

Беленкова Татьяна Евгеньевна

**СТРУКТУРА И СВОЙСТВА СЛОЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ,
СОСТОЯЩИХ ИЗ УГЛЕРОДНЫХ АТОМОВ В СОСТОЯНИЯХ $sp+sp^2$
ИЛИ sp^3 ГИБРИДИЗАЦИИ**

01.04.07 – физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Челябинск - 2017

Работа выполнена на кафедре радиофизики и электроники Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Челябинский государственный университет»

Научный руководитель: доктор физико-математических наук,
доцент Чернов Владимир Михайлович

Официальные оппоненты:

Салихов Ренат Баязитович, доктор физико-математических наук, заведующий кафедрой инфокоммуникационных технологий и наноэлектроники Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Башкирский государственный университет»

Бескачко Валерий Петрович, доктор физико-математических наук, заведующий кафедрой компьютерного моделирования и нанотехнологий Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет)»

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт проблем сверхпластичности металлов» Российской академии наук.

Защита состоится 9 июня 2017 г. в 16-00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.296.03 в Челябинском государственном университете по адресу: 454001, г. Челябинск, ул. Братьев Кашириных, 129, ЧелГУ, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Челябинского государственного университета.

Автореферат разослан ___ апреля 2017 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 212.296.03,
д-р физ.-мат. наук, профессор

Е.А. Беленков

Общая характеристика работы

Актуальность темы. Углеродные материалы, несмотря на одинаковый химический состав, могут обладать физическими свойствами, варьирующимися в широких диапазонах. Например, проводимость может изменяться от металлической (у графена и графита) до полного отсутствия проводимости электрического тока (диэлектрические свойства у алмаза). Задача установления причин, по которым свойства углеродных материалов могут сильно изменяться без изменения химического состава является актуальной задачей современной физики конденсированного состояния, как с точки зрения фундаментальной науки, так и с точки зрения практических применений для материаловедения (определив факторы управляющие свойствами можно получать новые материалы с требуемыми свойствами).

Различные свойства углеродных материалов обусловлены различной конфигурацией валентных электронных орбиталей углеродных атомов в соединениях. Кроме основных гибридных состояний электронных орбиталей sp , sp^2 и sp^3 (соответствующих электронной конфигурации углеродных атомов в основных аллотропах углерода - карбине, графите и алмазе) возможны промежуточные гибридные состояния sp^n и sp^m ($1 < n < 2$, $2 < m < 3$). Основным фактором, определяющим конфигурацию электронных орбиталей атомов, является координационное состояние атома в различных соединениях. Углеродные атомы в соединениях с ковалентным типом связей могут находиться в двух-, трех- или четырехкоординированных состояниях - эти состояния определяются количеством соседних атомов с которыми выбраный для рассмотрения атом формирует ковалентные связи. Следовательно, необходимо исследовать как координация углеродных атомов (и как следствие гибридизация углеродных атомов) влияет на свойства соединений из таких атомов. Однако есть еще один фактор, который может существенно влиять на свойства углеродных соединений - это их кристаллографическая размерность D_c . Углеродные соединения могут обладать нулевой, линейной (одномерной), слоевой (двухмерной) и объемной (трехмерной) кристаллографической размерностью. Поэтому для изучения влияния на свойства углеродных соединений координации (гибридизации) атомов необходимо зафиксировать параметр кристаллографической размерности. Наиболее актуально в настоящее время исследование слоевых соединений с двухмерной кристаллографической размерностью. Наиболее известной разновидностью таких соединений является графен (graphene) за исследование которого в 2010 году была присуждена Нобелевская премия по

физике. Другие слоёвые соединения такого типа, активно исследуемые в настоящее время, это графан (graphane) и графин (graphyne). В этих соединениях атомы углерода находятся в других координированных (гибридизированных) состояниях, чем в графене (sp и sp^3 гибридизация в графине и графане соответственно по сравнению с sp^2 гибридизацией в графене). Графановые и графиновые слоёвые соединения являются хорошими модельными системами для исследования влияния координации (гибридизации) углеродных атомов на свойства углеродных соединений. Исследование таких соединений является актуальным также с точки зрения изучения возможности получения их полиморфных разновидностей, отличающихся структурой и свойствами. Для графиновых структур необходима разработка новых подходов, позволяющих теоретически описать и предсказать структуру всевозможных полиморфных разновидностей соединений такого типа. Исследование графановых и графиновых соединений представляет также значительный практический интерес, так как они могут найти широкое применение в нанoeлектронике, водородной энергетике, в устройствах сепарации газовых смесей и портативных аккумуляторах.

Цель диссертационной работы составило исследование влияния на структуру и свойства слоёвых углеродных соединений различной координации и как следствие гибридизации углеродных атомов. Частными **задачами работы** были:

1. Разработка схемы классификации и модельного построения структуры гибридных углеродных соединений из двух- и трехкоординированных атомов ($sp+sp^2$ соединения);
2. Расчет структуры и свойств углеродных гибридных $sp+sp^2$ соединений со слоёвой структурой;
3. Теоретический анализ структуры полиморфных разновидностей графановодородных слоёвых соединений и расчет их геометрически оптимизированной структуры и электронных свойств.

Методы исследования. В качестве методов расчетов первого предварительного этапа был выбран метод молекулярной механики ММ+. На втором этапе расчет структуры и свойств выполнялся полуэмпирическими квантово-механическими методами MNDO, AM1, PM3 и ab initio расчетами в базисе STO6-31G по схеме Хартри-Фока-Рутана. На последнем этапе расчет геометрически оптимизированной структуры и электронных свойств

выполнялся методом теории функционала плотности в градиентном приближении (DFT-GGA).

Научная новизна:

1. Разработана модельная схема построения структуры гибридных слоевых углеродных материалов, состоящих из углеродных атомов в $sp+sp^2$ гибридных состояниях, которая одновременно является основой новой классификационной схемы $sp+sp^2$ гибридных углеродных соединений;
2. Впервые построены структуры новых графитовых слоев: трех на основе графена L_6 , шести на основе графена L_{4-8} , шести на основе графена L_{4-6-12} и трех на основе графена L_{3-12} ;
3. Впервые рассчитаны геометрически оптимизированные структуры и электронные свойства шести новых структурных разновидностей графитов, получаемых на основе слоев графена L_6 и L_{4-8} ;
4. Впервые построена структура новой полиморфной разновидности графитов, рассчитаны ее геометрически оптимизированная структура и ряд свойств;
5. Впервые установлено, что основным фактором определяющим ряд свойств слоевых соединений углерода является координация (и как следствие гибридизация электронных орбиталей) атомов, из которых состоят эти структуры.

Практическая значимость работы. Практическая значимость диссертационной работы заключается в том, что полученные результаты могут быть использованы для разработки технологий синтеза новых графитовых и графитовых углеродных соединений, которые могут найти широкое применение в наноэлектронике, водородной энергетике, устройствах для сепарации газовых смесей и портативных аккумуляторах.

Достоверность результатов. Достоверность полученных результатов обусловлена использованием разнообразных наборов хорошо апробированных современных методов расчета, взаимным соответствием результатов полученных разными методами в данной работе, а также хорошим совпадением значений расчетных параметров гексагонального графитов с их значениями найденными экспериментально. Кроме того, значения структурных параметров и свойств ряда соединений, рассчитанных ранее в работах других авторов, также хорошо соответствуют значениям, найденным в данной диссертации.

Личный вклад автора состоит в участии в формулировке цели и задач исследований, в выборе методов решения задач, поставленных в работе, в разработке новой схемы получения и классификации графитовых

соединений, в расчете структуры и свойств графиновых и графеновых соединений со слоевой структурой, в анализе полученных результатов, подготовке публикаций по результатам работы, в апробации результатов на научных конференциях, в формулировке выводов по результатам исследования.

Основные защищаемые положения:

1. Новая схема модельного построения графиновых соединений, структурная схема их классификации и результаты построения структуры новых $sp+sp^2$ соединений;
2. Результаты расчетов структуры и свойств графиновых слоев, построенных на основе слоев графена L_6 и L_{4-8} ;
3. Результаты моделирования структуры и расчета электронных свойств графановодородных слоев пяти основных структурных разновидностей;
4. Заключение о том, что плотность графиновых слоев и энергия их сублимации уменьшаются с увеличением доли углеродных атомов, находящихся в двухкоординированных (sp -гибридизированных) состояниях;
5. Результаты итогового анализа полученных результатов, на основе которого было установлено, что основным фактором, влияющим на электронные свойства слоевых углеродных соединений, является координация (гибридизация) атомов углерода из которых они состоят.

Апробация работы. Результаты, изложенные в диссертации, были представлены и обсуждены на следующих научных конференциях: Всероссийская конференция «Химия твердого тела и функциональные материалы – 2016» и XI семинар «Термодинамика и материаловедение» (Екатеринбург, 2016); XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (Екатеринбург, 2016); IX, VIII, VII, VI, V Международная школа-конференция для студентов, аспирантов и молодых ученых «Фундаментальная математика и ее приложения в естествознании» (Уфа, 2016, 2015, 2014, 2013, 2012); IV Всероссийская научная молодежная конференция с международным участием «Актуальные проблемы микро- и нанoeлектроники» (Уфа, 2016); Первая российская конференция «Графен: молекула и 2D-кристалл» (Новосибирск, 2015); Международная конференция, посвящённая 80-летию члена-корреспондента РАН И.К. Камилова «Фазовые переходы, критические и нелинейные явления в конденсированных средах» (Челябинск, 2015); XXI, XX Всероссийская научная конференция студентов физиков и молодых ученых ВНКСФ (Омск, 2015, Ижевск, 2014, Архангельск, 2013, Красноярск, 2012); Вторая

межрегиональная школа-конференция «Теоретические и экспериментальные исследования в конденсированных средах» (2015, Уфа); Всероссийская конференция «Нелинейные и резонансные явления в конденсированных средах» (Уфа, 2014); VIII Международная научная конференция «Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация как форма самоорганизации вещества» (Иваново, 2014); Всероссийская конференция «Теоретические и экспериментальные исследования нелинейных процессов в конденсированных средах» (Уфа, 2014); Международная научная конференция «Актуальные проблемы физики твердого тела» (Минск, 2013); Всероссийская научная конференция «Теоретические и экспериментальные исследования процессов синтеза, модификации и переработки полимеров» (Уфа, 2013); Всероссийская молодежная конференция «Актуальные проблемы нано- и микроэлектроники» (Уфа, 2012).

Публикации. Результаты диссертации опубликованы в 36 работах, из которых 6 публикаций в изданиях рекомендованных ВАК РФ для публикации результатов диссертационных работ, 9 статей в других журналах и сборниках трудов, а также 21 тезис докладов научных конференций.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из общей характеристики работы, пяти глав, заключения, выводов, списка авторских публикаций по теме диссертации и списка цитируемой литературы. Объем диссертационной работы составляет 168 страниц, включая 66 рисунков, 32 таблицы и 227 источников в списке цитируемой литературы.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В общей характеристике работы приведено обоснование актуальности темы диссертационной работы, сформулированы цели и задачи исследования, перечислены использованные методы исследования, приведены положения, выносимые на защиту, отмечена научная новизна и практическая значимость исследования. Кроме того, приведены сведения о структуре диссертации, публикациях и апробации.

Первая глава диссертации это литературный обзор, в котором приведено описание структурной классификации углеродных соединений, обобщены экспериментальные и теоретические результаты предшествующих исследований, посвященных изучению углеродных соединений со слоистой структурой. В обзоре детально описаны известные к настоящему времени данные о структуре и свойствах углеродных слоистых структур из двух- и трехкоординированных ($sp+sp^2$ гибридизированных) атомов, а также графеновых и графановых соединениях, состоящих из трех- (sp^2

гибридизация) или четырехкоординированных (sp^3 гибридизация) атомов соответственно. В заключении первой главы сформулированы цель и задачи исследования.

Во второй главе диссертации приведен сравнительный анализ методов исследования, выбраны методы наиболее подходящие для решения задач работы и приведено описание выбранных методов. Для расчетов, выполненных в работе, использовался метод молекулярной механики ММ+ (Molecular Mechanics +), полуэмпирические квантово-механические методы MNDO (Modified Neglect of Diatomic Overlap), AM1 (Austin Model 1) и PM3 (Parameter Model 3), а также *ab initio* расчеты по схеме Хартри-Фока-Рутана с базисным набором STO6-31G и расчеты на основе теории функционала плотности (Density Functional Theory, DFT) в градиентном приближении (Generalized Gradient Approximations, GGA). Во второй главе также описаны структурные модели, которые использовались при расчетах, даны методики расчета структурных параметров (Rng, Def и др.), использованных для характеристики структур.

Третья глава посвящена изложению новой разработанной в диссертации методики модельного построения структуры всех возможных графитовых слоевых соединений. Модельное получение графитовых слоев возможно из слоев графена, в которых все атомы находятся в трехкоординированных состояниях (рис.1.a). Для получения графена необходимо заменять углерод-углеродные связи между трехкоординированными атомами графенового слоя на фрагменты карбиновых цепочек из углеродных атомов в двухкоординированных состояниях (рис.1.b-d). При первом варианте замены карбиновая цепочка заменяет всего лишь одну из трех связей у каждого sp^2 гибридизированного атома исходного графенового слоя (рис.1.b) – такие соединения относятся к γ -графитовым. При замене двух и трех связей получают β - и α -графиты соответственно.

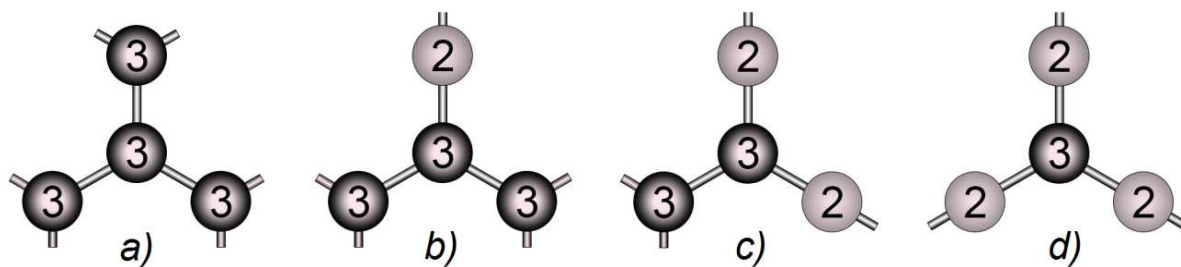


Рис. 1. Модельная схема получения графитовых слоевых соединений из слоев гексагонального графена L_6 , в результате замены части трехкоординированных атомов на двухкоординированные атомы: (a) трехкоординированные атомы в слоях гексагонального графена L_6 ; (b-d) у каждого трехкоординированного атома углерода один, два или три соседних атома углерода заменены на атомы в двухкоординированном состоянии.

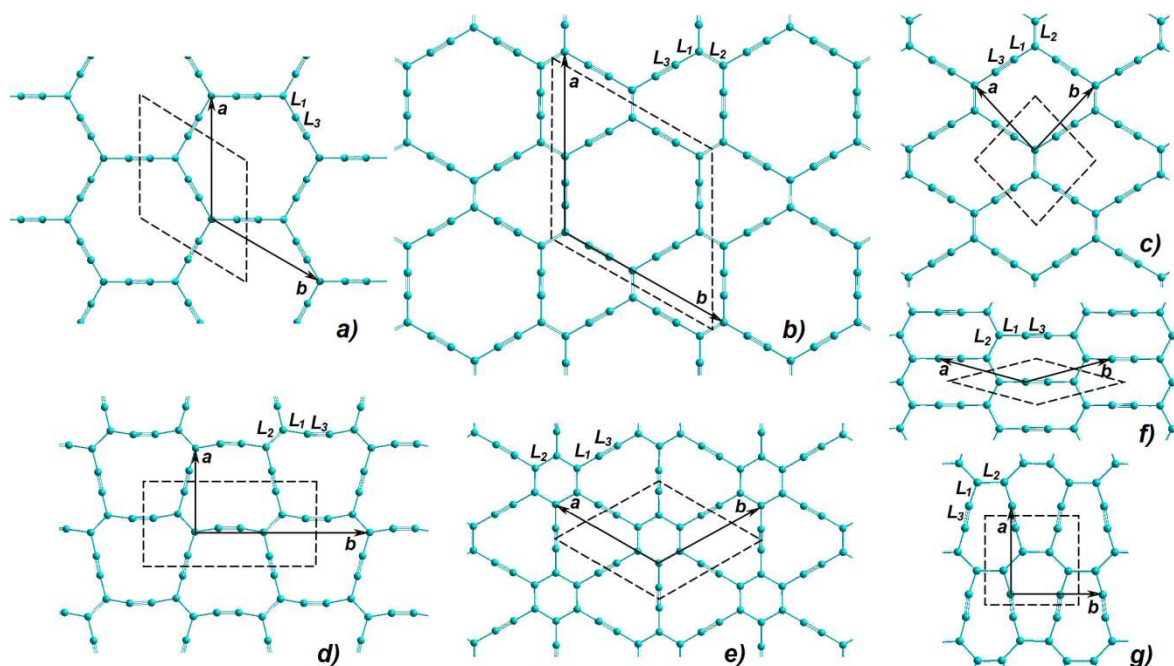


Рис. 2. Геометрически оптимизированная структура графеновых слоев (метод MM+) модельно полученных из слоя гексагонального графена L_6 : (a) α - L_6 -графин; (b) β_1 - L_6 -графин; (c) β_2 - L_6 -графин; (d) β_3 - L_6 -графин; (e) γ_1 - L_6 -графин; (f) γ_2 - L_6 -графин; (g) γ_3 - L_6 -графин.

Получить различные слои из $sp+sp^2$ гибридизированных атомов возможно на основе графеновых слоев основных структурных разновидностей: L_6 , L_{4-8} , L_{3-12} и L_{4-6-12} . Теоретический анализ при помощи модельной схемы показал, что на основе гексагонального графена L_6 может быть построено всего семь основных структурных разновидностей графина, а на основе графеновых слоев L_{4-8} , L_{3-12} и L_{4-6-12} – семь, три и семь полиморфных разновидностей графина (табл.1). На рисунке 2 приведены изображения структуры семи основных полиморфов L_6 -графина, также на рисунке выделены элементарные ячейки и изображены вектора элементарных трансляций. Графеновые слои основных разновидностей, построенные при помощи модельной схемы, состоят из атомов находящихся в двух различных кристаллографических состояниях, однако после геометрической оптимизации в некоторых слоях число позиций увеличилось (табл.1). Множество других структурных разновидностей графина могут быть получены при замене углеродных связей в графеновых слоях фрагментами карбиновых цепочек не только в 2 атома как было описано выше, но и 4, 6, 8 и т.д. атомов. Также различные структурные разновидности графина могут быть получены в результате комбинации α , β и γ структурных типов. Устойчивость различных структур можно прогнозировать по значению деформационного параметра Def_1 , рассчитываемого как сумма модулей разницы углов между связями в слоях графинов и гексагонального

графена. Сравнительный анализ показывает, что наиболее устойчивыми должны быть графиновые слои на основе графеновых слоев L_6 и L_{4-8} (табл.1) и именно эти слои исследовались далее.

Таблица 1. Кольцевые параметры Rng, характеризующие структурные позиции атомов в графиновых слоях (Ne - число неэквивалентных атомных позиций в структуре слоя) и деформационный параметр Def, характеризующий искажение структуры по сравнению с гексагональным графеном.

| Исходный графеновый слой | Графиновый слой | Ne | Атомные позиции | | | | Def ₁ , ° |
|--------------------------|--------------------------|----|---|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|----------------------|
| | | | 1 sp ² | 2 sp | 3 sp | 4 sp | |
| | | | Rng ₁ | Rng ₂ | Rng ₃ | Rng ₄ | |
| L_6 | α - L_6 | 2 | 18 ³ | 18 ² | - | - | 0 |
| | β 1- L_6 | 2 | 12 ² 18 ¹ | 12 ¹ 18 ¹ | - | - | |
| | β 2- L_6 | 2 | 14 ³ | 14 ² | - | - | |
| | β 3- L_6 | 2 | 14 ³ | 14 ² | - | - | |
| | γ 1- L_6 | 2 | 6 ¹ 12 ² | 12 ² | - | - | |
| | γ 2- L_6 | 2 | 10 ³ | 10 ² | - | - | |
| L_{4-8} | α - L_{4-8} | 3 | 12 ¹ 24 ² | 24 ² | 12 ¹ 24 ¹ | - | 60 |
| | β 1- L_{4-8} | 2 | 12 ¹ 16 ² | 12 ¹ 16 ¹ | - | - | |
| | β 2- L_{4-8} | 3 | 8 ¹ 20 ² | 20 ² | 8 ¹ 20 ¹ | - | |
| | β 3- L_{4-8} | 3 | 8 ¹ 16 ¹ 24 ¹ | 16 ¹ 24 ¹ | 8 ¹ 24 ¹ | - | |
| | γ 1- L_{4-8} | 2 | 4 ¹ 16 ² | 16 ² | - | - | |
| | γ 2- L_{4-8} | 2 | 8 ¹ 12 ² | 8 ¹ 12 ¹ | - | - | |
| | γ 3- L_{4-8} | 2 | 8 ² 16 ¹ | 8 ¹ 16 ¹ | - | - | |
| L_{3-12} | α - L_{3-12} | 2 | 9 ¹ 36 ² | 36 ² | - | - | 120 |
| | β - L_{3-12} | 2 | 9 ¹ 24 ² | 9 ¹ 24 ¹ | - | - | |
| | γ - L_{3-12} | 2 | 3 ¹ 24 ² | 24 ² | - | - | |
| L_{4-6-12} | α - L_{4-6-12} | 4 | 12 ¹ 18 ¹ 36 ¹ | 18 ¹ 36 ¹ | 12 ¹ 36 ¹ | 12 ¹ 18 ¹ | 90 |
| | β 1- L_{4-6-12} | 3 | 8 ¹ 12 ¹ 36 ¹ | 12 ¹ 36 ¹ | 8 ¹ 12 ¹ | - | |
| | β 2- L_{4-6-12} | 3 | 8 ¹ 18 ¹ 24 ¹ | 18 ¹ 24 ¹ | 8 ¹ 18 ¹ | - | |
| | β 3- L_{4-6-12} | 3 | 12 ² 24 ¹ | 12 ² | 12 ¹ 24 ¹ | - | |
| | γ 1- L_{4-6-12} | 2 | 6 ¹ 8 ¹ 24 ¹ | 8 ¹ 24 ¹ | - | - | |
| | γ 2- L_{4-6-12} | 2 | 4 ¹ 12 ¹ 24 ¹ | 12 ¹ 24 ¹ | - | - | |
| | γ 3- L_{4-6-12} | 2 | 8 ¹ 12 ² | 8 ¹ 12 ¹ | - | - | |

В четвертой главе диссертации описаны результаты расчетов структуры и свойств слоевых соединений из $sp+sp^2$ гибридизированных атомов углерода, получающихся из графеновых слоев L_6 и L_{4-8} . Первичные расчеты геометрически оптимизированной структуры основных полиморфных разновидностей графина на основе слоев L_6 были выполнены полуэмпирическими методами MNDO, AM1, PM3 и ab initio расчеты в базисе STO6-31G - результаты приведены в таблице 2. Расчеты энергий сублимации E_{sub} показали, что для графинов она меньше, чем у гексагонального графена L_6 , но выше, чем у синтезированного фуллерена C_{20} , устойчиво

существующего при нормальных условиях (табл. 2). Это является свидетельством в пользу возможности устойчивого существования всех изученных разновидностей графина при нормальных условиях. Максимальная энергия сублимации наблюдается для γ -графитов, которые должны быть наиболее устойчивыми.

Таблица 2. Параметры структуры углеродных слоев, состоящих из атомов в двух- и трехкоординированных состояниях основных структурных разновидностей (a, b – длины векторов элементарных трансляций, γ – угол между векторами элементарных трансляций, Rng – кольцевой параметр Уэльса, N – число атомов в элементарной ячейке, P – отношение числа атомов в двухкоординированном состоянии к числу атомов в трехкоординированном состоянии, ρ – слоевая плотность).

| Структура | метод | a, Å | b, Å | E_{sub} , ккал/моль | γ , ° | Rng | N, ат. | P | ρ , мг/м ² |
|-----------------------------------|-------|-------|-------|-----------------------|--------------|--|--------|---|----------------------------|
| α -L ₆ -графин | MNDO | 6.911 | – | 146.81 | 120 | 18 ² 18 ³ | 8 | 3 | 0.39 |
| | AM1 | 6.869 | – | 143.88 | | | | | |
| | PM3 | 6.875 | – | 144.80 | | | | | |
| | STO | 6.850 | – | - | | | | | |
| β 1-L ₆ -графин | MNDO | 9.478 | – | 148.40 | 120 | 12 ¹ 18 ¹ 12 ² 18 ¹ | 18 | 2 | 0.46 |
| | AM1 | 9.409 | – | 145.48 | | | | | |
| | PM3 | 9.419 | – | 146.46 | | | | | |
| | STO | 9.492 | – | - | | | | | |
| β 2-L ₆ -графин | MNDO | 4.923 | – | 147.01 | 91.7 | 14 ² 14 ³ | 6 | 2 | 0.50 |
| | AM1 | 4.881 | – | 144.64 | 91.2 | | | | |
| | PM3 | 4.890 | – | 146.02 | 91.5 | | | | |
| | STO | 4.920 | – | - | 91.1 | | | | |
| β 3-L ₆ -графин | MNDO | 9.968 | 4.955 | 148.37 | 90 | 14 ² 14 ³ | 12 | 2 | 0.49 |
| | AM1 | 9.905 | 4.915 | 147.11 | | | | | |
| | PM3 | 9.918 | 4.913 | 147.23 | | | | | |
| | STO | 9.916 | 4.950 | - | | | | | |
| γ 1-L ₆ -графин | MNDO | 6.899 | – | 148.58 | 120 | 12 ² 6 ¹ 12 ² | 12 | 1 | 0.59 |
| | AM1 | 6.834 | – | 147.23 | | | | | |
| | PM3 | 6.838 | – | 148.95 | | | | | |
| | STO | 6.884 | – | - | | | | | |
| γ 2-L ₆ -графин | MNDO | 4.872 | – | 150.89 | 149.1 | 10 ² 10 ³ | 4 | 1 | 0.66 |
| | AM1 | 4.842 | – | 150.30 | 149.1 | | | | |
| | PM3 | 4.841 | – | 150.31 | 149.4 | | | | |
| | STO | 4.828 | – | - | 148.8 | | | | |
| γ 3-L ₆ -графин | MNDO | 5.004 | 4.895 | 148.23 | 90 | 10 ² 10 ³ | 8 | 1 | 0.67 |
| | AM1 | 4.831 | 4.936 | 147.23 | | | | | |
| | PM3 | 4.875 | 4.881 | 147.59 | | | | | |
| | STO | 4.852 | 4.869 | - | | | | | |
| L ₆ графен | MNDO | 2.471 | - | 167.00 | 120 | 6 ³ | 2 | 0 | 0.67 |
| | AM1 | 2.468 | - | 165.82 | | | | | |
| | PM3 | 2.466 | - | 166.86 | | | | | |
| C ₂₀ | MNDO | - | - | 129.64 | - | 5 ³ | - | 0 | - |
| | AM1 | - | - | 127.10 | | | | | |
| | PM3 | - | - | 133.40 | | | | | |

В результате DFT-GGA расчетов была повторно рассчитана структура и свойства графеновых слоев, получающихся из графена L_6 . Изображения рассчитанных структур приведены на рисунке 3, значения расчетных параметров в таблице 3. Численные значения параметров близки к значениям найденным ранее другими методами. Основное отличие в том, что при расчетах DFT-GGA одна из полиморфных разновидностей $\gamma 3-L_6$ -графин оказалась неустойчивой и трансформировалась в графен L_6 (рис. 4). Кроме того, были выполнены расчеты электронных свойств графинов - графики рассчитанных зависимостей плотностей электронных состояний от энергии приведены на рис. 5. Ширины запрещенных зон Δ для пяти графеновых слоев оказались в диапазоне от 0.28 до 0.65 эВ - эти графеновые слои должны проявлять полупроводниковые свойства. У одного слоя $\Delta=0$ - этот слой должен обладать металлической проводимостью (табл.2).

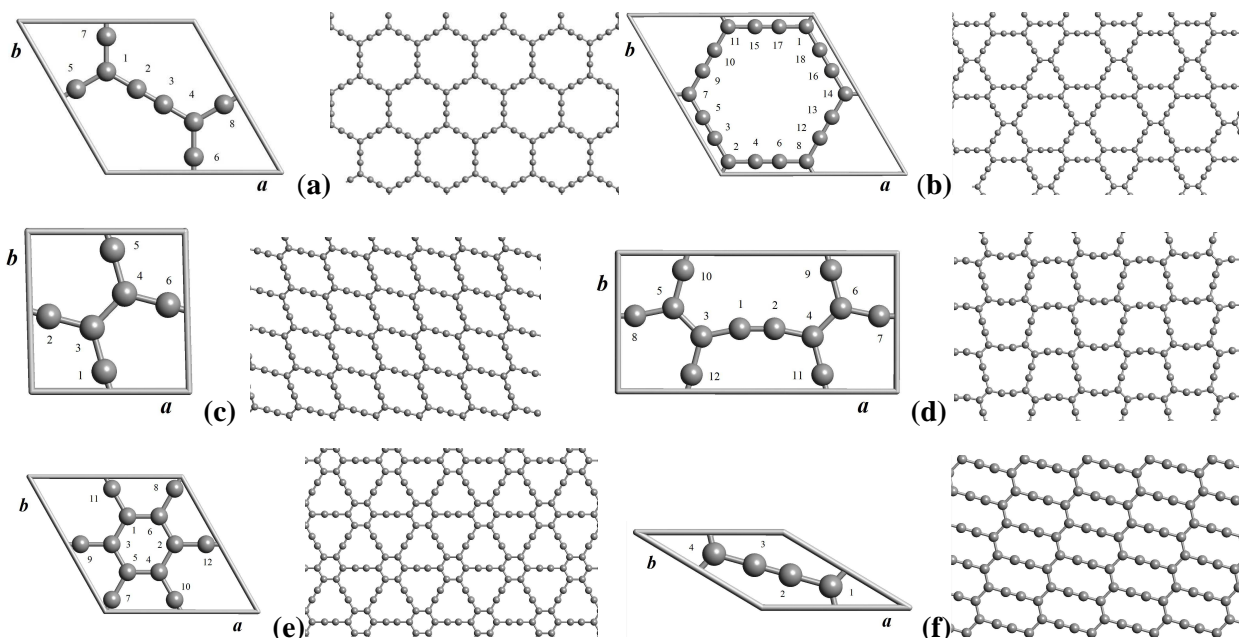


Рис.3. Элементарные ячейки и структуры графеновых слоев: (a) $\alpha-L_6$; (b) $\beta 1-L_6$; (c) $\beta 2-L_6$; (d) $\beta 3-L_6$; (e) $\gamma 1-L_6$; (f) $\gamma 2-L_6$.

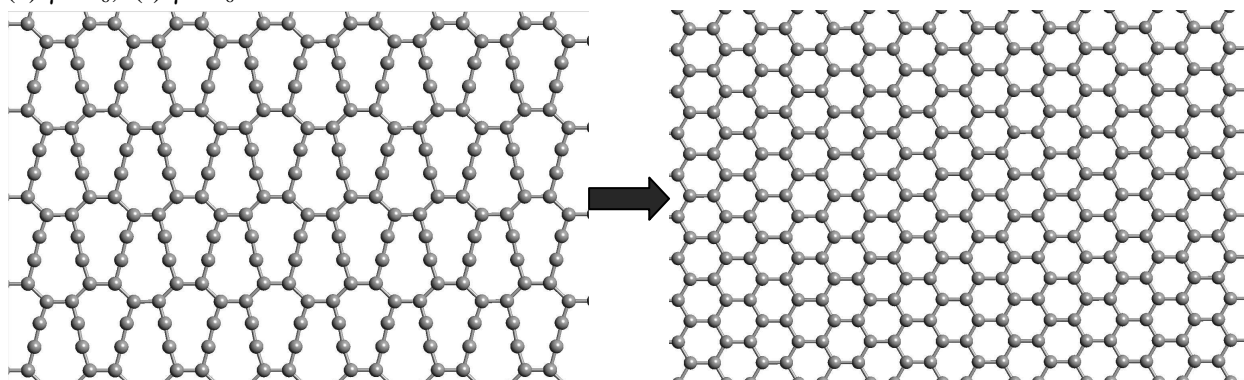


Рис. 4. Элементарные ячейки и структуры углеродных слоев: (a) исходного графенового слоя $\gamma 3-L_6$; (b) графенового слоя L_6 получающегося из исходного слоя $\gamma 3-L_6$ в результате геометрической оптимизации.

Табл. 3. Структурные параметры и свойства углеродных слоев (Hex – hexagonal, Ort - simple orthorhombic, Mon - simple monoclinic; DFT-GGA расчеты).

| Слой | α -L ₆ | β 1-L ₆ | β 2-L ₆ | β 3-L ₆ | γ 1-L ₆ | γ 2-L ₆ | γ 3-L ₆ | L ₆ |
|-----------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|----------------|
| Тип | Hex | Hex | Mon | Ort | Hex | Mon | Ort | Hex |
| a, Å | 7.035 | 9.578 | 4.936 | 9.959 | 6.944 | 4.910 | - | 2.491 |
| b, Å | | | | 4.882 | | 4.910 | - | |
| γ , ° | 120 | 120 | 91.51 | 90 | 120 | 148.92 | - | 120 |
| E_{total} , эВ/ат. | -156.24 | -156.34 | -156.37 | -156.34 | -156.59 | -156.45 | - | -157.32 |
| ΔE_{total} , эВ/ат. | 1.08 | 0.98 | 0.95 | 0.98 | 0.73 | 0.87 | - | 0 |
| E_{sub} , эВ/ат. | 6.68 | 6.78 | 6.81 | 6.78 | 7.03 | 6.89 | - | 7.76 |
| Δ , эВ | 0.41 | 0.08 | 0.35 | 0.28 | 0.65 | 0.00 | - | 0.69 |
| E_F , эВ | -4.60 | -4.76 | -4.64 | -4.92 | -5.02 | -4.07 | - | -4.79 |
| ρ , мг/м ² | 0.37 | 0.45 | 0.49 | 0.49 | 0.57 | 0.64 | - | 0.74 |
| N, ат. | 8 | 18 | 6 | 12 | 12 | 4 | 8 | 2 |
| P | 3 | 2 | 2 | 2 | 1 | 1 | 1 | 0 |

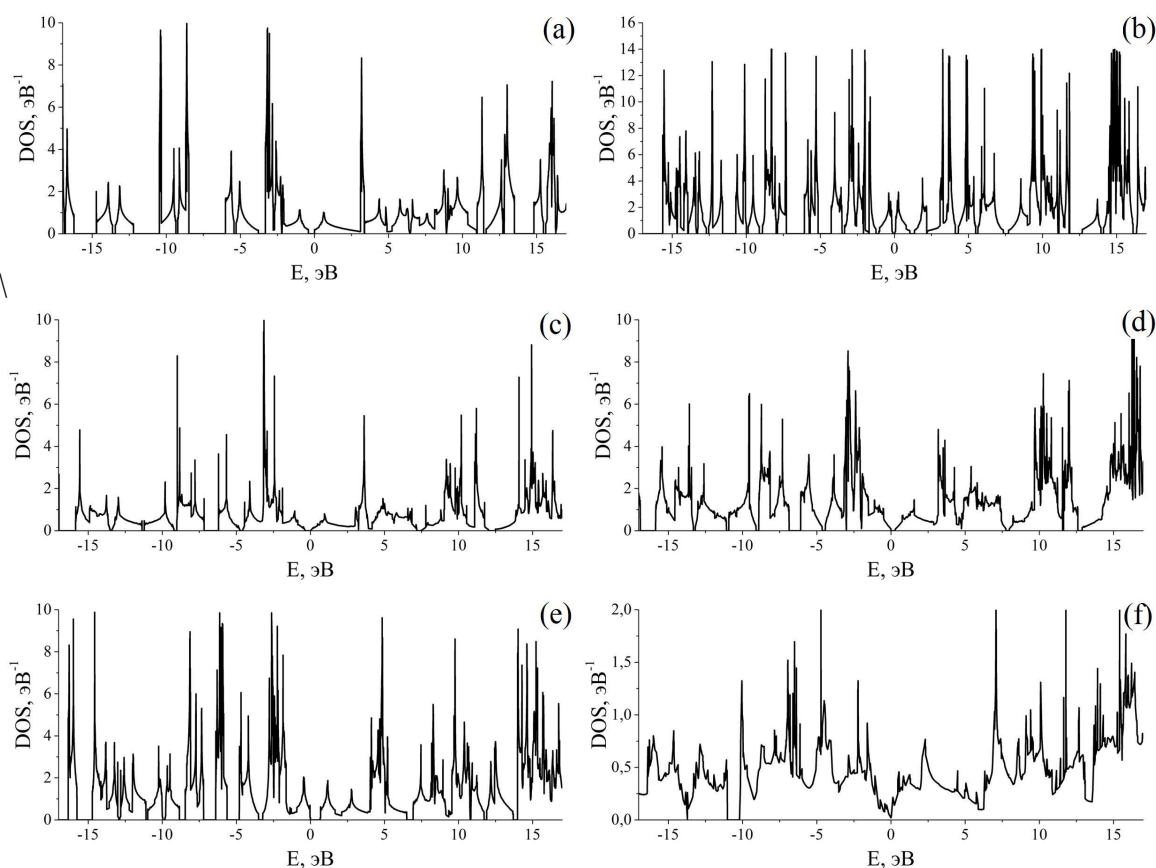


Рис.5. Плотности электронных состояний (DOS) графитовых слоев: (a) α -L₆; (b) β 1-L₆; (c) β 2-L₆; (d) β 3-L₆; (e) γ 1-L₆; (f) γ 2-L₆ (за начало отсчета энергии принята энергия Ферми E_F).

DFT-GGA расчеты были выполнены также для семи основных графитовых полиморфов, получающихся из графена L₄₋₈. Результаты этих расчетов приведены на рисунках 6, 7 и в таблице 3. Из семи модельно построенных структур устойчивыми оказались пять. Две полиморфные разновидности γ 2-L₄₋₈ и γ 3-L₄₋₈ при геометрической оптимизации трансформировались в графеновые слои (рис.7).

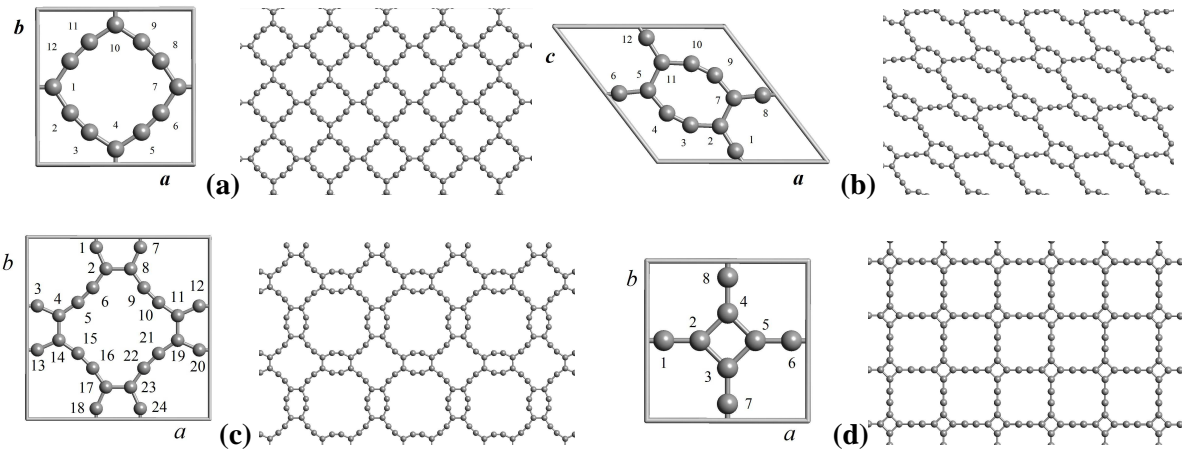


Рис. 6. Элементарные ячейки и структуры графитовых слоев геометрически оптимизированных методом DFT-GGA: (a) $\beta 1-L_{4-8}$; (b) $\beta 2-L_{4-8}$; (c) $\beta 3-L_{4-8}$; (d) $\gamma 1-L_{4-8}$.

Таблица 4. Структурные параметры слоев графена и графитовых слоев основных структурных разновидностей, получающихся из графитового слоя L_{4-8} (N – число атомов в элементарной ячейке; a, b – вектора элементарных трансляций и угол γ между ними; ρ – слоевая плотность; E_{total} – полная энергия приходящаяся на один атом; Δ – ширина запрещенной зоны; DFT-GGA расчеты).

| Слой | N , ат. | $a, \text{Å}$ | $b, \text{Å}$ | $\gamma, ^\circ$ | ρ , мг/м ² | E_{total} , эВ/ат. | E_{sub} , эВ/ат. | Δ , эВ | Тип |
|------------------------------|-----------|---------------|---------------|------------------|----------------------------|----------------------|--------------------|---------------|------|
| L_6 -graphene | 2 | 2.491 | | 120 | 0.74 | -157.32 | 7.76 | 0 | Hex |
| L_{4-8} -graphene | 4 | 3.429 | | 90 | 0.68 | -156.78 | 7.22 | 0 | Tetr |
| $\alpha-L_{4-8}$ -graphyne | 16 | 9.726 | | 90 | 0.34 | -156.19 | 6.63 | 0 | Tetr |
| $\beta 1-L_{4-8}$ -graphyne | 12 | 7.1063 | | 90 | 0.47 | -156.30 | 6.74 | 0 | Tetr |
| $\beta 2-L_{4-8}$ -graphyne | 12 | 8.112 | 8.115 | 127.6 | 0.46 | -156.25 | 6.69 | 0 | Mon |
| $\beta 3-L_{4-8}$ -graphyne | 24 | 10.902 | | 90 | 0.40 | -156.23 | 6.67 | 0.06 | Tetr |
| $\gamma 1-L_{4-8}$ -graphyne | 8 | 6.076 | | 90 | 0.43 | -156.35 | 6.79 | 0 | Tetr |

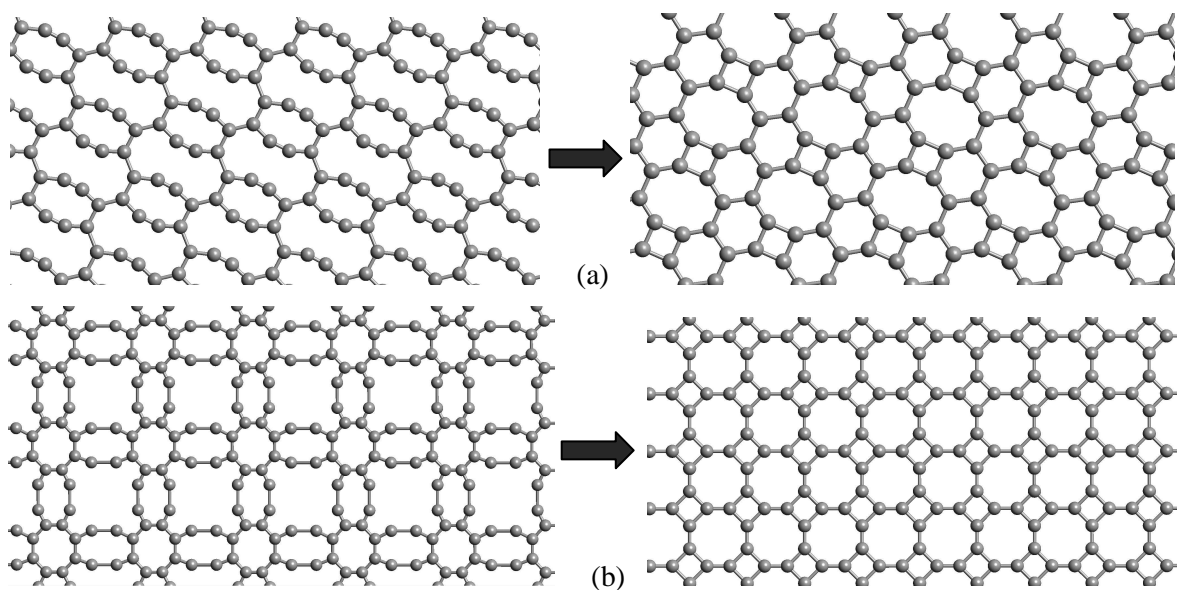


Рис. 7. Трансформация графитовых слоев при геометрической оптимизации: (a) исходного графитового слоя $\gamma 2-L_{4-8}$ в графитовый слой L_{4-6-8} ; (b) исходного графитового слоя $\gamma 3-L_{4-8}$; в графитовый слой L_{4-8} .

Результаты расчетов зонной структуры и плотности электронных состояний показали, что в области энергии Ферми в электронной структуре α -L₄₋₈, β 1-L₄₋₈, β 2-L₄₋₈ и γ 1-L₄₋₈ графитовых слоев имеется перекрытие валентной зоны и зоны проводимости, так что плотность электронных состояний при E_F отлична от нуля. Это свидетельствует о том, что эти графитовые слои должны проявлять металлические свойства. Для слоя β 3-L₄₋₈ вблизи уровня Ферми наблюдается запрещенная зона шириной 0.06 эВ характерная для полупроводников.

В пятой главе описаны результаты моделирования графановодородных слоев пяти основных полиморфных разновидностей. Расчеты, выполненные методом DFT-GGA, позволили найти геометрически оптимизированную структуру (рис.8) и рассчитать ряд структурных параметров и свойств (табл.5). Графановые слои состоят из углеродных атомов в четырехкоординированных (sp³ гибридинизированных) состояниях и демонстрируют диэлектрические свойства - ширины запрещенных зон на уровне энергии Ферми порядка 5.5 эВ. Это коренным образом отличает графановые слои от графеновых и графитовых, которые проявляют проводниковые и полупроводниковые свойства, потому что атомы в них находятся в состояниях sp² или sp+sp² гибридинизации соответственно.

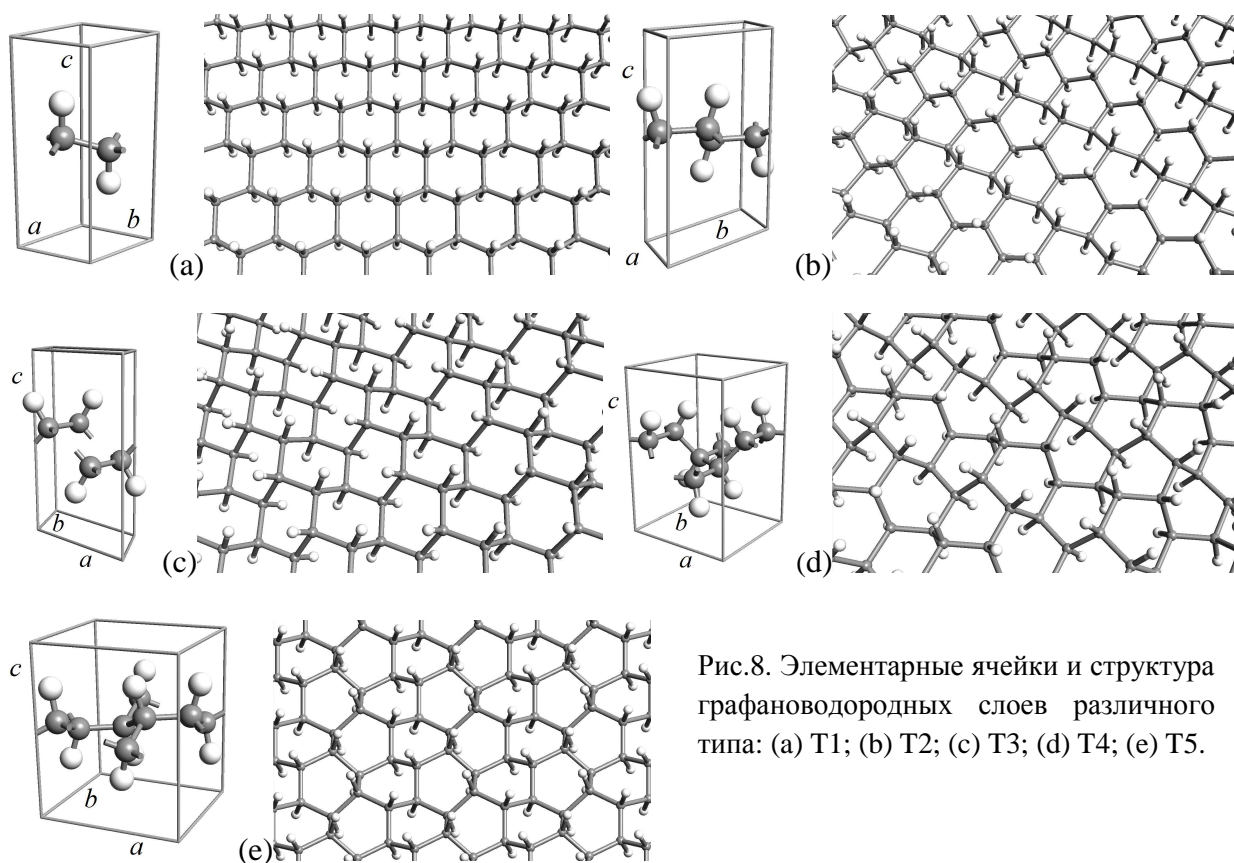


Рис.8. Элементарные ячейки и структура графановодородных слоев различного типа: (a) T1; (b) T2; (c) T3; (d) T4; (e) T5.

Табл. 5. Структурные параметры и свойства графеновых слоев T1 - T5 типов, а также гексагонального графена L₆ (DFT-GGA расчеты).

| Слой | T1 | T2 | T3 | T4 | T5 | L ₆ |
|------------------------------|---------|----------|----------|----------|----------|----------------|
| Тип | Hex | Tr | Tr | Ort | Ort | Hex |
| a, Å | 2.5532 | 2.5415 | 4.6158 | 4.5707 | 5.0060 | 2.491 |
| b, Å | | 5.0214 | 2.5606 | 4.3496 | 4.4404 | |
| γ, ° | 120 | 120.4393 | 123.7379 | 90 | 90 | 120 |
| E _{total} , эВ/э.я. | -346.74 | -693.08 | -693.29 | -1385.99 | -1385.74 | -314.64 |
| E _{total} , эВ/(CH) | -173.37 | -173.27 | -173.32 | -173.25 | -173.22 | - |
| E _{sub} , эВ/ат. | 11.48 | 11.38 | 11.43 | 11.36 | 11.33 | 7.76 |
| ΔE _{sub} , эВ/ат. | 3.72 | 3.63 | 3.67 | 3.60 | 3.57 | 0 |
| Δ, эВ | 5.55 | 5.50 | 5.54 | 5.51 | 5.65 | 0.00 |
| ρ, мг/м ² | 0.77 | 0.79 | 0.88 | 0.87 | 0.78 | 0.74 |
| N, ат. | 4 | 8 | 8 | 16 | 16 | 2 |

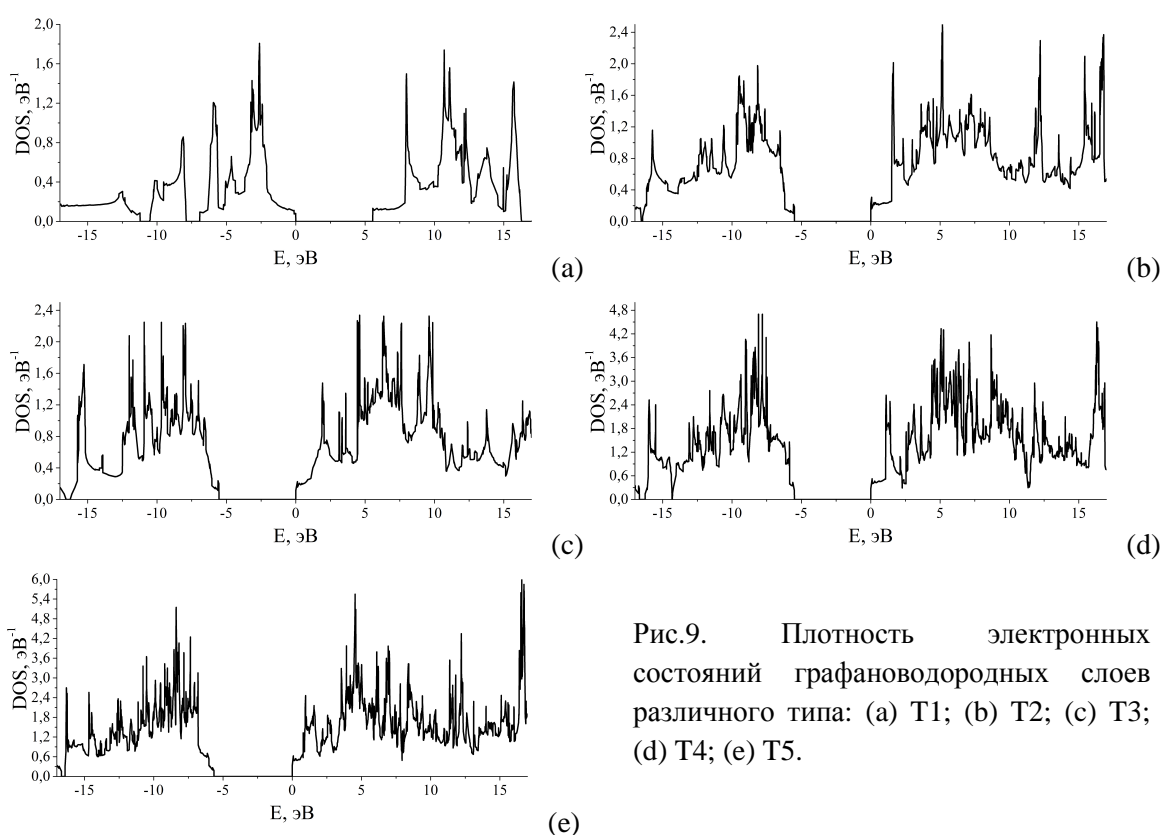


Рис.9. Плотность электронных состояний графановодородных слоев различного типа: (a) T1; (b) T2; (c) T3; (d) T4; (e) T5.

Шестая глава диссертации посвящена обсуждению результатов исследования. В этой главе приведены результаты сравнительного анализа полученных в диссертации результатов. На основании чего обнаружены зависимости плотностей и энергий сублимаций от соотношения sp - и sp^2 -гибридизированных атомов в графиновых соединениях (рис.10). Кроме того, в главе приведен обзор возможных способов экспериментального синтеза графиновых соединений. Также в главе приведено обсуждение возможных способов практического применения графиновых и графановых соединений в нанoeлектронике, водородной энергетике, аккумуляторах и устройствах для сепарации газовых смесей.

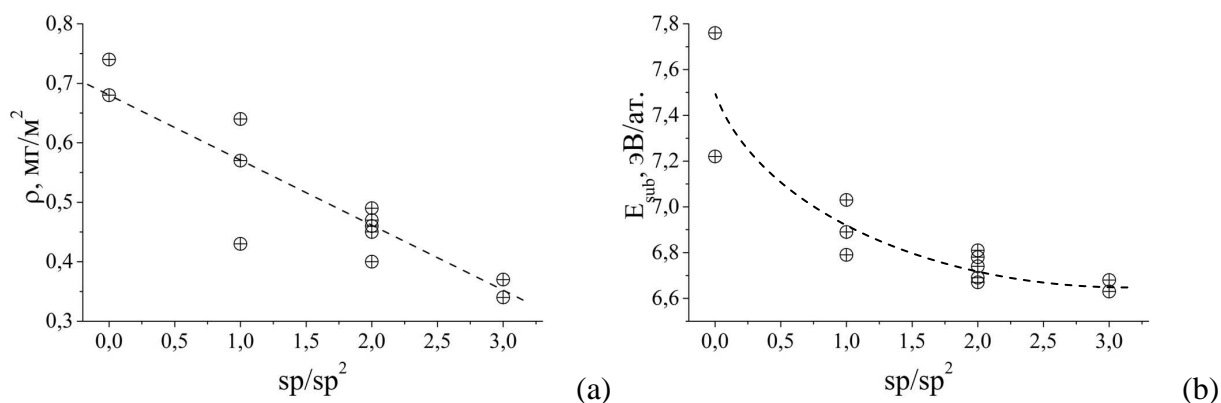


Рис.10. Зависимость плотности (а) и энергии сублимации (б) графитовых слоев от соотношения атомов в sp и sp^2 гибридизированных состояниях.

Выводы

1. Предложена классификационная схема и схема модельного формирования графитовых слоев из $sp+sp^2$ гибридизированных атомов углерода на основе графеновых слоев за счет замены межатомных связей фрагментами цепочек карбина. Установлено, что возможно существование трех основных структурных классов графитовых соединений с α , β и γ структурами, получающихся при замене у каждого трехкоординированного атома трех, двух и одной связи соответственно. Ряд полиморфных разновидностей графита может быть получен в результате замены межатомных связей карбиновыми цепочками различной длины: в 2, 4, 6 и т.д. атомов. Также установлено, что на основе графеновых слоев L_6 , L_{4-8} , и L_{4-6-12} возможно модельно получить по семь структурных разновидностей графита: по одной с α структурой, а также по три с β и γ структурами. На основе графенового слоя L_{3-12} можно получить только три графитовых слоя по одному с α , β и γ структурами. Еще большее разнообразие структурных разновидностей графитовых слоев может быть получено в результате комбинации основных структурных разновидностей.

2. На основе расчетов, выполненных полуэмпирическими квантово-механическими методами PM3, AM1, MNDO, и первопринципным методом Хартри-Фока-Рутана в базисе STO6-31G найдена геометрически оптимизированная структура семи основных полиморфных разновидностей графита, формирующихся на основе слоев графена L_6 . Установлена возможность их устойчивого существования, энергии сублимаций попадают в диапазон значений характерных для углеродных материалов устойчивых при нормальных условиях. Максимальными энергиями сублимации и, как следствие, максимальной устойчивостью обладают γ - L_6 -графитовые слои.

3. В результате расчетов методом DFT-GGA была рассчитана кристаллическая структура и электронные свойства шести основных структурных разновидностей графина (α -L₆, β 1-L₆, β 2-L₆, β 3-L₆, γ 1-L₆, γ 2-L₆), получающихся из графенового слоя L₆, а также пяти основных структурных разновидностей графина (α -L₄₋₈, β 1-L₄₋₈, β 2-L₄₋₈, β 3-L₄₋₈ и γ 1-L₄₋₈), получающихся из графенового слоя L₄₋₈. Еще три основные разновидности графиновых слоев γ 3-L₆, γ 2-L₄₋₈ и γ 3-L₄₋₈ оказались неустойчивыми и при геометрической оптимизации превратились в слой графена L₆, L₄₋₆₋₈ и L₄₋₈ соответственно. Рассчитанные значения энергий сублимации графиновых слоев оказались в диапазоне энергий сублимации экспериментально синтезированных углеродных соединений, следовательно, они могут устойчиво существовать при нормальных условиях. Расчеты зонной структуры и плотности электронных состояний графиновых соединений указывают на то, что изученные слои α -L₆, β 1-L₆, β 2-L₆, β 3-L₆, γ 1-L₆, β 3-L₄₋₈ должны быть узкозонными полупроводниками или проводниками в случае графинов γ 2-L₆, α -L₄₋₈, β 1-L₄₋₈, β 2-L₄₋₈ и γ 1-L₄₋₈.

4. В результате теоретического анализа установлена возможность существования пяти структурных типов графановодородных слоев с периодической структурой, отличающихся порядком присоединения водородных атомов. Расчет геометрической структуры методом DFT-GGA показал, что структурные позиции углеродных атомов таковы, что их электронная конфигурация не соответствует идеальному состоянию sp³ гибридизации – углы между связями отличаются от значения, характерного для этого параметра в структуре алмаза. Наименее деформированная структура наблюдается для графановодородного слоя типа T1 (значение деформационного параметра 10.87°), самым сильно деформированным слоем является слой T5 (Def = 22.33°). Установлено наличие взаимосвязи между степенью деформации графановодородных слоев и энергией их сублимации – чем выше степень деформации, тем меньше энергия сублимации и тем меньше устойчивость слоевой структуры соответствующего типа. Все изученные графановодородные слои имеют большую ширину запрещенной зоны на уровне энергии Ферми (более 5 эВ) и поэтому они должны быть диэлектриками.

5. В результате совместного анализа результатов полученных в диссертационной работе установлено, что в результате изменения координации (и как следствие, гибридизации) углеродных атомов в слоевых соединениях можно варьировать их электронные свойства. Графановые слои,

состоящие из четырехкоординированных атомов (sp^3 гибридизация электронных орбиталей), проявляют диэлектрические свойства. В графеновых и графиновых слоях, состоящих из трех- и четырехкоординированных атомов углерода (sp - и sp^2 -гибридизация), проявляется металлическая или полупроводниковая проводимость. Изменяя соотношение sp - и sp^2 -гибридизированных атомов в слоях графина можно варьировать их плотность и энергию сублимации. Изменения проводящих свойств углеродных соединений со слоевой структурой обусловлено наличием или отсутствием π -электронов.

Список публикаций по теме диссертации:

Статьи в изданиях рекомендованных ВАК РФ для публикации материалов диссертационных работ

- A1. Беленкова, Т.Е. Электронная структура слоев из $sp+sp^2$ гибридизированных углеродных атомов, получающихся из гексагонального графена / Т.Е. Беленкова, В.М. Чернов // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. – 2016. – Т. 13. – № 2. – С. 149-154.
- A2. Belenkova, T.E. Structures and Electronic Properties of Graphyne Layers / T.E. Belenkova, V.M. Chernov, V.V. Mavrinskii // Materials Science Forum – 2016. – Vol. 845. – pp. 239-242.
- A3. Беленков, Е.А. Структурные разновидности графиновых слоев, состоящих из углеродных атомов в состояниях sp и sp^2 гибридизации / Е.А. Беленков, В.В. Мавринский, Т.Е. Беленкова, В.М. Чернов // Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 2015. – Т. 147. – вып.5. – С. 949-961.
- A4. Коченгин, А.Е. Структурные разновидности графеновых слоев и кристаллов на и их основе / А.Е. Коченгин, Т.Е. Беленкова // Химическая физика и мезоскопия. – 2013. – Т. 15. – № 2. – С. 270-277.
- A5. Мавринский, В. В. Структура полиморфных разновидностей графиновых слоев / В. В. Мавринский, Т. Е. Беленкова, В. М. Чернов, Е. А. Беленков // Вестник ЧелГУ. Физика. – 2013. – № 25 (316). – С. 31-39.
- A6. Коченгин, А. Е. Моделирование трехмерной структуры кристаллических разновидностей графена / А. Е. Коченгин, Т. Е. Беленкова, В. М. Чернов, Е. А. Беленков // Вестник ЧелГУ. Физика. – 2013. – № 25 (316) – С. 40-47.

Статьи в других журналах и сборниках трудов научных конференций

- A7. Беленкова, Т.Е. Полиморфные разновидности графана / Т.Е. Беленкова, В.М. Чернов, Е.А. Беленков // Радиоэлектроника. Наносистемы. Информационные технологии. - 2016. - Т.8. - №1. - С.49-54.
- A8. Беленкова, Т.Е. Структура и электронные свойства α -графинных слоев, получающихся из графена L_{4-8} / Т.Е. Беленкова, В.М. Чернов // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – Т. 7. – 2015. – С. 117-122. (ISBN 978-5-7609-1071-4)
- A9. Беленкова, Т.Е. Компьютерное моделирование электронной структуры графиновых слоев / Т.Е. Беленкова, В.М. Чернов // Всероссийская конференция «Химия твердого тела и функциональные материалы – 2016», XI семинар «Термодинамика и материаловедение»: сборник трудов конференции. 20-23 сентября 2016. – Екатеринбург, Межрегиональный издательский центр. 2016. – С. 44-46. (ISBN 978-5-7691-2444-0)

- A10. Беленкова, Т.Е. Электронная структура слоевых соединений из двух- и трехкоординированных атомов углерода / Т.Е. Беленкова, В.М. Чернов // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – Тверь. 2014. – Т. 6. – С. 53-58. (ISSN/ISBN 2226-4442)
- A11. Беленкова, Т.Е. Структурные разновидности графеновых слоев / Т.Е. Беленкова, В.М. Чернов // Фундаментальная математика и ее приложения в естествознании: сборник трудов VII Международной школы-конференции для студентов, аспирантов и молодых ученых. – Уфа: РИЦ БашГУ. 2014. – Т.2. – С. 22-28. (ISBN 978-5-7477-3707-5)
- A12. Беленков, Е.А. Молекулярно-кристаллическая структура углеродных соединений / Е.А. Беленков, В.А. Грешняков, В.В. Мавринский, Т.Е. Беленкова, А.Е. Коченгин, М.И. Тиньгаев, В.М. Чернов // Физика молекул и кристаллов: сборник статей. – Уфа: Издательство ИФМК УНЦ РАН. – 2014. – Т. 2 – С. 252-261. (ISSN/ISBN 978-5-905269-42-4)
- A13. Беленков, Е.А. Графин – новая структурная разновидность углерода / Е.А. Беленков, В.В. Мавринский, Т.Е. Беленкова, Ф.К. Шабиев // Актуальные проблемы физики твердого тела: сб. докл. Междунар. науч. конф. (Минск, 15-18 окт. 2013). В 3 т. – Минск: Ковчег, 2013. – Т. 3. – С. 292-294. (ISBN 978-985-7055-84-4)
- A14. Беленкова, Т.Е. Структурные разновидности графеновых слоев / Т.Е. Беленкова, В.М. Чернов, Е.А. Беленков // Физика: фундаментальные и прикладные исследования, образование: Материалы Всероссийской молодежной научной конференции. – Благовещенск, Амурский гос. ун-т. – 2012. – С. 53-56. (ISBN 978-5-93493-174-3)
- A15. Беленкова, Т.Е. Полиморфные разновидности слоев графена / Т.Е. Беленкова, В.М. Чернов, Е.А. Беленков // Материалы Всероссийской молодежной научной школы «Актуальные проблемы физики» в рамках фестиваля науки. – Ростов-на-Дону: Издательство Южного федерального университета. – 2012. – С. 147-149. (ISBN 978-5-9275-1008-5)

Тезисы докладов научных конференций

- A16. Беленкова, Т.Е. Структура и свойства слоевых соединений из двух- и трехкоординированных атомов углерода, получающихся из графеновых слоев L_{4-8} / Т.Е. Беленкова, В.М. Чернов // Фундаментальная математика и ее приложения в естествознании: тезисы докладов IX Международной школы-конференции для студентов, аспирантов и молодых ученых – Уфа: РИЦ БашГУ, 2016. – С. 56-57. (ISBN 978-5-7477-4176-8)
- A17. Беленкова, Т.Е. Полиморфные разновидности графена / Т.Е. Беленкова, В.М. Чернов // Актуальные проблемы микро- и наноэлектроники: сборник тезисов докладов IV Всероссийской научной молодежной конференции с международным участием / отв. ред. Бахтизин Р.З. – Уфа: РИЦ БашГУ, 2016. – С. 130 (ISBN 978-5-7477-3959-8)
- A18. Беленков Е.А. Структура и свойства новых углеродных соединений на основе графена / Е.А. Беленков, В.М. Чернов, Т.Е. Беленкова, А.Е. Коченгин // XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. 26-30 сентября 2016. В 5 т. Т. 2а "Химия и технология материалов, включая наноматериалы": тез. докл. / под ред. О.А. Кузнецовой - Екатеринбург, УрО РАН. 2016. - С. 187. (ISBN-ISBI 978-5-7691-2450-1)
- A19. Беленкова, Т.Е. Структура $sp+sp^2$ слоевых соединений, получающихся из графеновых слоев L_{4-8} , L_{3-12} и L_{4-6-12} / Т.Е. Беленкова, В.В. Мавринский, В.М. Чернов, Е.А. Беленков // Программа и тезисы докладов Первой российской конференции «Графен: молекула и 2D-кристалл». – Новосибирск: ИНХ СО РАН. – 2015. – С. 98. (ISBN 978-5-901688-33-5)
- A20. Мавринский, В.В. Гибридные материалы из углеродных атомов в двух- и трехкоординированных состояниях / В.В. Мавринский, Т.Е. Беленкова, В.М. Чернов, Е.А. Беленков // Программа и тезисы докладов Первой российской конференции

- «Графен: молекула и 2D-кристалл». – Новосибирск: ИНХ СО РАН. – 2015. – С. 144. (ISBN 978-5-901688-33-5)
- A21. Беленкова, Т.Е. Структура и свойства слоевых соединений из двух- и трехкоординированных атомов углерода, получающихся из графеновых слоев L_{4-8} / Т.Е. Беленкова, В.М. Чернов // Фундаментальная математика и ее приложения в естествознании: тезисы докладов VIII Международной школы-конференции для студентов, аспирантов и молодых ученых /отв. ред. Б.Н. Хабибуллин, Е.Г. Екомасов. – Уфа: РИЦ БашГУ, 2015. – С. 35. (ISBN 978-5-7477-3913-0)
- A22. Беленкова, Т. Е. Структура и электронные свойства графеновых слоев, получающихся из полиморфов графена L_{4-8} , L_{3-12} и L_{4-6-12} / Т. Е. Беленкова, В.М. Чернов, В.В. Мавринский // Фазовые переходы, критические и нелинейные явления в конденсированных средах. Тезисы докладов Международной конференции, посвящённой 80-летию члена-корреспондента РАН И.К. Камилова. – Челябинск, 2015. – С. 142. (ISBN 978-5-7271-1315-8)
- A23. Беленкова, Т.Е. Структура и свойства слоевых соединений из $sp+sp^2$ гибридных углеродных атомов / Т.Е. Беленкова // Материалы двадцать первой Всероссийской научной конференции студентов физиков и молодых ученых ВНКСФ-21. – Омск, 2015. – С. 112.
- A24. Беленкова, Т.Е. Слоевые гибридные наноструктуры из углеродных атомов в двух- и трехкоординированных состояниях / Т.Е. Беленкова // Тезисы докладов научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых-физиков, посвящённой 70-летию Победы в Великой Отечественной войне, и второй межрегиональной школы-конференции «Теоретические и экспериментальные исследования в конденсированных средах». – 2015, Уфа: РИЦ БашГУ, 2015. – С. 43. (ISBN 978-5-7477-2457-0)
- A25. Беленкова, Т.Е. Структура полиморфных разновидностей кристаллов графена / Т.Е. Беленкова // Материалы двадцатой Всероссийской научной конференции студентов физиков и молодых ученых ВНКСФ-20. Ижевск. – 2014. – С. 102-103.
- A26. Беленков Е.А. Молекулярно-кристаллическая структура углеродных соединений / Е.А. Беленков, В.А. Грешняков, В.В. Мавринский, Т.Е. Беленкова, А.Е. Коченгин, М.И. Тиньгаев, В.М. Чернов // Нелинейные и резонансные явления в конденсированных средах: сборник тезисов докладов. – Уфа: ИФМК УНЦ РАН. – 2014. – С. 5.
- A27. Беленкова, Т.Е. Моделирование формирования кристаллической структуры соединений углерода из $sp+sp^2$ гибридных атомов / Т.Е. Беленкова, В.М. Чернов, В.В. Мавринский, Е.А. Беленков // Тезисы докладов VIII Международной научной конференции "Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация как форма самоорганизации вещества". – 2014, Иваново: Издательство "Иваново". – С. 82-83. (ISSN/ISBN 978-5-85229-482-1)
- A28. Мавринский В.В., Беленкова Т.Е., Чернов В.М., Беленков Е.А. Исследование закономерностей формирования кристаллической структуры графеновых слоев / В.В. Мавринский, Т.Е. Беленкова, В.М. Чернов, Е.А. Беленков // Тезисы докладов VIII Международной научной конференции "Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация как форма самоорганизации вещества". – 2014, Иваново: Издательство "Иваново". – С. 94. (ISSN/ISBN 978-5-85229-482-1)
- A29. Беленкова, Т.Е. Классификация структурных разновидностей графеновых слоев / Т.Е. Беленкова, В.М. Чернов // Тезисы докладов VII Международной школы-конференции для студентов, аспирантов и молодых ученых "Фундаментальная математика и ее приложения в естествознании". – 2014, Уфа: БашГУ. – С. 36. (ISSN/ISBN ISBN 978-5-74-77-3648-1)
- A30. Беленкова, Т. Е. Моделирование структуры слоевых соединений из углеродных атомов в $sp+sp^2$ гибридных состояниях / Т.Е. Беленкова // Тезисы докладов

- конференции «Теоретические и экспериментальные исследования нелинейных процессов в конденсированных средах». – 2014, Уфа: РИЦ БашГУ. – С. 31. (ISSN/ISBN 978-5-7477-3544-6)
- A31. Беленкова, Т. Е. Моделирование структурных разновидностей углерода, состоящих из $sp+sp^2$ гибридных атомов / Т. Е. Беленкова, В. В. Мавринский, В. М. Чернов // Сборник тезисов докладов Всероссийской научной конференции «Теоретические и экспериментальные исследования процессов синтеза, модификации и переработки полимеров». – Уфа: БашГУ, 2013. – С. 106-107. (ISBN 978-5-7477-3311-4)
- A32. Беленкова, Т.Е. Структура полиморфных разновидностей графеновых кристаллов / Т.Е. Беленкова, А.Е. Коченгин // Материалы девятнадцатой Всероссийской научной конференции студентов физиков и молодых ученых ВНКСФ-19. Архангельск. – 2013. – С. 85.
- A33. Беленкова, Т.Е. Слоевая структура полиморфов графена / Т.Е. Беленкова, В.М. Чернов // Тезисы докладов VI Международной школы-конференции для студентов, аспирантов и молодых ученых «Фундаментальная математика и ее приложения в естествознании». – 2013. –Уфа: БашГУ. – С. 85. (ISBN 978-5-7477-3322-0)
- A34. Беленкова, Т.Е. Электронные устройства на основе слоев графана / Т.Е. Беленкова // Материалы всероссийской молодежной конференции «Актуальные проблемы нано- и микроэлектроники», Уфа: БашГУ. – 2012. – С. 5. (ISBN 978-5-7477-2558-4)
- A35. Беленкова, Т.Е. Моделирование структуры графеновых слоев / Т.Е. Беленкова // Тезисы докладов Международной школы-конференции для студентов, аспирантов и молодых ученых «Фундаментальная математика и ее приложения в естествознании». – 2012. Уфа: БашГУ. – С. 81. (ISBN 978-5-7477-3052-6)
- A36. Беленкова, Т.Е. Моделирование структуры электронных устройств на основе селективно графитированных графеновых слоев / Т.Е. Беленкова, А.А. Андреева // Материалы восемнадцатой Всероссийской научной конференции студентов физиков и молодых ученых ВНКСФ-18. Красноярск. – 2012. – С. 102-103.