

18,01

Структура и электронные свойства кристаллов, состоящих из графеновых слоев L_6 , L_{4-8} , L_{3-12} и L_{4-6-12}

© Е.А. Беленков, А.Е. Коченгин

Челябинский государственный университет,
Челябинск, Россия

E-mail: belenkov@csu.ru

(Поступила в Редакцию 31 марта 2015 г.
В окончательной редакции 14 апреля 2015 г.)

В рамках теории функционала плотности (DFT) при использовании обобщенного градиентного приближения (GGA) выполнены расчеты структуры и электронных свойств кристаллов, состоящих из графеновых слоев четырех основных полиморфных разновидностей: L_6 , L_{4-8} , L_{3-12} и L_{4-6-12} . В результате расчетов найдены структурные характеристики отдельных слоев, а также их взаимное расположение в кристаллах, соответствующее минимуму энергии межслоевых связей. Рассчитаны плотности электронных состояний и зонная структура графеновых кристаллов. Установлено, что кристаллы, состоящие из основных полиморфных разновидностей графена, должны проявлять металлические свойства.

1. Введение

Как правило, графеном называют отдельный слой углеродных атомов с гексагональной структурой [1–3]. В слоях обычного гексагонального графена (L_6) каждый атом углерода связан ковалентными связями с тремя соседними атомами (трехкоординированное состояние), так что атомы образуют сетку из правильных шестиугольников, в вершинах которых находятся атомы углерода, а стороны гексагонов образованы углерод-углеродными связями. Однако возможно существование других полиморфных разновидностей графена [4–13].

К структурным разновидностям графена следует отнести слоевые углеродные соединения, состоящие только из атомов в трехкоординированных состояниях (sp^2 -гибридизация углеродных атомов) [6,14]. К основным разновидностям графена относятся те, в которых все атомы, образующие плоский слой, находятся в кристаллографически эквивалентных состояниях. Теоретический анализ, выполненный Шубниковым и Делоне, доказал, что всего возможно четыре способа заполнения плоскости кристаллической сеткой, состоящей из эквивалентных трехкоординированных узлов [15,16]. Поэтому теоретически возможно существование четырех основных полиморфных разновидностей графена: обычные гексагональные слои графена (L_6) и три разновидности графеновых слоев: L_{4-8} , L_{3-12} , L_{4-6-12} , состоящие из четырех- и восьмиугольников, трех- и двенадцатиугольников, а также четырех-, шести- и двенадцатиугольников соответственно (рис. 1) [6,14]. Кроме основных структурных разновидностей графена теоретически возможно существование неограниченного числа полиморфов, в которых позиции атомов кристаллографически неэквивалентны. Экспериментально до сих пор не получены даже основные структурные разновидности графена L_{4-8} , L_{3-12} , L_{4-6-12} , но их структура и свойства теоретически достаточно подробно изучались в ряде ра-

бот, обзор которых приведен в [4]. Монослои обычного гексагонального графена L_6 в природе не встречаются, их можно обнаружить только как структурные единицы кристаллов графита. Поэтому вероятно, что и другие полиморфные разновидности графеновых слоев проще всего сначала синтезировать в виде кристаллов, представляющих собой стопки графеновых слоев соответствующих разновидностей. Какова должна быть трехмерная структура таких кристаллов, неясно. В настоящей работе выполнен расчет структуры кристаллов четырех основных полиморфных разновидностей графена, а также их зонной структуры и плотности электронных состояний.

2. Методическая часть

Расчеты структуры полиморфных разновидностей кристаллов графена выполнялись в два этапа. На первом этапе рассчитывалась структура графеновых слоев. Предварительные расчеты геометрически оптимизированной структуры были выполнены для фрагментов графеновых слоев четырех основных структурных разновидностей: L_6 , L_{4-8} , L_{3-12} и L_{4-6-12} полуэмпирическим квантово-механическим методом PM3 (parametric method 3) [17,18]. Фрагменты слоев графена содержали от 120 до 180 атомов углерода, оборванные углерод-углеродные связи на краях слоев были компенсированы атомами водорода. В результате расчетов методом PM3 были определены параметры элементарных ячеек слоев и координаты атомов в ячейках [19]. Эти предварительные результаты были использованы для последующих расчетов геометрически оптимизированной структуры слоев и свойств трехмерных кристаллов графена, которые были выполнены при помощи программного пакета Quantum ESPRESSO [20] методом теории функционала плотности (DFT) [21] в обобщенном градиентном приближении (GGA) [22]. При расчетах была использована

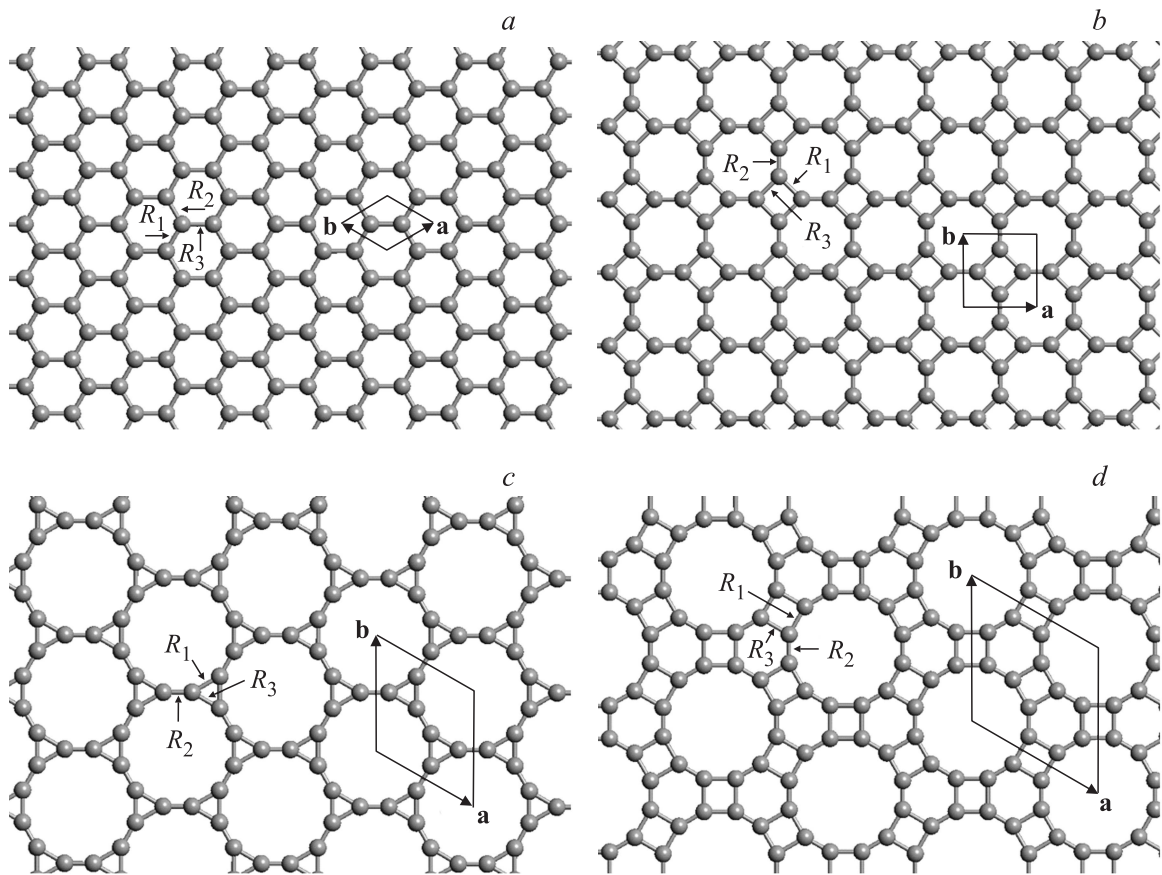


Рис. 1. Элементарные ячейки графеновых слоев четырех основных структурных разновидностей $a - L_6$, $b - L_{4-8}$, $c - L_{3-12}$, $d - L_{4-6-12}$. R_1, R_2, R_3 — длины межатомных связей, \mathbf{a}, \mathbf{b} — векторы элементарных трансляций.

сетка из k -точек $16 \times 16 \times 16$ в зонах Бриллюэна, а также энергия обрезания $70 R_y$ для базисного набора плоских волн.

В качестве параметров, характеризующих структуру слоев графена были рассчитаны длины межатомных связей (R_i , $i = 1, 2, 3$), углы между связями (β_{12} , β_{13} , β_{23}), длины векторов элементарных трансляций \mathbf{a} и \mathbf{b} . Обозначения длин межатомных связей в различных слоях приведены на рис. 1. Найденные значения длин связей и углов между ними были использованы для расчетов деформационного параметра Def и параметра напряжений Str, характеризующих степень деформации структуры полиморфных разновидностей по сравнению со структурой слоев гексагонального графена. Параметр Def представляет собой сумму модулей отклонений углов β_{ij} в конкретном графеновом слое от 120° . Параметр напряжений Str рассчитывался как сумма модулей разности длин межатомных связей L_i в графеновых слоях L_{4-8} , L_{3-12} и L_{4-6-12} и длины связи C—C в графеновом слое L_6 .

На втором этапе была рассчитана трехмерная структура кристаллов графена четырех основных разновидностей. При расчетах было принято допущение, что кристаллы состоят из графеновых слоев, упорядочен-

ных в стопки, так что структура отдельного слоя не изменяется при межслоевых взаимодействиях и соответствует структуре, найденной при расчетах первого этапа методом DFT-GGA. Взаимодействие между слоями в кристаллах графена осуществляется силами Ван-дер-Ваальса, которые не достаточно точно рассчитываются полуэмпирическими и *ab initio* квантово-механическими методами. Поэтому для второго этапа расчетов был использован метод атом-атомного потенциала [23], апробированный при моделировании кристаллической структуры различных углеродных материалов: графитовых кристаллитов [24], углеродных волокон [25], многослойных углеродных нанотрубок [26], кристаллов карбина [27] и кристаллов графина [28]. Расчет трехмерной структуры кристаллов заключался в нахождении относительного положения графеновых слоев, которому соответствует минимум энергии ван-дер-ваальсовых связей. Трехмерная структура кристаллов графена определяется относительным расположением соседних слоев, так как взаимодействиями слоев на более далеких расстояниях E_f можно пренебречь из-за незначительного вклада этого взаимодействия в полную энергию связи E ($E_f < E \cdot 10^{-3}$). Поэтому выполнялся расчет относительного положения пар соседних гра-

феновых слоев. Энергию ван-дер-ваальсовых связей E вычисляли как сумму энергий парных взаимодействий всех атомов одного слоя со всеми атомами другого

$$E = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N [-AR_{ij}^{-6} + Be^{-\alpha\beta_{ij}}],$$

где R_{ij} — расстояния между каждым i -м атомом одного слоя и каждым j -м атомом второго, N — число атомов в каждом из слоев, A, B, α — коэффициенты, найденные по экспериментально измеренным значениям энергий ван-дер-ваальсовых связей в различных углеродных соединениях [23]. Сравнение различных углеродных полиморфных структур возможно при расчетах удельной энергии E_ε , приходящейся на один углеродный атом: $E_\varepsilon = E/N$.

Расчеты трехмерной структуры выполнялись для четырех полиморфных разновидностей графена: $L_6, L_{4-8}, L_{3-12}, L_{4-6-12}$. При расчетах слои графена рассматривались как совокупность прямоугольных элементарных ячеек. Прямоугольные ячейки с векторами элементарных трансляций \mathbf{a}' и \mathbf{b}' для слоев выбирались из соображений удобства и простоты расчетов. Число атомов в таких элементарных ячейках графеновых слоев $L_6, L_{4-8}, L_{3-12}, L_{4-6-12}$ составляет 4, 8, 12 и 24 соответственно. Для расчетов удельной энергии связей вычислялась энергия связей элементарных ячеек в графеновых слоях. Замена расчетов полной энергии связи монокристаллов на расчеты удельных энергий, приходящихся на элементарную ячейку или один атом, допустима, так как эти удельные энергии одинаковы для любой элементарной ячейки и для любого атома графеновых слоев бесконечного размера, если атомы в них находятся в одинаковых кристаллографических позициях. Полную энергию взаимодействия E можно найти как произведение удельной энергии взаимодействия элементарной ячейки на число элементарных ячеек. Полная энергия E будет минимальной, если минимальна удельная энергия взаимодействия для одной элементарной ячейки. Поэтому расчет энергии можно выполнять только для взаимодействия N' атомов элементарной ячейки первого слоя со вторым слоем бесконечного размера. Этот расчет можно еще больше упростить, так как ван-дер-ваальсово взаимодействие между атомами быстро ослабевает с ростом межатомного расстояния. Расчетные оценки размеров второго слоя, при которых ограниченный слой хорошо моделирует слой бесконечного размера, показали, что при размерах второго слоя более 8.0 nm удельная энергия связей практически достигает предельного значения, так что дальнейшее увеличение размеров слоя приводит к общему изменению энергии взаимодействия менее чем на 0.01%.

При расчетах трехмерной структуры кристаллов графена сначала задавались значения вектора сдвига \mathbf{S} , определяющего относительный сдвиг слоев: $\mathbf{S} = x\mathbf{i} + y\mathbf{j}$, где \mathbf{i} и \mathbf{j} — вектора единичных трансляций по осям x и y соответственно. Для слоев L_6, L_{4-8}, L_{3-12} проекция

вектора сдвига по оси x изменялась от 0 до a' с шагом $a'/10$, а для слоя L_{4-6-12} шаг составлял $a'/20$. Величина y изменялась от 0 до b' с шагом $b'/10$. Таким образом, значения энергии взаимодействия рассчитывались для слоев L_6, L_{4-8}, L_{3-12} при 121 различном значении вектора \mathbf{S} , а для слоя L_{4-6-12} при 231 значении \mathbf{S} . Затем при заданном значении вектора сдвига начинали варьировать расстояние d между слоями, в результате чего находили межслоевое расстояние d_0 , соответствующее минимуму энергии ван-дер-ваальсовых связей. По полученным значениям энергий строились зависимости удельной энергии связей, приходящейся на один атом, от вектора сдвига. По построенным зависимостям находили значения векторов, при которых соседние слои располагаются так, что энергия их взаимодействия минимальна. Для найденных значений \mathbf{S} рассчитывалась уточненная величина межслоевого расстояния d_S , соответствующая абсолютному минимуму энергии связей.

3. Результаты

С помощью расчетов геометрически оптимизированной структуры графеновых слоев методом DFT-GGA установлено, что углеродные атомы в изученных разновидностях графена находятся в кристаллографически эквивалентных позициях. Численные значения длин связей и углов между ними, измеренные в геометрически оптимизированных слоях графена, приведены в табл. 1. В слое L_6 все длины связей и углы между ними одина-

Таблица 1. Структурные параметры кристаллов, состоящих из графеновых слоев четырех основных полиморфных разновидностей

Структурный параметр	Графеновый слой			
	L_6	L_{4-8}	L_{3-12}	L_{4-6-12}
$R_1, \text{Å}$	1.436	1.477	1.448	1.484
$R_3, \text{Å}$				1.481
$R_2, \text{Å}$		1.388	1.364	1.376
$\beta_{13}, ^\circ$	120	90	60	90
$\beta_{12}, ^\circ$				150
$\beta_{23}, ^\circ$		135	150	120
$E_S, \text{eV/atom}$	-0.046	-0.042	-0.033	-0.038
S, a	(2/3, 1/3)	(1/2, 1/2)	(2/3, 1/3)	(1/2, 1/2)
N, atom	4	8	12	24
$a(b), \text{Å}$	2.471	3.429	5.130	6.713
$c, \text{Å}$	6.713	6.679	6.603	6.687
$\gamma, ^\circ$	120	90	120	120
Rng	6^3	$4^1 8^2$	$3^1 12^2$	$4^1 6^1 12^1$
$E_{\text{tot}}, \text{eV/atom}$	-157.34	-156.78	-156.22	-156.65
$\Delta E_{\text{tot}}, \text{eV/atom}$	0	0.56	1.12	0.69
$E_{\text{sub}}, \text{eV/atom}$	7.78	7.22	6.66	7.09
$\rho, \text{kg/m}^3$	2245.4	2029.9	1588.9	1832.5
Def, $^\circ$	0	60	120	60
Str, Å	0	0.130	0.096	0.153

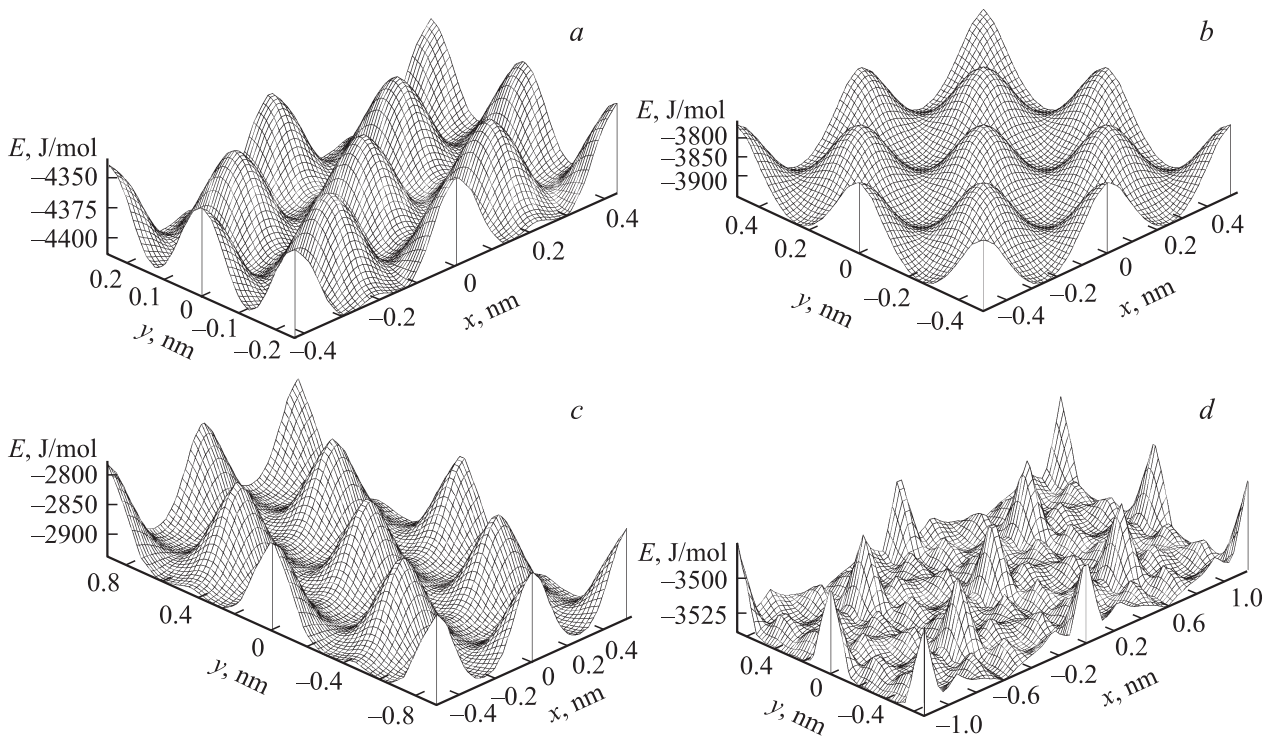


Рис. 2. Изменение удельной энергии связей в зависимости от относительных сдвигов для пар соседних графеновых слоев. *a* — L_6 , *b* — L_{4-8} , *c* — L_{3-12} , *d* — L_{4-6-12} .

ковые ($R_1 = R_2 = R_3$; $\beta_{12} = \beta_{13} = \beta_{23} = 120^\circ$). Численные значения рассчитанных длин связей в слое L_6 , составляют 1.436 Å, что достаточно близко к экспериментальному значению этого параметра 1.42 Å в слоях гексагонального графена. В слое L_{4-8} связи R_1 и R_3 имеют одинаковую длину (1.477 Å), связь R_2 более короткая (1.388 Å). Два угла между связями одинаковые $\beta_{12} = \beta_{23} = 135^\circ$, третий угол $\beta_{13} = 90^\circ$ (табл. 1). Длины связей R_1 и R_3 в слое L_{3-12} равны (1.448 Å), а связь R_2 более короткая (1.364 Å). Углы $\beta_{12} = \beta_{23} = 150^\circ$, третий угол $\beta_{13} = 60^\circ$ (табл. 1). В слое L_{4-6-12} длины всех связей различные: $R_1 = 1.484$ Å, $R_2 = 1.376$ Å, $R_3 = 1.481$ Å, численные значения углов между связями не равны и составляют 90, 120 и 150° для углов β_{13} , β_{23} и β_{12} соответственно (табл. 1). Разная длина углеродных связей в слоях графена L_{4-8} , L_{3-12} , L_{4-6-12} , по-видимому, обусловлена различным порядком ковалентных связей.

В слоях гексагонального графена порядок всех ковалентных связей 1.33, и их расчетная длина составляет 1.436 Å. В других полиморфных разновидностях графена вторая связь существенно короче (1.364–1.388 Å), по-видимому из-за более высокого порядка связи (~ 1.6).

Кольцевые параметры (параметр Уэллса, Rng) полиморфных разновидностей графена L_{4-8} и L_{3-12} не содержат гексагональных колец (табл. 1). В слое L_{4-6-12} кроме гексагонального кольца имеются четырех- и двенадцатичленные. В гексагональном графене есть только шестичленные кольца. Наименьшее отличие кольцевого

параметра от Rng гексагонального графена наблюдается для слоя L_{4-8} (6 звеньев), для слоев L_{4-6-12} и L_{3-12} разница больше: 8 и 15 звеньев соответственно.

Трехмерная структура кристаллов графена была найдена в результате расчетов, выполненных методом атомного потенциала. Зависимости энергии межслоевых связей от относительного сдвига соседних слоев графена приведены на рис. 2. По ним были найдены векторы относительного сдвига соседних слоев, при которых наблюдается минимум удельной энергии межслоевых связей. Для различных графеновых слоев векторы относительного сдвига \mathbf{S} , выраженные в долях от векторов \mathbf{a} элементарных трансляций, равны: $(2/3, 1/3)$ для слоя L_6 ; $(1/2, 1/2)$ для слоя L_{4-8} ; $(2/3, 1/3)$ для слоя L_{3-12} и $(1/2, 1/2)$ для слоя L_{4-6-12} (табл. 1). Рассчитанный относительный сдвиг слоев L_6 в точности такой же, как наблюдаемый экспериментально для кристаллов графита. Это позволяет утверждать, что расчетные значения векторов сдвига для других полиморфных разновидностей также рассчитаны правильно. Графические изображения относительного расположения пар соседних графеновых слоев, при которых энергия межслоевых связей минимальна, приведены на рис. 3. Относительные векторы сдвигов слоев в кристаллах таковы, что возможна их упаковка в виде слоевого политапа $2H$, для которого длина вектора элементарной трансляции в направлении кристаллографической оси c будет равна удвоенному значению межслоевого расстояния (табл. 1). Рассчитанные значения удельных энергий межслоевых связей E_S

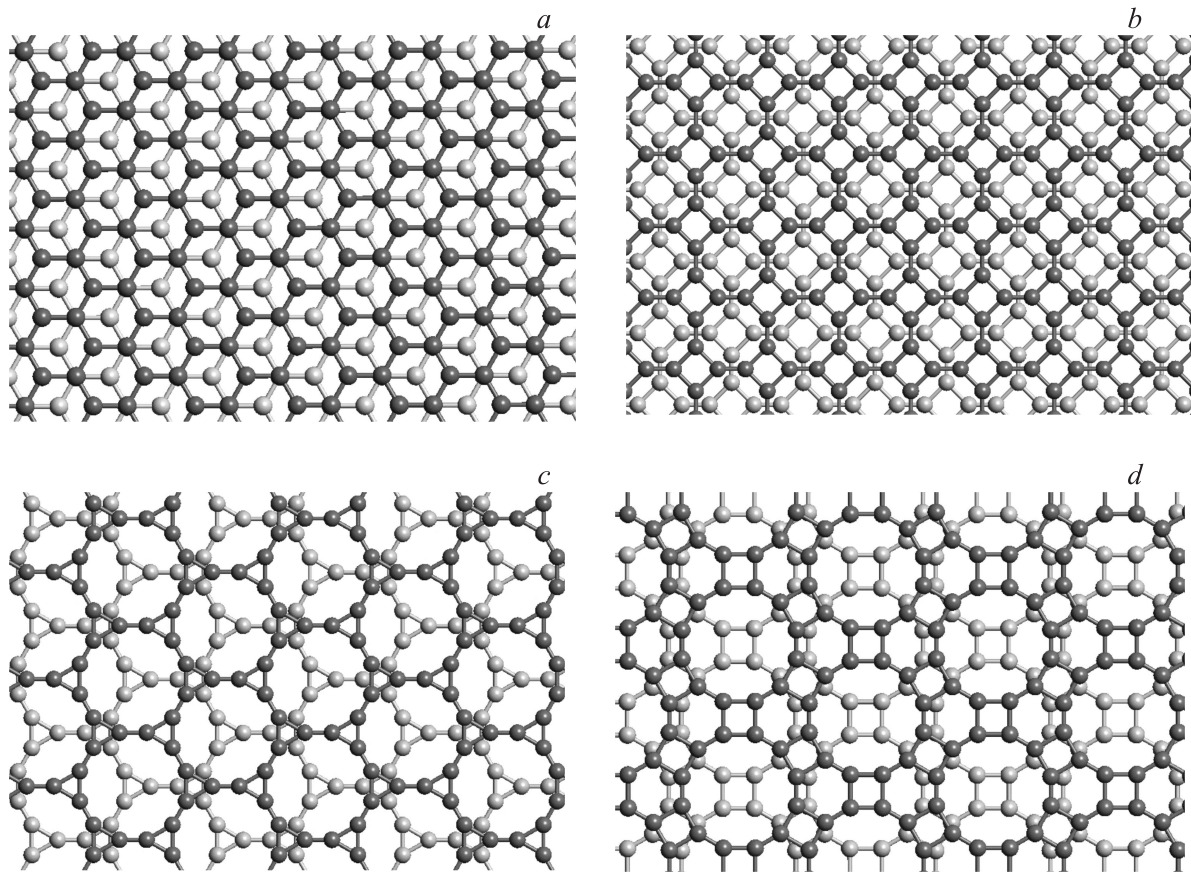


Рис. 3. Относительные сдвиги соседних слоев, соответствующие минимуму энергии межатомных связей, в кристаллах, состоящих из графеновых слоев. *a* — L_6 , *b* — L_{4-8} , *c* — L_{3-12} , *d* — L_{4-6-12} .

составляют -0.046 , -0.042 , -0.033 и -0.038 eV/atom для кристаллов графена L_6 , L_{4-8} , L_{3-12} и L_{4-6-12} соответственно. Наиболее прочно слои связаны между собой в кристаллах гексагонального графена, менее прочные связи в кристаллах из слоев L_{4-8} и L_{4-6-12} , самыми слабосвязанными в кристаллах являются слои L_{3-12} (энергия их связей почти на 30% меньше энергии связей в кристаллах графита, состоящих из слоев L_6). Расчетная величина E_S для кристаллов L_6 хорошо согласуется с экспериментальным значением этого параметра (-0.043 eV/atom) для графитового порошка [29].

В элементарных ячейках графеновых слоев содержится 2, 4, 6 и 12 атомов для слоев L_6 , L_{4-8} , L_{3-12} и L_{4-6-12} соответственно, в то время как в элементарных ячейках кристаллов графена число атомов вдвое больше (табл. 1). Длины векторов элементарных трансляций a и b для примитивных ячеек графеновых слоев оказались попарно равными друг другу ($a = b$), их численные значения приведены в табл. 1. Векторы элементарных трансляций кристаллов графена в направлении кристаллографической оси c имеют длину, равную удвоенному значению расстояния между соседними графеновыми слоями (от 6.603 до 6.713 Å). Расчетное значение параметра $c = 6.713$ Å для кристаллов гексагонального

графена хорошо согласуется с экспериментальной величиной 6.7079 Å для графита [30]. Кристаллические решетки графеновых кристаллов L_6 , L_{3-12} и L_{4-6-12} относятся к гексагональной сингонии, а кристалл L_{4-8} к тетрагональной сингонии. Численные значения координат атомов, выраженные в долях векторов элементарных трансляций, приведены в табл. 2.

Максимальная деформация структуры по сравнению со структурой слоя гексагонального графена наблюдается для структурной разновидности L_{3-12} : значение параметра Def для этого слоя в 2 раза выше значений для слоев L_{4-8} и L_{4-6-12} (табл. 1). Максимальное значение параметра напряжений $Str = 0.153$ Å наблюдается для слоя L_{4-6-12} . Таким образом, из полиморфных разновидностей L_{4-8} , L_{3-12} и L_{4-6-12} наименее деформированной является структура слоя L_{4-8} .

Расчеты полной энергии кристаллов графена показали, что энергия минимальна для слоя L_6 ($E_{tot} = -157.34$ eV/atom). Энергии других структурных разновидностей больше (табл. 1). Наименьшая разница $\Delta E_{tot} = 0.56$ eV/atom (по сравнению с гексагональным графеном) наблюдается для слоя L_{4-8} . Расчетные значения полной энергии кристаллов и энергии изолированного атома углерода были использованы для вычислений

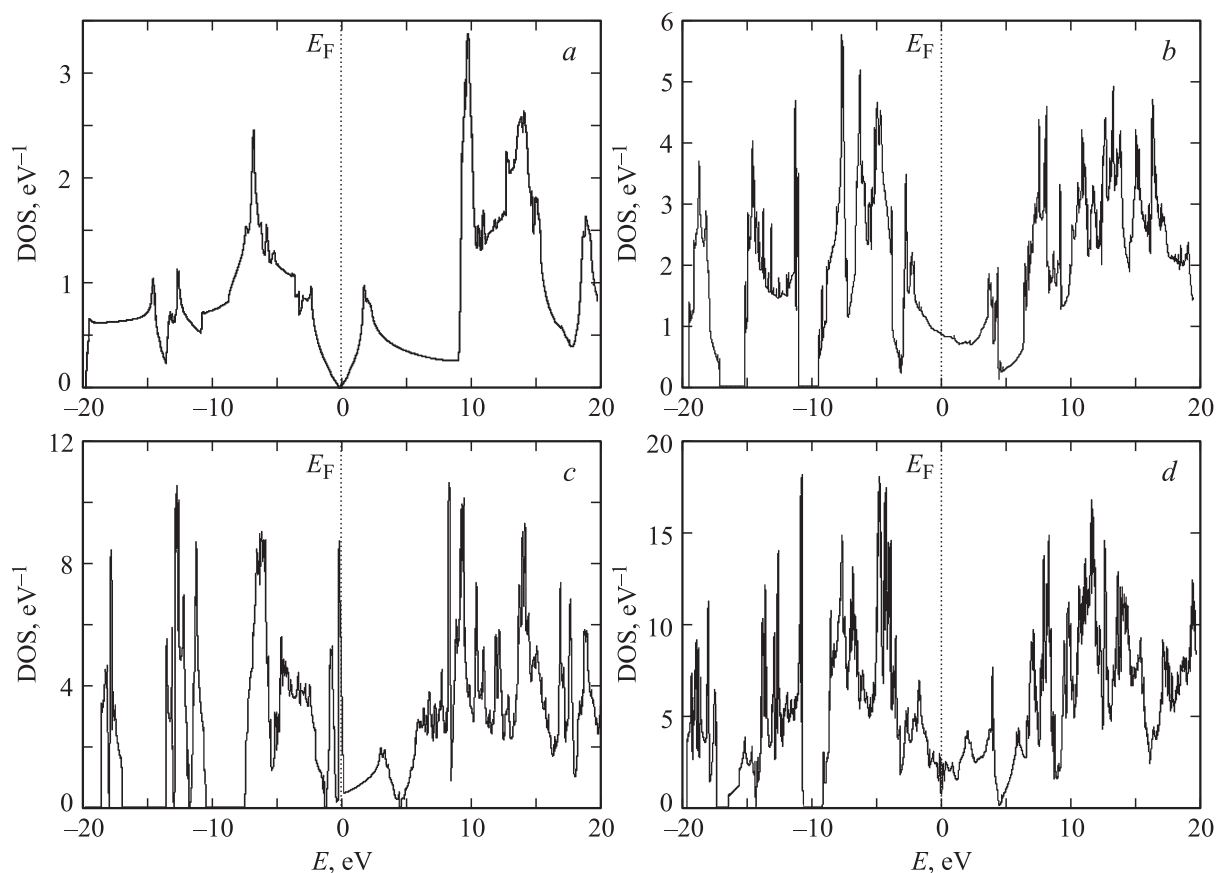


Рис. 4. Плотность электронных состояний для кристаллов, состоящих из слоев графена. *a* — L_6 , *b* — L_{4-8} , *c* — L_{3-12} , *d* — L_{4-6-12} .

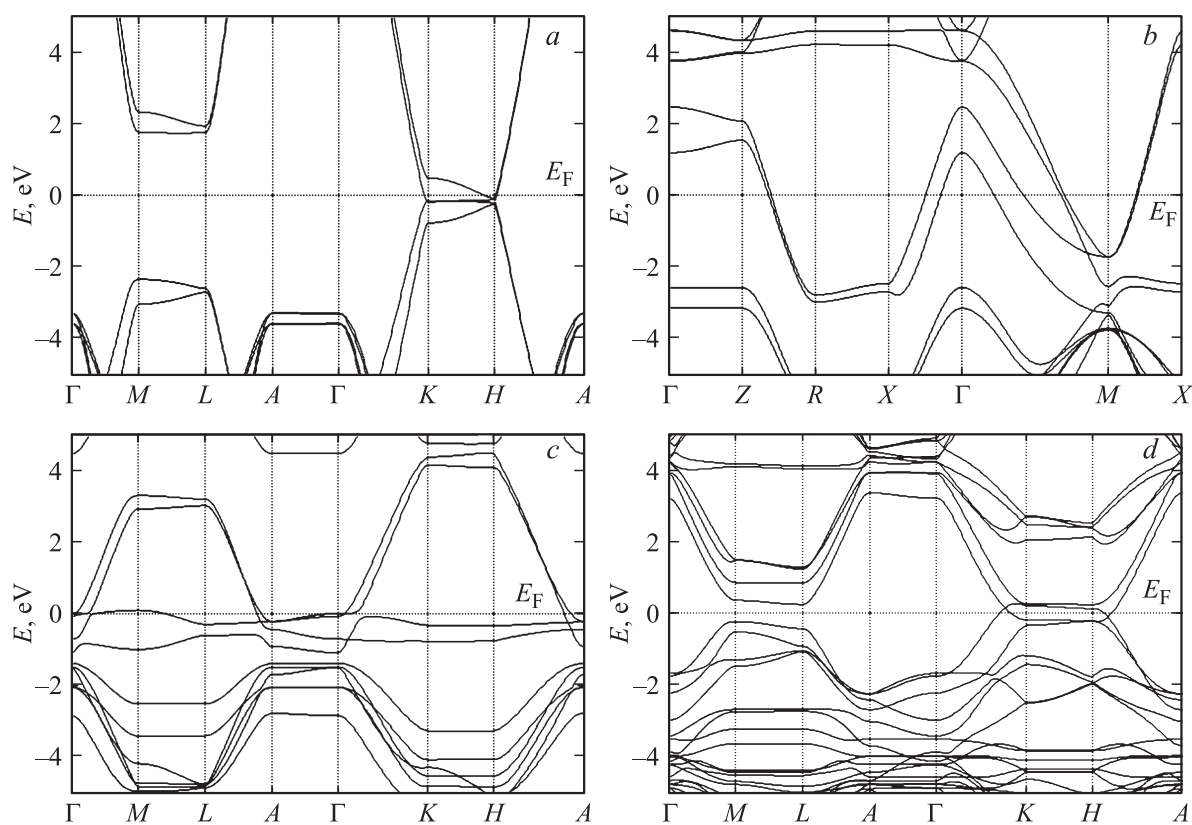


Рис. 5. Зонная структура кристаллов, состоящих из слоев графена. *a* — L_6 , *b* — L_{4-8} , *c* — L_{3-12} , *d* — L_{4-6-12} .

Таблица 2. Координаты атомов в элементарных ячейках кристаллов, состоящих из слоев графена основных структурных разновидностей

Слой	№ п/п	X	Y	Z	№ п/п	X	Y	Z
L_6	1	0.333	0.667	0	3	0	0	0.5
	2	0.667	0.333	0	4	0.333	0.667	0.5
L_{4-8}	1	0.5	0.193	0	5	0	0.693	0.5
	2	0.807	0.5	0	6	0.307	0	0.5
	3	0.5	0.807	0	7	0	0.307	0.5
	4	0.193	0.5	0	8	0.693	0	0.5
L_{3-12}	1	0.147	0.573	0	7	0.480	0.240	0.5
	2	0.427	0.853	0	8	0.760	0.520	0.5
	3	0.427	0.573	0	9	0.760	0.240	0.5
	4	0.573	0.427	0	10	0.907	0.093	0.5
	5	0.573	0.147	0	11	0.907	0.814	0.5
	6	0.853	0.427	0	12	0.187	0.093	0.5
L_{4-6-12}	1	0.126	0.450	0	13	0.626	0.950	0.5
	2	0.126	0.676	0	14	0.626	0.176	0.5
	3	0.324	0.874	0	15	0.824	0.374	0.5
	4	0.550	0.874	0	16	0.050	0.374	0.5
	5	0.550	0.676	0	17	0.050	0.176	0.5
	6	0.324	0.450	0	18	0.824	0.950	0.5
	7	0.450	0.324	0	19	0.950	0.824	0.5
	8	0.676	0.550	0	20	0.176	0.050	0.5
	9	0.874	0.550	0	21	0.374	0.050	0.5
	10	0.874	0.324	0	22	0.374	0.824	0.5
	11	0.676	0.126	0	23	0.176	0.626	0.5
	12	0.450	0.126	0	24	0.950	0.626	0.5

энергии сублимации (табл. 1). Максимальная энергия сублимации $E_{\text{sub}} = 7.78 \text{ eV/atom}$ наблюдается для кристаллов графена L_6 . Рассчитанное значение E_{sub} достаточно близко к экспериментально измеренной величине 7.43 eV/atom для графита [30]. Расчетные значения энергии сублимации графеновых слоев, рассчитанные методом DFT в различных приближениях другими авторами, лежат в диапазоне от 6.95 до 8.96 eV/atom [31]. Найденное нами значение E_{sub} хорошо укладывается в этот диапазон. Максимальная плотность 2245.4 kg/m^3 наблюдается у кристаллов графена L_6 (экспериментальное значение для графита 2260 kg/m^3 [32]). Плотности других структурных разновидностей графена меньше на 10, 29 и 19% для кристаллов L_{4-8} , L_{3-12} и L_{4-6-12} соответственно (табл. 1).

Результаты расчетов электронной структуры кристаллов полиморфных разновидностей графена, выполненных методом DFT-GGA, приведены на рис. 4 и 5. Для кристаллов гексагонального графена L_6 наблюдается касание валентной зоны и зоны проводимости в характерных точках K зоны Бриллюэна (рис. 5, *a*), что указывает на металлический характер проводимости, корректность выполненных расчетов и соответствие экспериментальным данным по проводящим свойствам кристаллов графита. Перекрывание валентной зоны и зоны

проводимости в кристаллах L_{4-8} имеется в окрестностях точки M (рис. 5, *b*). Для кристаллов L_{3-12} и L_{4-6-12} наблюдается перекрытие зон в окрестностях точек K и H (рис. 5, *c, d*). Расчеты плотности электронных состояний указывают на то, что для всех полиморфных разновидностей графена вблизи энергии Ферми запрещенная зона отсутствует (рис. 4), т.е. кристаллы L_6 , L_{4-8} , L_{3-12} и L_{4-6-12} должны обладать металлической проводимостью.

4. Заключение

Таким образом, в настоящей работе выполнены расчеты трехмерной структуры кристаллов четырех основных полиморфных разновидностей графена: L_6 , L_{4-8} , L_{3-12} , L_{4-6-12} . В результате расчетов найдены значения параметров элементарных ячеек графеновых слоев и трехмерных кристаллов, сформированных из этих слоев, рассчитаны координаты атомов в элементарных ячейках. Также в работе вычислены удельные энергии межслоевых связей, энергии сублимации, плотности электронных состояний, рассчитана зонная структура трехмерных кристаллов графена четырех основных структурных разновидностей. Все полиморфы графена должны обладать металлической проводимостью. Структуры слоев L_{4-8} , L_{3-12} , L_{4-6-12} можно рассматривать как деформированные по сравнению со структурой слоя гексагонального графена L_6 . Установлено наличие зависимости энергии сублимации кристаллов графена от степени деформации их структуры, характеризуемой численными значениями параметров Def и Str: чем сильнее деформирована структура, тем меньше энергия сублимации. Таким образом, наименее деформированную структуру и максимальную энергию сублимации имеют кристаллы L_{4-8} (если не учитывать полиморф L_6). Эта полиморфная разновидность, по-видимому, должна быть наиболее устойчива при нормальных условиях, и именно ее необходимо пытаться экспериментально получить в первую очередь, хотя устойчивость слоя L_{4-8} может быть нарушена в процессе лавинообразного формирования дефектов [33]. Синтезировать новые полиморфы графена можно по механизму, предложенному в работах [34,35], т.е. в результате полимеризации молекулярных соединений, имеющих структуру углеродного каркаса, подобную структуре фрагментов слоев L_{4-8} , L_{3-12} , L_{4-6-12} .

Список литературы

- [1] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I.V. Grigorieva, A.A. Firsov. *Science* **306**, 5696, 666 (2004).
- [2] А.В. Елещкий, И.М. Искандарова, А.А. Книжник, Д.Н. Красиков. *УФН* **181**, 2, 233 (2011).
- [3] С.В. Морозов, К.С. Новоселов, А.К. Гейм. *УФН* **178**, 2, 776 (2008).
- [4] А.Л. Ивановский. *Успехи химии* **81**, 7, 571 (2012).

- [5] A.N. Enyashin, A.L. Ivanovskii. *Phys. Status Solidi B* **248**, 8, 1879 (2011).
- [6] Е.А. Беленков, В.А. Грешняков. *ФТТ* **55**, 8, 1640 (2013).
- [7] V.H. Crespi, L.X. Benedict, M.L. Cohen, S.G. Louie. *Phys. Rev. B* **53**, 20, R13 303 (1996).
- [8] H. Terrones, M. Terrones, E. Hernández, N. Grobert, J.C. Charlier, P.M. Ajayan. *Phys. Rev. Lett.* **84**, 8, 1716 (2000).
- [9] X. Rocquefelte, G.M. Rignanese, V. Meunier, H. Terrones, M. Terrones, J.C. Charlier. *Nano Lett.* **4**, 5, 805 (2004).
- [10] D.J. Appelhans, Z. Lin, M.T. Lusk. *Phys. Rev. B* **82**, 7, 073 410 (2010).
- [11] S. Zhang, J. Zhou, Q. Wang, X. Chen, Y. Kawazoe, P. Jena. *PNAS* **112**, 8, 2372 (2015).
- [12] M. Maruyama, S. Okada. *Appl. Phys. Exp.* **6**, 9, 095 101 (2013).
- [13] H. Lu, S.D. Li. *J. Mater. Chem. C* **1**, 3677 (2013).
- [14] Е.А. Беленков, В.А. Грешняков. *New Carbon Mater.* **28**, 4, 273 (2013).
- [15] А.В. Шубников. *Изв. Императ. академии наук. Сер. VI* **10**, 9, 755 (1916).
- [16] Б.Н. Делоне. *Изв. АН СССР. Сер. матем.* **23**, 3, 365 (1959).
- [17] J.J.P. Stewart. *J. Comput. Chem.* **10**, 2, 209 (1989).
- [18] J.J.P. Stewart. *J. Comput. Chem.* **10**, 2, 221 (1989).
- [19] А.Е. Коченгин, Т.Е. Беленкова, В.М. Чернов, Е.А. Беленков. *Вестн. Челяб. гос. ун-та. Физика* **316**, 25, 40 (2013).
- [20] X.P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G.L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, A.D. Corso, S. de Gironcoli, S. Fabris, G. Fratesi, R. Gebauer, U. Gerstmann, C. Gougoussis, A. Kokalj, M. Lazzeri, L. Martin-Samos, N. Marzari, F. Mauri, R. Mazza-rello, S. Paolini, A. Pasquarello, L. Paulatto, C. Sbraccia, S. Scandolo, G. Sclauzero, A.P. Seitsonen, A. Smogunov, P. Umari, R.M. Wentzcovitch. *J. Phys.: Cond. Matter* **21**, 39, 395 502 (2009).
- [21] W. Koch, M.C. Holthausen. *A chemist's guide to density functional theory*. Wiley-VCH, Weinheim (2002). 293 p.
- [22] J.P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Pederson, D.J. Singh, C. Fiolhais. *Phys. Rev. B* **46**, 11, 6671 (1992).
- [23] А.И. Китайгородский. *Молекулярные кристаллы*. Наука, М. (1971). 424 с.
- [24] Е.А. Беленков. *Неорган. материалы* **37**, 9, 1094 (2001).
- [25] Е.А. Беленков. *Кристаллография* **44**, 5, 808 (1999).
- [26] Е.А. Беленков. *Изв. Челяб. науч. центра УрО РАН 1(10)*, 25 (2001).
- [27] Е.А. Беленков, В.В. Мавринский. *Кристаллография* **53**, 1, 83 (2008).
- [28] Е.А. Беленков, В.В. Мавринский. *Изв. Челяб. науч. центра УрО РАН 2(32)*, 13 (2006).
- [29] L.A. Girifalco, R.A. Lad. *J. Chem. Phys.* **25**, 4, 693 (1956).
- [30] D.R. Lide. *CRC Handbook of chemistry and physics*. 86th ed. CRC Press, London (2005). 2660 p.
- [31] G. Graziano, J. Klimes, F. Fernandez-Alonso, A. Michaelides. *J. Phys.: Cond. Matter* **24**, 42, 424 216 (2012).
- [32] H.O. Pierson. *Handbook of carbon, graphite, diamond, and fullerenes: properties, processing and applications*. Noyes, Park Ridge (1993). 399 p.
- [33] А.И. Подливаев, Л.А. Опенов. *ФТТ* **55**, 12, 2464 (2013).
- [34] F. Diederich, Y. Rubin. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **31**, 9, 1101 (1992).
- [35] F. Diederich. *Nature* **369**, 3, 199 (1994).