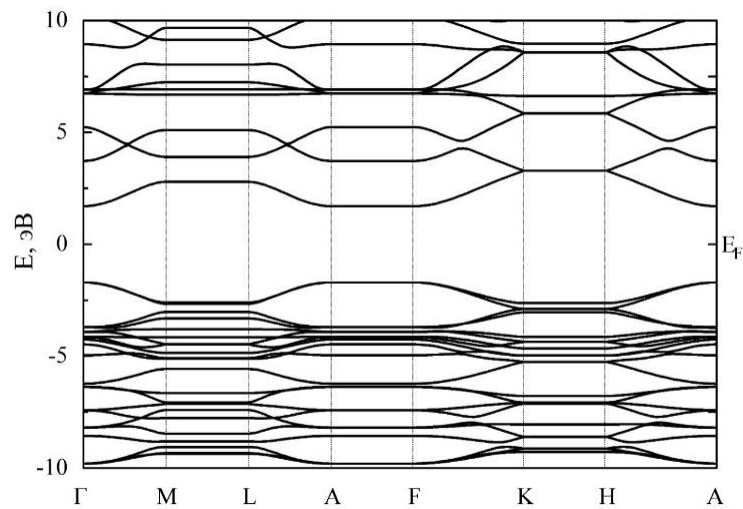


Рис 3.5. Зонная структура фторографена F-L₃₋₁₂T1

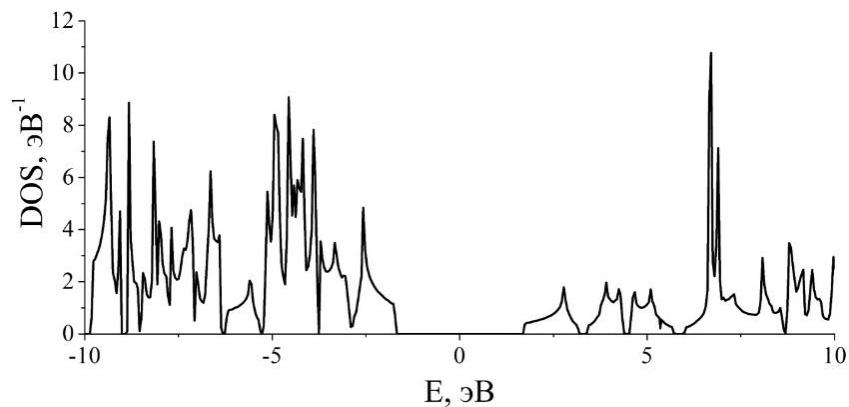


Рис 3.6. Функция плотности электронных состояний фторографена F-L₃₋₁₂T1

3.1.1.3. Монослои из четырех-, шести- и двенадцатиугольных циклов F-L₄₋₆₋₁₂

Согласно принципу эквивалентности, к графеновому слою L₄₋₆₋₁₂ может существовать только три типа присоединения атомов фтора T1, T2 и T3. Все эти типы фторографена F-L₄₋₆₋₁₂T1, F-L₄₋₆₋₁₂T2 и F-L₄₋₆₋₁₂T3 приведены на рисунке 3.7.

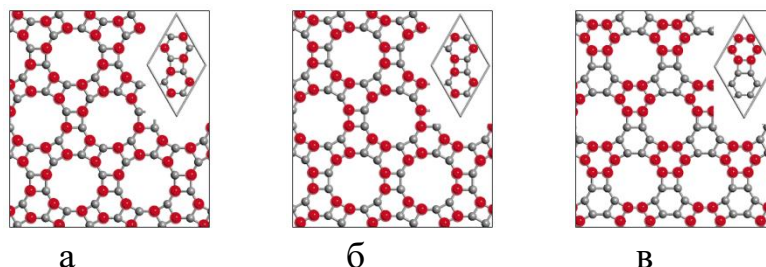


Рис. 3.7. Типы присоединения атомов фтора к графеновому слою L₄₋₆₋₁₂: (а) – F-L₄₋₆₋₁₂T1; (б) – F-L₄₋₆₋₁₂T2 и (в) – F-L₄₋₆₋₁₂T3. Серым цветом обозначены атомы фтора под монослоем, а красным над ним

В результате оптимизации выяснилось, что структура фторографена типа F-L₄₋₆₋₁₂T2 разрушается, так что устойчивыми оказались только два типа фторографена: F-L₄₋₆₋₁₂T1 и F-L₄₋₆₋₁₂T3. На рисунке 3.8 приведены элементарные ячейки (состоящие из 24 атомов) и оптимизированные структуры данных слоев F-L₄₋₆₋₁₂T1 и F-L₄₋₆₋₁₂T3.

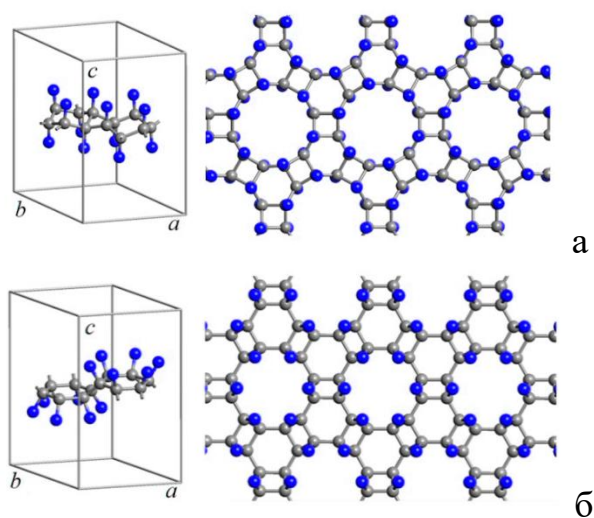


Рис. 3.8. Элементарные ячейки и геометрически оптимизированные структуры фторографенов F-L₄₋₆₋₁₂: (а) – F-L₄₋₆₋₁₂T1 и (б) – F-L₄₋₆₋₁₂T3. Серым цветом обозначены атомы углерода, синим атомы фтора

В таблице 3.4 приведены параметры элементарных трансляций (a и b), слоевая плотность (ρ), полная энергия (E_{total}), энергия сублимации (E_{sub}), ширина запрещенной зоны (Δ), деформационный параметр (Def) для слоев фторографенов F-L₄₋₆₋₁₂T1, F-L₄₋₆₋₁₂T3 и F-L₆T1, а также графенов L₆ и L₄₋₆₋₁₂.

Таблица 3.4. Параметры фторографенов F-L₄₋₆₋₁₂T1, F-L₄₋₆₋₁₂T3 и F-L₆T1, и графенов L₆ и L₄₋₆₋₁₂: a, b, ρ , E_{total} , E_{sub} , Δ , Def. N – число атомов в элементарной ячейке. Энергии E_{sub} и E_{total} измеряются в расчете на атом углерода

Параметры	F-L ₄₋₆₋₁₂ T1	F-L ₄₋₆₋₁₂ T3	F-L ₆ T1	L ₆	L ₄₋₆₋₁₂
a, Å	7.080	6.854	2.602	2.471	6.713
b, Å					
N	24	24	4	2	12
ρ , мг/м ²	1.42	1.52	1.76	0.75	0.61
E_{total}^* , эВ	800.16	800.12	800.64	157.34*	156.65*
E_{sub}^* , эВ	13.84	13.80	14.32	7.78*	7.09*
Δ , эВ	3.193	4.150	3.321	0	0
Def, град	57.74	62.79	14.5	0	60

Связи между атомами в слоях фторографена F-L₄₋₆₋₁₂ были пронумерованы следующим образом: 1 – C-F-связь, 2 – C-C-связь между атомами углерода в соседних четырех- и шестиугольных циклах, 3 – C-C-связь между атомами углерода в соседних четырех- и двенадцатиугольных циклах, 4 – C-C-связь между атомами углерода в соседних шести- и двенадцатиугольных циклах. В соответствии с этим длины связей были обозначены как L₁, L₂, L₃ и L₄.

В таблице 3.5 приведены длины межатомных связей L₁, L₂, L₃ и L₄ и углы между связями φ_i для фторографеновых слоев F-L₄₋₆₋₁₂T1 и F-L₄₋₆₋₁₂T3, где введены обозначения: $\uparrow\uparrow$ – к двум соседним атомам углерода атомы фтора присоединяются с одной и той же стороны графенового слоя; $\uparrow\downarrow$ – к двум соседним атомам углерода атомы фтора присоединяются с противоположных сторон графенового слоя.

Таблица 3.5. Длины межатомных связей L₁, L₂, L₃ и L₄ и углы между связями φ_i в структуре фторографенов слоев F-L₄₋₆₋₁₂T1 и F-L₄₋₆₋₁₂T3

Тип слоя	L ₁ , Å (C-F)	L ₂ , Å (4-6)	L ₃ , Å (4-12)	L ₄ , Å (6-12)
T1	1.4350	1.6602	$\uparrow\downarrow$	1.5157
				$\uparrow\downarrow$

T3	1.4175	1.6185	↑↑	1.5956	↑↓	1.6105	↑↑
	φ_1 , град	φ_2 , град	φ_3 , град	φ_4 , град	φ_5 , град	φ_6 , град	Def, град
T1	111.62	108.79	104.83	85.00	111.29	133.47	57.74
T3	104.12	107.88	103.28	90.00	120.00	129.14	62.79

На Рис. 3.9 и 3.10 зонные структуры и функции плотности электронных состояний для фторографенов F-L₄₋₆₋₁₂T1 и F-L₄₋₆₋₁₂T3.

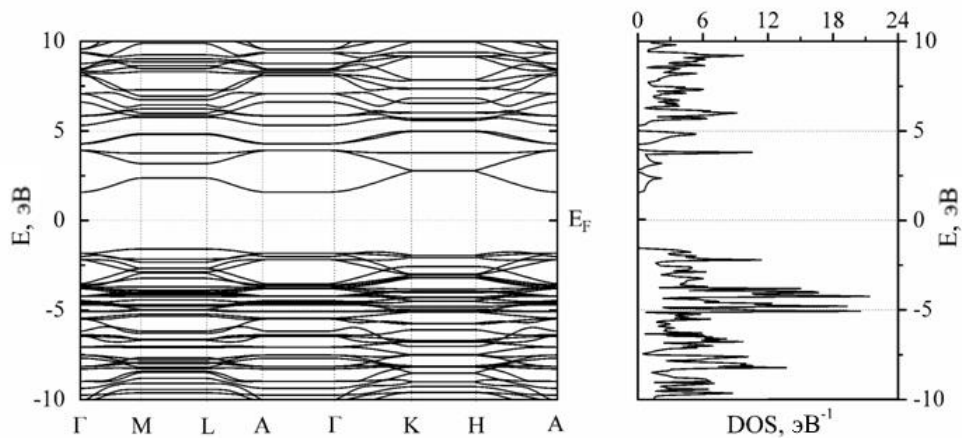


Рис. 3.9. Зонная структура и функция плотности электронных состояний для фторографена F-L₄₋₆₋₁₂T1

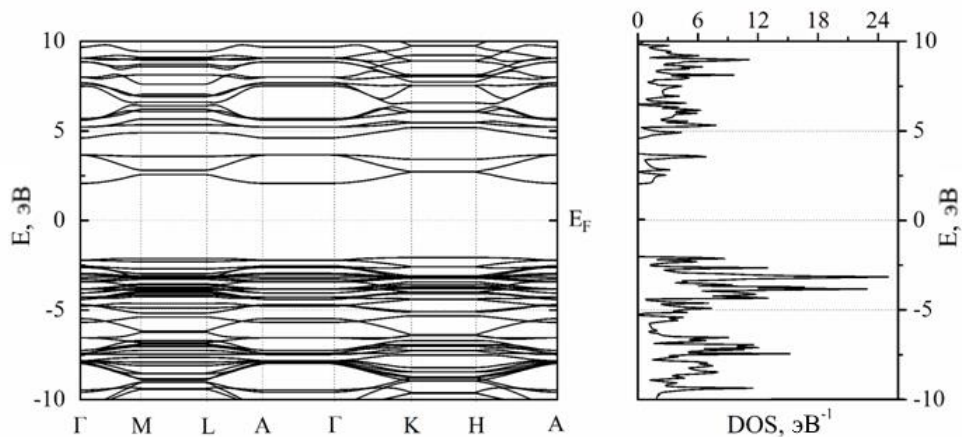


Рис. 3.10. Зонная структура и функция плотности электронных состояний для фторографена F-L₄₋₆₋₁₂T3

3.1.1.4. Монослой из пятиугольных и семиугольных циклов F-L₅₋₇

В качестве исходного слоя графена L₅₋₇ для фторирования была выбран слой с наиболее устойчивой структурой [30, 32, 37], показанной на рисунке 3.11 а.

Согласно принципу эквивалентности, может существовать только два типа присоединения атомов фтора к графеновому слою L_5 : T1 и T2. На рисунке 3.11 б приведен исходный слой графена L_{5-7} . В его элементарной ячейке содержится восемь атомов. На рисунках 3.11 в и 3.11 г приведены элементарные ячейки фторографенов $F-L_{5-7}T1$ и $F-L_{5-7}T2$. К атомам фтора, выделенным зеленым цветом, атом фтора присоединяется с одной стороны, а к атомам фтора, выделенным серым цветом, – с другой. Римскими цифрами (I, II, III, IV) обозначены номера структурных позиций атомов углерода. Особенностью структуры данных типов фторографена, отличающей ее от структуры фторографеновых слоев $F-L_6$, $F-L_{4-8}$, $F-L_{3-12}$ и $F-L_{4-6-12}$ с одним и тем же числом структурных позиций (четыре) атомов углерода во всех типах присоединения, является то, что в слое $F-L_{5-7}T1$ структурных позиций три, а в слое $F-L_{5-7}T2$ – четыре.

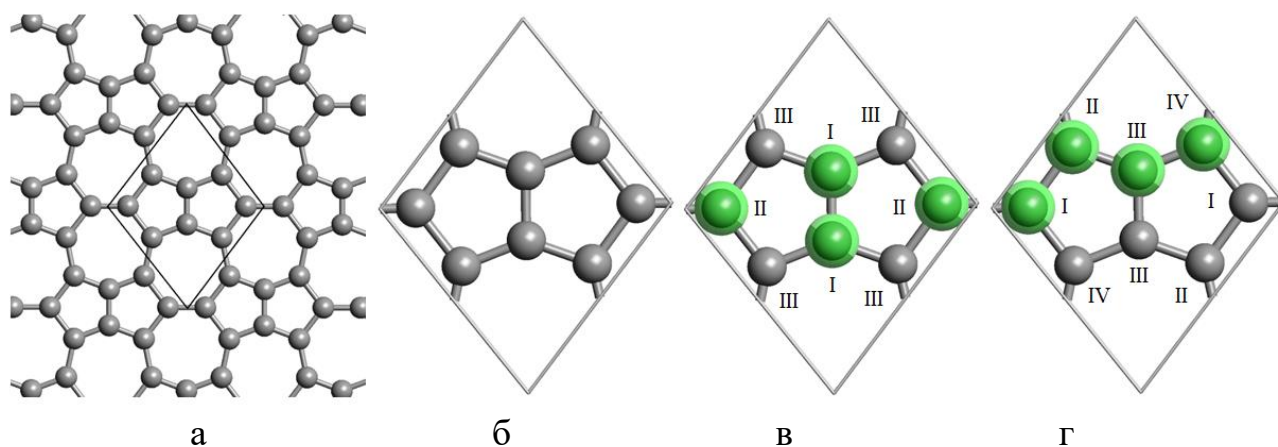


Рис.3.11. (а) – структура и (б) – элементарная ячейка исходного графена L_{5-7} . (в) и (г) – элементарные ячейки фторографенов $F-L_{5-7}T1$ и $F-L_{5-7}T2$, соответственно. I, II, III, IV – номера структурных позиций атомов углерода

На рисунках 3.12а и 3.12б приведены элементарные ячейки с нумерацией атомов и структуры слоев $F-L_{5-7}T1$ и $F-L_{5-7}T2$.

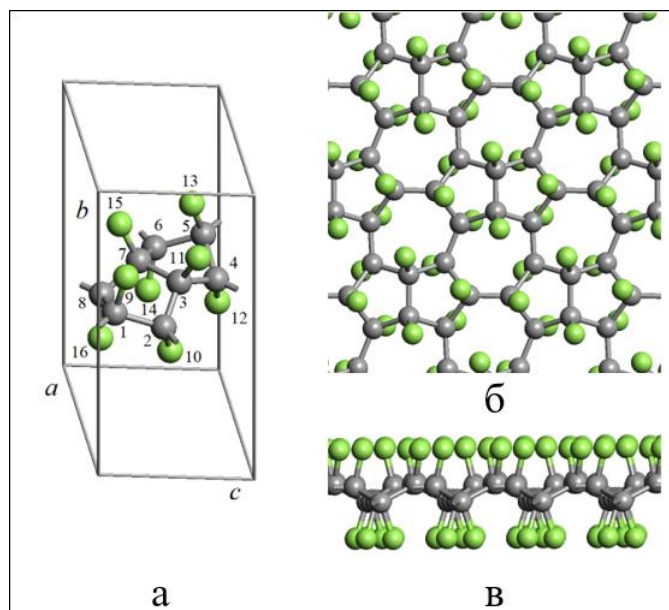


Рис. 3.12 а. (а) – элементарная ячейка с пронумерованными атомами и (б) и (в) – структура фторографена F-L₅₋₇T1. (б) – вид сверху, (в) – вид сбоку

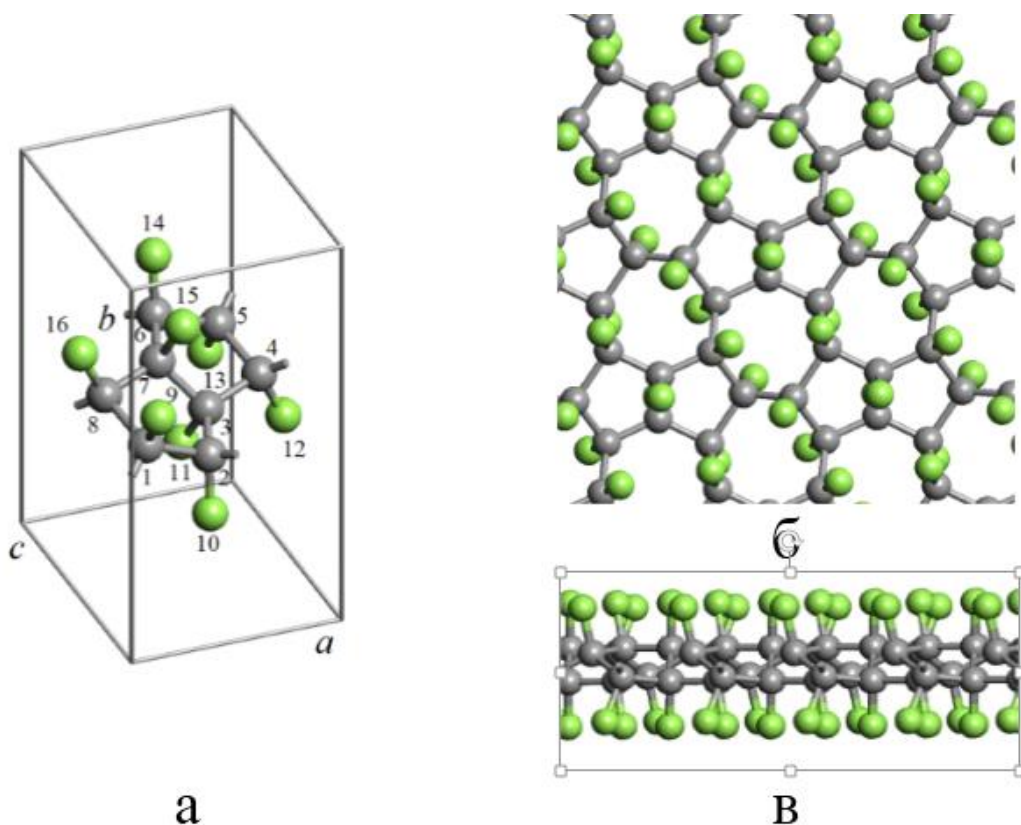


Рис. 3.12б. (а) – элементарная ячейка с пронумерованными атомами и (б) и (в) – структура фторографена F-L₅₋₇T2. (б) – вид сверху, (в) – вид сбоку

В таблице 3.6 приведены координаты атомов в элементарных ячейках в двух типах фторографена: F-L₅₋₇T1 и F-L₅₋₇T2.

Таблица 3.6. Координаты атомов в элементарных ячейках фторографенов F-L₅₋₇T1 и F-L₅₋₇T2

№	Атом	F-L ₅₋₇ T1			F-L ₅₋₇ T2		
		X, Å	Y, Å	Z, Å	X, Å	Y, Å	Z, Å
1	C	0.4800	6.2764	0.6075	0.3698	6.3387	0.5701
2	C	0.1407	5.6951	2.0726	-0.0032	5.6427	1.9435
3	C	1.3141	6.3726	2.8137	1.3583	5.5048	2.6522
4	C	1.8773	5.7173	4.0957	1.6671	5.5129	4.1627
5	C	3.3538	6.2764	4.0138	3.3023	5.6614	4.0505
6	C	3.6933	5.6951	2.5487	3.6747	6.3575	2.6770
7	C	2.5199	6.3723	1.8074	2.3132	6.4952	1.9685
8	C	1.9564	5.7171	0.5253	2.0051	6.4865	0.4580
9	F	0.5160	7.6839	0.9732	-0.1295	7.6806	0.5961
10	F	0.5121	4.3162	2.3548	-0.4740	4.3199	1.7041
11	F	0.9164	7.6587	3.3231	1.8113	4.1810	2.2831
12	F	2.3345	4.3303	4.2358	1.3909	4.1919	4.6189
13	F	3.3181	7.6839	3.6481	3.8030	4.3197	4.0246
14	F	3.3214	4.3161	2.2662	4.1459	7.6800	2.9164
15	F	2.9176	7.6584	1.2974	1.8596	7.8190	2.3368
16	F	1.4989	4.3303	0.3845	2.2824	7.8073	0.0014

В таблице 3.7 приведены длины межатомных связей в слоях F-L₅₋₇T1 и F-L₅₋₇T2.

Таблица 3.7. Длины C-C- и C-F-связей L_{i-j} во фторографенах F-L₅₋₇T1 и F-L₅₋₇T2, ↑↑ - пара углеродных атомов на концах связи присоединяет фтор с одной и той же стороны слоя; ↑↓ - с противоположных

F-L ₅₋₇ T1							
L _{I-I}	↑↑		1.570		L _{C-F(I)}		1.439
L _{II-II}	↑↑		1.548		L _{C-F(II)}		1.455
L _{I-III}	↑↓		1.545		L _{C-F(III)}		1.462
L _{II-III}	↑↓		1.597				
L _{III-III}	↑↑		1.558				
CF-L ₅₋₇ T2							
L _{I-I}	↑↓	1.518	L _{III-III}	↑↓	1.536	L _{C-F(I)}	1.432
L _{I-II}	↑↑	1.646	L _{III-IV}	↑↑	1.541	L _{C-F(II)}	1.425
L _{I-IV}	↑↓	1.584	L _{IV-IV}	↑↓	1.584	L _{C-F(III)}	1.447
L _{II-II}	↑↓	1.571				L _{C-F(IV)}	1.424
L _{II-III}	↑↑	1.542					

В таблице 3.8 представлены значения углов между С-С-связями для атомов углерода, находящихся в различных структурных позициях I, II, III, IV.

Таблица 3.8. Углы между С-С-связями φ_i в слоях фторографенов F-L₅₋₇T1 и F-L₅₋₇T2

Тип	Структурная позиция	φ_1 , град	φ_2 , град	φ_3 , град	φ_4 , град	φ_5 , град	φ_6 , град	Def, град
T1	I	116.04	100.70	110.60	104.57	106.01	119.27	34.63
	II	102.27	109.41	97.21	122.59	125.60	96.68	61.56
	III	95.06	100.04	122.04	130.74	97.62	112.80	72.86
T2	I	105.16	105.29	108.29	118.22	109.90	109.41	18.91
	II	107.37	106.59	105.66	120.41	97.61	118.01	40.14
	III	101.06	103.99	106.36	128.80	107.95	106.68	40.64
	IV	109.88	106.65	105.16	103.31	112.60	119.00	26.36

Количество структурных позиций углеродных атомов в слоях F-L₅₋₇T1 и F-L₅₋₇T2 разное, в следствии чего и длины С-С-связей тоже разные (см. табл. 3.7).

Параметр деформации Def изменяется в зависимости от номера структурной позиции атома (см. Табл. 3.8). Значения параметра Def, рассчитанные для каждого из слоев, существенно различные, а именно, для слоя F-L₅₋₇T1 Def = 60.48°, а для слоя F-L₅₋₇T2 31.51°.

На рисунках 3.13 и 3.14 представлены результаты расчетов зонной структуры и функции плотности состояний слоев F-L₅₋₇T1 и F-L₅₋₇T2.

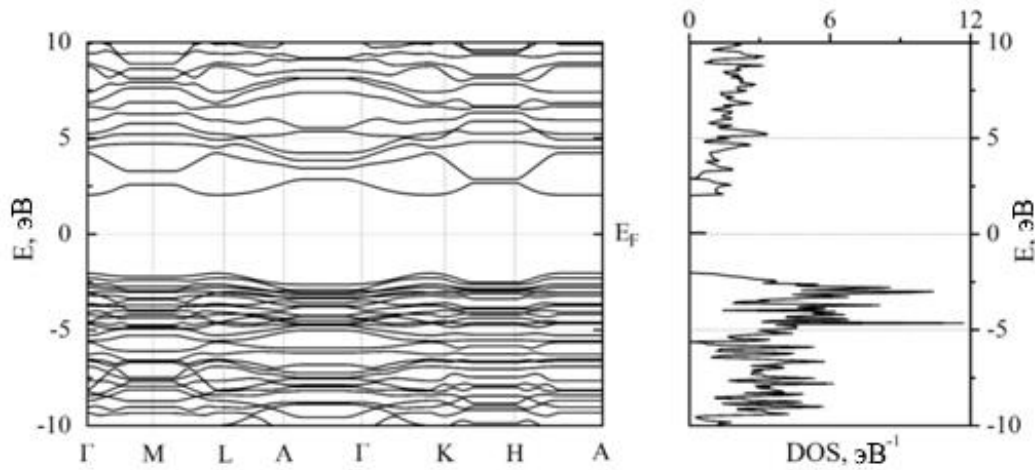


Рис. 3.13. Зонная структура и функция плотности состояний фторографена F-L₅₋₇T1

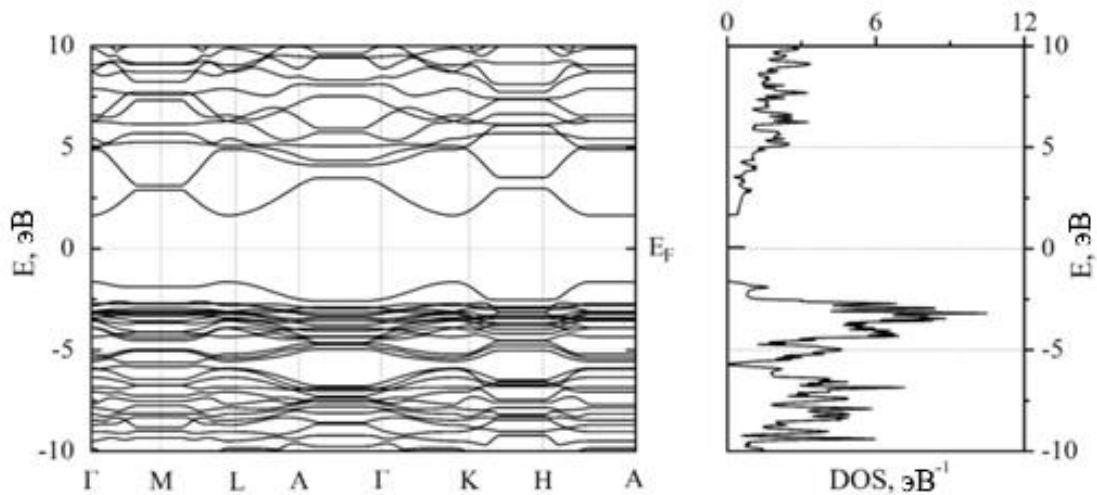


Рис. 3.14. Зонная структура и функция плотности состояний фторографена F-L₅₋₇T2

3.1.1.5. Монослой из четырех- и восьмиугольных циклов F-L₄₋₈

Согласно принципу эквивалентности к графену L₄₋₈ существует шесть типов присоединения атомов фтора: T1, T2, T3, T4, T5 и T6. В результате оптимизации оказалось, что структура фторографена F-L₄₋₈T3 разрушается, так что устойчивыми оказались только пять слоев F-L₄₋₈T1, F-L₄₋₈T2, F-L₄₋₈T4, F-L₄₋₈T5 и F-L₄₋₈T6.

Элементарные ячейки и оптимизированные структуры пяти устойчивых типов фторографена F-L₄₋₈T1, F-L₄₋₈T2, F-L₄₋₈T4, F-L₄₋₈T5 и F-L₄₋₈T6 приведены на рисунке 3.15.

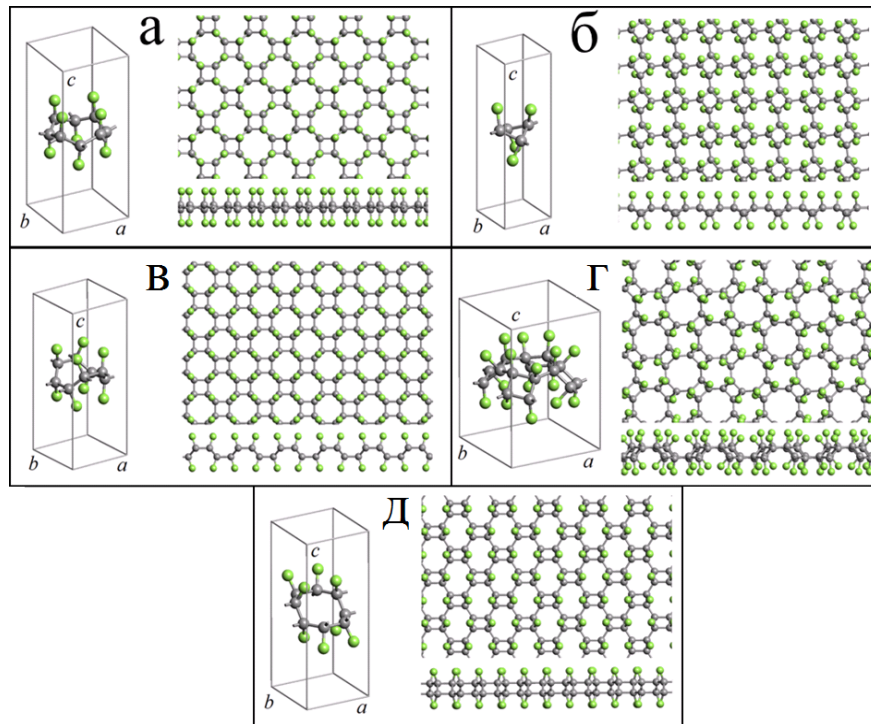


Рис.3.15. Элементарные ячейки и геометрически оптимизированные структуры фторографенов: (а) – F-L₄₋₈T1, (б) – F-L₄₋₈T2, (в) – F-L₄₋₈T4, (г) – F-L₄₋₈T5, (д) – F-L₄₋₈T6. Серым цветом обозначены атомы углерода, зеленым – атомы фтора

В таблице 3.9 приведены длины векторов элементарных трансляций (а и b), слоевая плотность (ρ), полная энергия (E_{total}), энергия сублимации (E_{sub}), ширина запрещенной зоны (Δ) для фторографенов F-L₄₋₈T1, F-L₄₋₈T2, F-L₄₋₈T3, F-L₄₋₈T4, F-L₄₋₈T5 и F-L₄₋₈T6.

Таблица 3.9. Параметры фторографенов F-L₄₋₈T1, F-L₄₋₈T2, F-L₄₋₈T3, F-L₄₋₈T4, F-L₄₋₈T5 и F-L₄₋₈T6: а, b, ρ , E_{total} , E_{sub} , Δ . N– число атомов в элементарной ячейке

Параметры	Тип слоя F-L ₄₋₈					
	F-L ₄₋₈ T1	F-L ₄₋₈ T2	F-L ₄₋₈ T3	F-L ₄₋₈ T4	F-L ₄₋₈ T5	F-L ₄₋₈ T6
Сингония	Tetr	Tetr	Tetr	Tetr	Tetr	Ort
a, Å	5.0674	3.6607	3.5002	4.8759	7.0879	4.8955
b, Å	5.0674	3.6607	3.5002	4.8759	7.0879	4.8753
N	16	8	8	16	32	16
ρ , мг/м ²	1.558	1.493	–	1.683	1.593	1.676
E_{total} , эВ	800.30	799.68	–	800.37	799.88	800.33
E_{sub} , эВ	13.98	13.36	–	14.05	13.56	14.01
Δ , эВ	3.211	4.958	–	3.946	4.686	4.877

Связи в слоях F-L₄₋₈ были пронумерованы следующим образом: 1 – С-F-связь, 2 – С-С-связь между атомами углерода между соседними восьмичленными циклами, 3 и 4 – С-С-связи между атомами углерода в четырехугольных циклах. Соответственно, длины связей были обозначены как L₁, L₂, L₃ и L₄. Длины С-С-связей L₃ и L₄ в каждом из рассмотренных типов слоев имеют близкие значения. Это значит, что форма четырехугольных циклов близка к квадратной. В таблице 3.10 приведены длины межатомных связей для фторографенов полиморфа L₄₋₈: F-L₄₋₈T1, F-L₄₋₈T2, F-L₄₋₈T4, F-L₄₋₈T5 и F-L₄₋₈T6.

Таблица 3.10. Длины межатомных связей L₁, L₂, L₃ и L₄ фторографенов F-L₄₋₈T1, F-L₄₋₈T2, F-L₄₋₈T4, F-L₄₋₈T5 и F-L₄₋₈T6

Тип	L ₁ . Å	L ₂ . Å		L ₃ . Å		L ₄ . Å	
F-L ₄₋₈ T1	1.4400	1.5064	↑↓	1.6081	↑↓	1.6081	↑↓
F-L ₄₋₈ T2	1.4869	1.5388	↑↑	1.6032	↑↓	1.6032	↑↓
F-L ₄₋₈ T4	1.4196	1.5343	↑↓	1.6083	↑↑	1.6082	↑↑
F-L ₄₋₈ T5	1.4747	1.5888	↑↑	1.6126	↑↓	1.6028	↑↑
	1.4209	1.5888	↑↑	1.6268	↑↑	1.6028	↑↓
F-L ₄₋₈ T6	1.4259	1.5606	↑↑	1.6091	↑↑	1.5768	↑↓

Значения углов между межатомными связями φ_i в структуре фторографеновых слоев L₄₋₈ приведены в таблице 3.11. Значения углов варьируются в интервале от 83.80° до 134.59°. В таблице 3.11. приведены также и значения параметра Def.

Таблица 3.11. Углы между связями φ_i в структуре фторографеновых слоев F-L₄₋₈T1, F-L₄₋₈T2, F-L₄₋₈T4, F-L₄₋₈T5 и F-L₄₋₈T6 и деформационные параметры Def слоев

Тип	φ ₁ , град	φ ₂ , град	φ ₃ , град	φ ₄ , град	φ ₅ , град	φ ₆ , град	Def, град
T1	103.28	110.92	110.92	123.11	123.11	84.94	60.9
T2	98.39	89.59	121.47	142.35	120.99	83.80	113.03
T4	107.28	105.97	105.97	122.73	122.73	90.00	55.18
T5	100.55	91.24	96.67	134.03	127.99	93.78	98.72
	101.69	101.84	124.60	134.59	110.29	86.23	79.72
T6	101.84	105.69	108.39	122.44	126.91	90.00	62.37

На рисунках 3.16 и 3.17 приведены зонные структуры и функции плотности состояний для фторографенов F-L₄₋₈T1, F-L₄₋₈T2, F-L₄₋₈T4, F-L₄₋₈T5 и F-L₄₋₈T6.

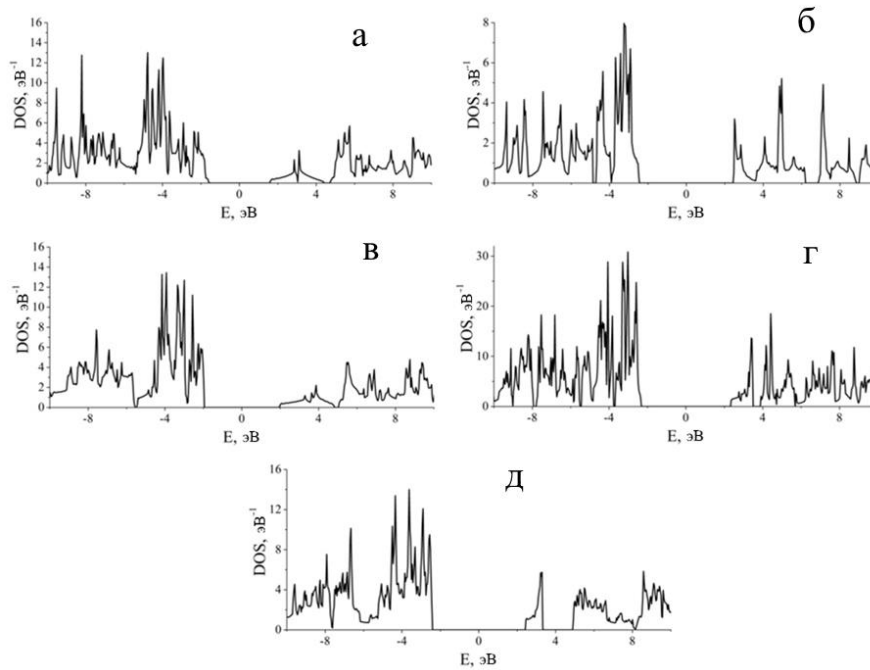


Рис.3.16. Функции плотности состояний различных типов фторографенов: (а) – F-L₄₋₈T1; (б) – F-L₄₋₈T2; (в) – F-L₄₋₈T4; (г) – F-L₄₋₈T5; (д) – F-L₄₋₈T6

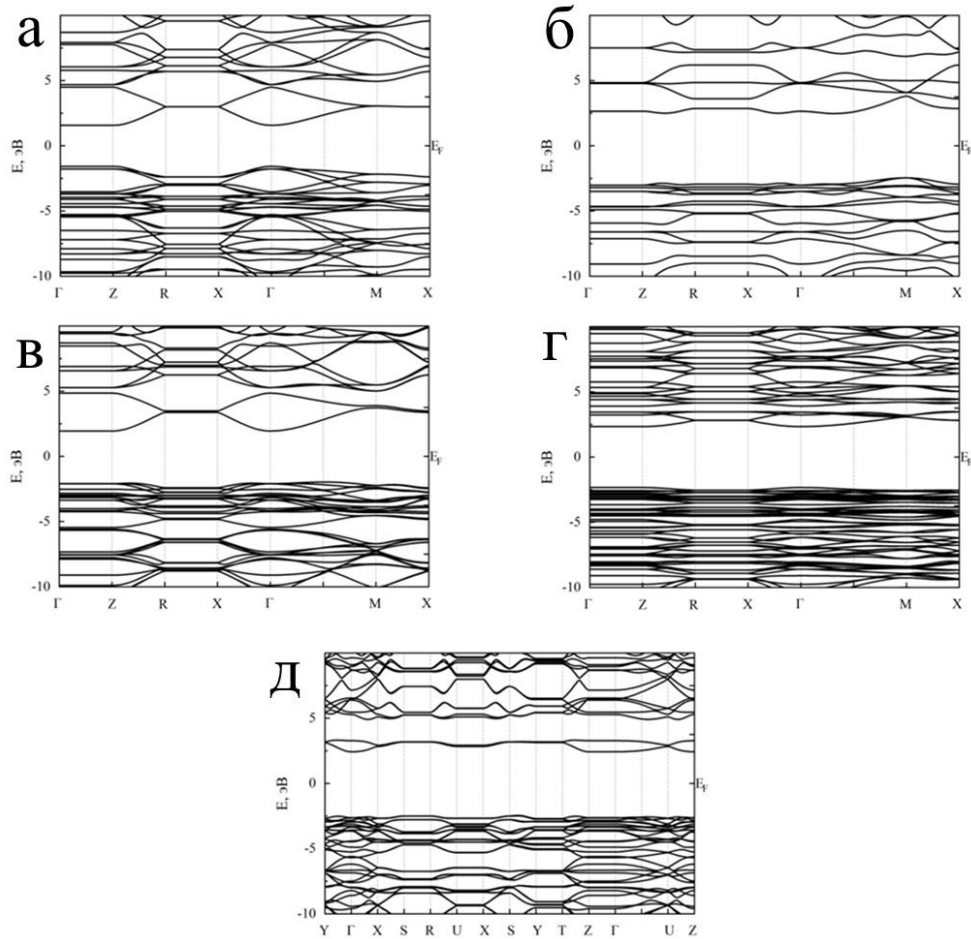


Рис.3.17. Зонная структура типов фторографенов: (а) – F-L₄₋₈T1; (б) – F-L₄₋₈T2; (в) – F-L₄₋₈T4; (г) – F-L₄₋₈T5; (д) – F-L₄₋₈T6

3.1.1.6. Анализ полученных результатов

В результате проведенных расчетов было найдено 15 устойчивых типов фторографена: пять типов полиморфа L₆: F-L₆T1, F-L₆T2, F-L₆T3, F-L₆T4, F-L₆T5, один тип полиморфа L₃₋₁₂: F-L₃₋₁₂T1, два типа полиморфа L₅₋₇: F-L₅₋₇T1, F-L₅₋₇T2, пять типов полиморфа L₄₋₈: F-L₄₋₈T1, F-L₄₋₈T2, F-L₄₋₈T4, F-L₄₋₈T5, F-L₄₋₈T6, два типа полиморфа L₄₋₆₋₁₂: F-L₄₋₆₋₁₂T1, F-L₄₋₆₋₁₂T3. Два слоя – F-L₄₋₆₋₁₂T2 и F-L₄₋₈T3 оказались неустойчивыми – разрушились при оптимизации.

При геометрической оптимизации была обнаружена общая для всех типов закономерность: изначально плоская структура графеновых полиморфов после функционализации становится гофрированной, а атомы углерода смещаются в направлении присоединяемых атомов фтора.

В таблице 3.12 приведены структурные и энергетические параметры всех полученных типов фторографенов F-L₆, F-L₃₋₁₂, F-L₄₋₆₋₁₂, F-L₅₋₇, F-L₄₋₈.

Таблица 3.12. Структурные и энергетические параметры всех исследуемых фторографенов F-L₆T1, F-L₆T2, F-L₆T3, F-L₆T4, F-L₆T5, F-L₃₋₁₂T1, F-L₄₋₆₋₁₂T1, F-L₄₋₆₋₁₂T3, F-L₅₋₇T1, F-L₅₋₇T2, F-L₄₋₈T1, F-L₄₋₈T2, F-L₄₋₈T4, F-L₄₋₈T5, F-L₄₋₈T6

Тип слоя	Сингония	a, Å	b, Å	E _{total} , эВ	E _{sub} , эВ	Def, град	Δ, эВ	N	ρ, мг/м ²
F-L ₆ T1	Hex	2.602		800.6	14.32	13.71	3.32	4	1.71
F-L ₆ T2	Ort	2.581	4.570	800.5	14.19	24.00	3.39	8	1.70
F-L ₆ T3	Ort	2.607	4.214	800.6	14.31	30.90	3.56	8	1.82
F-L ₆ T4	Ort	4.877	4.575	800.4	14.08	32.33	4.20	16	1.79
F-L ₆ T5	Ort	5.056	4.620	800.5	14.20	22.12	3.04	16	1.56
F-L ₃₋₁₂ T1	Hex	5.046		нет	13.77	90.55	3.43	12	1.36
F-L ₄₋₆₋₁₂ T1	Hex	7.080		800.2	13.84	57.74	3.19	24	1.42
F-L ₄₋₆₋₁₂ T3	Hex	6.854		800.1	13.80	62.79	4.15	24	1.52
F-L ₅₋₇ T1	Mon	5.049	4.777	нет	13.85	60.48	4.09	16	1.66
F-L ₅₋₇ T2	Mon	4.835	4.765	нет	14.17	31.51	3.32	16	1.74
F-L ₄₋₈ T1	Tetr	5.067		800.3	13.98	60.9	3.21	16	1.56
F-L ₄₋₈ T2	Tetr	3.661		799.7	13.36	113.03	4.96	8	1.49
F-L ₄₋₈ T4	Tetr	4.876		800.4	14.05	55.18	3.95	16	1.68
F-L ₄₋₈ T5	Tetr	7.088		799.9	13.56	89.22	4.69	32	1.59
F-L ₄₋₈ T6	Ort	4.896	4.875	800.3	14.01	62.37	4.88	16	1.68

Наиболее деформированными являются фторографены F-L₄₋₈T2, F-L₃₋₁₂T1 и F-L₄₋₈T5 с деформационными параметрами 113.03°, 90.55° и 89.22°, соответственно, а наименее деформированными фторографены F-L₆T1, F-L₆T5 и F-L₆T2 с деформационными параметрами 13.71°, 22.12° и 24.00°, соответственно. Разница между наибольшим и наименьшим значением деформационных параметров составила 100°. В целом, слои фторографена на основе полиморфа L₆ оказались наименее деформированными. Однако у фторографена полиморфа L₅₋₇ типа F-L₅₋₇T2 деформационный параметр оказался небольшим (31.51°) и даже меньшим, чем у фторографене полиморфа L₆ типа F-L₆T4 (32.33°).

Значения энергии сублимации E_{sub} оказались наибольшими у слоев типов F-L₆T1, F-L₆T3 и F-L₆T5 и составили 14.32, 14.31 и 14.20 эВ, соответственно. Значения энергий сублимации во фторографенах полиморфа L₆ больше, чем в остальных фторографенах, за исключением отмеченного выше слоя фторографена

полиморфа L_{5-7} : F- L_{5-7} T2. Отметим, что значения энергии сублимации всех полученных фторографенов достаточно велики, что означает, что эти слои могут устойчиво существовать при нормальных условиях.

На рисунке 3.18 приведена зависимость энергии сублимации E_{sub} всех исследованных фторографеновых слоев от деформационного параметра.

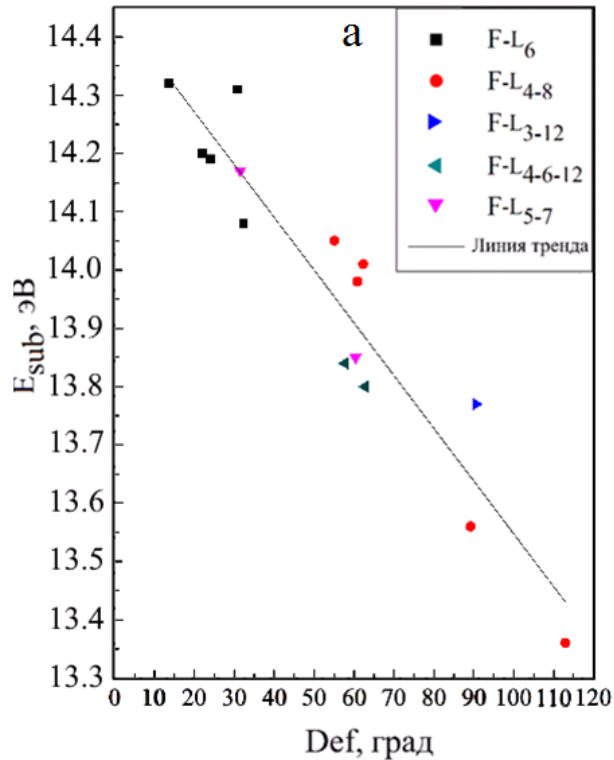


Рис. 3.18. Зависимость энергии сублимации $E_{\text{sub}}(\text{Def})$

Как видно из этого рисунка, энергия сублимации уменьшается с увеличением деформационного параметра по линейному закону.

Слоевая плотность исследуемых фторографенов ρ лежит в диапазоне $1.36 \div 1.82$ мг/м². Она вдвое больше, чем плотность исходного (не функционализированного) графена L_6 , равная 0.74 мг/м². Из исследуемых фторографенов следует выделить фторографен типа F- L_6 T3, который обладает наибольшей плотностью и близкой к максимальной энергией сублимации.

Ширина запрещенной зоны в рассмотренных типах фторографена минимальна у слоя типа F- L_6 T5 (3.04 эВ) и максимальна у слоя типа F- L_{4-8} T2 (4.96 эВ). Самые большие значения ширины запрещенной зоны (4.96 , 4.88 и 4.69 эВ) наблюдаются у слоев фторографена полиморфа L_{4-8} .

У фторографенов полиморфа L_{4-6-12} длины векторов элементарных трансляций значительно отличаются друг от друга в зависимости от типов. Так, у слоя типа T1 (F- L_{4-6-12} T1) значение параметров элементарных трансляций $a = b = 7.080 \text{ \AA}$, а для слоя типа T3 (F- L_{4-6-12} T3) $a = b = 6.854 \text{ \AA}$. Небольшое значение длин векторов слоя типа T3 (F- L_{4-6-12} T3) обусловлено более сильной гофрированностью (большим значением параметра Def) этого слоя по сравнению со слоем типа T1 (F- L_{4-6-12} T1). Заметим, что различие в длинах векторов трансляции фторографенов F- L_{4-6-12} различных типов может быть использовано для их идентификации в методе рентгеноструктурного анализа.

Если в исходном графеновом слое полиморфа L_{5-7} длины векторов элементарных трансляций a и b были одинаковы и равнялись 4.78 \AA , то во фторографеновых слоях параметры a и b стали разными (симметрия фторографеновых слоев понизилась), а их значения увеличились за счет увеличения длины углерод-углеродных связей (см. Табл. 3.7). Значения длин C-C-связей варьируются в достаточно широком диапазоне $1.52 \div 1.65 \text{ \AA}$, в то время как диапазон изменения длин C-F-связей существенно меньше: $1.424 \text{ \AA} \div 1.46 \text{ \AA}$. Рост значений длин векторов элементарных трансляций при фторировании приводит к уменьшению энергий углерод-углеродных связей по сравнению с чистым L_{5-7} графеном. Это может быть обусловлено уменьшением порядка C-C-связей от 1.33 в исходном полиморфе до 1 во фторированном. Очевидно, что уменьшение энергии C-C-связей в результате функционализации фтором должно приводить к снижению механических свойств исследованных фторографенов.

3.1.2. Графан

3.1.2.1. Монослои из шестиугольных циклов H- L_6

Согласно принципу эквивалентности, существует только пять различных типов присоединения атомов водорода к графановому слою H- L_6 : T1, T2, T3, T4, T5. На рисунке 3.19 приведены оптимизированные графановые слои всех этих пяти типов H- L_6 T1, H- L_6 T2, H- L_6 T3, H- L_6 T4, H- L_6 T5.

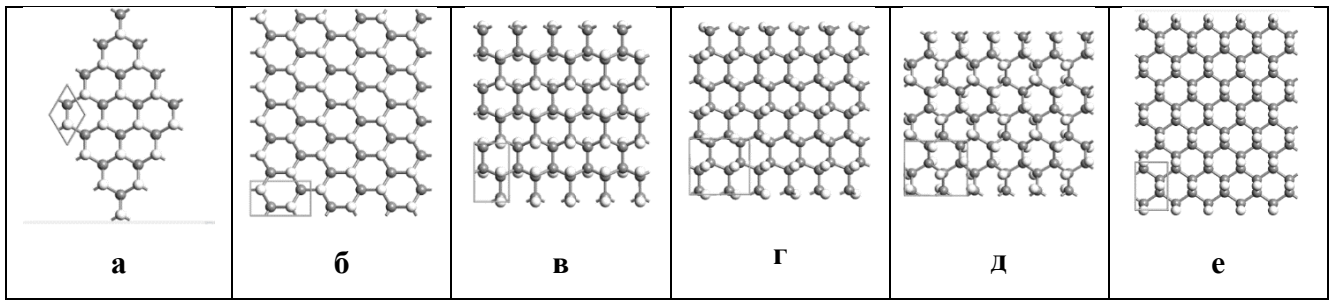


Рис. 3.19. Оптимизированная структура графенов различных типов: (а) – H-L₆T1, (б) – H-L₆T1, (в) – H-L₆T2, (г) – H-L₆T3, (д) – H-L₆T4, (е) – H-L₆T5. Серым цветом обозначены атомы углерода, белым атомы водорода

В таблице 3.13 приведены параметры графенов полиморфа L₆ (H-L₆T1, H-L₆T2, H-L₆T3, H-L₆T4, H-L₆T5): длины векторов элементарных трансляций (a и b), деформационный параметр (Def), слоевая плотность (ρ), полная энергия (E_{total}), энергия сублимации (E_{sub}), ширина запрещенной зоны (Δ) и сингонии: Hex – гексагональная, Ort – орторомбическая. N – число атомов в элементарной ячейке.

Таблица 3.13. Параметры графенов H-L₆T1, H-L₆T2, H-L₆T3, H-L₆T4, F-L₆T5: a, b, Def, ρ , E_{total} , E_{sub} , Δ , N и сингонии

Тип	H-L ₆ T1	H-L ₆ T1	H-L ₆ T2	H-L ₆ T3	H-L ₆ T4	H-L ₆ T5
Сингония	Hex	Ort	Ort	Ort	Ort	Ort
a, Å	2.570	4.428	2.541	2.566	4.604	5.007
b, Å		2.557	4.314	3.862	4.346	4.433
γ , град	120	90	90	90	90	90
N	4	8	8	8	16	16
Def, град	11.59	10.95	13.24	15.62	16.31	22.43
ρ , мг/м ²	0.756	0.764	0.789	0.873	0.864	0.779
E_{total} , эВ	346.73	693.47	693.08	693.28	1385.96	1385.74
E_{total} , эВ	173.37	173.37	173.27	173.32	173.25	173.22
E_{sub} , эВ	11.48	11.48	11.38	11.43	11.36	11.33
Δ , эВ	5.66	5.57	5.51	5.62	5.53	5.63

Отметим, что выбор элементарной ячейки для расчета слоя H-L₆T1 не оказал влияния на конечную структуру оптимизированного слоя.

3.1.2.2. Монослой из треугольных и двенадцатиугольных циклов H-L₃₋₁₂

Согласно принципу эквивалентности, может существовать только один тип присоединения атомов водорода к графеновому слою L₃₋₁₂ – тип T1: H-L₃₋₁₂T1. Оптимизированная структура этого слоя приведена на Рис. 3.20.

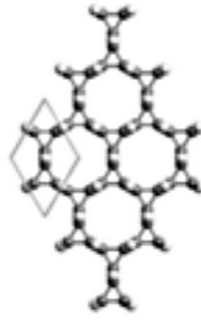


Рисунок 3.20. Структура графанового слоя H-L₃₋₁₂T1

В таблице 3.14 приведены длины векторов элементарных трансляций (a и b), деформационный параметр (Def), слоевая плотность (ρ), полная энергия (E_{total}), энергия сублимации (E_{sub}), ширина запрещенной зоны (Δ), количество атомов (N) для слоя графана H-L₃₋₁₂T1.

Таблица 3.14. Параметры графана H-L₃₋₁₂T1: a, b, Def, ρ , E_{total} , E_{sub} , Δ . N – число атомов в элементарной ячейке.

Тип	H-L ₃₋₁₂ T1
a, b, Å	4.683
N	12
Def, град	88.65
ρ , мг/м ²	68
E_{total} , эВ	1037.5
E_{total} , эВ	172.91
E_{sub} , эВ	11.03
Δ , эВ	5.20

3.1.2.3. Монослои из четырех-, шести- и двенадцатиугольных циклов H-L₄₋₆₋₁₂

Согласно принципу эквивалентности, может существовать только три типа присоединения атомов водорода к графеновому слою L₄₋₆₋₁₂ – T1, T2 и T3. Все эти три типа графана H-L₄₋₆₋₁₂T1, H-L₄₋₆₋₁₂T2 и H-L₄₋₆₋₁₂T3 приведены на рисунке 3.21.

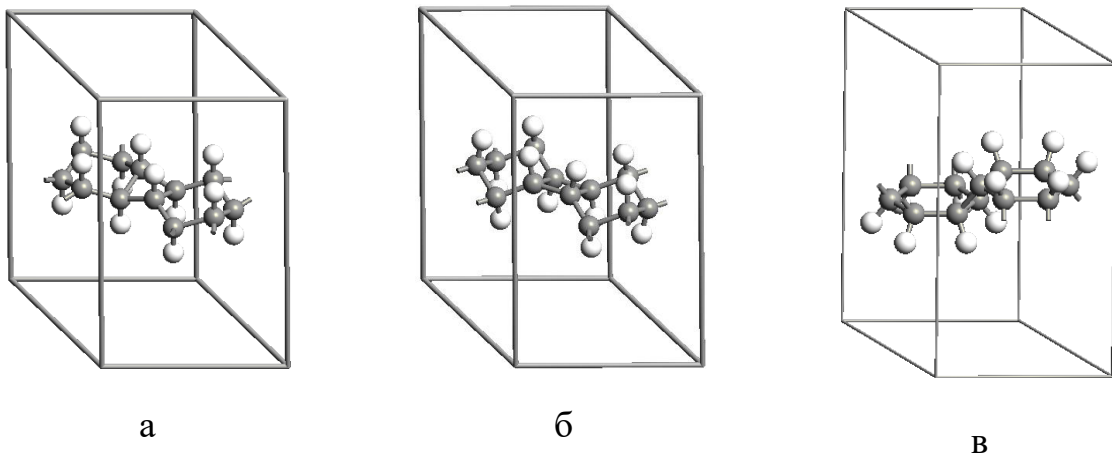


Рисунок 3.21. Элементарные ячейки графенов типов Т1, Т2 и Т3. (а) – Н-L₄₋₆₋₁₂Т1; (б) – Н-L₄₋₆₋₁₂Т2 и (в) – Н-L₄₋₆₋₁₂Т3. Серым цветом обозначены атомы фтора, а белым атомы углерода

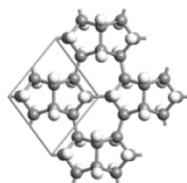
В таблице 3.15 приведены длины векторов элементарных трансляций (а и b), деформационный параметр (Def), слоевая плотность (ρ), полная энергия (E_{total}), энергия сублимации (E_{sub}), ширина запрещенной зоны (Δ), количество атомов (N) для слоев графенов Н-L₄₋₆₋₁₂Т1, Н-L₄₋₆₋₁₂Т2 и Н-L₄₋₆₋₁₂Т3.

Таблица 3.15. Параметры графенов Н-L₄₋₆₋₁₂Т1, Н-L₄₋₆₋₁₂Т2, Н-L₄₋₆₋₁₂Т3: а, b, Def, ρ , E_{total} , E_{sub} , Δ . N – число атомов в элементарной ячейке

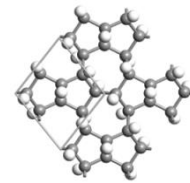
Тип	Н-L ₄₋₆₋₁₂ Т1	Н-L ₄₋₆₋₁₂ Т2	Н-L ₄₋₆₋₁₂ Т3
Сингония	Hex	Hex	Hex
a, b, Å	6.990	7.070	6.298
N	24	24	24
Def, град	54.16	69.81	46.87
ρ , мг/м ²	0.61	0.60	0.76
E_{total} , эВ	2074.9	2071.7	2075.8
E_{total} , эВ	172.91	172.64	172.98
E_{sub} , эВ	11.03	10.75	11.10
Δ , эВ	6.04	5.90	5.20

3.1.2.4. Монослои из пятиугольных и семиугольных циклов Н-L₅₋₇

Согласно принципу эквивалентности, может существовать только два типа присоединения атомов водорода к графеновому слою L₅₋₇: Т1 и Т2. На рисунке 3.21 приведены оптимизированные слои и элементарные ячейки графенов типов Т1 и Т2: Н-L₅₋₇Т1 и Н-L₅₋₇Т2.



а



б

Рисунок 3.22. Оптимизированные слои и элементарные ячейки. (а) – Н-L₅₋₇Т1; (б) – Н-L₅₋₇Т2. Серым цветом обозначены атомы фтора (под слоем), а белым – атомы углерода (над слоем)

В таблице 3.16 приведены длины векторов элементарных трансляций (a и b), деформационный параметр (Def), слоевая плотность (ρ), полная энергия (E_{total}), энергия сублимации (E_{sub}), ширина запрещенной зоны (Δ), количество атомов (N) для слоев графанов H-L₅₋₇T1, H-L₅₋₇T2.

Таблица 3.16. Параметры графанов H-L₅₋₇T1, H-L₅₋₇T2: a, b, Def, ρ , E_{total} , E_{sub} , Δ . N – число атомов в элементарной ячейке

Тип	H-L ₅₋₇ T1	H-L ₅₋₇ T2
Сингония	Mon	Mon
a, Å	4.937	4.659
b, Å	4.771	4.754
N	16	16
Def, град	39.38	25.14
ρ , мг/м ²	0.76	0.80
E_{total} , эВ	173.03	173.19
E_{sub} , эВ	11.14	11.30
Δ , эВ	5.73	6.12

3.1.2.5. Монослои из четырех- и восьмиугольных циклов H-L₄₋₈

Согласно принципу эквивалентности, может существовать шесть типов присоединения атомов водорода к графеновому слою L₄₋₈: T1, T2, T3, T4, T5 и T6. В результате оптимизации выяснилось, что графеновый слой типа T3 (H-L₄₋₈T3) разрушается, так что устойчивыми оказались только пять слоев: H-L₄₋₈T1, H-L₄₋₈T2, H-L₄₋₈T4, H-L₄₋₈T5 и H-L₄₋₈T6. Элементарные ячейки и оптимизированные структуры этих типов графана приведены на рисунке 3.23.

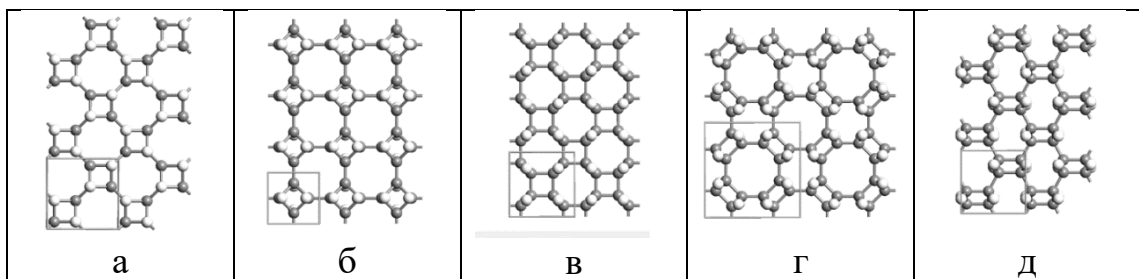


Рисунок 3.23. Элементарные ячейки и оптимизированные структуры графанов полиморфа L₄₋₈: (а) – H-L₄₋₈T1; (б) – H-L₄₋₈T2; (в) – H-L₄₋₈T4; (Г) – H-L₄₋₈T5; (Д) – H-L₄₋₈T6. Серым цветом обозначены атомы фтора (за слоем), а белым атомы углерода (над слоем)

В таблице 3.17 приведены длины векторов элементарных трансляций (a и b), деформационный параметр (Def), слоевая плотность (ρ), полная энергия (E_{total}), энергия сублимации (E_{sub}), ширина запрещенной зоны (Δ), количество атомов (N) для слоев графенов H-L₄₋₈T1, H-L₄₋₈T2, H-L₄₋₈T3, H-L₄₋₈T4, H-L₄₋₈T5, H-L₄₋₈T6.

Таблица 3.17. Параметры графенов H-L₄₋₈T1, H-L₄₋₈T2, H-L₄₋₈T3, H-L₄₋₈T4, H-L₄₋₈T5, H-L₄₋₈T6: a, b, Def, ρ , E_{total} , E_{sub} , Δ . N – число атомов в элементарной ячейке

Тип	H-L ₄₋₈ T1	H-L ₄₋₈ T2	H-L ₄₋₈ T3	H-L ₄₋₈ T4	H-L ₄₋₈ T5	H-L ₄₋₈ T6
Сингония	Tetr	Tetr	Tetr	Tetr	Tetr	Ort
a, Å	5.026	3.648	–	4.596	6.821	4.895
b, Å						4.875
N	16	8	8	16	32	16
Def, град	55.76	92.51	–	38.54	68.95	44.30
ρ , мг/м ²	0.68	0.65	–	0.82	0.74	0.72
E_{total} , эВ	1384.31	690.35	–	1384.5	2763.8	1384.5
E_{total} , эВ	173.04	172.59	–	173.06	172.74	173.06
E_{sub} , эВ	11.15	10.70	–	11.18	10.85	11.17
Δ , эВ	5.89	6.46	–	5.66	4.76	6.15

3.1.2.6. Анализ полученных результатов

В результате проведенных расчетов было найдено 16 устойчивых типов графана: пять типов полиморфа L₆: H-L₆T1, H-L₆T2, H-L₆T3, H-L₆T4, H-L₆T5, один тип полиморфа L₃₋₁₂: H-L₃₋₁₂T1, два типа полиморфа L₅₋₇: H-L₅₋₇T1, H-L₅₋₇T2, пять типов полиморфа L₄₋₈: H-L₄₋₈T1, H-L₄₋₈T2, H-L₄₋₈T4, H-L₄₋₈T5, H-L₄₋₈T6, три типа полиморфа L₄₋₆₋₁₂: H-L₄₋₆₋₁₂T1, H-L₄₋₆₋₁₂T2, H-L₄₋₆₋₁₂T3. Один слой – F-L₄₋₈T3 оказался неустойчивым – разрушился при оптимизации.

При геометрической оптимизации была обнаружена общая закономерность: изначально плоская структура графеновых полиморфов становится гофрированной, а атомы углерода смещаются в направлении присоединяемых атомов водорода.

В таблице 3.18 приведены структурные и энергетические параметры всех полученных типов графенов H-L₆, H-L₃₋₁₂, H-L₄₋₆₋₁₂, H-L₅₋₇, H-L₄₋₈.

Таблица 3.18. Структурные и энергетические параметры всех полученных графенов Н-L₆T1, Н-L₆T2, Н-L₆T3, Н-L₆T4, Н-L₆T5, Н-L₃₋₁₂T1, Н-L₄₋₆₋₁₂T1, Н-L₄₋₆₋₁₂T2, Н-L₄₋₆₋₁₂T3, Н-L₅₋₇T1, Н-L₅₋₇T2, Н-L₄₋₈T1, Н-L₄₋₈T2, Н-L₄₋₈T4, Н-L₄₋₈T5, Н-L₄₋₈T6

Тип	Сингония	a, Å	b, Å	E _{total} , эВ	E _{sub} , эВ	Def, град	Δ, эВ	N	ρ, мг/м ²
Н-L ₆ T1	Hex	2.570	2.570	173.4	11.48	11.59	5.66	4	0.76
Н-L ₆ T2	Ort	2.541	4.314	173.3	11.38	13.24	5.51	8	0.79
Н-L ₆ T3	Ort	2.566	3.862	173.3	11.43	15.62	5.62	8	0.87
Н-L ₆ T4	Ort	4.604	4.346	173.3	11.36	16.31	5.53	16	0.86
Н-L ₆ T5	Ort	5.007	4.433	173.2	11.33	22.43	5.63	16	0.78
Н-L ₃₋₁₂ T1	Hex	4.683		172.9	11.03	88.65	5.20	12	0.68
Н-L ₄₋₆₋₁₂ T1	Hex	6.990		172.9	11.03	54.16	6.04	24	0.61
Н-L ₄₋₆₋₁₂ T2	Hex	7.070		172.6	10.75	69.81	5.90	24	0.60
Н-L ₄₋₆₋₁₂ T3	Hex	6.298		173.0	11.10	46.87	5.20	24	0.76
Н-L ₅₋₇ T1	Mon	4.937	4.771	173.0	11.14	39.38	5.73	16	0.76
Н-L ₅₋₇ T2	Mon	4.659	4.754	173.2	11.30	25.14	6.12	16	0.80
Н-L ₄₋₈ T1	Tetr	5.026		173.0	11.15	55.76	5.89	16	0.68
Н-L ₄₋₈ T2	Tetr	3.648		172.6	10.70	92.51	6.46	8	0.65
Н-L ₄₋₈ T4	Tetr	4.596		173.1	11.18	38.54	5.66	16	0.82
Н-L ₄₋₈ T5	Tetr	6.821		172.7	10.85	68.95	4.76	32	0.74
Н-L ₄₋₈ T6	Ort	4.895	4.875	173.1	11.17	44.30	6.15	16	0.72

Наиболее деформированными являются графеновые слои Н-L₄₋₈T2 и Н-L₃₋₁₂T1 с деформационными параметрами, равными 92.51° и 88.65°, соответственно, а наименее деформированными слои Н-L₆T1, Н-L₆T2 и Н-L₆T3 с деформационными параметрами, равными 11.59°, 13.24° и 15.62°, соответственно. Разница между наибольшим и наименьшим значением деформационных параметров составила 80.92°. Все слои графана на основе полиморфа L₆ оказались наименее деформированными. Графан полиморфа L₅₋₇ типа Н-L₅₋₇T2 имеет значение деформационного параметра 25.14°, которое близко к значению 22.43° для Н-L₆T5.

Значения энергии сублимации E_{sub} оказались наибольшими у слоев типов Н-L₆T1, Н-L₆T3 и Н-L₆T2 и составили 11.48, 11.43 и 11.38 эВ, соответственно.

Отметим, что значения энергии сублимации всех полученных графанов достаточно велики, что означает, что эти слои могут устойчиво существовать при нормальных условиях.

Слой H-L₄₋₆₋₁₂T2 обладает наибольшим среди H-L₄₋₆₋₁₂ деформационным параметром, наибольшим параметром ячейки и наименьшей энергией сублимации. То есть, этот графан обладает большой длиной C-C-связи и, соответственно, не высокой прочностью.

На рисунке 3.24 приведена зависимость энергии сублимации E_{sub} всех исследованных графановых слоев от деформационного параметра.

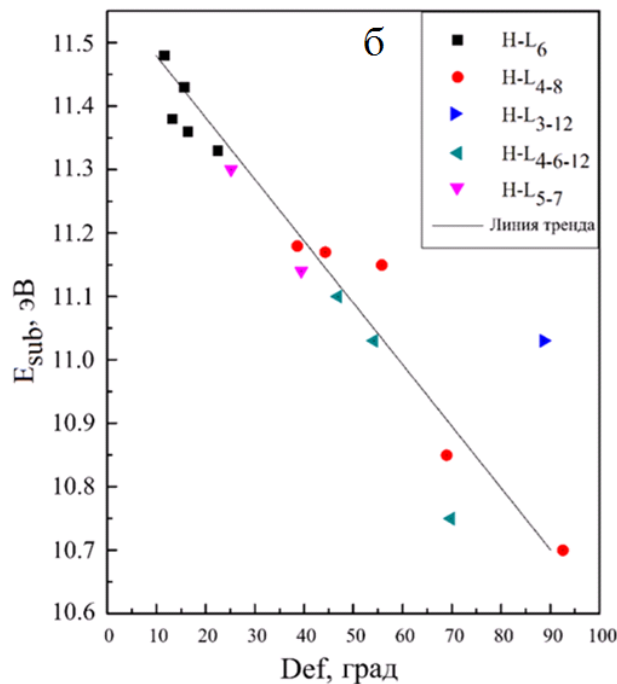


Рис. 3.24. Зависимость энергии сублимации E_{sub}^0

Как видно из этого рисунка, энергия сублимации уменьшается с увеличением деформационного параметра по линейному закону.

Слоевая плотность исследуемых графанов ρ лежит в диапазоне $0.60 \div 0.87$ мг/м² и близка к плотности исходного (не функционализированного) графена L₆ – 0.74 мг/м². Графан H-L₆T3 с наибольшей слоевой плотностью обладает близкой к максимальной энергией сублимации.

Слой графана H-L₄₋₆₋₁₂T2 среди всех типов графанов полиморфа L₄₋₆₋₁₂ обладает наибольшим деформационным параметром, наибольшим параметром

ячейки и наименьшей энергией сублимации. То есть, этот графан обладает большой длиной С-С-связи и, соответственно, низкой прочностью.

Ширина запрещенной зоны в рассмотренных типах графана различных полиморфов минимальна у графана типа Н- $L_{4,8}T5$ (4.76 эВ) и максимальна у графана типа Н- $L_{4,8}T2$ с (6.46 эВ).

Отметим, что сравнение с результатами расчетов, проведенных в [128] для Н- L_6 графана, показало, что в обеих работах энергии сублимации совпадают, а значения ширин запрещенной зоны и слоевой плотности отличаются менее, чем на 2% (из-за разного выбора элементарных ячеек).

3.1.3. Гидроксиграфен

При присоединении гидроксильной группы помимо С-О-связи между углеродным слоев и атомом кислорода существует еще и О-Н-связь – связь между атомом кислорода и атомом водорода с варьирующейся пространственной ориентацией. Наличие этой связи делает некорректным использование уравнения (2.4) для расчета деформационного параметра в гидроксиграфенах. Поэтому для гидроксиграфенов параметр деформации не рассчитывался.

3.1.3.1. Монослой из шестиугольных циклов ОН- L_6

Согласно принципу эквивалентности к графеновому слою L_6 существует пять типов присоединения ОН-группы: T1, T2, T3, T4, T5 и T6. В исходном положении атомы водорода располагались так, что О-Н-связь ориентировалась перпендикулярно плоскости графенового слоя.

Согласно сделанной ранее классификации в типе присоединения T1 каждый углеродный атом с присоединенной с одной стороны слоя ОН-группой окружен тремя соседними атомами углерода, к каждому из которых, в свою очередь, присоединены ОН- группы с противоположной стороны слоя. При моделировании слоя типа T1 сначала нами была взята элементарная ячейка гексагональной сингонии, состоящая из двух атомов углерода и двух ОН-групп. На рисунке 3.23 показан процесс геометрической оптимизации слоя. На начальных этапах оптимизации атомы водорода смещались так, что угол между связями Н-О-С уменьшался от 180 до 108°. При этом связи ОН-групп, присоединенных с разных

сторон слоя к двум соседствующим атомам углерода, были ориентированы вдоль одного направления. При дальнейшей оптимизации происходил разрыв всех С-С-связей, а затем кислород-водородных связей. После этого сформировались новые связи: сначала между атомами углерода и водорода, а затем и между атомами углерода. В конечном итоге слой ОН- L_6T1 превратился в совокупность молекул глиоксаля $C_2H_2O_2$ (см. рис. 3.23к) – слой разрушился.

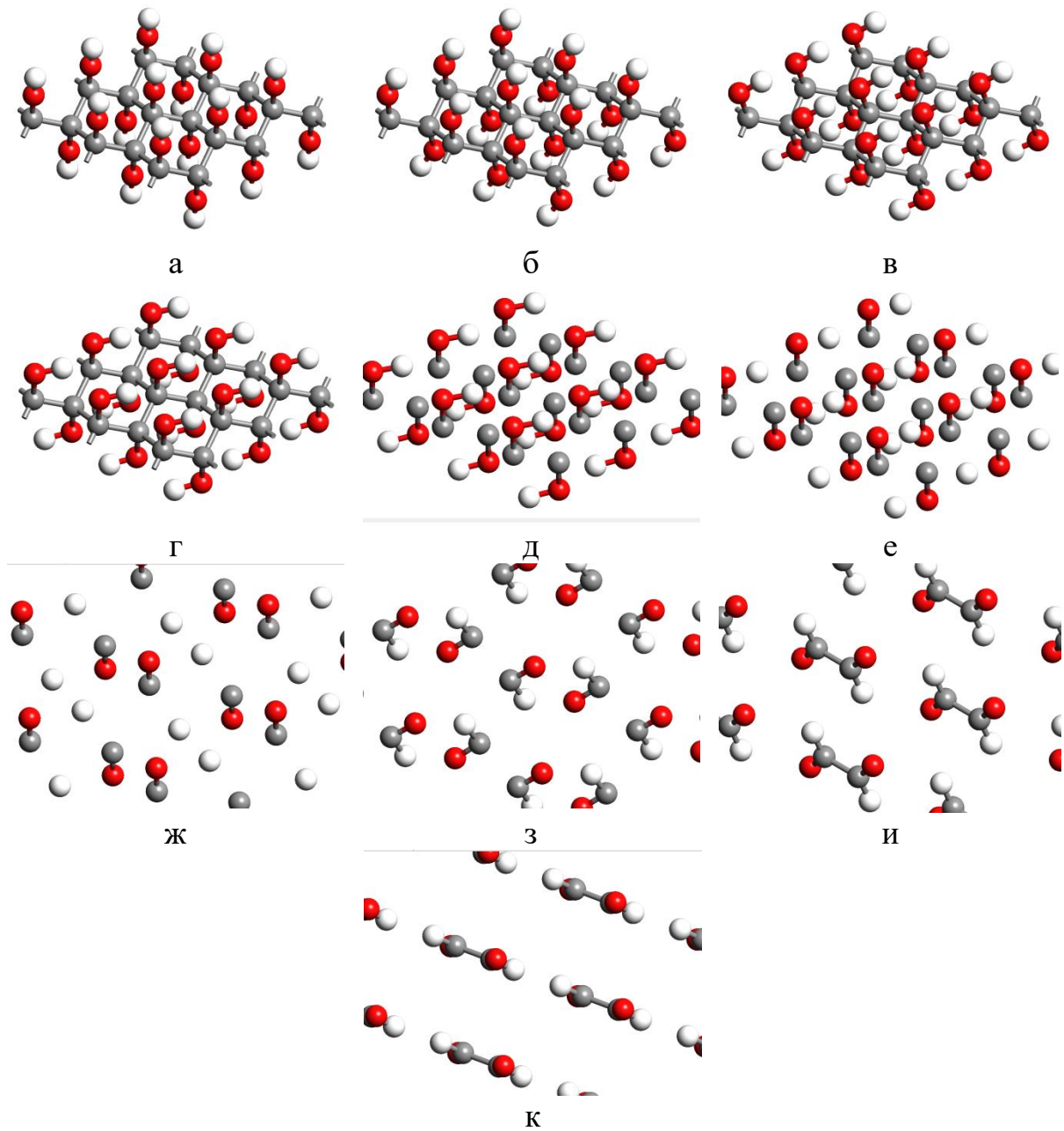


Рис. 3.25. Этапы геометрической оптимизации гидроксиграфенового слоя ОН- L_6T1 при выборе гексагональной элементарной ячейки. Номер шага

оптимизации: а – 0, б – 16, в – 26, г – 52, д – 128, е – 136, ж – 173, з – 214, и – 275, к – 324

Разрушение этого слоя гидроксиграфена произошло потому, что нами была неправильно выбрана сингония элементарной ячейки. После этого в качестве элементарной ячейки этого же типа слоя гидроксиграфена (ОН-L₆T1) взяли орторомбическую ячейку. Она содержала 4 атома углерода и 4 ОН-группы. Оказалось, что в таком случае структура слоя ОН-L₆T1 является устойчивой. На рисунке 3.26 а приведена оптимизированная структура элементарной ячейки слоя ОН-L₆T1.

На рисунке 3.26 приведены оптимизированные структуры ячеек слоев гидроксиграфенов ОН-L₆T1, ОН-L₆T2, ОН-L₆T3, ОН-L₆T4 и ОН-L₆T5.

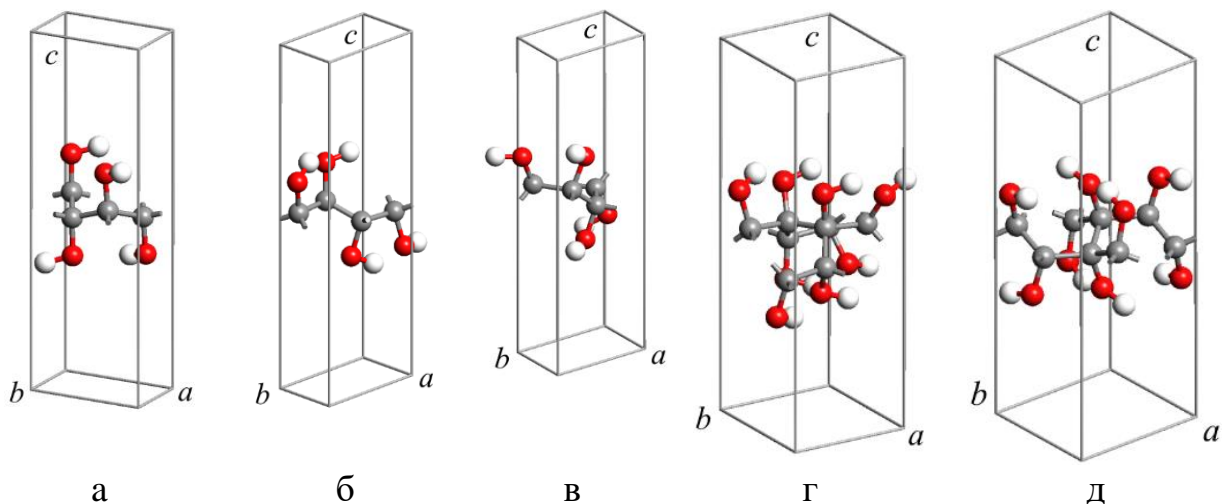


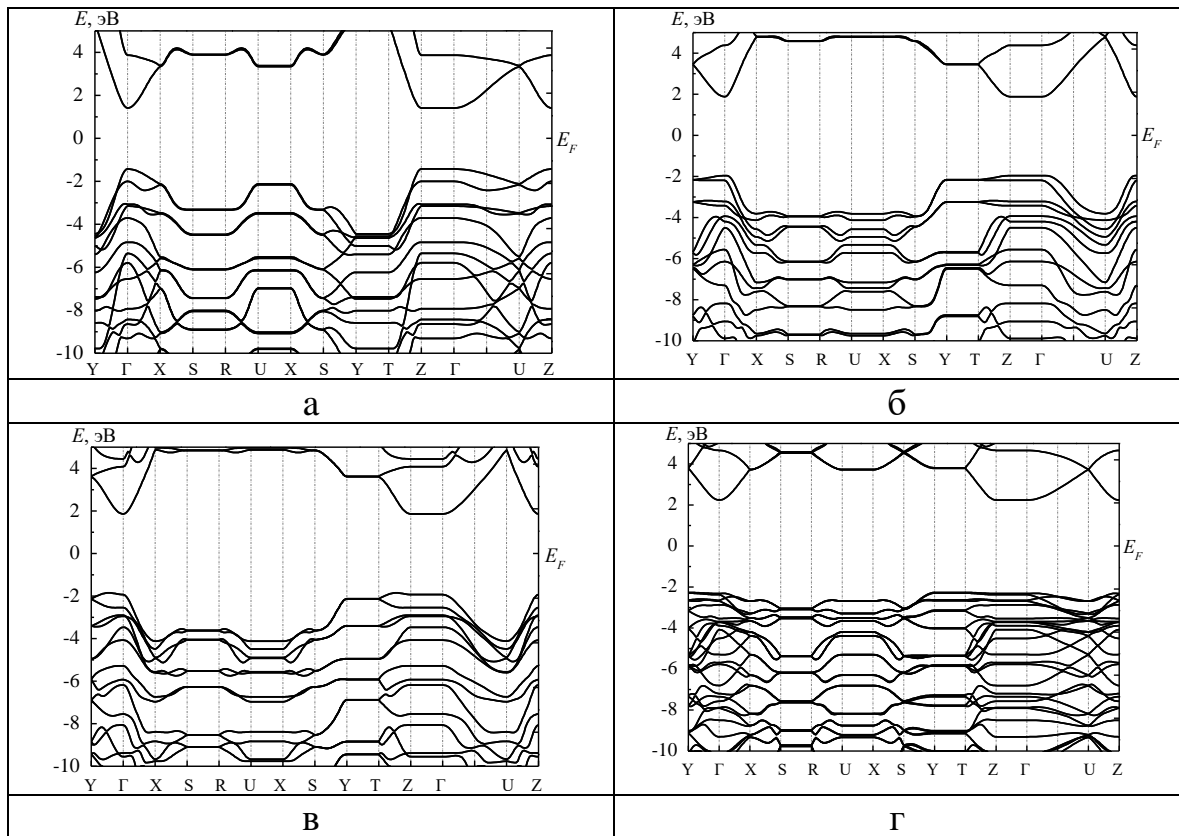
Рис. 3.26. Оптимизированные орторомбические ячейки гидроксиграфенов ОН-L₆: (а) – ОН-L₆T1, (б) – ОН-L₆T2, (в) – ОН-L₆T3, (г) – ОН-L₆T4, (д) – ОН-L₆T5. Серым цветом обозначены атомы углерода, красным – атомы кислорода, белым – атомы водорода

В таблице 3.19 приведены длины векторов элементарных трансляций (а и b), слоевая плотность (ρ), длины межатомных связей (L_{i-j}), полная энергия (E_{total}), энергия сублимации (E_{sub}), ширина запрещенной зоны (Δ) для слоев гидроксиграфенов ОН-L₆T1, ОН-L₆T2, ОН-L₆T3, ОН-L₆T4, ОН-L₆T5. Общее количество атомов в ячейках обозначено N.

Таблица 3.19. Параметры гидроксиграфенов OH-L₆T1, OH-L₆T2, OH-L₆T3, OH-L₆T4, OH-L₆T5: a, b, ρ, L_{H-O}, L_{C-O}, L_{C-C}, E_{total}, E_{sub}, Δ. N – число атомов в элементарной ячейке

Слой	OH-L ₆ T1	OH-L ₆ T2	OH-L ₆ T3	OH-L ₆ T4	OH-L ₆ T5
a, Å	4.477	2.623	2.664	5.003	5.125
b, Å	2.637	4.526	4.212	4.540	4.630
N, атом	12	12	12	24	24
ρ, мг/м ²	1.63	1.62	1.72	1.70	1.62
L _{H-O} , Å	1.046	1.063	1.051	1.062	1.079
L _{C-O} , Å	1.463	1.465	1.465	1.463	1.455
L _{C-C} , Å	1.59	1.62	1.58	1.62	1.61
E _{total} , эВ	2429.32	2428.6	2428.93	4856.75	4857.37
E _{total} , эВ	607.33	607.15	607.23	607.09	607.17
E _{sub} , эВ	18.93	18.75	18.83	18.69	18.77
Δ, эВ	3.02	3.93	3.87	4.56	3.85

Результаты расчетов зонной структуры типов гидроксиграфена L₆ приведены на рис. 3.27.



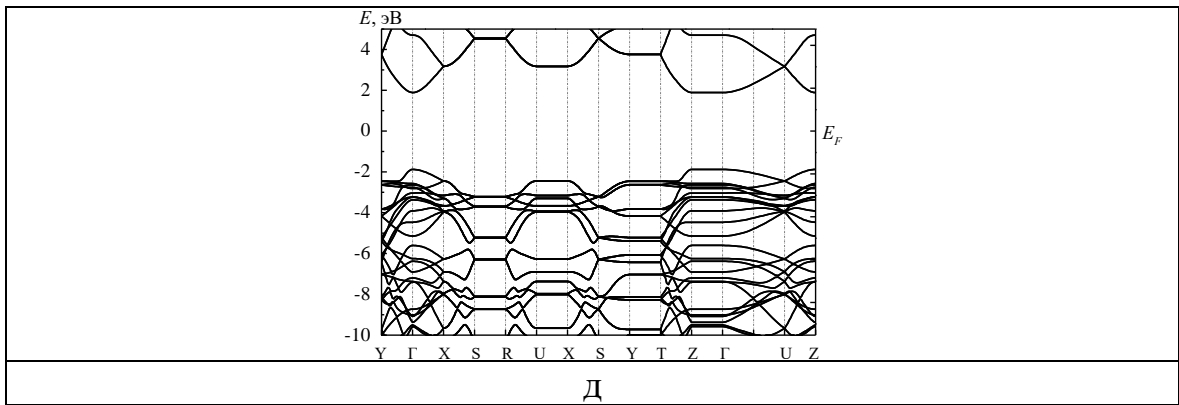


Рис. 3.27. Зонная структура гидроксиграфенов: (а) – OH-L₆T1; (б) – OH-L₆T2; (в) – OH-L₆T4; (г) – OH-L₆T5; (д) – OH-L₆T6

3.1.3.2. Монослои из треугольных и двенадцатиугольных циклов OH-L₃₋₁₂

Согласно принципу эквивалентности к графеновому слою L₃₋₁₂ существует только один тип присоединения гидроксильной группы – тип T1. Элементарная ячейка в этом слое являлась гексагональной. В ходе оптимизации слой гидроксиграфена OH-L₃₋₁₂T1 распался на отдельные атомы. На рисунке 3.28 приведена элементарная ячейка за шаг до распада.

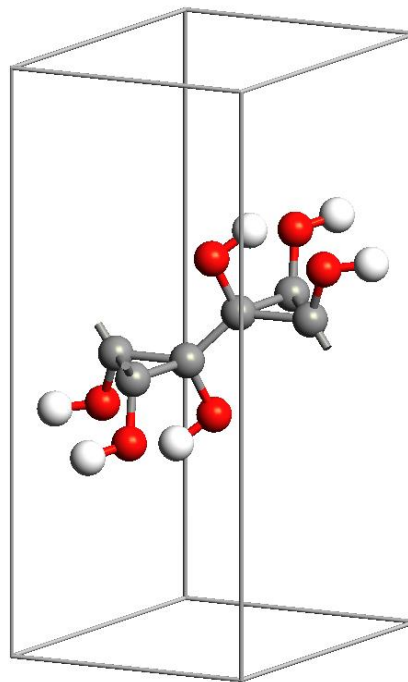


Рис. 3.28. Элементарная ячейка гидроксиграфена OH-L₃₋₁₂T1 за шаг до разрушения

В таблице 3.20 приведены длины векторов элементарных трансляций (а и b) и количество атомов в гексагональной ячейке гидроксиграфена OH-L₃₋₁₂T1.

Таблица 3.20. Параметры гидроксиграфена $\text{OH-L}_{3-12}\text{T1}$: a и b. N – число атомов в элементарной ячейке

Тип	$\text{OH-L}_{3-12}\text{T1}$
Сингония	Hex
a, Å	5.36
b, Å	
N	18

3.1.3.3. Монослой из четырех-, шести- и двенадцатиугольных циклов OH-L_{4-6-12}

Согласно принципу эквивалентности, может существовать только три типа присоединения атомов фтора к графеновому слою L_{4-6-12} : T1, T2 и T3. При оптимизации два слоя типов T1 и T3 оказались устойчивыми, а слой типа T2 распался на отдельные молекулярные группы. Элементарные ячейки оптимизированных слоев всех трех типов гидроксиграфена ($\text{OH-L}_{4-6-12}\text{T1}$, $\text{OH-L}_{4-6-12}\text{T2}$ и $\text{OH-L}_{4-6-12}\text{T3}$) приведены на рисунке 3.29.

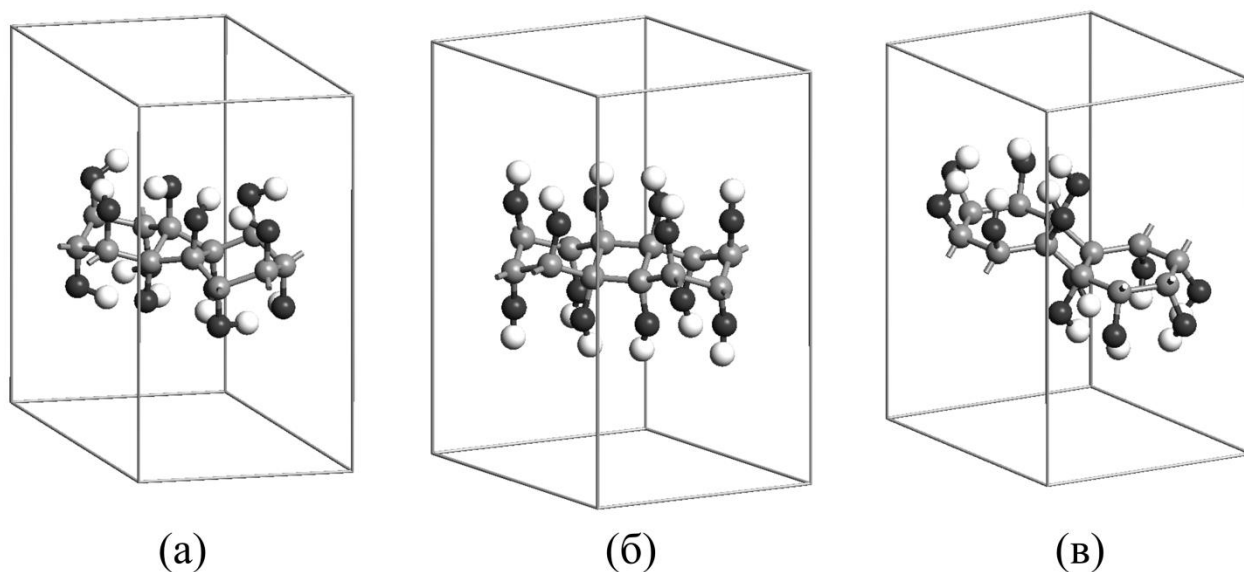


Рис. 3.29. Элементарные ячейки гидроксиграфенов: (a) – $\text{OH-L}_{4-6-12}\text{T1}$, (б) – $\text{OH-L}_{4-6-12}\text{T2}$ (за шаг до распада) и (в) – $\text{OH-L}_{4-6-12}\text{T3}$. Серым цветом обозначены атомы углерода, черным атомы кислорода, белым атомы водорода

В таблице 3.21 приведены длины векторов элементарных трансляций (a и b), слоевая плотность (ρ), полная энергия (E_{total}), энергия сублимации (E_{sub}), ширина запрещенной зоны (Δ) для слоев гидроксиграфенов $\text{OH-L}_{4-6-12}\text{T1}$, $\text{OH-L}_{4-6-12}\text{T2}$ и $\text{OH-L}_{4-6-12}\text{T3}$.

Таблица 3.21. Параметры гидроксиграфенов OH-L₄₋₆₋₁₂T1, OH-L₄₋₆₋₁₂T2 и OH-L₄₋₆₋₁₂T3: a, b, ρ, E_{total}, E_{sub}, Δ. N – число атомов в элементарной ячейке

Тип	OH-L ₄₋₆₋₁₂ T1	OH-L ₄₋₆₋₁₂ T2	OH-L ₄₋₆₋₁₂ T3
Сингония	Hex	Hex	Hex
a, Å	7.080	7.080	7.028
b, Å	7.080	7.080	7.028
N	36	36	36
ρ, мг/м ²	1.34	–	1.36
E _{total} , эВ	7279	–	7269
E _{total} , эВ	606.6	–	605.8
E _{sub} , эВ	18.16	–	17.37
Δ, эВ	3.33	–	1.93

На рисунках 3.30 и 3.31 приведены функции плотности электронных состояний и зонные структуры гидроксиграфенов OH-L₄₋₆₋₁₂T1 и OH-L₄₋₆₋₁₂T3.

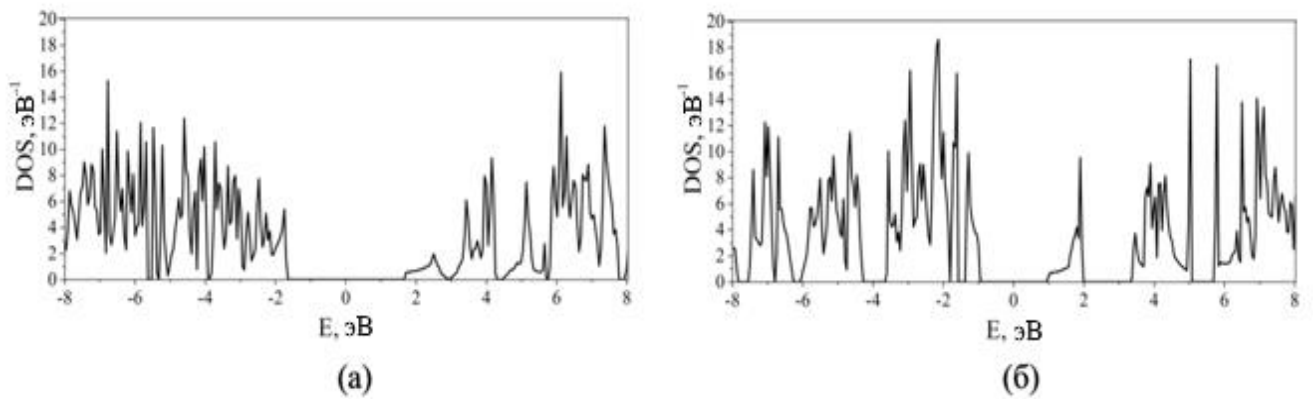


Рис. 3.30. Функции плотности электронных состояний гидроксиграфенов: (а) – OH-L₄₋₆₋₁₂T1; (б) – OH-L₄₋₆₋₁₂T2

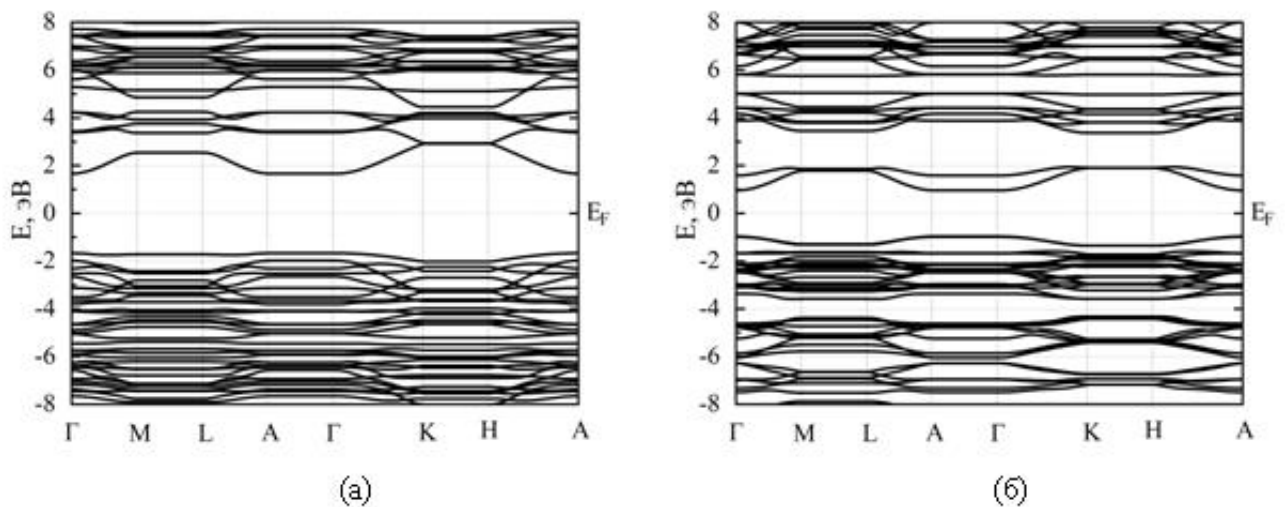


Рис. 3.31. Зонная структура гидроксиграфенов: (а) – OH-L₄₋₆₋₁₂T1, (б) – OH-L₄₋₆₋₁₂T2

3.1.3.4. Монослой из пятиугольных и семиугольных циклов OH-L₅₋₇

Согласно принципу эквивалентности к графеновому слою L₅₋₇ существует только два типа присоединения гидроксильной группы: T1 и T2. Для слоев OH-L₅₋₇ элементарная ячейка в том и другом типе является моноклинной и содержит 24 атома.

На рисунке 3.32 приведены элементарные ячейки геометрически оптимизированных гидроксиграфенов OH-L₅₋₇T1 и OH-L₅₋₇T2.

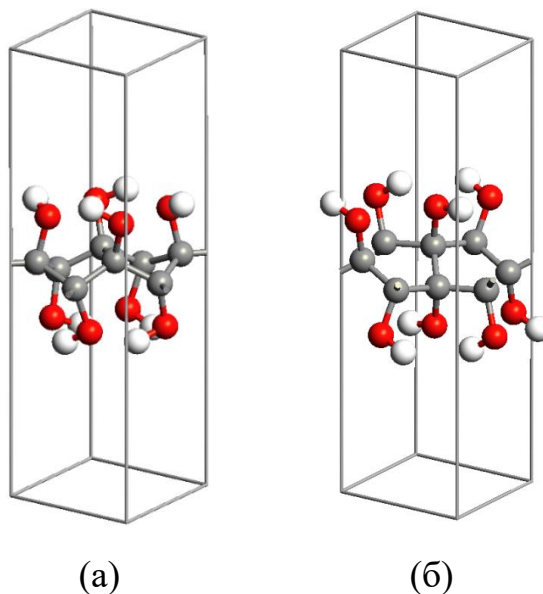


Рис. 3.32. Элементарные ячейки гидроксиграфенов: (а) – OH-L₅₋₇T1, (б) – OH-L₅₋₇T2. Серым цветом обозначены атомы углерода, красным – атомы кислорода, белым – атомы водорода

В таблице 3.22 приведены длины векторов элементарных трансляций (a и b), слоевая плотность (ρ), полная энергия (E_{total}), энергия сублимации (E_{sub}), ширина запрещенной зоны (Δ) для слоев гидроксиграфенов OH-L₅₋₇T1, OH-L₅₋₇T2.

Таблица 3.22. Параметры гидроксиграфенов OH-L₅₋₇T1 и OH-L₅₋₇T2: a, b, ρ , E_{total} , E_{sub} , Δ . N – число атомов в элементарной ячейке

Тип	OH-L ₅₋₇ T1	OH-L ₅₋₇ T2
Сингония	Mon	Mon
a, Å	5.20	5.01
b, Å	4.79	4.77
N	24	24
ρ , мг/м ²	1.61	1.67
E_{total} , эВ	4852.8	4856.9

$E_{total}, \text{эВ}$	606.60	607.12
$E_{sub}, \text{эВ}$	18.20	18.72
$\Delta, \text{эВ}$	3.74	3.95

В таблице 3.23 приведены длины межатомных связей в слоях гидроксиграфенов ОН-L₅₋₇T1 и ОН-L₅₋₇T2.

Таблица 3.23. Длины С-С-связей и С-О-связей L_{i-j} в гидроксиграфенах ОН-L₅₋₇T1 и ОН-L₅₋₇T2

	ОН-L ₅₋₇ T1	ОН-L ₅₋₇ T2			
L_{I-I}	1.632	L_{I-I}	1.534	$L_{III-III}$	1.541
L_{II-II}	1.601	L_{I-II}	1.725	L_{III-IV}	1.592
L_{I-III}	1.563	L_{I-IV}	1.582	L_{IV-IV}	1.575
L_{II-III}	1.643	L_{II-II}	1.567		
$L_{III-III}$	1.626	L_{II-III}	1.563		

На рисунке 3.33 представлены зонные структуры и функции плотности состояний гидроксиграфенов ОН-L₅₋₇T1 и ОН-L₅₋₇T2.

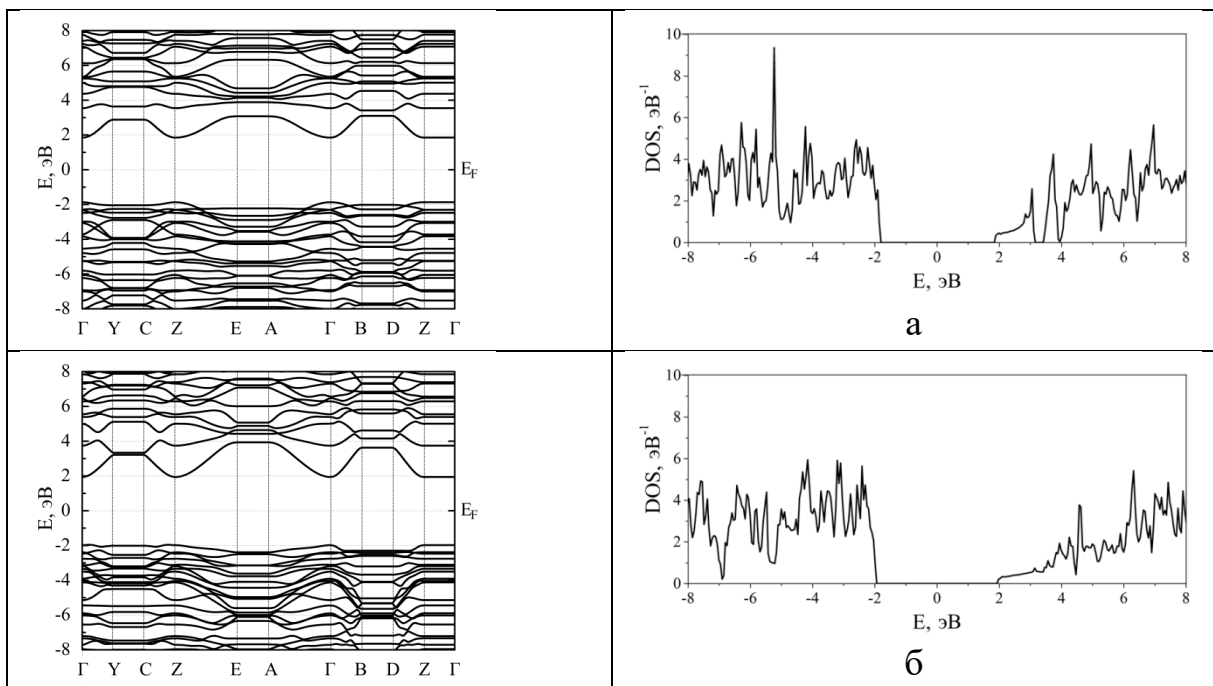


Рис. 3.33. Зонная структура и функция плотности состояний гидроксиграфенов: (а) – ОН-L₅₋₇T1; (б) – ОН-L₅₋₇T2

3.1.3.5. Монослой из четырех- и восьмиугольных циклов ОН-L₄₋₈

Согласно принципу эквивалентности, к графеновому слою L₄₋₈ может существовать шесть типов присоединения атомов фтора Т1, Т2, Т3, Т4, Т5 и Т6. В результате оптимизации выяснилось, что структура гидроксиграфена ОН-L₄₋₈T3

разрушается, так что устойчивыми оказались только пять слоев: $\text{OH-L}_{4-8}\text{T1}$, $\text{OH-L}_{4-8}\text{T2}$, $\text{OH-L}_{4-8}\text{T4}$, $\text{OH-L}_{4-8}\text{T5}$ и $\text{OH-L}_{4-8}\text{T6}$. Элементарные ячейки всех этих пяти устойчивых типов гидроксиграфена приведены на рисунке 3.34.

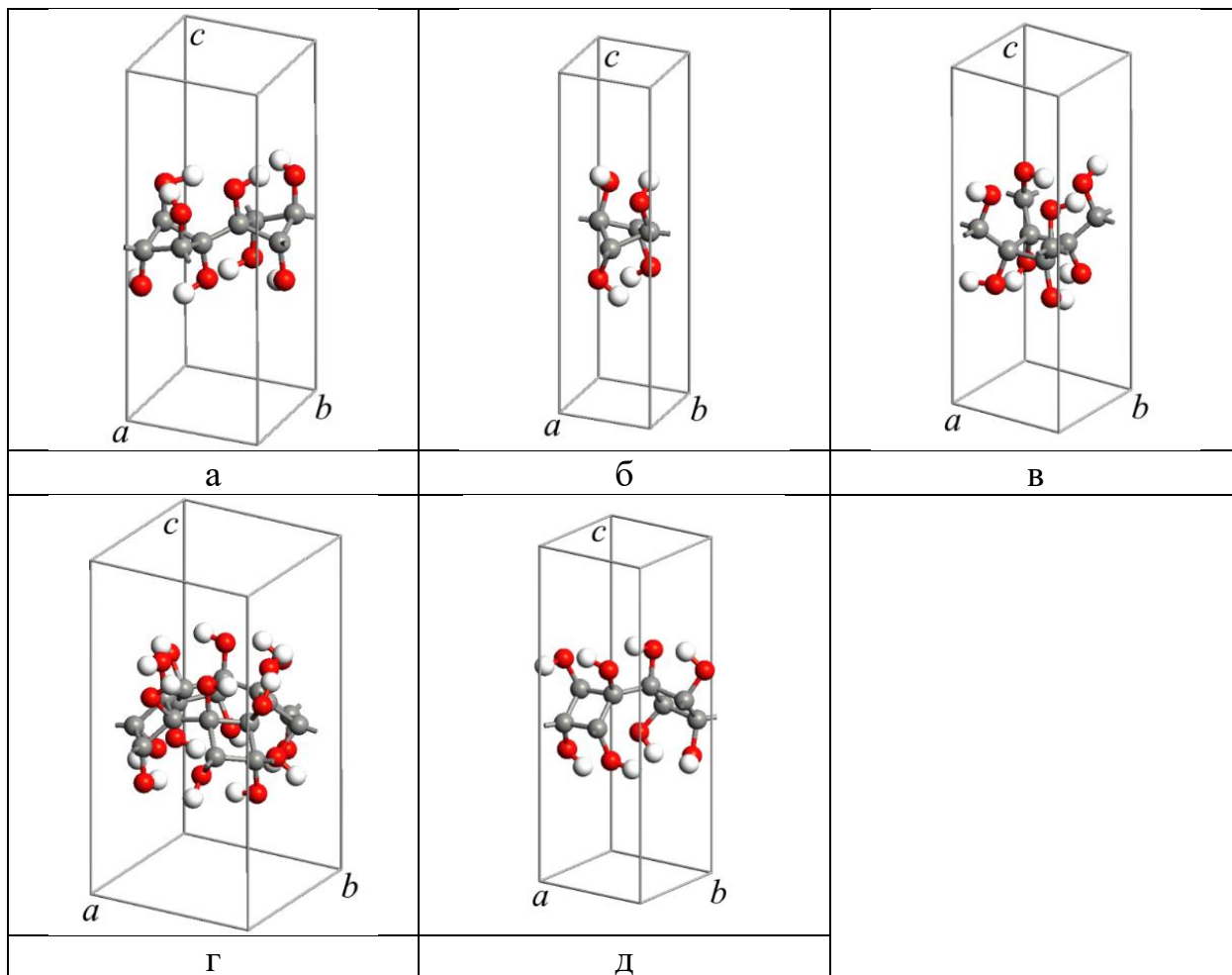


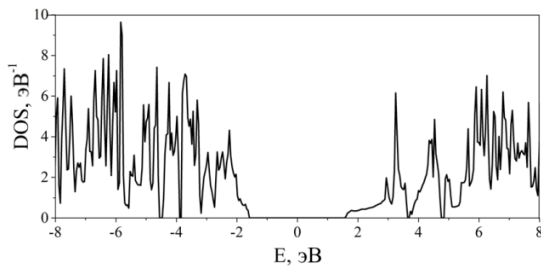
Рис. 3.34. Элементарные ячейки гидроксиграфенов: (а) – $\text{OH-L}_{4-8}\text{T1}$, (б) – $\text{OH-L}_{4-8}\text{T2}$, (в) – $\text{OH-L}_{4-8}\text{T4}$, (г) – $\text{OH-L}_{4-8}\text{T5}$, (д) – $\text{OH-L}_{4-8}\text{T6}$. Серым цветом обозначены атомы углерода, красным – атомы кислорода, белым – атомы водорода

В таблице 3.24 приведены длины векторов элементарных трансляций (a и b), слоевая плотность (ρ), длины межатомных связей (L_{i-j}), полная энергия (E_{total}), энергия сублимации (E_{sub}), ширина запрещенной зоны (Δ), средние значения длин связей: между атомами водорода и кислорода (L_{OH}), между атомами углерода и кислорода (L_{CO}), между атомами углерода в четырехугольных циклах (L_{C4}) и между четырехугольными циклами (L_{C4C4}) для исследуемых слоев гидроксиграфенов.

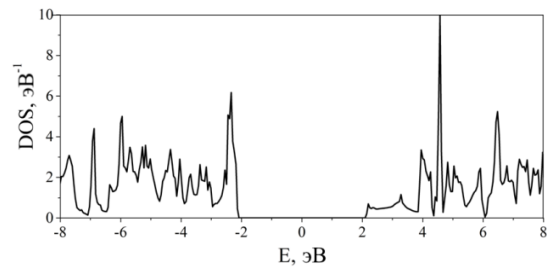
Таблица 3.24. Параметры гидроксиграфенов ОН-L₄₋₈T1, ОН-L₄₋₈T2, ОН-L₄₋₈T4, ОН-L₄₋₈T5, ОН-L₄₋₈T6: a, b, ρ, L_{OH}, L_{CO}, L_{C4}, L_{C4C4}, E_{total}, E_{sub}, Δ. N – число атомов в элементарной ячейке

Тип	ОН-L ₄₋₈ T1	ОН-L ₄₋₈ T2	ОН-L ₄₋₈ T4	ОН-L ₄₋₈ T5	ОН-L ₄₋₈ T6
Сингония	Tetr	Tetr	Ort	Tetr	Mon
a, Å	5.220	3.753	4.941	7.088	4.926
b, Å	5.220	3.753	4.957	7.088	4.967
N	24	12	24	48	24
ρ, мг/м ²	1.420	1.374	1.580	1.540	1.582
L _{OH} , Å	1.027	1.002	1.097	1.034	1.047
L _{CO} , Å	1.464	1.521	1.454	1.500	1.466
L _{C4} , Å	1.660	1.635	1.649	1.615	1.623
L _{C4C4} , Å	1.540	1.593	1.543	1.582	1.594
E _{total} , эВ	4855.26	2423.36	4855.37	9699.83	4854.82
E _{total} , эВ	606.91	605.84	606.92	606.24	606.85
E _{sub} , эВ	18.51	17.44	18.52	17.84	18.45
Δ, эВ	3.24	4.30	4.26	4.38	4.48

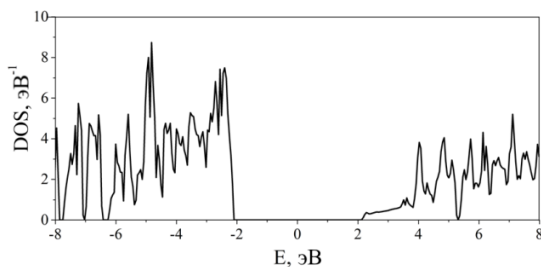
На рисунках 3.35 и 3.36 приведены зонные структуры и функции плотности электронных состояний для гидроксиграфенов ОН-L₄₋₈T1, ОН-L₄₋₈T2, ОН-L₄₋₈T4, ОН-L₄₋₈T5 и ОН-L₄₋₈T6.



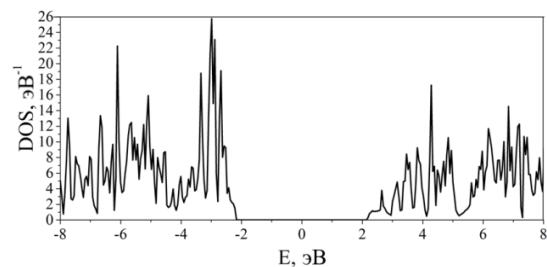
а



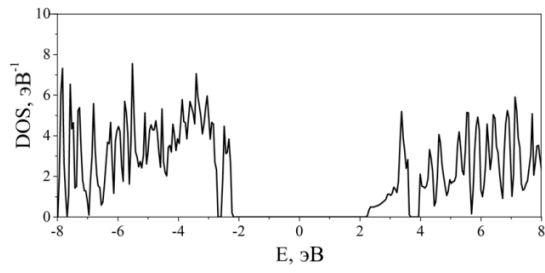
б



в

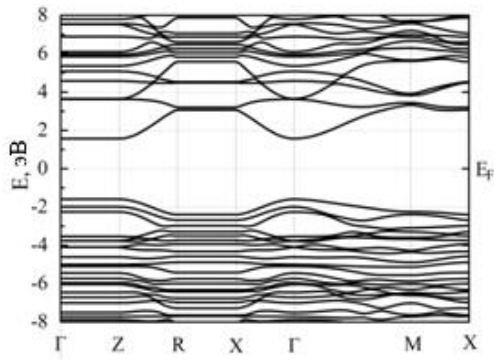


г

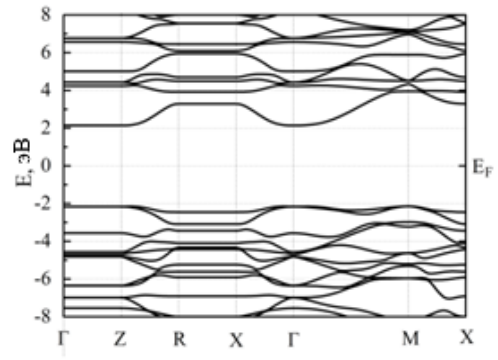


Д

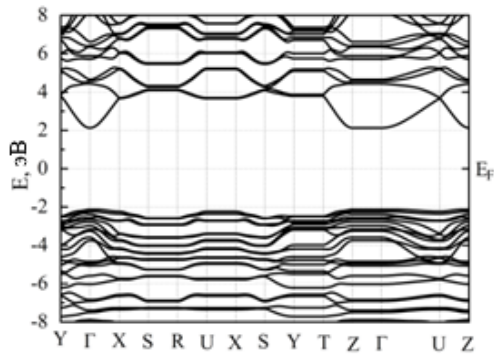
Рис. 3.35. Функция плотности электронных состояний гидроксиграфенов: (а) – OH-L₄₋₈T1; (б) – OH-L₄₋₈T2; (в) – OH-L₄₋₈T4; (г) – OH-L₄₋₈T5; (д) – OH-L₄₋₈T6



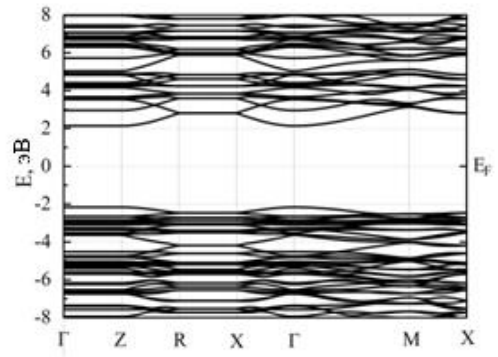
а



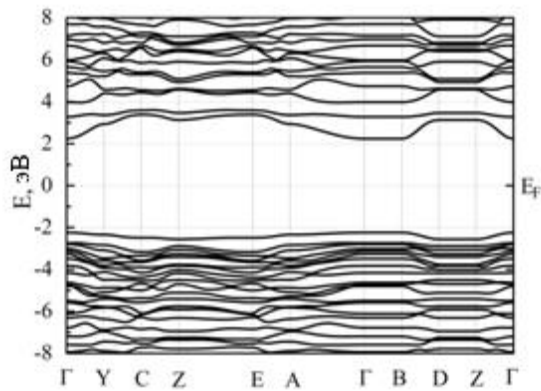
б



в



г



д

Рис. 3.36. Зонная структура гидроксиграфенов: (а) – OH-L₄₋₈T1; (б) – OH-L₄₋₈T2; (в) – OH-L₄₋₈T4; (г) – OH-L₄₋₈T5; (д) – OH-L₄₋₈T6

3.1.3.6. Анализ полученных результатов

В результате проведенных расчетов было найдено 14 устойчивых типов гидроксиграфена: пять типов полиморфа L₆: OH-L₆T1, OH-L₆T2, OH-L₆T3, OH-L₆T4, OH-L₆T5, пять типов полиморфа L₄₋₈: OH-L₄₋₈T1, OH-L₄₋₈T2, OH-L₄₋₈T4, OH-L₄₋₈T5, OH-L₄₋₈T6, два типа полиморфа L₄₋₆₋₁₂: OH-L₄₋₆₋₁₂T1, OH-L₄₋₆₋₁₂T3, два типа полиморфа L₅₋₇: OH-L₅₋₇T1, OH-L₅₋₇T2. Три слоя – OH-L₄₋₆₋₁₂T2, OH-L₃₋₁₂T1, OH-L₄₋₈T3 оказались неустойчивыми – разрушились при оптимизации.

При геометрической оптимизации было установлено, что изначально плоская структура графеновых полиморфов становится гофрированной, а атомы углерода смещаются в направлении гидроксильных групп.

В таблице 3.25 приведены структурные и энергетические параметры всех полученных гидроксиграфенов: OH-L₆, OH-L₃₋₁₂, OH-L₄₋₆₋₁₂, OH-L₅₋₇, OH-L₄₋₈.

Таблица 3.25. Структурные и энергетические параметры полученных гидроксиграфенов OH-L₆T1, OH-L₆T2, OH-L₆T3, OH-L₆T4, OH-L₆T5, OH-L₄₋₆₋₁₂T1, OH-L₄₋₆₋₁₂T3, OH-L₅₋₇T1, OH-L₅₋₇T2, OH-L₄₋₈T1, OH-L₄₋₈T2, OH-L₄₋₈T4, OH-L₄₋₈T5, OH-L₄₋₈T6

Тип слоя	Сингония	a, Å	b, Å	E _{total} , эВ	E _{sub} , эВ	Δ, эВ	N	ρ, мг/м ²
OH-L ₆ T1	Ort	4.477	2.637	607.3	18.93	3.02	12	1.63
OH-L ₆ T2	Ort	2.623	4.526	607.2	18.75	3.93	12	1.62
OH-L ₆ T3	Ort	2.664	4.212	607.2	18.83	3.87	12	1.72
OH-L ₆ T4	Ort	5.003	4.540	607.1	18.69	4.56	24	1.70
OH-L ₆ T5	Ort	5.125	4.630	607.2	18.77	3.85	24	1.62
OH-L ₄₋₆₋₁₂ T1	Hex	7.080	7.080	606.6	18.16	3.33	36	1.34
OH-L ₄₋₆₋₁₂ T3	Hex	7.028	7.028	605.8	17.37	1.93	36	1.36
OH-L ₅₋₇ T1	Mon	5.20	4.79	606.6	18.20	3.74	24	1.61
OH-L ₅₋₇ T2	Mon	5.01	4.77	607.1	18.72	3.95	24	1.61
OH-L ₄₋₈ T1	Tetr	5.220	5.220	606.9	18.51	3.24	24	1.42
OH-L ₄₋₈ T2	Tetr	3.753	3.753	605.8	17.44	4.30	12	1.37

ОН-L ₄₋₈ T4	Ort	4.941	4.957	606.9	18.52	4.26	24	1.58
ОН-L ₄₋₈ T5	Tetr	7.088	7.088	606.2	17.84	4.38	48	1.54
ОН-L ₄₋₈ T6	Mon	4.926	4.967	606.9	18.45	4.48	24	1.58

У слоя типа ОН-L₆T1 энергия сублимации E_{sub} (18.93 эВ) оказалось наибольшей. Значения энергий сублимации в слоях полиморфа L₆ больше, чем в других слоях. Исключение составляет слой гидроксиграфена полиморфа L₅₋₇: ОН-L₅₋₇T2.

Слоевая плотность исследуемых гидроксиграфенов ρ лежит в диапазоне $1.34 \div 1.72$ мг/м². Это вдвое больше плотности исходного (не функционализированного) графена L₆ – 0.74 мг/м². Интересно отметить, что гидроксиграфен ОН-L₆T3 обладает наибольшей слоевой плотностью и большой энергией сублимации.

В рассмотренных типах гидроксиграфена ширина запрещенной зоны минимальна у слоя типа ОН-L₄₋₆₋₁₂T3 (1.93 эВ) и максимальна у слоя типа ОН-L₆T4 (4.56 эВ). Энергия сублимации слоя ОН-L₄₋₆₋₁₂T3 является минимальной и составляет 17.37 эВ.

Векторы элементарных трансляций в гидроксиграфеновых слоях имеют большую длину, чем в исходных слоях графена. По-видимому, это происходит потому, что в гидроксиграфенах происходит удлинение и ослабление С-С-связей. Длины углерод-углеродных связей заметно различаются даже в пределах слоя одного типа. Так, в слое ОН-L₆T3 длина С-С-связи изменяется от 1.55 до 1.63 Å.

3.1.4. Обсуждение

В целом, нами рассчитаны структуры 15 типов фторографена, 16 типов графана и 14 типов гидроксиграфена. Среди фторографенов устойчивыми оказались пять типов полиморфа L₆: F-L₆T1, F-L₆T2, F-L₆T3, F-L₆T4, F-L₆T5, один тип полиморфа L₃₋₁₂: F-L₃₋₁₂T1, два типа полиморфа L₅₋₇: F-L₅₋₇T1, F-L₅₋₇T2, пять типов полиморфа L₄₋₈: F-L₄₋₈T1, F-L₄₋₈T2, F-L₄₋₈T4, F-L₄₋₈T5, F-L₄₋₈T6, два типа полиморфа L₄₋₆₋₁₂: F-L₄₋₆₋₁₂T1, F-L₄₋₆₋₁₂T3. Среди графанов устойчивыми оказались пять типов полиморфа L₆: H-L₆T1, H-L₆T2, H-L₆T3, H-L₆T4, H-L₆T5, один тип полиморфа L₃₋₁₂: H-L₃₋₁₂T1, два типа полиморфа L₅₋₇: H-L₅₋₇T1, H-L₅₋₇T2, пять типов

полиморфа L_{4-8} : $H-L_{4-8}T1$, $H-L_{4-8}T2$, $H-L_{4-8}T4$, $H-L_{4-8}T5$, $H-L_{4-8}T6$, три типа полиморфа L_{4-6-12} : $H-L_{4-6-12}T1$, $H-L_{4-6-12}T2$, $H-L_{4-6-12}T3$. Среди гидроксиграфенов устойчивыми оказались пять типов полиморфа L_6 : $OH-L_6T1$, $OH-L_6T2$, $OH-L_6T3$, $OH-L_6T4$, $OH-L_6T5$, пять типов полиморфа L_{4-8} : $OH-L_{4-8}T1$, $OH-L_{4-8}T2$, $OH-L_{4-8}T4$, $OH-L_{4-8}T5$, $OH-L_{4-8}T6$, два типа полиморфа L_{4-6-12} : $OH-L_{4-6-12}T1$, $OH-L_{4-6-12}T3$, два типа полиморфа L_{5-7} : $OH-L_{5-7}T1$, $OH-L_{5-7}T2$.

Для всех рассмотренных слоев фторографена, графана и гидроксиграфена наблюдается общая закономерность: плоская структура графеновых полиморфов становится гофрированной, а атомы углерода смещаются в направлении присоединенных неуглеродных атомов или молекулярных групп.

Среди исследованных функционализированных полиморфов L_{4-6-12} оказались устойчивыми типы T1 и T3, а тип T2 оказался устойчивым только у графана ($H-L_{4-6-12}T2$). Среди слоев $H-L_{4-6-12}$ графан типа $H-L_{4-6-12}T2$ имеет наименьшую плотность, наименьшую энергию сублимации, наибольший деформационный параметр и наибольшую длину C-C-связи и, следовательно, низкую прочность углеродного каркаса. Отсюда следует заключение, что причиной разрушения слоев фторографена $F-L_{4-6-12}T2$ и гидроксиграфена $OH-L_{4-6-12}T2$ является низкая прочность их углеродного каркаса.

В таблице 3.26 приведены значения удельного параметра решетки e для различных типов графана (H) и фторографена (F), вычисленного как квадратный корень из площади основания ячейки, деленной на количество углеродных атомов.

Таблица 3.26. Удельный параметр решетки e во фторогренах и графанах различных типов

Тип слоя	$e, \text{Å}$	
	фторографен	графан
L_6T1	1.712	1.691
L_6T2	1.717	1.655
L_6T3	1.657	1.574
L_6T4	1.670	1.581
L_6T5	1.709	1.666
$L_{3-12}T1$	1.917	1.779

L ₄₋₆₋₁₂ T1	1.902	1.878
L ₄₋₆₋₁₂ T2	–	1.899
L ₄₋₆₋₁₂ T3	1.841	1.692
L ₅₋₇ T1	1.736	1.716
L ₅₋₇ T2	1.697	1.664
L ₄₋₈ T1	1.792	1.777
L ₄₋₈ T2	1.831	1.824
L ₄₋₈ T4	1.724	1.625
L ₄₋₈ T5	1.772	1.705
L ₄₋₈ T6	1.727	1.727

Видно, что во фторографенах удельный параметр решетки на 0.06 Å больше, чем в графанах. Очевидно, это связано с разным радиусом присоединяемых атомов: радиус атома фтора равен 0.66, а водорода – 0.37 Å.

Наиболее деформированными являются фторографеновые и графеновые слои типов L₄₋₈T2 и L₃₋₁₂T1, а наименее деформированным – фторографеновые и графеновые слои типа L₆T1. Разница между наибольшим и наименьшим значением деформационных параметров в графанах составила 80.9°, а в фторографенах 99.3°. Графаны в большей степени деформированы, чем фторографены. Среди графанов полиморфы L₆ обладали наименьшей деформированностью. Среди фторографенов полиморфы L₆ также обладали наименьшей деформированностью за исключением слоя F-L₅₋₇T2, деформационный параметр которого меньше, чем у полиморфа L₆ – F-L₆T4.

Для проведения сравнения зависимостей энергии сублимации от деформационного параметра во фторографене и графене рисунки 3.18 и 3.24 объединили в один рисунок – рис. 3.37.

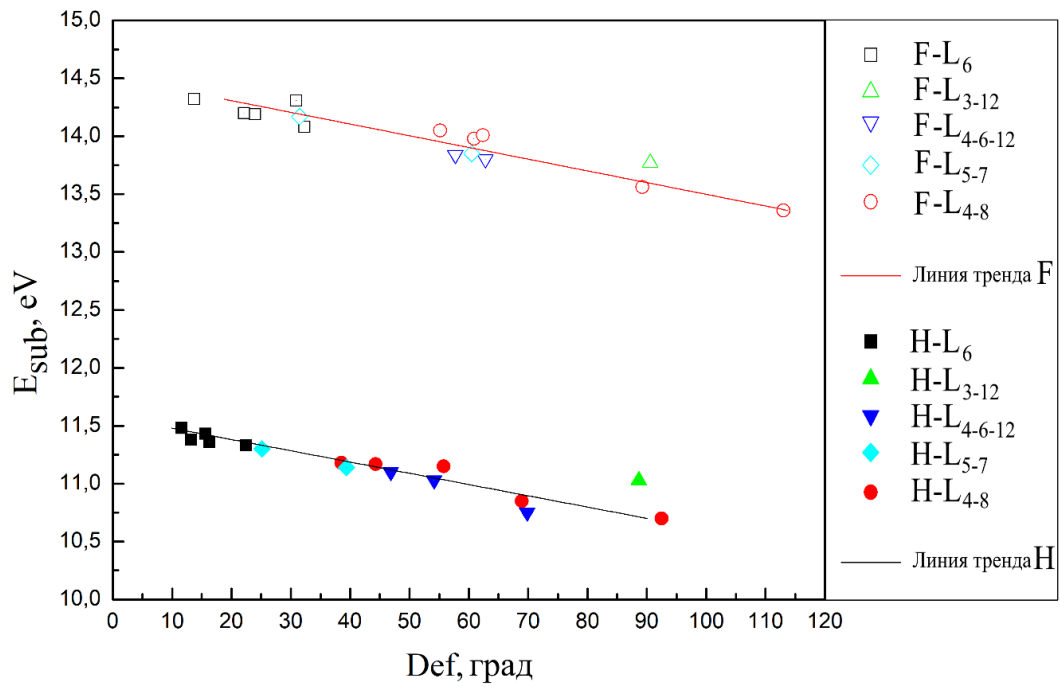


Рис. 3.37. Зависимость энергии сублимации E_{sub} от деформационного параметра Def в монослоях фторографена и графана

Мы видим, что энергии сублимации уменьшаются с увеличением параметра деформации по линейному закону, зависимости $E_{\text{sub}}(\text{Def})$ имеют практически одинаковый наклон и смещены друг относительно друга на 3 эВ. Естественно ожидать, что увеличение параметра деформации должно быть вызвано увеличением постоянной решетки. Приведенная на рисунке 3.38 зависимость деформационного параметра от удельной постоянной решетки e это подтверждает.

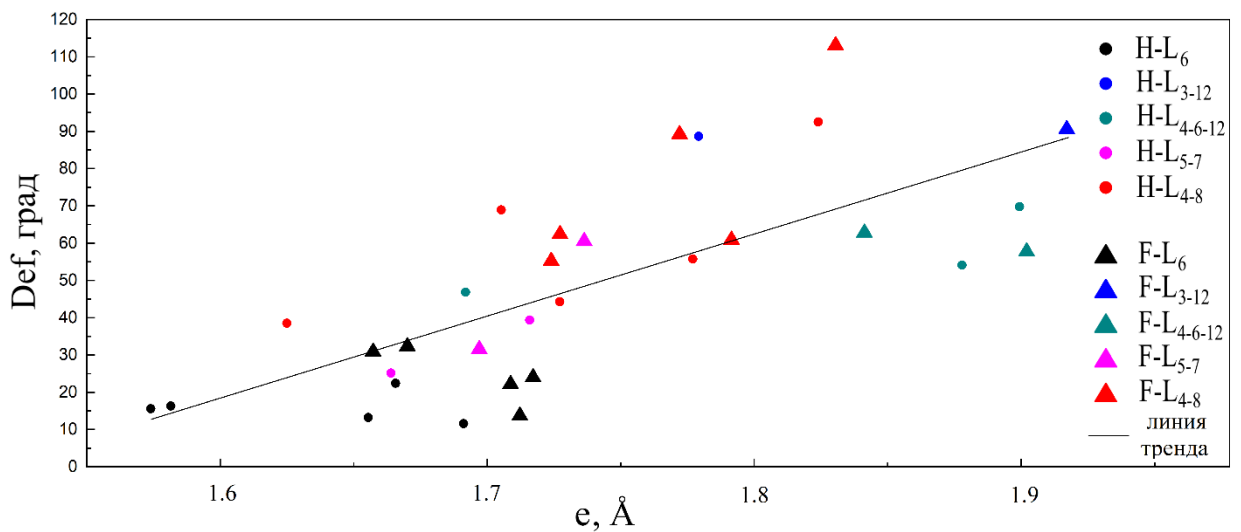


Рис. 3.38. Зависимость деформационного параметра Def от удельного параметра решетки e во фторографенах и графанах

Между энергией сублимации E_{sub} и удельным параметром решетки e существует связь. На рисунке 3.39 приведена зависимость E_{sub} от e .

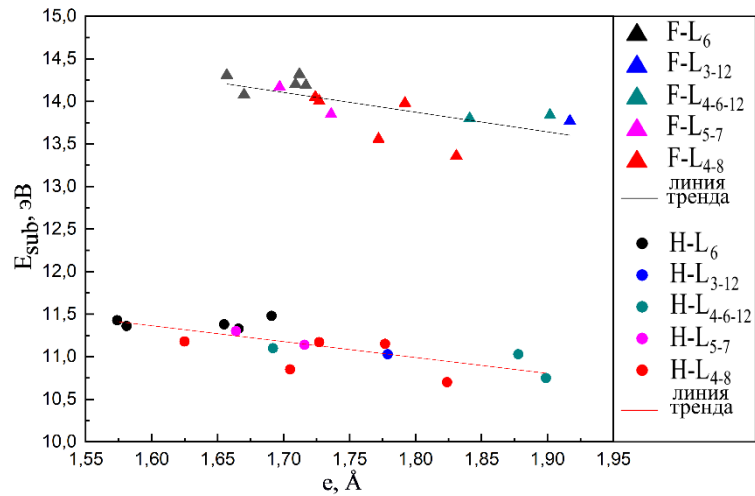


Рис. 3.39. Зависимости E_{sub} (e) во фторографенах и графанах

Видно, что зависимости E_{sub} (e) являются линейными, имеют одинаковый наклон и отстоят друг от друга на 3 эВ. Уменьшение энергии сублимации, очевидно, является следствием увеличения параметра решетки.

Ширина запрещенной зоны Δ в исследуемых образцах везде больше нуля и варьируется в достаточно широких пределах от 1.93 эВ в гидроксиграфене ОН-L₄₋₆₋₁₂T3 до 6.46 эВ в графене Н-L₄₋₈T2. У графанов ширины запрещенной зоны больше, чем у фторографенов.

На рисунке 3.40 приведены диаграммы значений энергии сублимации и ширины запрещенной зоны в гидроксиграфенах, фторографенах и графанах в полиморфах L₆, L₅₋₇, L₄₋₈, L₄₋₆₋₁₂, L₃₋₁₂ различных типов.

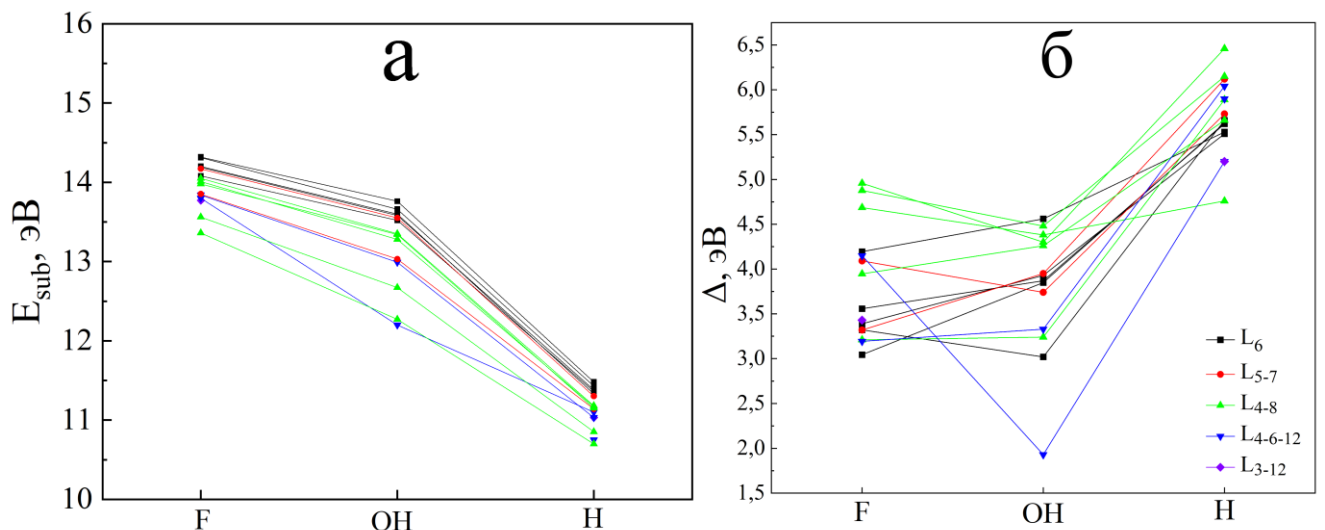


Рис. 3.40 (а) – Энергия сублимации E_{sub} и (б) – ширина запрещенной зоны Δ во фторографенах, графанах и гидроксиграфенах

Мы полагаем, что в исследуемых материалах зависимости E_{sub} и Δ от типа присоединенного атома или молекулярной группы определяются их электроотрицательностью. На рис. 3.41 энергия сублимации E_{sub} и ширина запрещенной зоны Δ представлены в зависимости от электроотрицательности χ : у атома водорода $\chi = 2.2$ эВ, у ОН-группы $\chi = 3.5$ эВ, а у атома фтора $\chi = 4.0$ эВ [179, 180].

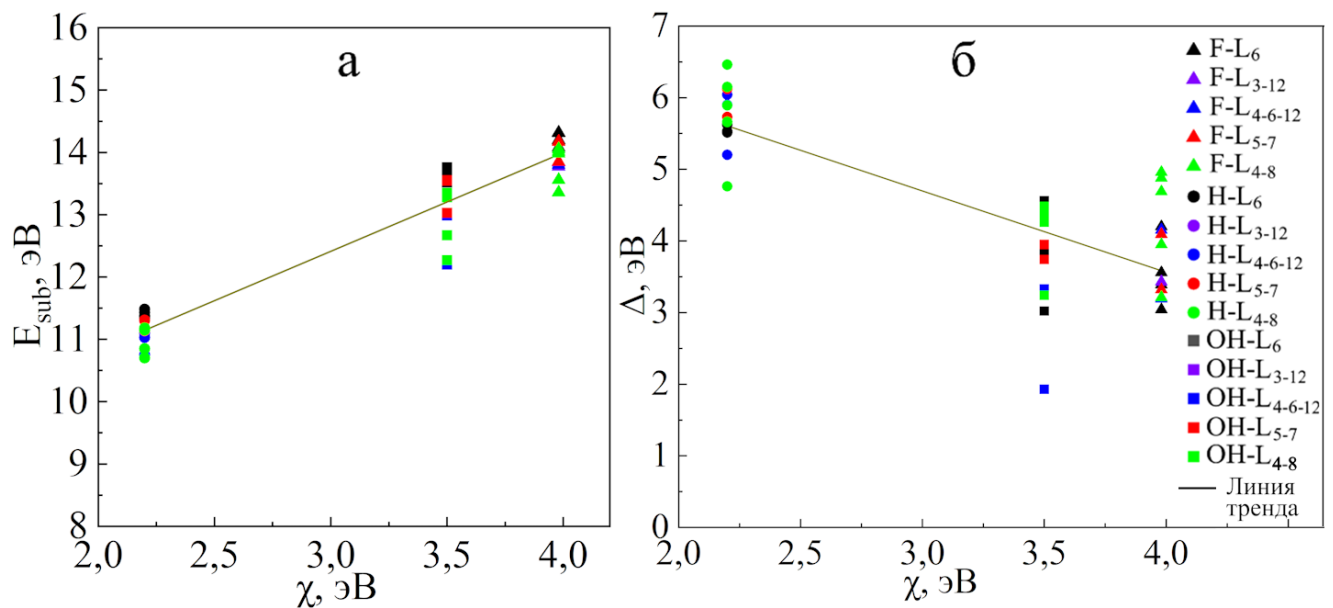


Рис. 3.41. Зависимости (а) – энергии сублимации E_{sub} и (б) – ширины запрещенной зоны Δ от электроотрицательности χ во фторографенах, графанах и гидроксиграфенах

Из этого рисунка видно, что с увеличением электроотрицательности энергия сублимации увеличивается, а ширина запрещенной зоны уменьшается.

Поскольку существует зависимость энергии сублимации и ширины запрещенной зоны от электроотрицательности χ , должна существовать и связь между энергией сублимации и шириной запрещенной зоны. Рис. 3.42 эту связь демонстрирует: с уменьшением энергия сублимации ширина запрещенной зоны увеличивается.

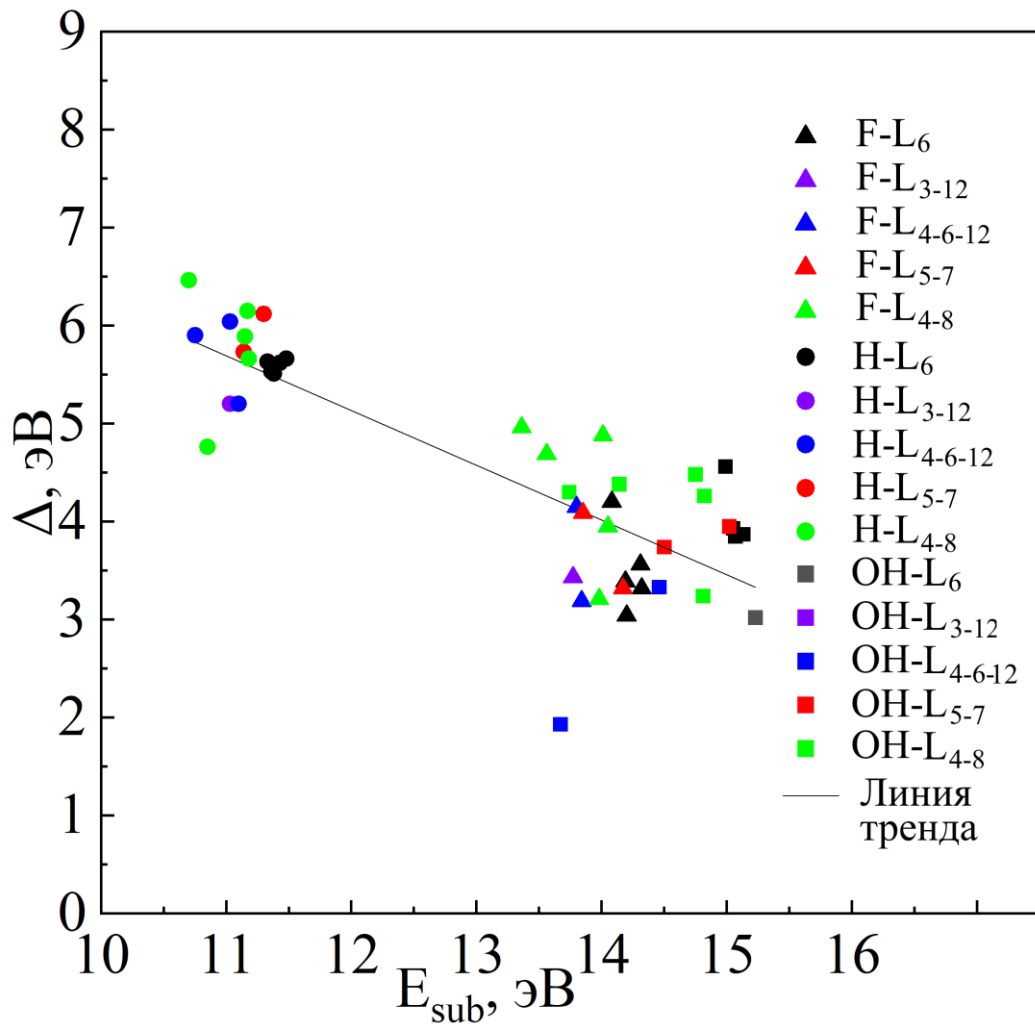


Рис. 3.42 Связь между шириной запрещенной зоны и энергией сублимации во фторографенах, графанах и гидроксиграфенах

Скопление точек в левой верхней части этого рисунка, где большая ширина запрещенной зоны и маленькая энергия сублимации, относится к графенам, а скопление точек в правой нижней части рисунка, где маленькая ширина запрещенной зоны и большая энергия сублимации, относится к фторографенам и гидроксиграфенам. Это означает, что графен среди всех исследуемых нами функционализированных графенов имеет самую низкую энергию сублимации и самую большую ширину запрещенной зоны.

3.2. Исследование зависимости структуры и электронных свойств фторографена L_6 от концентрации атомов фтора

Свойства функционализированных графенов изменяются в зависимости от концентрации присоединяемых атомов [75, 76]. Проводившиеся ранее исследования функционализованного графена имели дело с материалами либо со 100%-ным заполнением графенового слоя неуглеродными атомами (в большинстве случаев), либо с частичным заполнением какой-то определенной концентрации. Детальных же исследований в направлении изучения зависимости свойств материалов от количества присоединяемых к графену атомов до сих пор проведено не было. В данной работе проведено такое исследование – исследование зависимости структуры и электронных свойств фторографена L_6 от степени его функционализации, то есть, от концентрации (количества) присоединяемых атомов фтора.

Расчеты проведены для расширенной элементарной ячейки, состоящей из 18 атомов углерода. Присоединение атомов фтора производилось попарно: один атом с одной стороны слоя, другой – с противоположной. Если рассматриваемые в предыдущем параграфе (3.1.) структуры полностью функционализированного графена относятся к группе $[2D_c, 4]$, то в данном случае структуры частично функционализированного графена занимают промежуточное положение между группами $[2D_c, 3]$ и $[2D_c, 4]$.

3.2.1. Результаты

На рисунке 3.43 приведены элементарные ячейки и оптимизированные структуры слоев с различным количеством присоединяемых атомов фтора N_F : 2, 6, 10 и 14. Полностью функционализированный графеновый слой, когда $N_F = 18$, соответствует типу рассмотренного ранее фторографена – F- L_6T1 .

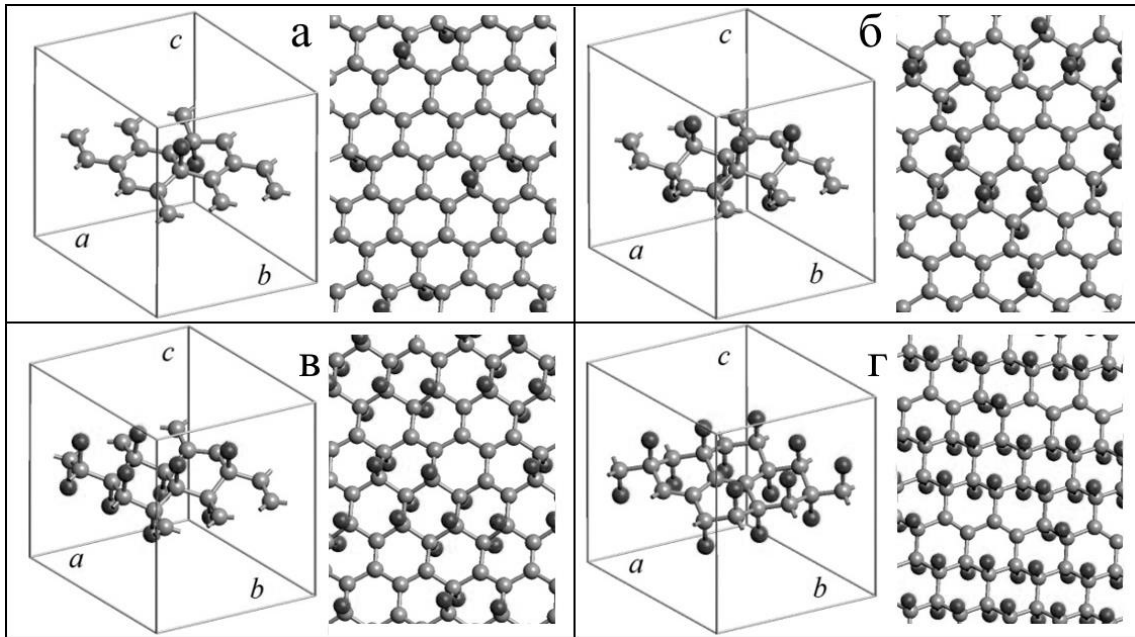


Рис. 3.43. Элементарные ячейки и геометрически оптимизированные структуры графена L_6 с различным количеством присоединяемых атомов фтора N_F : (а) – 2, (б) – 6, (в) – 10, (г) – 14. Серым цветом обозначены атомы углерода, черным – атомы фтора

В таблице 3.27 приведены длина вектора элементарных трансляций (a), средняя длина С-Ф-связи (R_{CF}), полная энергия связи на одну элементарную ячейку (E_{total}), энергия всех связей в элементарной ячейке (E_{bind}), средняя энергия С-С-связи (E_{CC}), ширина запрещенной зоны (Δ) и количество присоединяемых атомов фтора (N_F).

Таблица 3.27. Параметры фторографена F- L_6 : a , E_{total} , E_{sub} , E_{CC} , Δ в зависимости от количества атомов фтора N_F

N_F	a , Å	R_{CF} , Å	E_{bind} , эВ	E_{CC} , эВ	Δ , эВ
0	7.46	–	185.8	6.88	0
2	7.46	1.63	192.7	6.62	0.11
4	7.47	1.51	200.4	6.40	0.35
6	7.50	1.49	208.0	6.16	1.09
8	7.54	1.47	215.7	5.94	1.79

10	7.57	1.47	222.9	5.69	1.34
12	7.62	1.45	231.5	5.49	1.78
14	7.70	1.46	240.4	5.31	2.45
16	7.77	1.44	248.8	5.11	2.91
18	7.81	1.44	257.8	4.93	3.09

Энергия связей E_{bind} рассчитывалась как разность полной энергии и энергии такого же числа изолированных атомов углерода и фтора, что и в элементарной ячейке рассматриваемого слоя. С увеличением количества атомов фтора энергия E_{bind} увеличивается, что обусловлено увеличением количества связей.

На рисунках 3.44 и 3.45 приведены зонная структура и функция плотности электронных состояний фторографена $F-L_6$ с различным количеством атомов фтора N_F : 2, 6, 10 и 14.

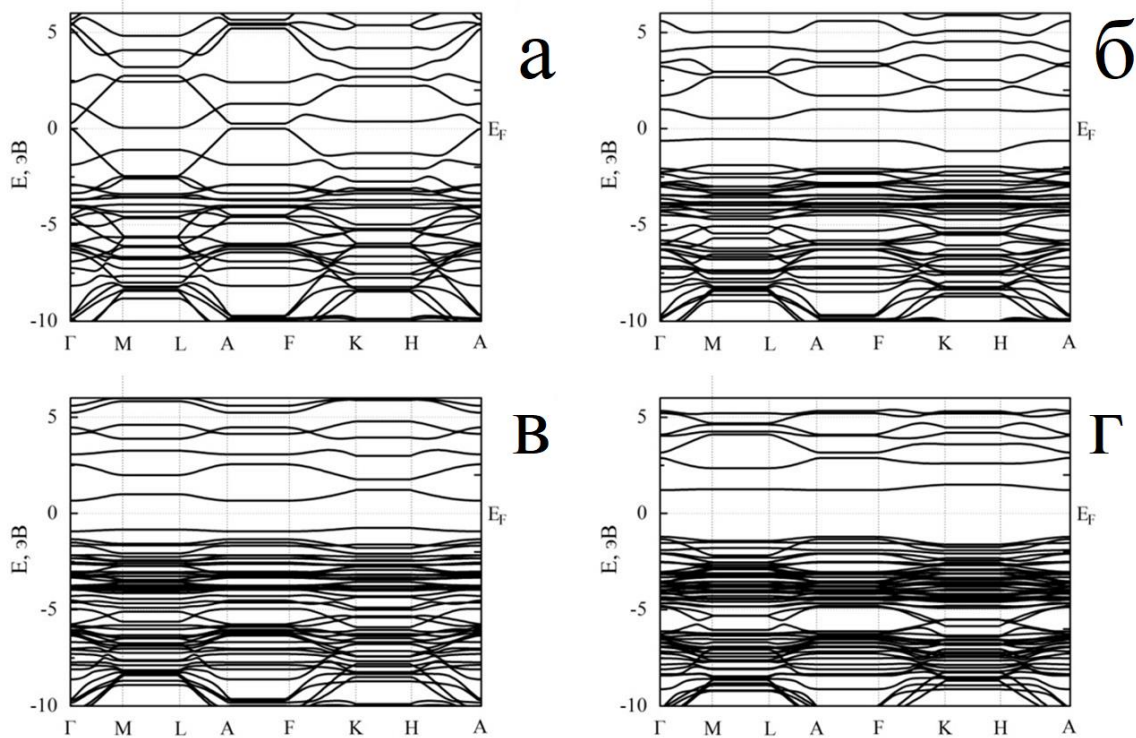


Рис. 3.44 Зонная структура фторографена $F-L_6$ с различным количеством присоединенных атомов фтора: (а) – 2 атома; (б) – 6 атомов; (в) – 10 атомов; (г) – 14 атомов

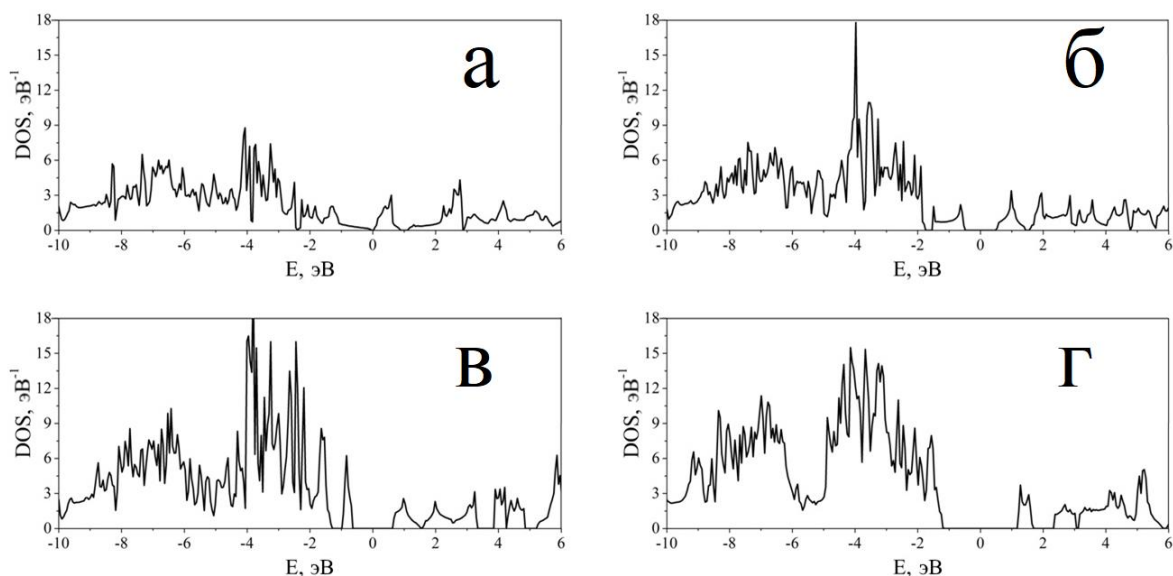


Рис. 3.45 Функция плотности фторографена F-L₆ с различным количеством присоединяемых атомов фтора: (а) – 2 атома; (б) – 6 атомов; (в) – 10 атомов; (г) – 14 атомов

Из рис. 3.21 и 3.22 видно, что и зонная структура, и функция плотности электронных состояний при изменении концентрации присоединяемых атомов претерпевают существенные изменения.

3.2.2. Обсуждение

Из рисунка 3.20 видно, что при малых N_F вокруг присоединяемых атомов фтора происходит деформация структуры слоя. По мере увеличения количества присоединенных атомов слой становится все больше деформированным, а атомы углерода все больше смещаются относительно плоскости слоя в сторону присоединяемых атомов фтора.

На рис. 3.46 приведены зависимости параметра решетки a , энергии C-C-связи E_{cc} , длины C-F-связи L_{CF} от числа атомов фтора N_F и зависимость параметра решетки a от энергии связи E_{cc} .

Как видно из рис. 3.46 а, с увеличением количества атомов N_F (увеличением концентрации фтора) параметр решетки увеличивается. Это происходит, несмотря на то, что при присоединении фтора изначально плоские слои деформируются и, если бы даже длины C-C-связей оставались постоянными, то должна была бы наблюдаться обратная зависимость. Рост параметра решетки с увеличением N_F , в свою очередь, коррелирует с уменьшением энергии E_{cc} , (рис.3.46 г), что, очевидно,

обусловлено уменьшением порядка С-С-связей от 1.33 в исходном слое до 1 в слое, полностью заполненном фтором. Безусловно, такое поведение энергии E_{CC} должно приводить к снижению механических свойств фторографена при увеличении степени заполнения слоя.

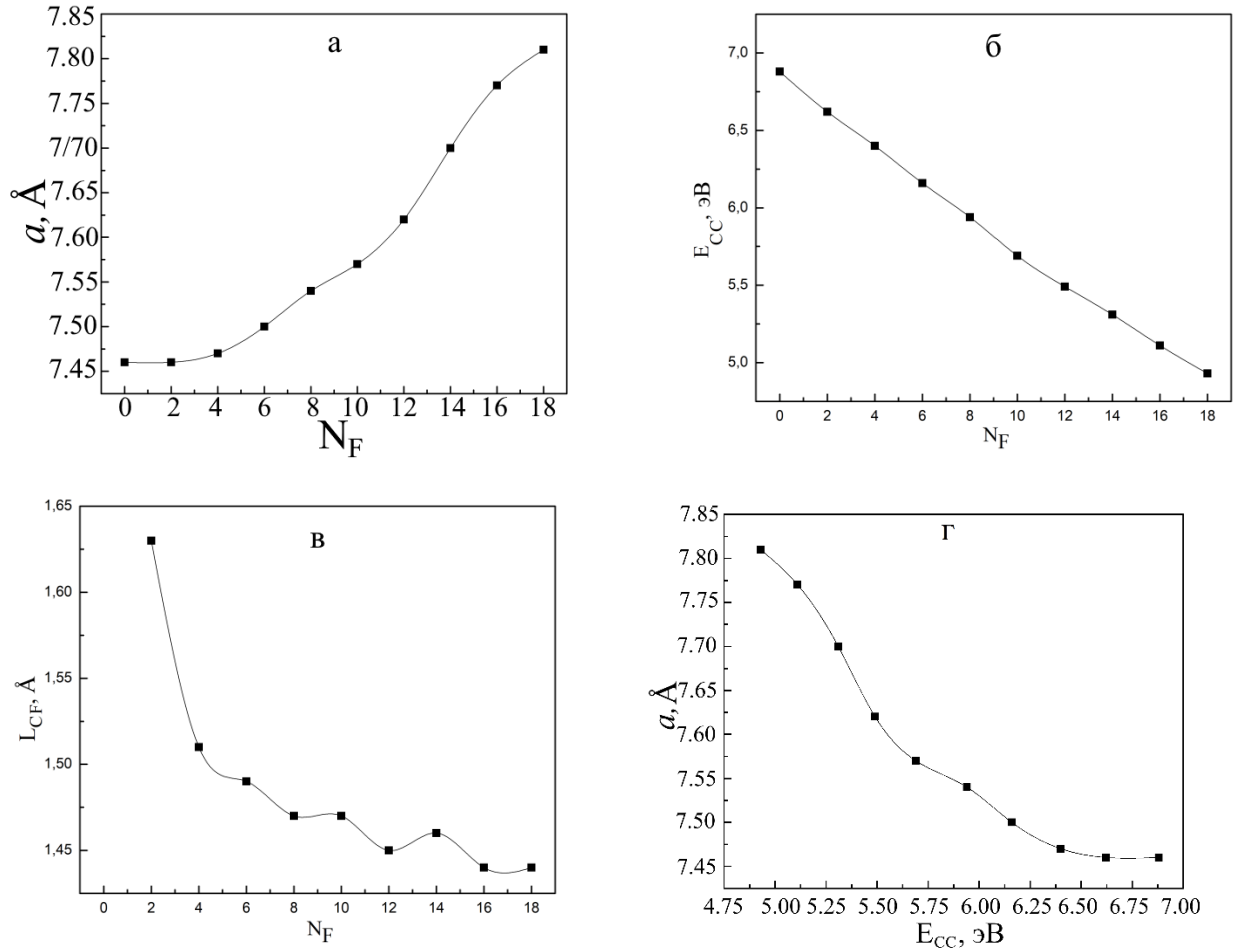


Рис. 3.46. Зависимости (а) – параметра элементарной ячейки a , (б) – энергии С-С-связи E_{CC} , (в) – длины С-Ф-связи L_{CF} от количества присоединенных атомов фтора N_F . (г) – зависимость параметра элементарной ячейки a от энергии С-С-связи E_{CC}

С ростом N_F происходит укорочение длины С-Ф-связи L_{CF} от 1,63 Å от 1,63 Å при $N_F = 0$ до 1.44 Å при $N_F = 18$ и, очевидно, увеличение энергии С-Ф-связи.

На рис 3.47 приведена зависимость ширины запрещенной зоны Δ от количества присоединенных атомов фтора N_F .

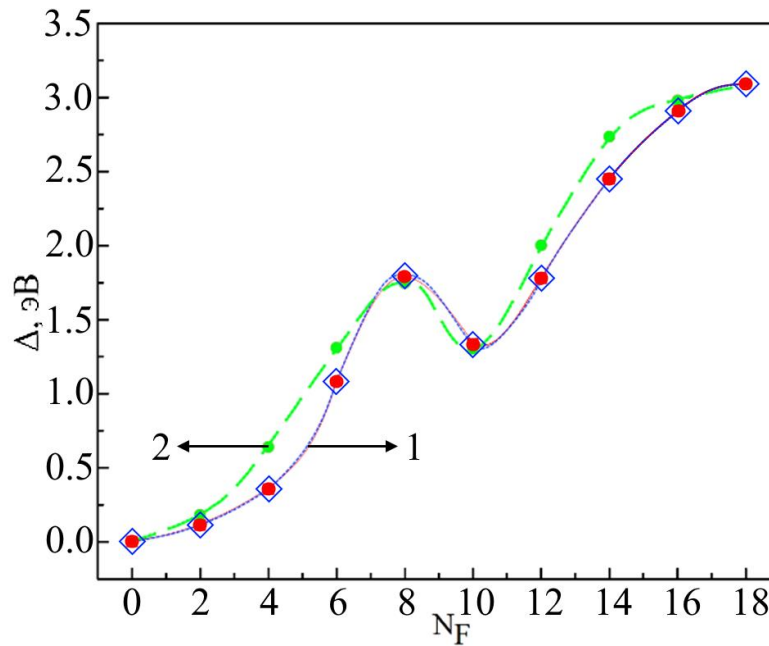


Рис. 3.47. 1 – зависимость ширины запрещенной зоны Δ от количества присоединенных атомов фтора N_F , построенная от центра к краям решетки (красные кружочки) и от краев к центру (синие ромбики). 2 – функция $\Delta(N_F)$ после ее поворота на 180° вокруг центра рисунка

Видно, что рост N_F сопровождается увеличением ширины запрещенной зоны от 0 эВ при $N_F=0$ до 3.09 эВ при $N_F=18$. Это согласуется с литературными данными по нефункционализированному графену и полностью функционализированному фторографену, соответственно [1, 6–8, 150, 151].

Мы установили, что вид функции $\Delta(N_F)$ не зависит от направления заполнения слоя атомами фтора: от центра к краям решетки (красные кружочки) или, наоборот, от краев решетки к ее центру (синие ромбики). Кроме того, обнаружено, что если кривую $\Delta(N_F)$ повернуть вокруг центра рисунка на 180° ($N_F = 9$, $\Delta = 1.54$), то получится зависимость ширины запрещенной зоны от количества свободных от фтора атомов углерода (кривая 2 на рис. 3.47). Практическое совпадение полученной кривой с зависимостью $\Delta(N_F)$ свидетельствует об эквивалентности степени изменения ширины запрещенной зоны в результате увеличения числа присоединяемых атомов фтора в свободной решетке и в результате увеличения числа свободных от атомов фтора (освобождения от атомов фтора) в занятой решетке.

ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И ЭЛЕКТРОННЫХ ФТОРОГРАФИТА

Свойства материалов, изготовленных из параллельно уложенных и взаимодействующих друг с другом слоев графена, отличаются от свойств монослоевых графенов так же как графит отличается от графена. Естественно ожидать, что и свойства функционализированных графенов и его полиморфов будут отличаться от свойств трехмерных кристаллов, сформированных из монослоев функционализированных графенов. Одной из задач данной работы являлось исследование структуры и электронных свойств фторографита, образованного из параллельно уложенных монослоев функционализированных фтором полиморфов графена.

Все рассматриваемые в данной главе структуры трехмерных кристаллов функционализированного графена относятся к группе [3D_c, 4]. При расчетах использовались методы атом-атомного потенциала и теории функционала плотности в обобщенном градиентном приближении.

Расчет межслоевых расстояний и сдвигов слоев друг относительно друга проводился методом атом-атомного потенциала. Размер структуры составлял несколько тысяч атомов на каждый слой. Кристаллы фторографита были сформированы из устойчивых типов монослоев фторографенов F-L₆, F-L₃₋₁₂, F-L₄₋₆₋₁₂, F-L₅₋₇ и F-L₄₋₈ различных типов (рис. 4.1), описанных в главе 3. Окончательные расчеты проведены методом DFT-GGA.

4.1. Результаты

4.1.1. Фторографит из монослоев F-L₆

Для моделирования фторографита F-L₆ были взяты рассчитанные в 3 главе устойчивые слои фторографена F-L₆. Оптимизированная структура фторографитов F-L₆ типов F-L₆T1, F-L₆T2, F-L₆T3, F-L₆T4 и F-L₆T5 приведена на рисунках 4.1 а – д. На рисунке 4.1е приведен вектор сдвига относительно соседних слоев **S** и компоненты этого вектора (ΔX , ΔY во фторографите F-L₆ типа T5 (F-L₆T5)).

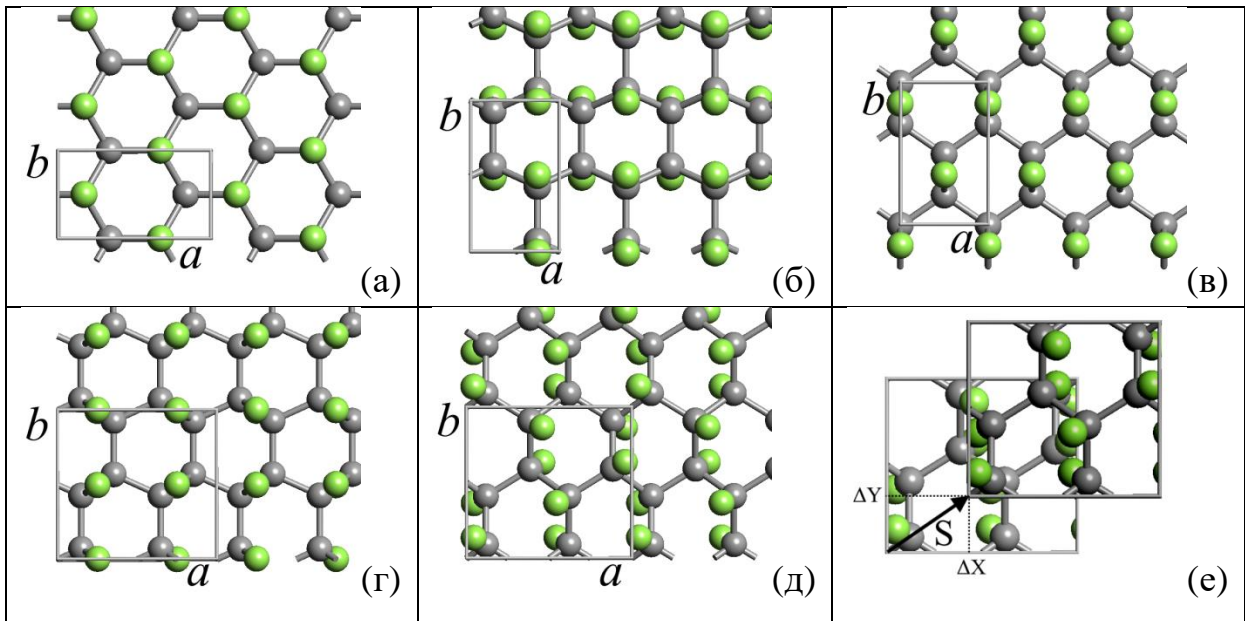


Рис. 4.1. Оптимизированная структура фторографитов F-L₆ типов: (а) – F-L₆T1, (б) – F-L₆T2, (в) – F-L₆T3, (г) – F-L₆T4, (д) – F-L₆T5 и координаты относительного сдвига (ΔX , ΔY) слоев в фторографите типа F-L₆T5. Серым цветом обозначены атомы углерода, зеленым – атомы фтора

В таблице 4.1 приведены параметры структуры фторографитов, полученных из монослоев фторографенов F-L₆: F-L₆T1, F-L₆T2, F-L₆T3, F-L₆T4 и F-L₆T5: компоненты вектора сдвига (ΔX , ΔY), длина вектора сдвига (S), межслоевое расстояние (d_s), длины векторов элементарных трансляций (a , b , c), плотность (ρ). N число атомов в элементарной ячейке.

Таблица 4.1. Параметры структуры фторографитов, сформированных из устойчивых типов монослоев фторографенов F-L₆, F-L₃₋₁₂, F-L₄₋₆₋₁₂, F-L₅₋₇ и F-L₄₋₈: d_s – межслоевое расстояние, S – длина вектора сдвига, ΔX , ΔY – компоненты вектора S ; a , b , c – длины векторов элементарных трансляций; ρ – плотность. N – число атомов в элементарной ячейке

Монослой	ΔX , Å	ΔY , Å	S , Å	d_s , Å	N	a , Å	b , Å	c , Å	ρ , г/см ³
F-L ₆ T1	0	0	0	5.39	16	4.51	2.60	10.79	3.26
F-L ₆ T2	0	1.09	1.09	4.73	16	2.54	4.31	9.45	3.98
F-L ₆ T3	0	1.52	1.52	5.75	16	2.61	4.21	11.49	3.26
F-L ₆ T4	1.23	1.14	1.68	5.60	32	4.88	4.58	11.21	3.30
F-L ₆ T5	1.06	0	1.06	5.46	32	5.06	4.62	10.91	3.23

F-L ₃₋₁₂ T1	1.27	0.73	1.47	5.76	48	5.05	8.74	11.52	2.43
F-L ₄₋₆₋₁₂ T1	0.00	0.05	0.05	5.49	96	7.08	12.26	10.98	2.59
F-L ₄₋₆₋₁₂ T3	2.14	2.72	3.46	5.77	96	6.85	11.87	11.53	2.64
F-L ₅₋₇ T1	3.66	0.61	3.71	5.50	64	6.00	7.78	11.00	3.21
F-L ₅₋₇ T2	2.63	2.09	3.36	5.57	64	5.90	7.57	11.11	3.39
F-L ₄₋₈ T1	1.11	2.55	2.78	5.46	32	5.09	5.09	10.92	2.91
F-L ₄₋₈ T2	0	0	0	5.18	16	3.66	3.66	10.37	2.97
F-L ₄₋₈ T4	1.23	1.23	1.74	5.55	32	4.88	4.88	11.09	3.12
F-L ₄₋₈ T5	1.95	2.46	3.14	5.96	64	7.09	7.09	11.92	2.75
F-L ₄₋₈ T6	1.22	1.23	1.74	5.57	32	4.90	4.90	11.13	3.09

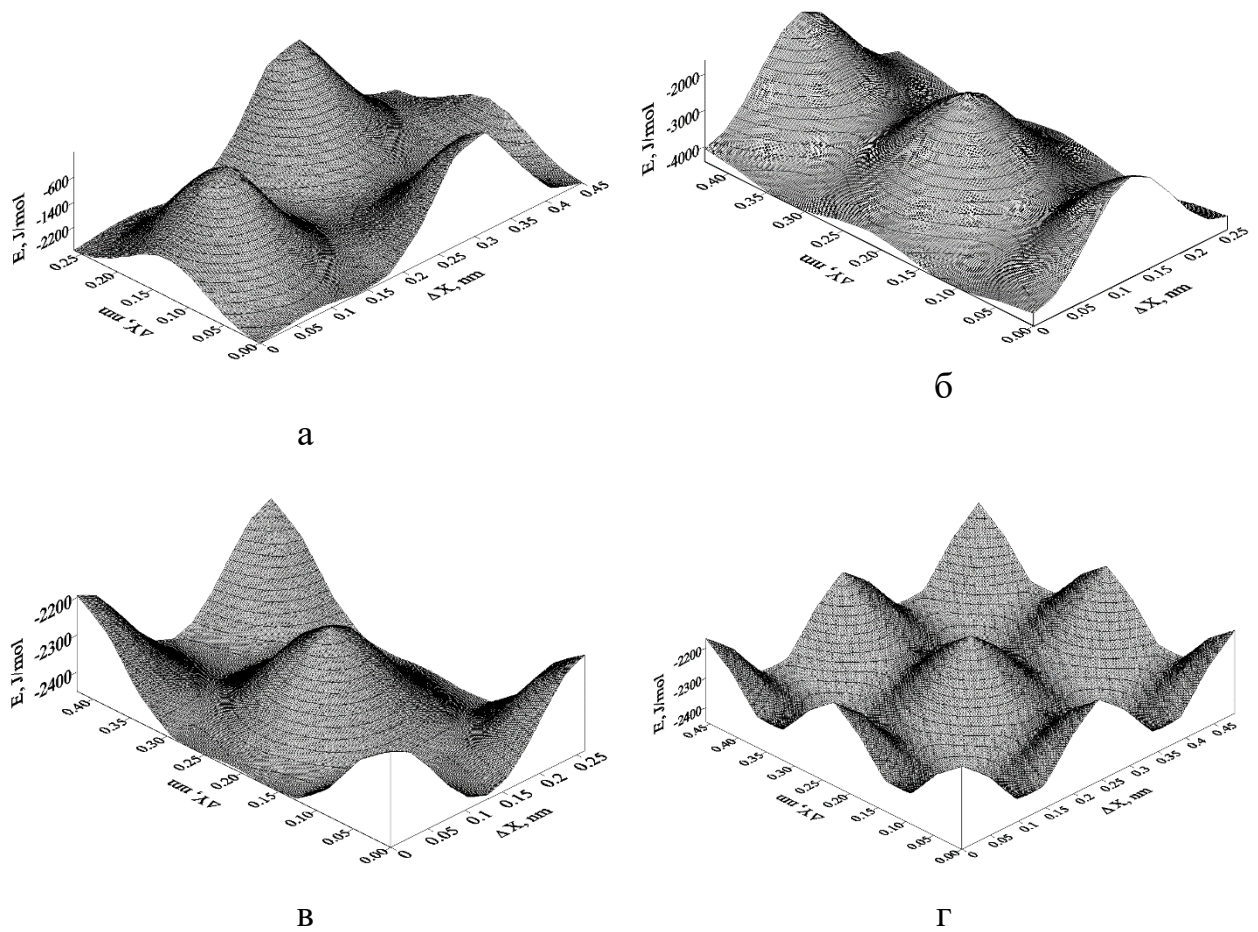
В таблице 4.2 приведены энергетические характеристики фторографитов, полученных из монослоев фторографенов F-L₆: полная энергия (E_{total}), удельная энергия межслоевых Ван-дер-Ваальсовых связей, приходящаяся на одну молекулярную группу CF (E_{vdw}), энергия сублимации кристаллов фторографита (E_{subC}); энергия сублимации монослоя фторографена (E_{subL}), ширина запрещенной зоны для кристаллов фторографита (Δ_C), ширина запрещенной зоны для монослоев фторографенов (Δ_L).

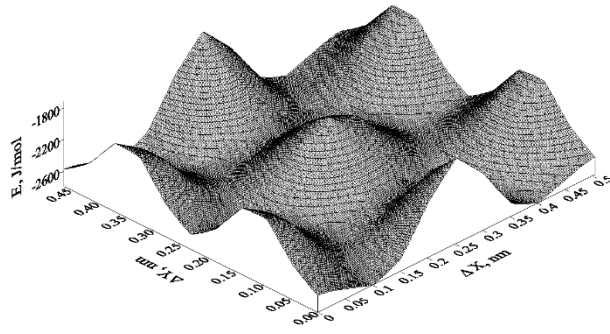
Таблица 4.2. Энергетические характеристики фторографитов, сформированных из монослоев фторографенов F-L₆ типов F-L₆T1, F-L₆T2, F-L₆T3, F-L₆T4 и F-L₆T5: E_{total} полная энергия, приходящаяся на элементарную ячейку или CF-молекулярную группу, E_{vdw} – энергия Ван-дер-Ваальсовых связей между слоями, E_{subC} – энергия сублимации кристаллов фторографита, E_{subL} – энергия сублимации монослоя фторографена, Δ_C и Δ_L – ширина запрещенной зоны для кристаллов фторографита и монослоев фторографенов, соответственно

Кристалл	E_{total} , эВ	$E_{vdw} \cdot 10^{-2}$, эВ	E_{subC} , эВ	E_{subL} , эВ	$E_{subC} - E_{subL}$	Δ_C , эВ	Δ_L , эВ	$\Delta_L - \Delta_C$
F-L ₆ T1	800.7	3.04	14.37	14.32	0.05	2.727	3.321	0.594
F-L ₆ T2	800.2	4.81	13.94	14.19	-0.25	3.114	3.390	0.276
F-L ₆ T3	800.6	2.93	14.33	14.31	0.02	3.108	3.557	0.449
F-L ₆ T4	800.5	3.19	14.19	14.08	0.11	3.666	4.195	0.529
F-L ₆ T5	800.5	3.02	14.22	14.20	0.02	2.505	3.044	0.539

F-L ₃₋₁₂ T1	800.2	1.85	13.83	13.77	0.06	3.032	3.43	0.398
F-L ₄₋₆₋₁₂ T1	800.2	2.38	13.89	13.84	0.05	2.827	3.193	0.366
F-L ₄₋₆₋₁₂ T3	800.2	2.37	13.83	13.80	0.03	3.682	4.150	0.468
F-L ₅₋₇ T1	800.2	2.90	13.90	13.85	0.05	3.663	4.09	0.427
F-L ₅₋₇ T2	800.6	3.13	14.24	14.17	0.07	3.126	3.32	0.194
F-L ₄₋₈ T1	800.3	2.65	14.04	13.98	0.06	2.781	3.211	0.430
F-L ₄₋₈ T2	799.7	3.08	13.44	13.36	0.08	4.599	4.958	0.359
F-L ₄₋₈ T4	800.4	3.11	14.12	14.05	0.07	3.413	3.946	0.533
F-L ₄₋₈ T5	799.9	2.23	13.60	13.56	0.04	4.322	4.686	0.364
F-L ₄₋₈ T6	800.4	3.13	14.08	14.01	0.07	4.257	4.877	0.620

На рисунке 4.2 приведена зависимость энергии межслоевой связи E_{VDW} от положения на плоскости слоя для фторографитов F-L₆ типов: F-L₆T1, F-L₆T2, F-L₆T3, F-L₆T4 и F-L₆T5.





Д

Рис. 4.2. Зависимость энергии межслоевой связи E_{vdw} от положения на плоскости слоя для фторографитов F-L₆ различных типов: (а) – F-L₆T1; (б) – F-L₆T2; (в) – F-L₆T3; (г) – F-L₆T4; (д) – F-L₆T5

На рисунке 4.3 приведены оптимизированные ячейки пяти типов фторографитов F-L₆T1, F-L₆T2, F-L₆T3, F-L₆T4, F-L₆T5.

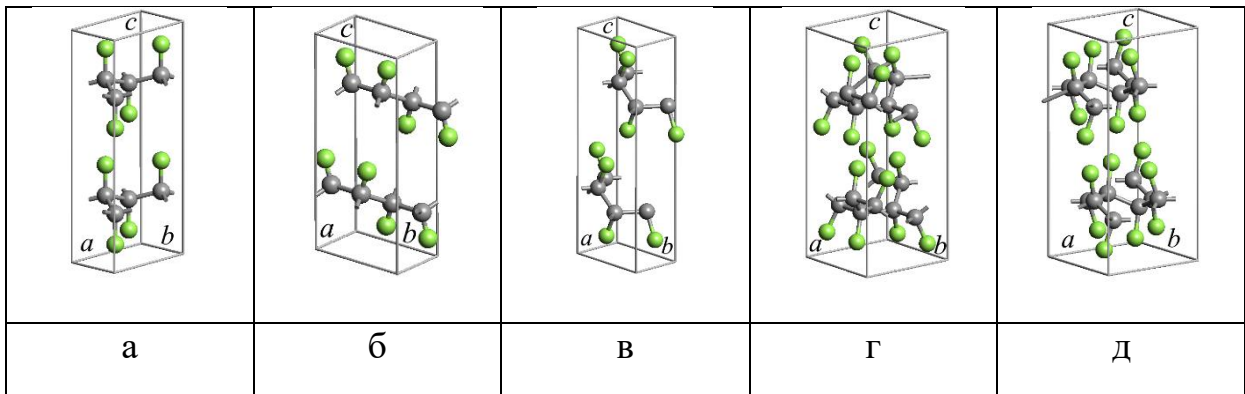


Рис. 4.3. Оптимизированная структура фторографитов F-L₆ типов: (а) – F-L₆T1, (б) – F-L₆T2, (в) – F-L₆T3, (г) – F-L₆T4, (д) – F-L₆T5 и их элементарные ячейки. Серым цветом обозначены атомы углерода, зеленым – атомы фтора

На рисунке 4.4 приведены зонные структуры и функции плотности электронных состояний фторографитов F-L₆ типов: F-L₆T1, F-L₆T2, F-L₆T3, F-L₆T4 и F-L₆T5.

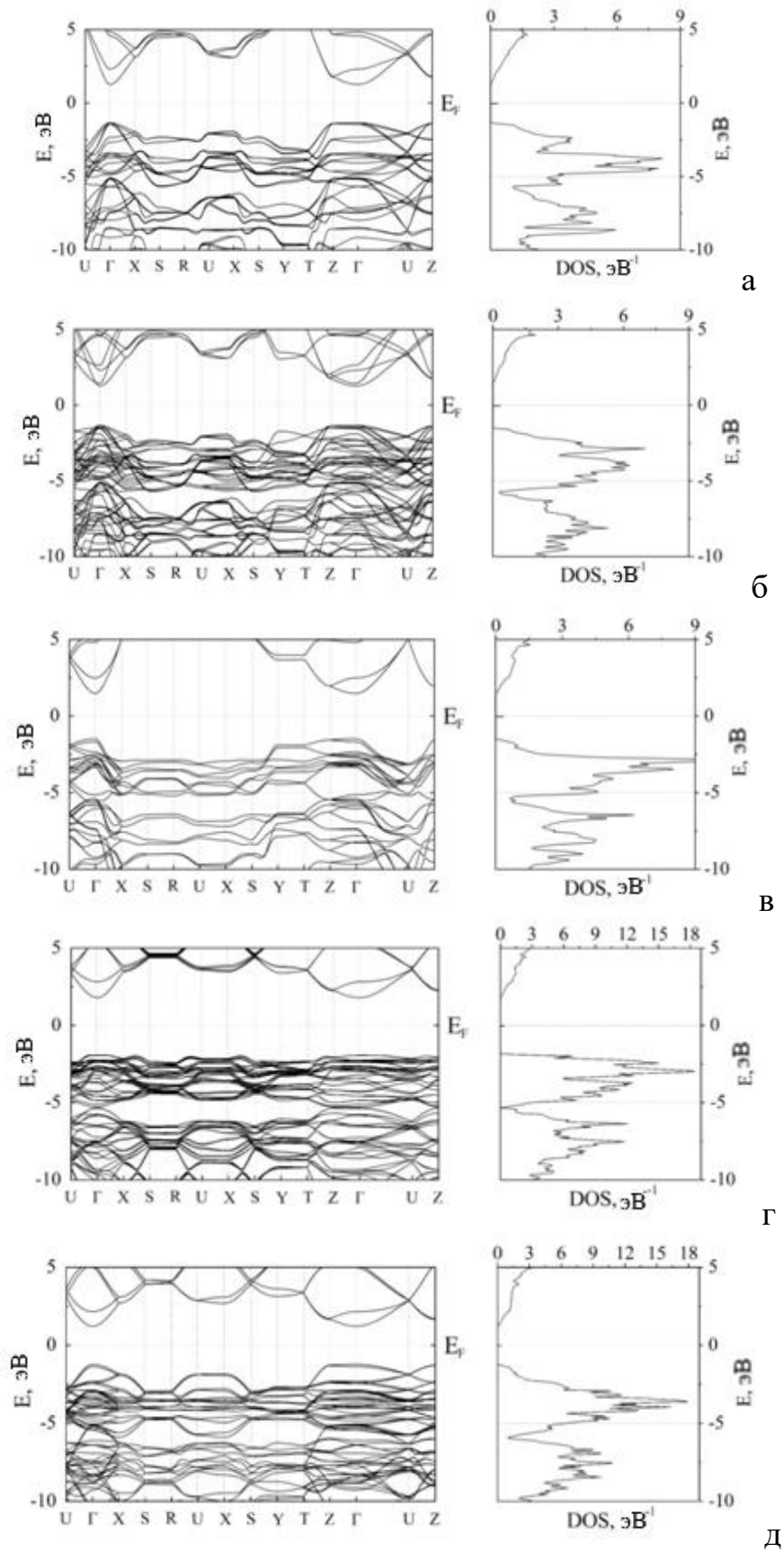


Рис. 4.4. Зонные структуры и плотности электронных состояний фторографитов F-L₆ типов: (а) – F-L₆T1; (б) – F-L₆T2; (в) – F-L₆T3; (г) – F-L₆T4; (д) – F-L₆T5

4.1.2. Фторографит из монослоев F-L₃₋₁₂

Для моделирования фторографита F-L₃₋₁₂ был взят рассчитанный в главе монослой фторографена типа T1 (F-L₃₋₁₂T1). На рисунке 4.5 приведена оптимизированная структура соседних слоев этого фторографита.

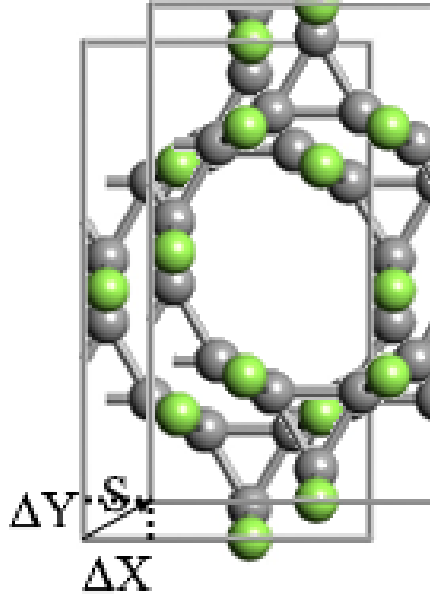


Рис. 4.5. Оптимизированная структура соседних слоев фторографита F-L₃₋₁₂T1. Серым цветом обозначены атомы углерода, зеленым – атомы фтора

В таблицах 4.1 и 4.2 приведены соответственно параметры структуры: ΔX , ΔY , S , d_s , N , a , b , c , ρ и энергетические характеристики: E_{total} , E_{VdW} , E_{subC} , E_{subL} , Δ_C , Δ_L фторографита F-L₃₋₁₂T1.

4.1.3. Фторографит из монослоев F-L₄₋₆₋₁₂

Для моделирования фторографита F-L₄₋₆₋₁₂ были взяты рассчитанные в 3 главе устойчивые слои фторографенов F-L₄₋₆₋₁₂T1 и F-L₄₋₆₋₁₂T3. Оптимизированная структура фторографита F-L₄₋₆₋₁₂T3 приведена на рисунке 4.6.

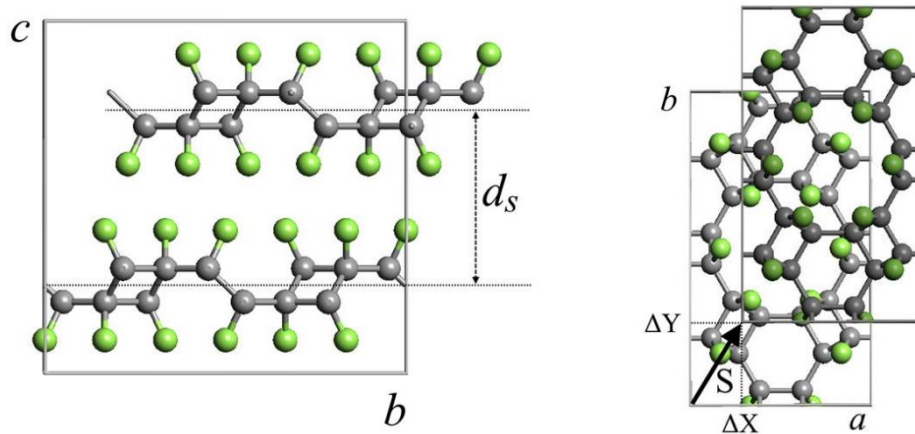


Рис. 4.6. Оптимизированная структура фторографита F-L₄₋₆₋₁₂T₃.

Серым цветом обозначены атомы углерода, зеленым – атомы фтора

В таблицах 4.1 и 4.2 приведены соответственно параметры структуры: ΔX , ΔY , S , d_s , N , a , b , c , ρ и энергетические характеристики: E_{total} , E_{vdW} , E_{subC} , E_{subL} , Δ_C , Δ_L фторографитов F-L₄₋₆₋₁₂: F-L₄₋₆₋₁₂T₁ и F-L₄₋₆₋₁₂T₃.

На рисунке 4.7 приведена зависимость удельной энергии межслоевой связи E_{vdW} от положения на плоскости слоя для фторографитов F-L₄₋₆₋₁₂T₁ и F-L₄₋₆₋₁₂T₃.

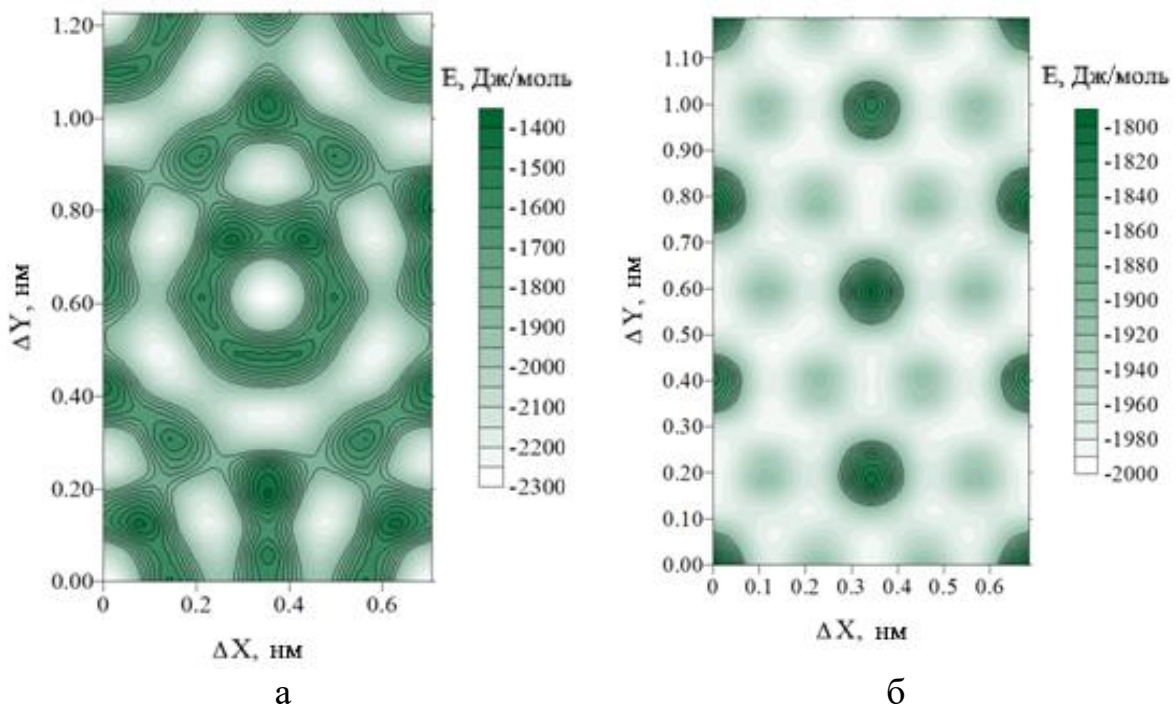


Рис. 4.7. Зависимость удельной энергии межслоевой связи E_{vdW} от положения на плоскости слоя для фторографитов F-L₄₋₆₋₁₂: (а) – F-L₄₋₆₋₁₂T₁; (б) – F-L₄₋₆₋₁₂T₂

4.1.4. Фторографит из монослоев F-L₅₋₇

Для построения кристаллов фторографита использовались устойчивые типы монослоев F-L₅₋₇ T1 и T2. Исходная структура слоев изображена на рисунке 4.8 а, б. В прямоугольных элементарных ячейках содержалось 32 молекулярных группы CF (рис. 4.8 а, б). На рисунке 4.8 в, г приведено изображение фторографита F-L₅₋₇T1.

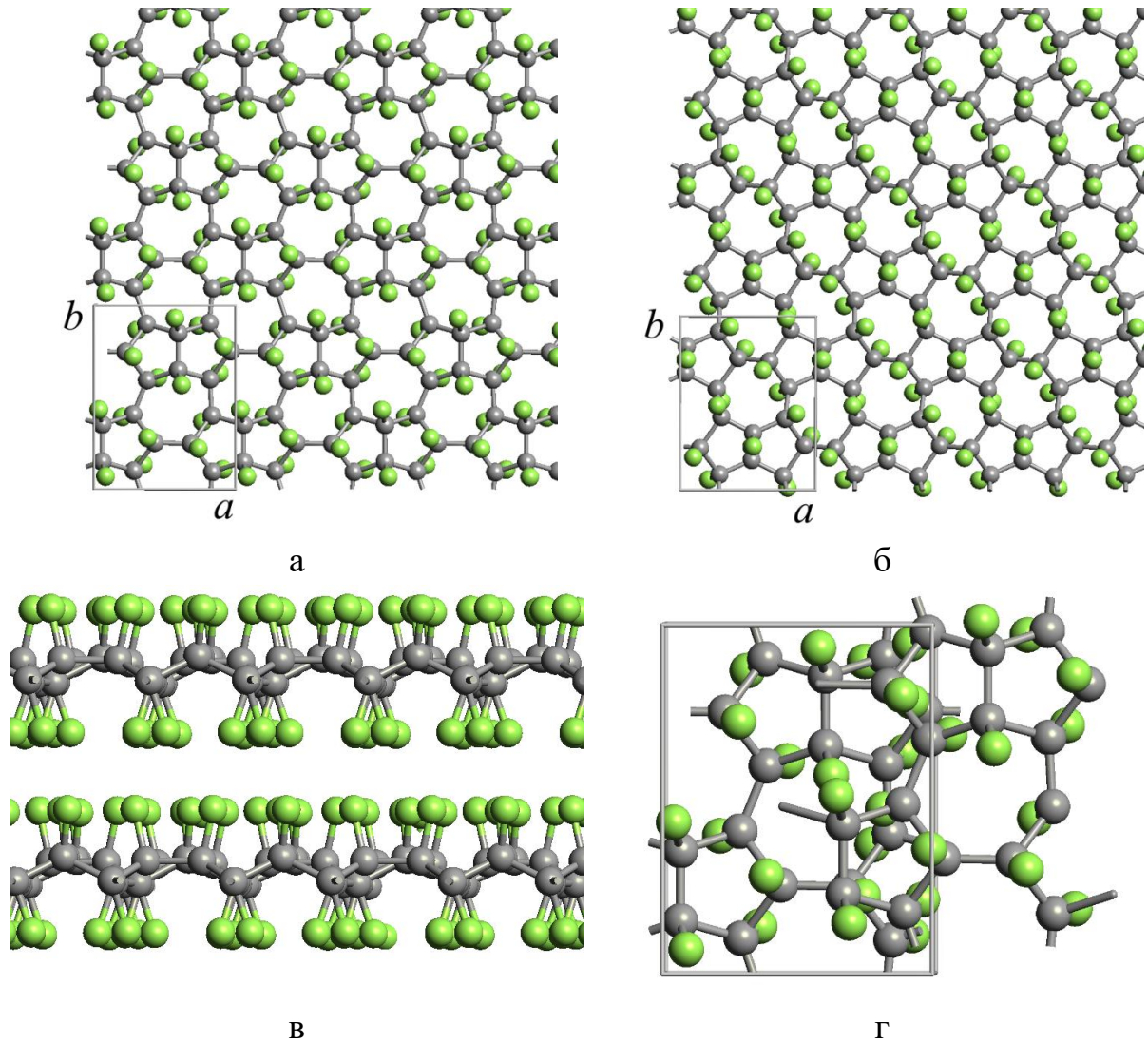


Рис. 4.8. Изображения структуры фторографеновых слоев и их элементарных ячеек: (а) F-L₅₋₇T1 типа; (б) F-L₅₋₇T2 типа, а также оптимизированные изображения фторографита F-L₅₋₇T1: (в) вид сбоку; (г) вид сверху

В таблицах 4.1 и 4.2 приведены соответственно параметры структуры: ΔX , ΔY , S , d_s , N , a , b , c , ρ и энергетические характеристики: E_{total} , E_{vdW} , E_{subC} , E_{subL} , ΔC , Δ_L фторографитов F-L₅₋₇T1, F-L₅₋₇T2: F-L₅₋₇T1 и F-L₅₋₇T3.

На рисунке 4.9 приведена зависимость удельной энергии межслоевой связи E_{vdw} от положения на плоскости слоя для фторографитов F-L₅₋₇T1, F-L₅₋₇T2.

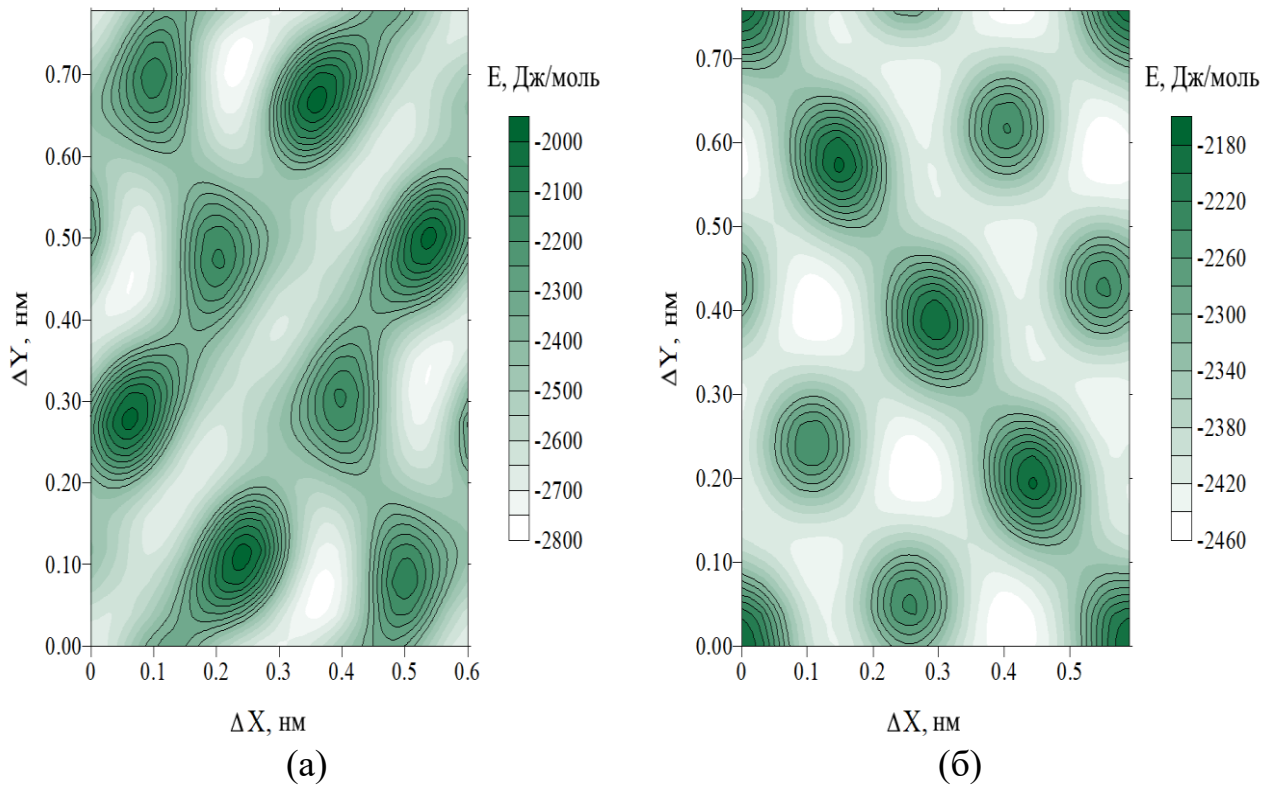


Рис. 4.9. Зависимость удельной энергии межслоевой связи E_{vdw} от положения на плоскости слоя для фторографитов: (а) F-L₅₋₇T1; (б) F-L₅₋₇T2

4.1.5. Фторографит из монослоев F-L₄₋₈

Для моделирования фторографита F-L₄₋₈ были взяты рассчитанные в 3 главе устойчивые фторографеновые монослои F-L₄₋₈T1, F-L₄₋₈T2, F-L₄₋₈T4, F-L₄₋₈T5 и F-L₄₋₈T6. Оптимизированная структура фторографитов F-L₄₋₈ приведена на рисунке 4.10.

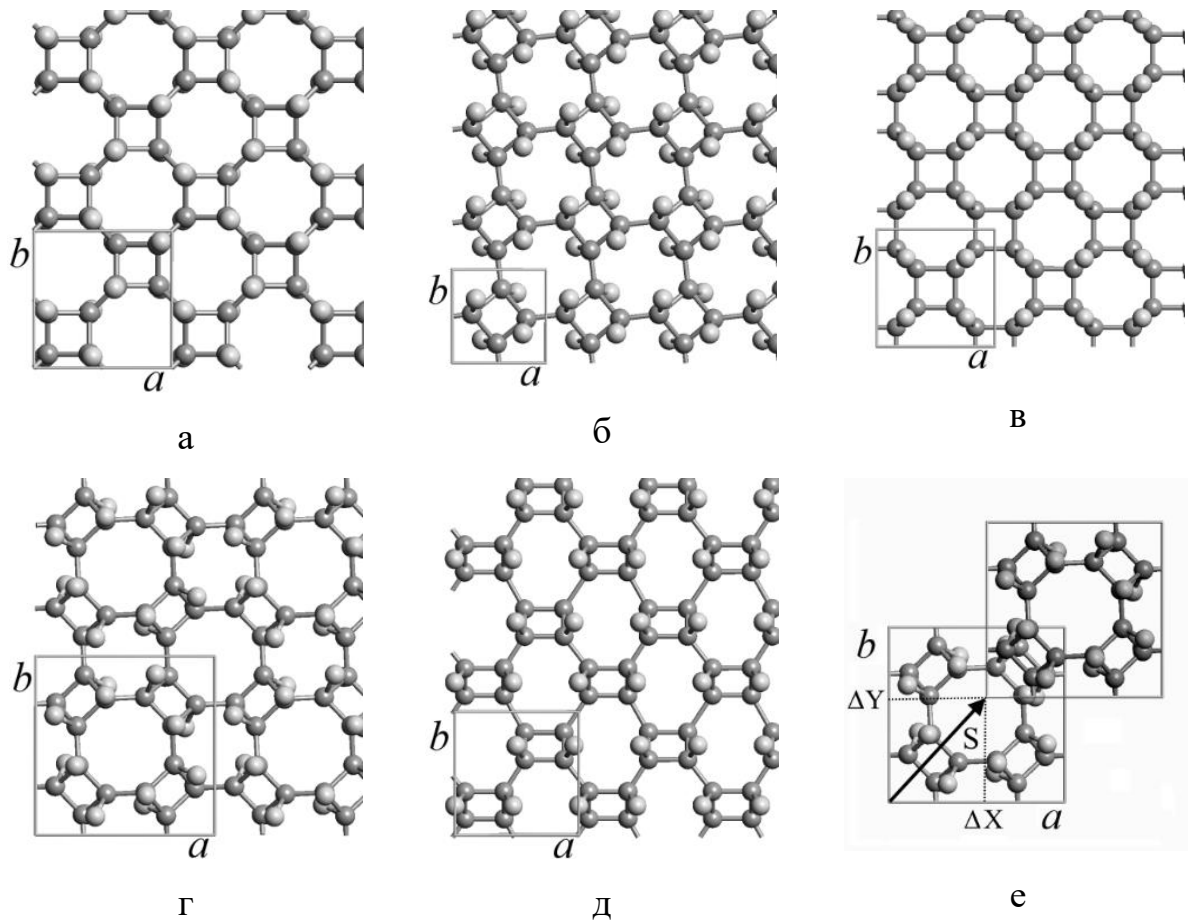


Рис. 4.10. Оптимизированная структура фторографитов F-L₄₋₈ типов: (а) – F-L₄₋₈T1; (б) – F-L₄₋₈T2; (в) – F-L₄₋₈T4; (г) – F-L₄₋₈T5; (д) – F-L₄₋₈T6; (е) – вектор сдвига **S** и его компоненты ΔX и ΔY во фторографите типа F-L₄₋₈T5. Серым цветом обозначены атомы углерода, белым – атомы фтора

В таблицах 4.1 и 4.2 приведены соответственно параметры структуры: ΔX , ΔY , S , d_s , N , a , b , c , ρ и энергетические характеристики: E_{total} , E_{vdW} , E_{subC} , E_{subL} , ΔC , Δ_L фторографитов F-L₄₋₈T1, F-L₄₋₈T2, F-L₄₋₈T4, F-L₄₋₈T5 и F-L₄₋₈T6.

На рисунке 4.11 приведена зависимость удельной энергии межслоевой связи E_{vdW} от положения на плоскости слоя во фторографитах F-L₄₋₈T1, F-L₄₋₈T2, F-L₄₋₈T4, F-L₄₋₈T5 и F-L₄₋₈T6.

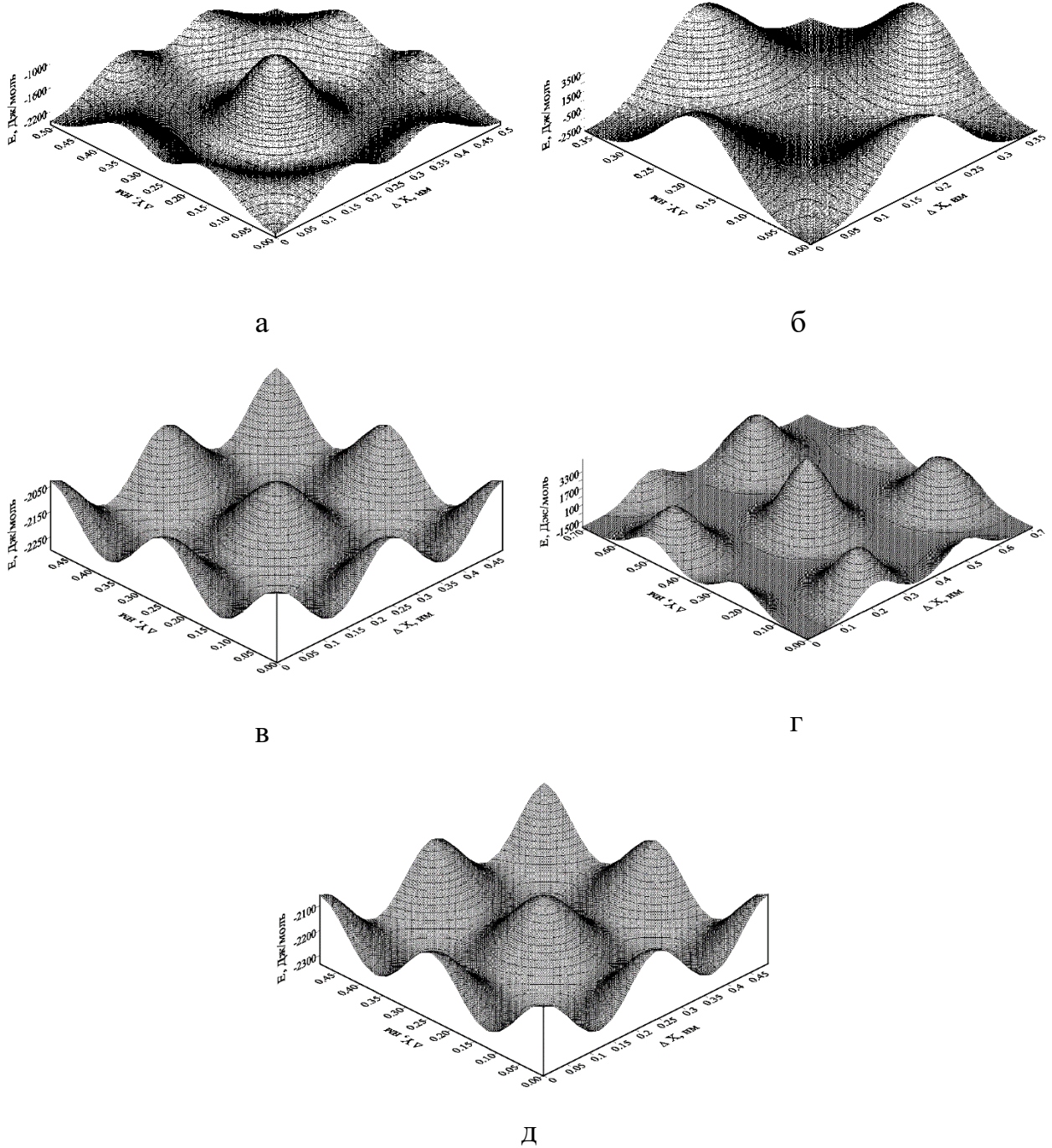


Рис 4.11. Зависимость энергии межслоевой связи E_{vdw} от положения на плоскости слоя для фторографитов F-L₄₋₈: (а) – F-L₄₋₈T1; (б) – F-L₄₋₈T2; (в) – F-L₄₋₈T4; (г) – F-L₄₋₈T5; (д) – F-L₄₋₈T6

4.2. Обсуждение

В результате расчетов было найдено 15 устойчивых трехмерных кристаллов фторографита, составленных из монослоев фторографеновых полиморфов.

Межслоевое расстояние, рассчитанное методом DFT-GGA, равно половине параметра элементарной ячейки: $c/2$. На рис. 4.12 представлена зависимость между

$c/2$ и межслоевым расстоянием d_s , рассчитанным методом атомно-атомного потенциала. Эта зависимость с хорошей точностью линейная с тангенсом угла наклона $\alpha = 0,99978 \pm 0,00003$. Практическое совпадение α с единицей свидетельствует о том, что получаемое методом DFT-GGA межслоевое расстояние не отличается от межслоевого расстояния, рассчитанного методом атомно-атомного потенциала. Это свидетельствует о взаимной согласованности используемых нами методов расчета.

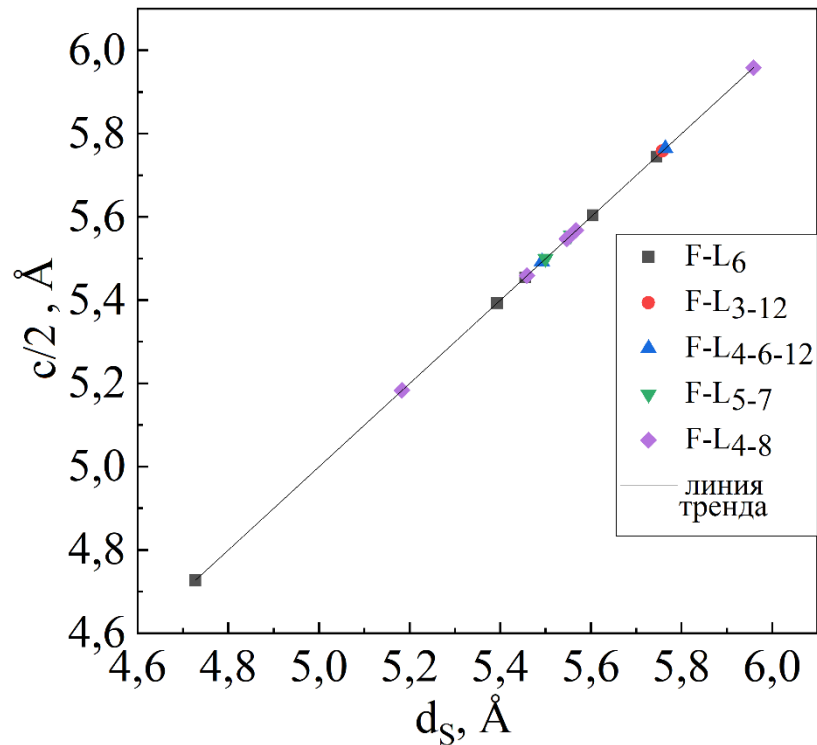


Рис 4.12. Связь между межслоевыми расстояниями, получаемыми методом DFT-GGA ($c/2$) и атомно-атомного потенциала (d_s)

Межслоевое расстояние $d_s = 5.39 \text{ \AA}$ в фторографите F-L₆T1 практически совпадает с $d_s = 5.3 \text{ \AA}$, полученным в нашем эксперименте по рентгеноструктурному анализу в образце фторографенового кристалла. Разница между минимальным (4.73 \AA в F-L₆T2) и максимальным (5.96 \AA в F-L₄₋₈T5) значениями d_s довольно большая: 1.23 \AA (40%).

Разница между минимальным и максимальным значениями объемной плотности тоже значительная: 1.55 г/см^3 (50%). Из рис. 4.13 видно, что между объемной плотностью и межслоевым расстоянием существует однозначное соответствие – чем больше d_s , тем меньше ρ .

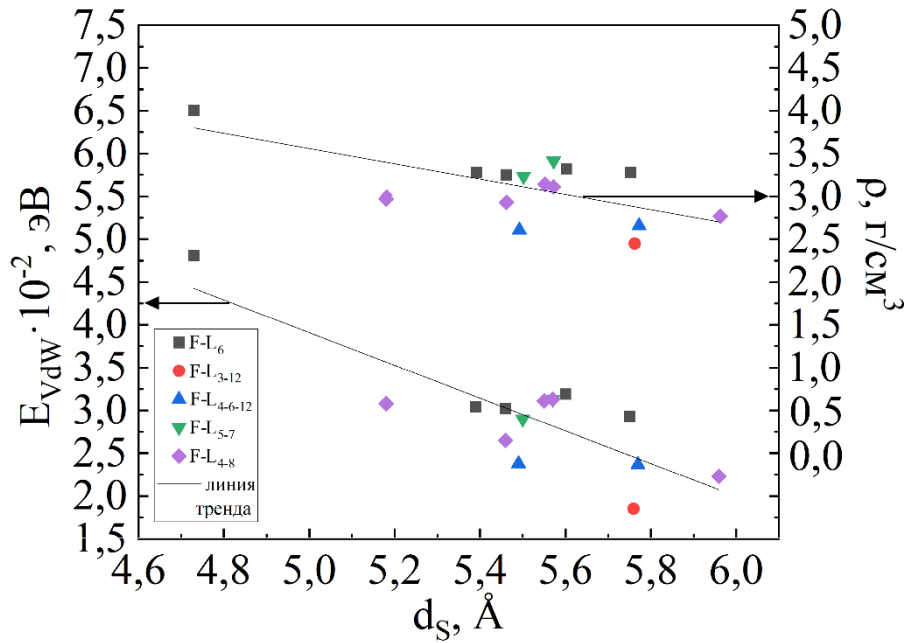


Рис.4.13. Зависимости объемной плотности ρ и энергии межслоевой связи E_{VdW} от межслоевого расстояния d_s

Энергия межслоевой связи E_{VdW} максимальна во фторографите F-L₆T2 ($E_{VdW} = 4.81 \cdot 10^{-2}$ эВ) и более, чем в 1.5 раза превышает минимальное значение E_{VdW} во фторографите F-L₃₋₁₂T1 ($E_{VdW} = 1.85 \cdot 10^{-2}$ эВ). Как видно из рис. 4.13, между E_{VdW} и межслоевым расстоянием d_s также существует связь – чем больше E_{VdW} , тем меньше d_s . Связь существует так же и между энергией E_{VdW} и плотностью ρ (рис. 4.14) – чем больше энергия межслоевой связи, тем больше объемная плотность.

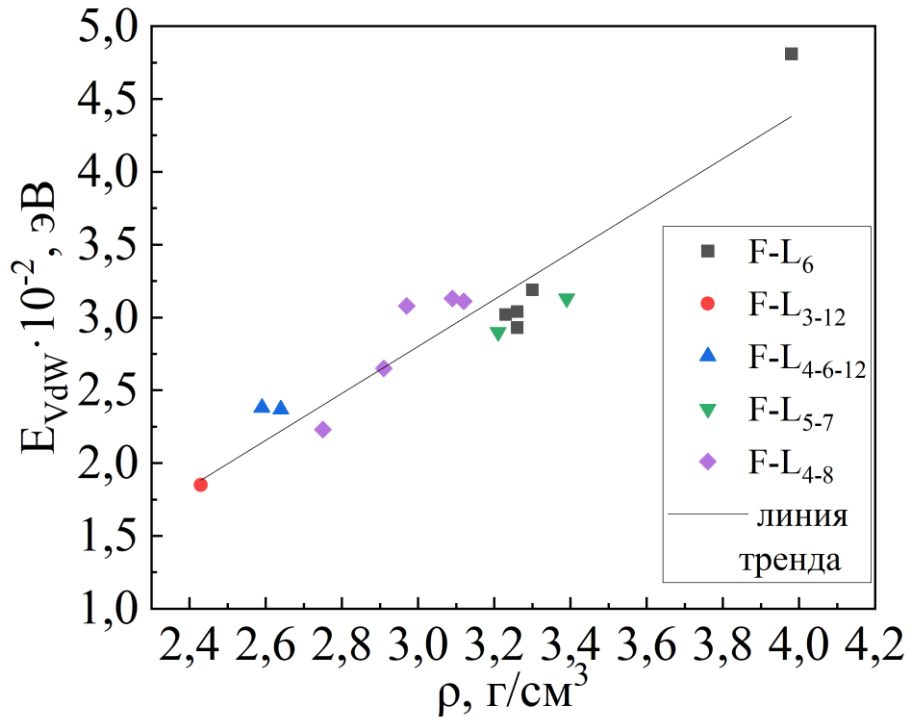


Рис. 4.14. Зависимость энергии межслоевой связи E_{vdw} от объемной плотности ρ

Энергия сублимации исследуемых кристаллов, за исключением фторографита F-L₆T2, незначительно (на 0.5%) превышает энергию сублимации слоевых фторографенов. Фторографит F-L₆T1 имеет наибольшую энергию сублимации, а F-L₄₋₈T2 – наименьшую.

Во фторографитах F-L₆T1 и F-L₄₋₈T2 сдвиг слоев $S = 0$ (тип упаковки слоев AA), а в остальных фторографитах сдвиг $S \neq 0$ (тип упаковки слоев AB) и изменяется в достаточно широких пределах (от 0.05 до 3.71 Å). Не смотря на одинаковый тип упаковки слоев, фторографиты F-L₆T1 и F-L₄₋₈T2 сильно различаются энергиями сублимации: у F-L₆T1 $E_{sub} = 14.37$ эВ, а у F-L₄₋₈T2 $E_{sub} = 13.44$ эВ. В графите (нефункционализированном) расстояние d_s в упаковке по типу AA больше d_s в упаковке по типу AB [181], однако в исследуемых нами фторографитах подобной корреляции не наблюдается.

Ширина запрещенной зоны Δ_C изменяется в пределах от 2.51 эВ у F-L₆T5 до 4.60 эВ у F-L₄₋₈T2. По величине Δ_C исследуемые нами фторографиты должны быть отнесены к полупроводникам или диэлектрикам. Ширина запрещенной зоны Δ_C в

данных кристаллах фторографита в среднем на 0.4 эВ меньше ширины запрещенной зоны Δ_L в монослоях фторографена.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено исследование структуры и электронных свойств функционализированных полиморфов графена с макроразмерами в двух и трех измерениях. В заключении работы можно сделать следующие выводы.

1. Найдены устойчивые структуры функционализированных полиморфов графена: 15 типов монослоев фторографена, 16 типов монослоев графана, и 14 типов монослоев гидроксиграфена. Установлено, что в графанах и фторографенах с увеличением параметра деформации энергия сублимации уменьшается, а постоянная решетки увеличивается. Энергия сублимации уменьшается в последовательности: гидроксиграфены, фторографены, графаны. Ширина запрещенной зоны изменяется от 1.93 эВ до 6.46 эВ. что позволяет их отнести к полупроводникам и диэлектрикам. Ширина запрещенной зоны уменьшается при увеличении энергии сублимации. Найдена связь энергии сублимации и ширины запрещенной зоны с электроотрицательностью присоединяемых атомов (групп) – с увеличением электроотрицательности энергия сублимации увеличивается, а ширина запрещенной зоны уменьшается. Графаны имеет самую низкую энергию сублимации и самую большую ширину запрещенной зоны.

2. Рассчитаны структуры и электронные характеристики L_6 -фторографена в зависимости от количества присоединяемых атомов фтора. Установлено, что с увеличением числа атомов фтора постоянная решетки увеличивается, длина C-F-связи уменьшается, энергия C-C-связи уменьшается, а ширина запрещенной зоны увеличивается. Факт увеличения постоянной решетки и уменьшения энергии C-C-связи означает, что с увеличением количества присоединяемых атомов фтора механические свойства фторографена ухудшаются. Обнаружено, что вид зависимости ширины запрещенной зоны от количества атомов фтора не зависит от направления присоединения атомов фтора.

3. Произведено компьютерное моделирование структуры и электронных свойств трехмерных кристаллов – фторографитов, составленных из параллельно уложенных монослоев фторографенов F-L₆, F-L₃₋₁₂, F-L₄₋₆₋₁₂, F-L₅₋₇ и F-L₄₋₈ различных типов. Установлено, что в фторографите F-L₆T1 межслоевые

расстояния, полученные в результате расчетов и в эксперименте по рентгеноструктурному анализу, совпадают. Межслоевые расстояния и объемные плотности от слоя к слою варьируются в широких пределах. Объемная плотность, межслоевое расстояние и энергия межслоевого взаимодействия связаны между собой линейными зависимостями, в которых: 1) чем больше межслоевое расстояние, тем меньше объемная плотность и больше энергия межслоевой связи и 2) чем больше энергия межслоевой связи, тем больше объемная плотность. Энергия сублимации кристаллов фторографита практически не отличается от энергии сублимации монослоев фторографена. Ширина запрещенной зоны в кристаллах фторографита в среднем на 0.4 эВ меньше ширины запрещенной зоны в монослоях фторографена. По ширине запрещенной зоны исследуемые фторографиты могут быть отнесены к полупроводникам или диэлектрикам.

Исследованные в работе материалы обладает уникальным набором структур и свойств, что открывает широкую возможность для детальной настройки свойств материалов графена путем синтеза описанных в работе функционализированных графенов. Результаты работы, в первую очередь, могут найти применение в наноэлектронике, в частности, в полностью графеновой электронике с использованием литографической функционализации графеновых слоев.

Список сокращений и условных обозначений

↑↑ – к двум соседним атомам углерода атомы фтора присоединяются с одной и той же стороны графенового слоя;

↑↓ – к двум соседним атомам углерода атомы фтора присоединяются с противоположных сторон графенового слоя;

Hex, Ort, Tetr, Mon – сингонии: гексагональная, орторомбическая, тетрагональная, моноклинная, соответственно;

a, b, c, e – параметры элементарных ячеек;

Def – деформационный параметр;

DFT – Density Functional Theory (теория функционала электронной плотности);

E_F – энергия Ферми;

E_{total} – полная энергия;

E_{sub} – энергия сублимации;

GGA – Generalised Gradient Approximation (обобщенное градиентное приближение);

L_{XY} – длина связи между атомами X и Y;

Δ – ширина запрещенной зоны;

Публикации автора по теме диссертации

Статьи в журналах, индексируемых в международных базах данных Web of Science и Scopus или перечне ВАК

A1. Belenkov, M.E. Computer simulation of the three-dimensional structure of fluorinated graphene crystals / M.E. Belenkov, V.M. Chernov // *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*. – 2021. – V. 30. – P. 160–166.

A2. Belenkov, M.E. Modeling the structure and interlayer interactions of twisted bilayer graphene / M.E. Belenkov, M. Brzhezinskaya, V.A. Greshnyakov, E.A. Belenkov // *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*. – 2021. – V. 30. – P. 152–155.

A3. 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, № 6. – P. 685–689.

A4. Belenkov, M.E. Structure and electronic properties of 4-6-12 graphene layers functionalized by fluorine / M.E. Belenkov, V.M. Chernov // *Letters on Materials*. – 2020. – V. 10, № 3. – P. 254–259.

A5. Belenkov, M.E. Modeling the structure and electronic properties of new polymorphic L4-8 hydroxygraphene varieties / M.E. Belenkov, V.A. Greshnyakov, V.M. Chernov // *Letters on Materials*. – 2022. – V. 12, № 4. – P. 404–408.

A6. Беленков, М.Е. Структура и электронные свойства полиморфных разновидностей фторографена / М.Е. Беленков, В.М. Чернов, Е.А. Беленков // *Челябинский физико-математический журнал*. – 2018. – Т. 3, № 2. – С. 202–211.

A7. Беленков, М.Е. Трехмерная структура и электронные свойства кристаллов, сформированных из слоев гексагонального графена функционализированного фтором / М.Е. Беленков, В.М. Чернов // *Челябинский физико-математический журнал*. – 2021. – Т. 6, № 3. – С. 363–374.

A8. Беленков, М.Е. Исследование адсорбции гидроксильных групп на слоях графена 5-7 и 3-12 / М.Е. Беленков, В.М. Чернов // *Челябинский физико-математический журнал*. – 2023. – Т. 8, № 1. – С. 83–91.

A9. Belenkov, M.E. Martensitic structural transformations of fluorographene polymorphic varieties / M.E. Belenkov, V.M. Chernov, E.A. Belenkov // *Materials Research Proceedings*. – 2018. – V. 9. – P. 148–151.

A10. Беленков, М.Е. Структура и электронные свойства кристаллов 3-12 фторографена / М.Е. Беленков, В.М. Чернов, А.В. Бутаков, Е.А. Беленков // *Вестник ЮУрГУ. Серия «Математика. Механика. Физика»*. – 2021. – Т. 13, № 1. – С. 41–51.

A11. Беленков, М.Е. Моделирование полиморфных разновидностей функционализированного гидроксильной группой L4-6-12 графена / М.Е. Беленков, В.А. Грешняков, В.М. Чернов // *Вестник ЮУрГУ. Серия «Математика. Механика. Физика»*. – 2022. – Т. 14, № 4. – С. 52–58.

A12. 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. – P. 022010.

A13. Belenkov, M.E. Structure and electronic properties of 5-7 graphene / M.E. Belenkov, V.M. Chernov, E.A. Belenkov, V.M. Morilova // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2018. – V. 447. – P. 012005.

A14. Belenkov, M.E. Simulation of the structure and electronic properties of fluorographene polymorphs formed on the basis of 4-8 graphene / M.E. Belenkov, V.M. Chernov, E.A. Belenkov // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2019. – V. 537. – P. 022058.

A15. Belenkov, M.E. New polymorphic varieties of fluorographene forming during fluorine functionalization of 4-8 graphene layers / M.E. Belenkov, V.M. Chernov, E.A. Belenkov // IOP Journal of Physics: Conference Series. – 2019. – V. 1410. – P. 012012.

A16. Belenkov, M.E. Crystal and electronic structure of 3-12 graphene functionalized by fluorine / M.E. Belenkov, V.M. Chernov // Physical and Chemical Aspects of the Study of Clusters, Nanostructures and Nanomaterials. – 2019. – V.11. – P. 406-413.

A17. 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. – P. 022024.

A18. Belenkov, M.E. Ab initio density functional theory calculation of 5-7 graphene polymorphs / M.E. Belenkov, V.M. Chernov // IOP Journal of Physics: Conference Series. – 2020. – V. 1431. – P. 012009.

A19. Belenkov, M.E. Ab initio calculations of the crystalline and electronic structure of 5 - 7 fluorographene varieties / M.E. Belenkov, V.M. Chernov // Physical and Chemical Aspects of the Study of Clusters, Nanostructures and Nanomaterials. – 2020. – V. 12. – P. 326-337.

A20. Belenkov, M.E. Computer simulation of crystals formed from 4-6-12 and 5-7 fluorographene layers / M.E. Belenkov, V.M. Chernov // Journal of Physics: Conference Series. – 2021. – V. 1967. – P. 012058.

A21. Беленков, М.Е. Моделирование полиморфных разновидностей гексагонального графена, функционализированного гидроксильными группами / М.Е. Беленков, В.М. Чернов // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2021. – №. 13. – С. 541-551.

A22. Belenkov, M.E. Calculations of the three-dimensional crystal structures consisting of 4-8 graphene layers functionalized with fluorine / M.E. Belenkov, V.M. Chernov // AIP Conference Proceedings. – 2021. – V. 2402. – P. 020021.

Патенты и свидетельства

A23. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2023665084 «Программа для теоретического вычисления межслоевого расстояния и межслоевых сдвигов в трехмерных кристаллах, составленных из фторографеновых монослоев»

Список литературы

1. Novoselov, K. S. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films / K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov [et al.] // *Science*. – 2004. – V. 306, I. 5696. – P. 666–669.
2. Sharma, S. Synthesis of hexagonal graphene on polycrystalline Cu foil from solid camphor by atmospheric pressure chemical vapor deposition / S. Sharma, G. Kalita, M. E. Ayhan [et al.] // *Journal of Materials Science*. – 2013. – V. 48, I. 20. – P. 7036–7041.
3. Galashev, A. E. Mechanical and thermal stability of graphene and graphene-based materials / A. E. Galashev, O. R. Rakhmanova // *Physics-Uspekhi*. – 2014. – V. 57, I. 10. – P. 970–989.
4. Lee, C. Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene / C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar [et al.] // *Science*. – 2008. – V. 321, I. 5887. – P. 385–388.
5. Bunch, J. S. Electromechanical Resonators from Graphene Sheets / J. S. Bunch, A. M. van der Zande, S. S. Verbridge [et al.] // *Science*. – 2007. – V. 315, I. 5811. – P. 490–493.
6. Geim, A. K. Graphene: Status and Prospects / A. K. Geim. // *Science*. – 2009. – V. 324, I. 5934. – P. 1530–1534.
7. Novoselov, K. S. Nobel Lecture: Graphene: Materials in the Flatland / K. S. Novoselov // *Reviews of Modern Physics*. – 2011. – V. 83, I. 3. – P. 837–849.
8. Geim, A. K. Nobel Lecture: Random walk to graphene / A. K. Geim // *Reviews of Modern Physics*. – 2011. – V. 83, I. 3. – P. 851–862.
9. Kim, K. S. Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes / K. S. Kim, Y. Zhao, H. Jang // *Nature*. – 2009. – V. 457, I. 7230. – P. 706–710.
10. Geim, A.K. The rise of graphene / A.K. Geim, K.S. Novoselov // *Nature Materials*. – 2007. – V. 6. – P. 183–191.
11. Balandin, A. A. Extremely High Thermal Conductivity of Graphene: Experimental Study / A.A. Balandin, S. Ghosh, W. Bao [et al.] // *Nano Letters*. – 2008. – V. 8, I. 3. – P. 902–907.

12. Balandin, A. A. Thermal properties of graphene and nanostructured carbon materials / A. A. Balandin // *Nature Materials*. – 2011. – V. 10, I. 8. – P. 569–581.
13. Galashev, A. E. Mechanical and thermal stability of graphene and graphene-based materials / A. E. Galashev, O. R. Rakhmanova // *Physics-Uspekhi*. – 2014. – V. 57, I. 10. – P. 970–989.
14. Sheehy, D. Optical transparency of graphene as determined by the fine-structure constant / D. Sheehy, J. Schmalian // *Physical review. B, Condensed matter*. – 2009. – V. 80. – P. 193411.
15. Chen, X. Review of Graphene in Cathode Materials for Lithium-Ion Batteries / X. Chen, Y. Tian // *Energy Fuels*. – 2021. – V. 35. – P. 3572–3580.
16. Kornilov, D. Yu. Anode materials based on grapheme for lithium-ion batteries / D. Yu. Kornilov, S. P. Gubin // *RENSIT*. – 2016. – V. 8, I. 1. – P. 39-48.
17. Bai, Y. Graphene-Based Biosensors for Detection of Biomarkers / Y. Bai, T. Xu, X. Zhang // *Micromachines*. – 2020. – V. 11. – P. 60.
18. Pumera, M. Graphene in biosensing. *Materials Today* / M. Pumera // *Materials Today*. – 2011. – V. 14, I. 7–8. – P. 308–315.
19. Machado, M. Graphene Biosensors—A Molecular Approach / M. Machado, A. M. L. Oliveira, G. A. Silva [et al.] // *Nanomaterials*. – 2022. – V. 12, I. 10. – P. 1624.
20. Chun, S. A flexible graphene touch sensor in the general human touch range / S. Chun, Y. Kim, H. Jung [et al.] // *Applied Physics Letters*. – 2014. – V. 105. – P. 041907.
21. Hazra, A. Large Area Graphene and Their Use as Flexible Touchscreens / A. Hazra, R. Goswami // *Carbon Nanomaterial Electronics: Devices and Applications*. – 2021. – P. 285-305.
22. Marlinda, A. R. Graphene as a Lubricant Additive for Reducing Friction and Wear in Its Liquid-Based Form / A. R. Marlinda, G. S. H. Thien, M. Shahid [et al.] // *Lubricants*. – 2023. – V. 11. – P. 29.
23. Li, S. The evolving quality of frictional contact with grapheme / S. Li, Q. Li, Q. Carpick [et al.] // *Nature*. – 2016. – V. 539, I. 7630. – P. 541–545.
24. Pulizzi, F. Graphene in the making / F. Pulizzi, O. Bubnova, S. Milana [et al.] // *Nature Nanotechnology*. – 2019. – V. 14, I. 10. – P. 914–918.

25. Warda, M. Graphene Field Effect Transistors: A Review [Электронный ресурс] / M. Warda, K. Badih // arXiv:2010.10382v2 [cond-mat.mes-hall]. – 2020. URL: <https://arxiv.org/abs/2010.10382>
26. Simionescu, O.-G. Field-Effect Transistors Based on Single-Layer Graphene and Graphene-Derived Materials / O. G. Simionescu, A. Avram, B. Adiaconita [et al.] // Micromachines. – 2023. – V. 14, I. 6. – P. 1096.
27. Wang, L. Evidence for a fractional fractal quantum Hall effect in graphene superlattices / L. Wang, Y. Gao, B. Wen [et al.] // Science. – 2015. – V. 350, I. 6265. – P. 1231–1234.
28. Bolotin, K. I. Observation of the fractional quantum Hall effect in graphene / K. I. Bolotin, F. Ghahari, M. D. Shulman [et al.] // Nature. – 2009. – V. 462, I. 7270. – P. 196–199.
29. Sheng, X.-L. Octagraphene as a versatile carbon atomic sheet for novel nanotubes, unconventional fullerenes, and hydrogen storage / X.-L. Sheng, H.-J. Cui, F. Ye [et al.] // Journal of Applied Physics. – 2012. – V. 112, I. 7. – P. 074315.
30. Коченгин, А. Е. Структурные разновидности графеновых слоев и кристаллов на их основе / А. Е. Коченгин, Т. Е. Беленкова // Химическая физика и мезоскопия. – 2013. – Т. 15, вып. 2. – С. 270-277.
31. Беленков, Е. А. Теоретическое исследование фазового превращения тетрагонального графена L4-8 в полиморфную разновидность алмаза LA7 / Е. А. Беленков, В. А. Грешняков // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Математика. Механика. Физика. – 2017. – Т. 9, вып. 3. – С. 51-57.
32. Коченгин, А. Е. Моделирование трехмерной структуры кристаллических разновидностей графена / А. Е. Коченгин, Т. Е. Беленкова, В. М. Чернов, Е. А. Беленков // Вестник Челябинского государственного университета. – 2013. – Т. 25, вып. 316. – С. 40–47.
33. Belenkov, E. A. Structure and Electronic Properties of Crystals Consisting of Graphene Layers L6, L4–8, L3–12, and L4–6–12 / E. A. Belenkov, A. E. Kochengin // Physics of the Solid State. – 2015. – V. 57, I. 10. – P. 2126-2133.

34. Belenkov, E. A. Classification of structural modifications of carbon / E. A. Belenkov, V. A. Greshnyakov // *Physics of the solid state*. – 2013. – V. 55, I. 8. – P. 1754-1764.
35. Ивановский, А. Л. Графеновые и графеновподобные материалы / А. Л. Ивановский // *Успехи химии*. – 2012. – Т. 81, вып. 7. – С. 571-605.
36. Enyashin, A. N. Graphene Allotropes / A. N. Enyashin, A. L. Ivanovskii // *Physica Status Solidi (b)*. – 2011. – V. 248, I. 8. – P. 1879-1883.
37. Belenkov, M. E. Graphene polymorphs / M. E. Belenkov, A. E. Kochengin, V. M. Chernov [et al.] // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2019. – V. 1399 – P. 022024.
38. Lu, H. Two-dimensional carbon allotropes from graphene to graphyne / H. Lu, S.-D. Li // *Journal of Materials Chemistry C*. – 2013. – V. 1, I. 23. – P. 3677.
39. Song, Q. Graphenylene, a unique two-dimensional carbon network with nondelocalized cyclohexatriene units / Q. Song, B. Wang, K. Deng [et al.] // *J. Mater. Chem. C*. – 2013. – V. 1, I. 1. – P. 38–41.
40. Rocquefelte, X. How to Identify Haeckelite Structures: A Theoretical Study of Their Electronic and Vibrational Properties / X. Rocquefelte, G.-M. Rignanese, V. Meunier [et al.] // *Nano Letters*. – 2004. – V. 4, I. 5. – P. 805-810.
41. Appelhans, D. J. Two-dimensional carbon semiconductor: Density functional theory calculations / D. J. Appelhans, Z. Lin, M. T. Lusk // *Physical Review B*. – 2010. – V. 82, I. 7. – P. 073410.
42. Zhang, S. Penta-graphene: A new carbon allotrope / S. Zhang, J. Zhou, Q. Wang // *Proceedings of the National Academy of Science*. – 2015. – V. 112, I. 8. – P. 2372–2377.
43. Georgakilas, V. Functionalization of Graphene: Covalent and Non-Covalent Approaches, Derivatives and Applications / V. Georgakilas, M. Otyepka, A. B. Bourlinos [et al.] // *Chemical Reviews*. – 2012. – V. 112, I. 11. – P. 6156–6214.
44. Karthika, P. Functionalized Exfoliated Graphene Oxide as Supercapacitor Electrodes / P. Karthika, N. Rajalakshmi, K. S. Dhathathreyan // *Soft Nanoscience Letters*. – 2012. – V. 2. – P. 59-66.

45. Wang, D.-W. Fabrication of Graphene/Polyaniline Composite Paper via In Situ Anodic Electropolymerization for High-Performance Flexible Electrode / D.-W. Wang, F. Li, J. Zhao [et al.] // *ACS Nano*. – 2009. – V. 3, I. 7. – P. 1745–1752.
46. Fang, Y. Renewing Functionalized Graphene as Electrodes for High-Performance Supercapacitors / Y. Fang, B. Luo, Y. Jia [et al.] // *Advanced Materials*. – 2012. – V. 24, I. 47. – P. 6348–6355.
47. Mishra, A. K. Functionalized Graphene-Based Nanocomposites for Supercapacitor Application / A. K. Mishra, S. Ramaprabhu // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2011. – V. 115, I. 29. – P. 14006–14013.
48. Aneja, K. S. Functionalised graphene as a barrier against corrosion / K. S. Aneja, H. L. M. Böhm, A. S. Khanna // *FlatChem*. – 2016. – V. 1. – P. 11–19.
49. Necolau, M.-I. Recent Advances in Graphene Oxide-Based Anticorrosive Coatings: An Overview / M.-I. Necolau, A.-M. Pandele // *Coatings*. – 2020. – V. 10, I. 12. – P. 1149.
50. Madhusudhana, A. M. Functionalized graphene oxide-epoxy phenolic novolac nanocomposite: an efficient anticorrosion coating on mild steel in saline medium / A. M. Madhusudhana, K. N. S. Mohana, M. B. Hegde [et al.] // *Advanced Composites and Hybrid Materials*. – 2020. – V. 3, I. 4 – P. 141–155.
51. Yu, T. A Facile Co-Deposition Approach to Construct Functionalized Graphene Quantum Dots Self-Cleaning Nanofiltration Membranes / T. Yu, C. Wu, Z. Chen [et al.] // *Nanomaterials*. – 2021. – V. 12, I. 1. – P. 41.
52. Ерзунов, К. А. Самоочищающиеся наноразмерные покрытия на текстильных материалах / К. А. Ерзунов, О. И. Одинцова, А. В. Трегубов [и др.] // *Технология текстильной промышленности*. – 2022. – вып. 401. – С. 5-18.
53. Xiong, X. Preparation Functionalized Graphene Aerogels as Air Cleaner Filter / X. Xiong, N. Ji, C. Song [et al.] // *Procedia Engineering*. – 2015. – V. 121. – P. 957–960.
54. Samantara, A. K. Chapter 4: Functionalized Graphene Nanocomposites in Air Filtration Applications / A. K. Samantara, S. Ratha, S. Raj // *Functionalized Graphene Nanocomposites and Their Derivatives*. – 2019. – P. 65–89.

55. Akbar, A. Functionalized Graphene Oxide-Based Lamellar Membranes with Tunable Nanochannels for Ionic and Molecular Separation / A. Akbar, R. Faisal, A. K. Muhammad [et al.] // ACS Omega. – 2022. – V. 7, I. 36. – P. 32410-32417.
56. Nair, R. R. Unimpeded Permeation of Water Through Helium-Leak-Tight Graphene-Based Membranes / R. R. Nair, H. A. Wu, P. N. Jayaram [et al.] // Science. – 2012. – V. 335, I. 6067. – P. 442–444.
57. Goswami, M. Facile development of graphene-based air filters mounted on a 3D printed mask for COVID-19 / M. Goswami, A. K. Yadav, V. Chauhan [et al.] // Journal of Science: Advanced Materials and Devices. – 2021. – V. 6, I. 3. – P. 407–414.
58. Shabnam, S. Functionalized Graphene Platforms for Anticancer Drug Delivery / S. Shabnam, A. Mohsen, B. Siamak [et al.] // Int J Nanomedicine. – 2021. – I. 16. – P. 5955-5980.
59. Wei, L. Functionalized Graphene Oxide as Drug Delivery Systems for Platinum Anticancer Drugs / L. Wei, G. Li, T. Lu [et al.] // Journal of Pharmaceutical Sciences. – 2021. – V. 110, I. 11. – P. 3631–3638.
60. Rahman, M. Chapter 13: Functionalized graphene-based nanomaterials for drug delivery and biomedical applications in cancer chemotherapy / M. Rahman, I. Kazmi, S. Beg [et al.] // Nanoparticles in Pharmacotherapy. – 2019. – P. 429–460.
61. Sahoo, N. G. Functionalized Graphene Oxide as a Vehicle for Targeted Drug Delivery and Bioimaging Applications / N. G. Sahoo, N. Karki, H. Tiwari [et al.] // Journal of Materials Chemistry B. – 2020. – V. 8, I. 36 – P. 8116–8148.
62. Geetha Bai, R. Graphene-based 3D scaffolds in tissue engineering: fabrication, applications, and future scope in liver tissue engineering / R. Geetha Bai, K. Muthoosamy, S. Manickam [et al.] // International Journal of Nanomedicine. – 2019. – V. 14. – P. 5753–5783.
63. Ikram, R. Impact of Graphene Derivatives as Artificial Extracellular Matrices on Mesenchymal Stem Cells / R. Ikram, S. A. A. Shamsuddin, B. Mohamed Jan [et al.] // Molecules. – 2022. – V. 27, I. 2. – P. 379.
64. Cheng, J. Graphene and its Derivatives for Bone Tissue Engineering: In Vitro and In Vivo Evaluation of Graphene-Based Scaffolds, Membranes and Coatings / J. Cheng,

- J. Liu, B. Wu [et al.] // *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*. – 2021. – V. 9. – P. 734688.
65. Rodriguez, R. D. Beyond graphene oxide: laser engineering functionalized graphene for flexible electronics / R. D. Rodriguez, A. Khaelov, P. S. Postnikov [et al.] // *Materials Horizons*. – 2020. – V. 7, I. 4. – P. 1030-1041.
66. Lee, S.-M. Graphene as a flexible electronic material: mechanical limitations by defect formation and efforts to overcome / S.-M. Lee, J.-H. Kim, J.-H. Ahn // *Materials Today*. – 2015. – V. 18, I. 6. – P. 336–344.
67. Diez-Pascual, A. M. Graphene-Based Polymer Composites for Flexible Electronic Applications / A. M. Diez-Pascual, A. Rahdar // *Micromachines*. – 2022. – V. 13, I. 7. – P. 1123.
68. Avsar, A. Colloquium: Spintronics in graphene and other two-dimensional materials / A. Avsar, H. Ochoa, F. Guinea [et al.] // *Reviews of Modern Physics*. – 2020. – V. 92, I. 2. – P. 021003.
69. Li, L. Functionalized Graphene for High-Performance Two-Dimensional Spintronics Devices / L. Li, R. Qin, H. Li [et al.] // *ACS Nano*. – 2011. – V. 5, I. 4. – P. 2601–2610.
70. Но, К.-И. Fluorinated Graphene as High Performance Dielectric Materials and the Applications for Graphene Nanoelectronics / К.-И. Но, С.-Н. Huang, J.-Н. Liao [et al.] // *Scientific Reports*. – 2014. – V. 4. – P. 5894.
71. Шубников, А.В. Къ вопросу о строении кристалловъ / А.В. Шубников // *Извѣстія Императорской Академіи Наукъ*. – 1916. – С. 755-778.
72. Делоне, Б.Н. Теория планигонов / Б.Н. Делоне // *Изв. АН СССР. Сер. Матем.* 1959. – Т.23, №3. – С. 365–386.
73. Huang, P. Y. Grains and grain boundaries in single-layer graphene atomic patchwork quilts / P. Y. Huang, C. S. Ruiz-Vargas, A. M. van der Zande [et al.] // *Nature*. – 2011. – V. 469. – P. 389–392.
74. Беленкова, Т. Е. Полиморфные разновидности графана / Т. Е. Беленкова, В. М. Чернов, Е. А. Беленков // *РЭНСИТ*. – 2016. – Т. 8, вып. 1. – С. 49-54.

75. Withers, F. Tuning the electronic transport properties of graphene through functionalisation with fluorine / F. Withers, S. Russo, M. Dubois [et al.] // *Nanoscale Res. Lett.* – 2011. – V. 6. – P. 526.
76. Yuhua D. Electronic structures, bonding configurations, and bandgapopening properties of graphene binding with lowconcentration fluorine / D. Yuhua, C.D. Stinespring, B. Chorpening // *Chemistry Open.* – 2015. – V. 4, I. 5. – P. 642–650.
77. Chung, D. D. L. Review Graphite / D. D. L. Chung // *Journal of Materials Science.* – 2002. – V. 37, I. 8. – P. 1475–1489.
78. Yang, Y. Stacking Order in Graphite Films Controlled by Van der Waals Technology / Y. Yang, Y.-C. Zou, C. R. Woods [et al.] // *Nano Letters.* – 2019. – V. 19, I. 12. – P. 8526–8532.
79. Frisenda, R. Naturally occurring van der Waals materials / R. Frisenda, Y. Niu, P. Gant [et al.] // *Npj 2D Materials and Applications.* – 2020. – V. 4, I. 1. – P. 38.
80. Rohrer, J. Stacking and band structure of van der Waals bonded graphane multilayers / J. Rohrer, P. Hyldgaard // *Physical Review B.* – 2011. – V. 83, I. 16. – P. 165423.
81. Artyukhov, V. I. Structure and Layer Interaction in Carbon Monofluoride and Graphane: A Comparative Computational Study / V. I. Artyukhov, L. A. Chernozatonskii // *The Journal of Physical Chemistry A.* – 2010. – V. 114, I. 16. – P. 5389–5396.
82. Wen, X.-D. Graphane sheets and crystals under pressure / X.-D. Wen, L. Hand, V. Labet [et al.] // *Proceedings of the National Academy of Sciences.* – 2011. – V. 108, I. 17. – P. 6833–6837.
83. Hirsch, A. The era of carbon allotropes / A. Hirsch // *Nature Materials.* – 2010. – V. 9, I. 11. – P. 868–871.
84. Heimann, R. B. Carbon allotropes: a suggested classification scheme based on valence orbital hybridization / R. B. Heimann, S. E. Evsvukov, Y. Koga // *Carbon.* – 1997. – V. 35, I. 10-11. – P. 1654–1658.
85. Baig, S. Introductory Chapter: Brief Scientific Description to Carbon Allotropes – Technological Perspective / S. Baig, M. Ahmed, A. Batool [et al.] // *Graphene - Recent Advances, Future Perspective and Applied Applications.* – 2022. – P. 1–12.

86. Cao, Y. Unconventional superconductivity in magic-angle graphene superlattices / Y. Cao, V. Fatemi, S. Fang [et al.] // *Nature*. – 2018. – V. 556, I. 7699. – P. 43–50.
87. Yankowitz, M. Tuning superconductivity in twisted bilayer graphene / M. Yankowitz, S. Chen, H. Polshyn [et al.] // *Science*. – 2019. – V. 363, I. 6431. – P. 1059–1064.
88. Codecido, E. Correlated insulating and superconducting states in twisted bilayer graphene below the magic angle / E. Codecido, Q. Wang, R. Koester [et al.] // *Science Advances*. – 2019. – V. 5, I. 9. – P. 1-5.
89. Cao, Y. Correlated insulator behaviour at half-filling in magic-angle graphene superlattices / Y. Cao, V. Fatemi, A. Demir [et al.] // *Nature*. – 2018. – V. 556, I. 7699. – P. 80–84.
90. Rademaker, L. Charge-transfer insulation in twisted bilayer graphene / L. Rademaker, P. Mellado // *Physical Review B*. – 2018. – V. 98, I. 23. – P. 235158.
91. Elias, D. C. Control of Graphene's Properties by Reversible Hydrogenation: Evidence for Graphane / D. C. Elias, R. R. Nair, T. M. G. Mohiuddin [et al.] // *Science*. – 2009. – V. 323, I. 5914. – P. 610–613.
92. Sofo, J. O. Graphane: A two-dimensional hydrocarbon / J. O. Sofo, A. S. Chaudhari, G. D. Barber // *Physical Review B*. – 2007. – V. 75, I. 15. – P. 153401.
93. Lebègue, S. Accurate electronic band gap of pure and functionalized graphane from GW calculations / S. Lebègue, M. Klintonberg, O. Eriksson [et al.] // *Physical Review B*. – 2009. – V. 79, I. 24. – P. 245117.
94. Siegal M. P. Diamond and Diamond-Like Carbon Films for Advanced Electronic Applications / M. P. Siegal, T. A. Friedmann, J. P. Sullivan [et al.] // *Microelectromechanical Systems and Devices*. – 2011. – P. 459-480.
95. Long, J. C. Carbon, Survey. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology / J. C. Long, J. M. Criscione // 2003. – V. 4. – P. 733–741.
96. Sung JS, A. S. Emerging Analysis on the Preparation and Application of Graphene by Bibliometry / A. S. Sung JS, K. H. Sung YK // *Journal of Material Science & Engineering*. – 2015. – V. 4, I. 5. – P. 1000192.

97. Беленков, Е. А. Наноалмазы и родственные углеродные наноматериалы / Е. А. Беленков, В. В. Ивановская, А. Л. Ивановский // Екатеринбург: УрО РАН. – 2008. – С.169.
98. Беленков, Е.А. Классификация структурных разновидностей углерода // Е.А. Беленков, В.А. Грешняков // Физика твердого тела. – 2013. – Т. 55, Вып. 8. – С. 1640-1650.
99. Belenkov, E.A. Classification scheme of carbon phases and nanostructures / E.A. Belenkov, V.A. Greshnyakov // New Carbon Materials. – 2013. – V. 28, I. 4. – P. 273-282.
100. Belenkov, E. A. Molecular and Crystalline Structure of Carbon Materials / E. A. Belenkov, V. Greshnyakov // Materials Science Forum. – 2016. – V. 845. – P. 235–238.
101. Хачкурузов Г. А. Основы общей и химической термодинамики / Г. А. Хачкурузов // Основы общей и химической термодинамики. – 1979. – С. 268.
102. Georgakilas, V. Broad Family of Carbon Nanoallotropes: Classification, Chemistry, and Applications of Fullerenes, Carbon Dots, Nanotubes, Graphene, Nanodiamonds, and Combined Superstructures / V. Georgakilas, J. A. Perman, J. Tucek [et al.] // Chemical Reviews. – 2015. – V. 115, I. 11. – P. 4744–4822.
103. Konyashin, I. Nanocrystals of face-centred cubic carbon, i-carbon and diamond obtained by direct conversion of graphite at high temperatures and static ultra-high pressures / I. Konyashin, D. J. Frost, D. Sidorenko [et al.] // Diamond and Related Materials. – 2020. – V. 109. – P. 108017.
104. Palatnik, L.S. γ carbon / L. S. Palatnik, M. B. Guseva, V. G. Babaev [et al.] // J. Exp. Theor. Phys. V. – 1984. – V. 60, I. 3. – P. 520–522.
105. Jarkov, S. M. Electron microscopy studies of FCC carbon particles / S. M. Jarkov, Y. N. Titarenko, G. N. Churilov // Carbon. – 1998. – V. 36, I. 5-6. – P. 595–597.
106. Konyashin, I. A new carbon modification: “n-diamond” or face-centred cubic carbon? / I. Konyashin, A. Zern, J. Mayer [et al.] // Diamond and Related Materials. – 2001. – V. 10, I. 1. – P. 99–102.

107. Konyashin, I. A new hard allotropic form of carbon: dream or reality? / I. Konyashin, V. Khvostov, V. Babaev // *Int. J. Refract. Met. Hard. Mater.* – 2006. – V. 24(1-2). – P. 17-23.
108. Sang, M. Electronic and Thermal Properties of Graphene and Recent Advances in Graphene Based Electronics Applications / M. Sang, J. Shin, K. Kim [et al.] // *Nanomaterials.* – 2019. – V. 9, I. 3. – P. 374.
109. Castro Neto, A. H. The electronic properties of graphene / A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres [et al.] // *Reviews of Modern Physics.* – 2009. – V. 81, I. 1. – P. 109–162.
110. Lu, G. Semiconducting graphene: converting graphene from semimetal to semiconductor / G. Lu, K. Yu, Z. Wen [et al.] // *Nanoscale.* – 2013. – V. 5, I. 4. – P. 1353.
111. Sahu, S. Band gap opening in graphene: a short theoretical study / S. Sahu, G. C. Rout // *International Nano Letters.* – 2017. – V. 7, I. 2. – P. 81–89.
112. Lu, Y. Band gap of strained graphene nanoribbons / Y. Lu, J. Guo // *Nano Research.* – 2010. – V. 3, I. 3. – P. 189–199.
113. Li, G. A modular synthetic approach for band-gap engineering of armchair graphene nanoribbons / G. Li, K.-Y. Yoon, X. Zhong [et al.] // *Nature Communications.* – 2018. – V. 9. – P. 1687.
114. Xie, B. Alternating twisted multilayer graphene: generic partition rules, double flat bands, and orbital magnetoelectric effect / B. Xie, R. Peng, S. Zhang [et al.] // *npj computational materials.* – 2022. – V. 8. – P. 110.
115. Mogera, U. Twisted multilayer graphene exhibiting strong absorption bands induced by van Hove Singularities / U. Mogera, G. U. Kulkarni // *Bulletin of Materials Science.* – 2018. – V. 41, I. 5. – P. 130.
116. Anzar, N. Carbon nanotube - A review on Synthesis, Properties and plethora of applications in the field of biomedical science / N. Anzar, R. Hasan, M. Tyagi [et al.] // *Sensors International.* – 2020. – V. 1. – P. 100003.
117. Eatemadi, A. Carbon nanotubes: properties, synthesis, purification, and medical applications / A. Eatemadi, H. Daraee, H. Karimkhanloo [et al.] // *Nanoscale Research Letters.* – 2014. – V. 9, I. 1. – P. 393.

118. Zhang, L. L. Graphene-based materials as supercapacitor electrodes / L. L. Zhang, R. Zhou, X. S. Zhao // *Journal of Materials Chemistry*. – 2010. – V. 20, I. 29. – P. 5983.
119. Scharff, P. Fundamental Properties and Applications of Fullerene and Carbon Nanotube Systems / P. Scharff // *Frontiers of Multifunctional Nanosystems*. – 2002. – P. 213–223.
120. Kroto, H. W. The stability of the fullerenes C_n , with $n = 24, 28, 32, 36, 50, 60$ and 70 / H. W. Kroto // *Nature*. – 1987. – V. 329, I. 6139. – P. 529–531.
121. Curl, R. F. Dawn of the fullerenes: experiment and conjecture / R. F. Curl // *Reviews of Modern Physics*. – 1997. – V. 69, I. 3. – P. 691–702.
122. Бокий, Г. Б. Кристаллохимия / Г. Б. Бокий // Москва: издательство "Наука". – 1971. – С. 400.
123. Kepler, I. *Harmonices Mundi* / I. Kepler // *Lincii Auftriae, Sumptibus Godofredi Tampachii Bibl. Francof.* – 1619. – P. 255.
124. Li, G. Architecture of graphdiyne nanoscale films / G. Li, Y. Li, H. Liu [et al.] // *Chemical Communications*. – 2010. – V. 46, I. 19. – P. 3256.
125. Li, Q. Converting benzene into γ -graphyne and its enhanced electrochemical oxygen evolution performance / Q. Li, C. Yang, L. Wu [et al.] // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2019. – I. 11. – P. 5981-5990.
126. Enyashin, A. N. Layers and tubes of fluorographene C_4F : Stability, structural and electronic properties from DFTB calculations / A. N. Enyashin, A. L. Ivanovskii // *Chemical Physics Letters*. – 2013. – V. 576, I. 28. – P. 44–48.
127. Wen, X.-D. Graphane sheets and crystals under pressure / X.-D. Wen, L. Hand, V. Labet [et al.] // *Proceedings of the National Academy of Sciences*. – 2011. – V. 108, I. 17. – P. 6833–6837.
128. Belenkova, T. E. Structure of graphane polymorphs / T. E. Belenkova, V. A. Greshyakov, V. M. Chernov [et al.] // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2017. – V. 917, I. 3. – P. 032015.
129. Leenaerts, O. First-principles investigation of graphene fluoride and graphane / O. Leenaerts, H. Peelaers, A. D. Hernández-Nieves [et al.] // *Physical Review B*. – 2010. – V. 82, I. 19. – P. 195436.

130. Muñoz, E. The ultimate diamond slab: GraphAne versus graphEne / E. Muñoz, A. K. Singh, M. A. Ribas [et al.] // *Diamond and Related Materials*. – 2010. – V. 19, I. 5-6. – P. 368–373.
131. Şahin, H. Magnetization of graphane by dehydrogenation / H. Şahin, C. Ataca, S. Ciraci // *Applied Physics Letters*. – 2009. – V. 95, I. 22. – P. 222510.
132. Tozzini, V. Prospects for hydrogen storage in graphene / V. Tozzini, V. Pellegrini // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2013. – V. 15, I. 1. – P. 80–89.
133. Tan, S. M. Biomarkers Detection on Hydrogenated Graphene Surfaces: Towards Applications of Graphane in Biosensing / S. M. Tan, Z. Sofer, M. Pumera // *Electroanalysis*. – 2013. – V. 25, I. 3. – P. 703–705.
134. Seah, T. H. Towards Graphane Applications in Security: The Electrochemical Detection of Trinitrotoluene in Seawater on Hydrogenated Graphene / T. H. Seah, H. L. Poh, C. K. Chua // *Electroanalysis*. – 2013. – V. 26, I. 1. – P. 62–68.
135. Savini, G. First-Principles Prediction of Doped Graphane as a High-Temperature Electron-Phonon Superconductor / G. Savini, A. C. Ferrari, F. Giustino // *Physical Review Letters*. – 2010. – V. 105, I. 3. – P. 037002.
136. Yan, J.-A. Oxidation functional groups on graphene: Structural and electronic properties / J.-A. Yan, M. Y. Chou // *Physical Review B*. – 2010. – V. 82, I. 12. – P. 125403.
137. Nakajima, T. A new structure model of graphite oxide / T. Nakajima, A. Mabuchi, R. Hagiwara // *Carbon*. – 1988. – V. 26, I. 3. – P. 357–361.
138. Buchsteiner, A. Water Dynamics in Graphite Oxide Investigated with Neutron Scattering / A. Buchsteiner, A. Lerf, J. Pieper // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2006. – V. 110, I. 45. – P. 22328–22338.
139. Ruess, G. Hochstlamellarer Kohlenstoff aus Graphitoxhydroxyd / G. Ruess, F. Vogt // *Monatshefte Fur Chemie*. – 1948. – V. 78, I. 3-4. – P. 222–242.
140. A. M. Dimiev Graphene Oxide. Origin of Acidity, Its Instability in Water, and a New Dynamic Structural Model / A. M. Dimiev, L. B. Alemany, J. M. Tour // *ACS Nano*. – 2012. – V. 7, I. 1. – P. 576–588.

141. H, He. A new structural model for graphite oxide / H. He, J. Klinowski, M. Forster [et al.] // *Chemical Physical Letters*. – 1998. – V. 287, I. 1. – P. 53–56.
142. Hofmann, U. Über die Säurenatur und die Methylierung von Graphitoxyd / U. Hofmann, R. Holst // *Berichte Der Deutschen Chemischen Gesellschaft (A and B Series)*. – 1939. – V. 72, I. 4. – P. 754–771.
143. Scholz, W. Untersuchungen am Graphitoxid. VI. Betrachtungen zur Struktur des Graphitoxids / W. Scholz, H. P. Boehm // *Zeitschrift Fur Anorganische Und Allgemeine Chemie*. – 1969. – V. 369, I. 3–6. – P. 327–340.
144. Rourke, J. P. The Real Graphene Oxide Revealed: Stripping the Oxidative Debris from the Graphene-like Sheets / J. P. Rourke, P. A. Pandey, J. J. Moore [et al.] // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2011. – V. 50, I. 14. – P. 3173–3177.
145. Yu, W. Progress in the functional modification of graphene/graphene oxide: a review / W. Yu, L. Sisi, Y. Haiyan, [et al.] // *RSC Advances*. – 2020. – V. 10, I. 26. – P. 15328–15345.
146. Pumera, M. Towards stoichiometric analogues of graphene: graphane, fluorographene, graphol, graphene acid and others / M. Pumera, Z. Sofer // *Chemical Society Reviews*. – 2017. – V. 46, I. 15. – P. 4450–4463.
147. Brodie, B. C. On the Atomic Weight of Graphite / B. C. Brodie // *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*. – 1859. – V. 149. – P. 249–259.
148. Loh, K. P. Graphene oxide as a chemically tunable platform for optical applications / K. P. Loh, Q. Bao, G. Eda [et al.] // *Nature Chemistry*. – 2010. – V. 2, I. 12. – P. 1015–1024.
149. Kim, B. H. Thermally modulated multilayered graphene oxide for hydrogen storage / B. H. Kim, W. G. Hong, H. Y. Yu [et al.] // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2012. – V. 14, I. 4. – P. 1480–1484.
150. Samarakoon, D. K. Structural and Electronic Properties of Fluorographene / D. K. Samarakoon, Z. Chen, C. Nicolas [et al.] // *Small*. – 2011. – V. 7, I. 7. – P. 965–969.
151. 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.

152. Karlický, F. Halogenated Graphenes: Rapidly Growing Family of Graphene Derivatives / F. Karlický, K. Kumara Ramanatha Datta, M. Otyepka [et al.] // ACS Nano. – 2013. – V. 7, I. 8. – P. 6434–6464.
153. Şahin, H. Structures of fluorinated graphene and their signatures / H. Şahin, M. Topsakal, S. Ciraci // Physical Review B. – 2011. – V. 83, I. 11. – P. 115432.
154. Zbořil, R. Graphene Fluoride: A Stable Stoichiometric Graphene Derivative and its Chemical Conversion to Graphene / R. Zbořil, F. Karlický, A. B. Bourlinos [et al.] // Small. – 2010. – V. 6, I. 24. – P. 2885–2891.
155. Robinson, J. T. Properties of Fluorinated Graphene Films / J. T. Robinson, J. S. Burgess, C. E. Junkermeier [et al.] // Nano Letters. – 2010. – V. 10, I. 8. – P. 3001–3005.
156. HyperChem, computational chemistry. User guide, theory and methods // Canada: Hypercube Inc. – 1996. – P. 366.
157. Berkert, U. Molecular mechanics / U. Berkert, N.L. Allinger // American chemical society monograph. – 1982. – V. 177. – P. 1–327.
158. Malescio, G. Intermolecular potentials - past, present, future / Malescio G. // Nature Materials. – 2003. – V. 2. – P. 501.
159. Deuffhard, P. Computational molecular dynamics. Challenges, methods, ideas / P. Deuffhard, J. Hermans, B. Leimkuhler [et al.] // Berlin: Springer. – 1999. – P. 504.
160. Young, D. C. Computational chemistry: A Practical Guide for Applying Techniques to Real-World Problems // Wiley-interscience. – 2001. – P. 370.
161. Kohn, W. Nobel Lecture: Electronic structure of matter–wave functions and density functionals / W. Kohn // Reviews of Modern Physics. – 1999. – V. 71, I. 5. – P. 1253–1266.
162. Stewart, J.J.P. Optimization of parameters for semiempirical methods. II. Applications / J.J.P. Stewart // J. Comput. Chem. – 1989. – V. 10, I. 2. – P. 221–264.
163. Friesner, R. A. Ab initio quantum chemistry: Methodology and applications / Friesner, R. A. // Proceedings of the National Academy of Sciences. – 2005. – V. 102, I. 19. – P. 6648–6653.

164. Kannemann, F. O. Van der Waals Interactions in Density-Functional Theory: Rare-Gas Diatomics / F.O. Kannemann, A.D. Becke // *Journal of Chemical Theory and Computation*. – 2009. – V. 5, I. 4. – P. 719-727.
165. Langreth, D. C. Van der Waals density functional theory with applications / D.C. Langreth, M. Dion, H. Rydberg, E. Schroder, P. Hyldgaard, B. I. Lundqvist // *International Journal of Quantum Chemistry*. – 2004. – V. 101, I. 5. – P. 599-610.
166. Tao, J. Screened van der Waals correction to density functional theory for solids / J. Tao, F. Zheng, J. Gebhardt [et al.] // *Physical Review Materials*. – 2017. – P. 020802.
167. Hohenberg, P. Inhomogeneous Electron Gas / P. Hohenberg, W. Kohn // *Phys. Rev.* – 1964. – V. 136. – P. B864.
168. Федоров, А. С. Моделирование свойств, электронной структуры ряда углеродных и неуглеродных нанокластеров и их взаимодействия с легкими элементами / А. С. Федоров, П. Б. Сорокин, П. В. Аврамов [et al.]. – Новосибирск: СО РАН – 2006. (мультимедийное издание)
169. Kohn, W. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects / W. Kohn, L. J. Sham // *Phys. Rev.* – 1965. – V. 140. – P. A1133.
170. Fuchs, M. Ab initio pseudopotentials for electronic structure calculations of polyatomic systems using density-functional theory / M. Fuchs, M. Scheffler // *Comp. Phys. Commun.* – 1999. – V. 119. – P. 67.
171. Giannozzi, P. Advanced capabilities for materials modelling with Quantum ESPRESSO / P. Giannozzi, O. Andreussi, T. Brumme [et al.] // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2017. – V. 29, I. 46. – P. 465901.
172. Китайгородский, А. И. Молекулярные кристаллы / А. И. Китайгородский. – Москва: Наука – 1971. – С. 424.
173. Belenkov, E. A. Formation of Graphite Structure in Carbon Crystallites / E. A. Belenkov // *Inorganic Materials*. – 2001. – V. 37, I. 9. – P. 928–934.
174. Pertsin, A. The Atom-Atom Potential Method / A. Pertsin, A. I. Kitaigorodsky // Heidelberg, Springer-Verlag. – 1987. – P. 69–148.

175. Varadwaj, A. Is the Fluorine in Molecules Dispersive? Is Molecular Electrostatic Potential a Valid Property to Explore Fluorine-Centered Non-Covalent Interactions? / A. Varadwaj, H. M. Marques, P. R. Varadwaj // *Molecules*. – 2019. – V. 24, I. 3. – P. 379.
176. Григорьев, И. С. Физические величины / И. С. Григорьев, Е. З. Мейлихов. – Москва: Энергоатомиздат – 1991. – С. 1232.
177. Alvarez, S. A cartography of the van der Waals territories / S. Alvarez // *Dalton Transactions*. – 2013. – V. 42, I. 24. – P. 8617.
178. Zefirov, Y. V. Van der Waals radii and their application in chemistry / Y. V. Zefirov, P. M. Zorkii // *Russian Chemical Reviews*. – 1989. – V. 58, I. 5. – P. 421–440.
179. Бацанов, С. С. Интегралы перекрывания и проблема эффективных зарядов / С. С. Бацанов, Р. А. Звягина // Новосибирск: издательство 97. «НАУКА». – 1966. – С. 386.
180. Clementi, E. Atomic Screening constants from S.C.F. Functions, 1 // *J.Chem. Phys.* – 1963. – V. 38, I. 11. – P. 2686-2689.
181. Lee, JK The Nature of Metastable AA' Graphite: Low Dimensional Nano- and Single-Crystalline Forms / J. K. Lee, J. G. Kim, K. Hembram [et al.] // *Scientific Reports*. – 2016. – V. 6. – P. 39624.