

СТРУКТУРНЫЕ РАЗНОВИДНОСТИ ГРАФИНОВЫХ СЛОЕВ, СОСТОЯЩИХ ИЗ УГЛЕРОДНЫХ АТОМОВ В СОСТОЯНИЯХ ГИБРИДИЗАЦИИ sp И sp^2

Е. А. Беленков^{a*}, В. В. Мавринский^b, Т. Е. Беленкова^a, В. М. Чернов^a

^a Челябинский государственный университет
454001, Челябинск, Россия

^b Магнитогорский государственный технический университет им. Г. И. Носова
455000, Магнитогорск, Россия

Поступила в редакцию 22 сентября 2014 г.

На основе описанной в статье модельной схемы получения слоевых соединений, состоящих из углеродных атомов в состояниях sp - и sp^2 -гибридизации, установлена возможность существования семи основных структурных разновидностей графина (graphyne): α -графина, $\beta 1$ -графина, $\beta 2$ -графина, $\beta 3$ -графина, $\gamma 1$ -графина, $\gamma 2$ -графина и $\gamma 3$ -графина. Описаны полиморфные разновидности — $\beta 3$ -графин и $\gamma 3$ -графин. Основные структурные разновидности графина содержат в своей структуре двухатомные полииновые цепочки и состоят только из углеродных атомов в двух различных кристаллографически эквивалентных состояниях. Другие неосновные структурные разновидности графина могут быть получены за счет удлинения карбиновых цепочек, соединяющих трехкоординированные углеродные атомы, а также за счет формирования графиновых слоев со смешанной структурой, состоящих из фрагментов основных слоев: α - β -графина, α - γ -графина, β - γ -графина и тому подобных. Также в работе полуэмпирическими квантово-механическими методами MNDO, AM1, PM3 и расчетами *ab initio* в базисе STO6-31G были получены геометрически оптимизированные структуры основных графиновых слоев, найдены значения их структурных параметров и энергии сублимации. Установлено, что максимальная энергия сублимаций характерна для $\gamma 2$ -графина, который должен быть наиболее устойчивой структурной разновидностью графина.

DOI: 10.7868/S0044451015050092

1. ВВЕДЕНИЕ

Соединения, состоящие только из углеродных атомов, демонстрируют большое разнообразие структурных разновидностей. Это обусловлено тем, что углеродные атомы в соединениях могут находиться в состояниях с различной координацией и в результате их электронные орбитали гибридизуются. Состояния гибридизации электронных орбиталей углеродных атомов могут быть как основными, sp , sp^2 , sp^3 , так и промежуточными, sp^m , sp^n ($1 < n < 2$, $2 < m < 3$) [1–4]. Различия структуры углеродных материалов и, как

следствие, электронных конфигураций составляющих их атомов обуславливают то, что свойства материалов изменяются в широких диапазонах. Получение углеродных материалов с требуемыми свойствами возможно в результате синтеза гибридных соединений, состоящих из атомов углерода в различных гибридизованных состояниях, за счет варьирования соотношения атомов в разных состояниях. Гибридные углеродные материалы могут быть четырех основных классов: $sp + sp^2$, $sp + sp^3$, $sp^2 + sp^3$ и $sp + sp^2 + sp^3$ [3, 4]. Особый интерес представляют углеродные материалы $sp + sp^2$, состоящие из атомов углерода в двух- и трехкоординированных состояниях. Такие соединения имеют слоевую структуру подобную слоевой структуре графена [5, 6] и графиновых слоев [7, 8]. В структуре материалов $sp + sp^2$ имеются фрагменты карбиновых цепочек с полииновой (polyune)

*E-mail: belenkov@csu.ru

структурой, поэтому соединения $sp + sp^2$ были названы графинами (graphyne) [9].

Первая теоретическая работа, в которой была описана структура нескольких разновидностей графина, была опубликована в 1987 г. [9]. Теоретические расчеты по исследованию структуры фрагментов графиновых слоев и отдельных слоев графина, а также их свойств были продолжены в работах [10–38]. Ряд теоретических работ был посвящен исследованиям структуры графиновых кристаллов, состоящих из слоев графина упакованных в стопки [39, 40], кристаллов графина, имеющих трехмерную жесткосвязанную структуру [36, 41], а также структуры и свойств интеркалированного и допированного графина [42–53]. Графиновые наноструктуры, подобные фуллеренам, были впервые теоретически изучены в работе [54], а графиновые нанотрубки впервые описаны в работе [55]. Теоретические исследования каркасных графиновых наноструктур и их свойств были продолжены в работах [56–64].

Поиски путей экспериментального синтеза графиновых слоев, кристаллов и наноструктур начались с теоретических работ Дидриха и Рубина [65, 66], в которых было предложено синтезировать графиновые соединения в результате полимеризации молекул, имеющих фрагменты углеродного каркаса подобные соответствующей структурной разновидности графина. В ряде экспериментальных работ, выполненных с середины 90-х гг. по настоящее время, были получены молекулярные фрагменты графиновых слоев фуллереноподобных молекул практически всех основных структурных типов [67–89]. Однако синтезировать графиновые слои, пока что только графдиновой (graphdiyne) разновидности, удалось только в 2010 г. [90, 91]. Годом позднее были синтезированы графдиновые нанотрубки [92]. После этого количество работ по графину стало быстро увеличиваться. Интерес к изучению графина также подстегнули недавние работы, в которых было теоретически предсказано, что в электронной структуре графиновых слоев должны быть конусы Дирака [22–24, 30, 31, 35].

Несмотря на достигнутые успехи в изучении графина, до сих пор остается неясным, какова возможная структура полиморфных разновидностей графина. В данной работе выполнен теоретический анализ возможной структуры графинов, предложена схема их классификации, приведены результаты квантово-механических расчетов структуры и некоторых свойств основных полиморфных модификаций графина.

2. СТРУКТУРНАЯ КЛАССИФИКАЦИЯ ГРАФИНОВЫХ СЛОЕВ

В первой теоретической работе [9], посвященной исследованию структурных разновидностей графина, для их обозначения было предложено использовать наборы из трех индексов, обозначающих число звеньев в кольцевых структурах графиновых слоев. Недостатком такой схемы обозначений является то, что возможно существование слоев с разной структурой, но в то же время обозначаемых одинаковым набором индексов. Поэтому в последующей работе [57] было предложено ввести обозначения α -, β - и γ -графин, где греческими буквами обозначались слои, характеризующиеся набором операций симметрии по степени их близости к набору операций симметрии для слоев гексагонального графена (α -графин — наиболее близкий к гексагональному графену и т. д.). Недостатком последней схемы обозначения является то, что она носит описательный характер и не позволяет предсказывать структуру новых полиморфных разновидностей графина.

Описать все возможные структурные разновидности графина и предсказать ряд новых структурных типов позволяет схема классификации, предложенная нами в работе [38]. С помощью этой схемы ранее была предсказана новая структурная разновидность графина — γ 2-графин [38]. Анализ возможных структур графина, выполненный в данной работе при помощи этой классификационной схемы, позволил обнаружить и описать еще две структурные разновидности, неизвестные ранее.

Классификационная схема, описывающая структуру графинов, базируется на общей схеме структурной классификации углеродных фаз и наноструктур, описанной в работах [2, 3]. Формально структура графинов может быть описана как структура плоских сеток образованных узлами имеющими две и три связи с соседними. Поэтому в основу структурной классификации необходимо положить соотношение атомов в двух- и трехкоординированных состояниях. Модельное получение графиновых слоев возможно из слоев графена, в которых все атомы находятся в трехкоординированных состояниях (рис. 1а). Для получения графина необходимо заменять углерод-углеродные связи между трехкоординированными атомами графенового слоя на фрагменты карбиновых цепочек из углеродных атомов в двухкоординированных состояниях (рис. 1б–г).

Структурно графиновые слои можно разделить на группы, различающиеся по числу атомов в различных кристаллографически неэквивалентных со-

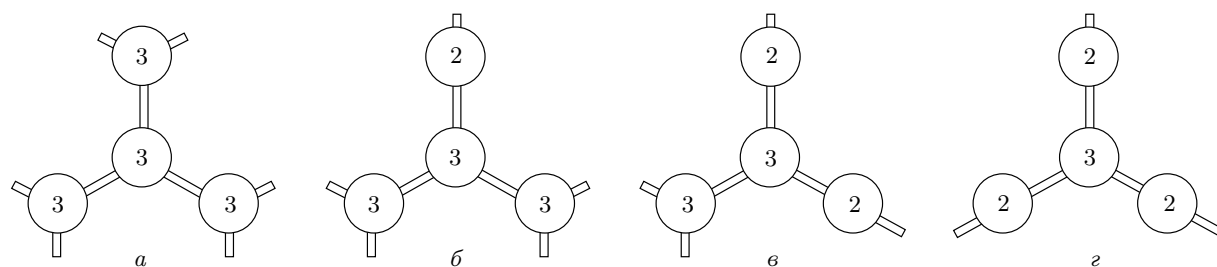


Рис. 1. Модельная схема получения графеновых слоевых соединений из слоев гексагонального графена L_6 , в результате замены части трехкоординированных атомов на двухкоординированные атомы: *a* — трехкоординированные атомы в слоях гексагонального графена L_6 ; *б-г* — у каждого трехкоординированного атома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

стояниях. Наибольший интерес из полиморфных разновидностей графина должны представлять такие, которые содержат минимальное число разных структурных позиций атомов. Это связано с тем, что углеродные соединения с минимальным числом структурных позиций более устойчивы. Например, наибольшую вероятность формирования из фуллеренов имеет фуллерен C_{60} , в котором все атомные позиции структурно эквивалентны [93]. Поэтому первой основной структурной группой графеновых слоев будет группа, содержащая минимальное число структурных позиций атомов. Минимальное число атомных позиций в слоях графина две. В одной из позиций находятся атомы в двухкоординированных состояниях, в другой позиции — трехкоординированные атомы. Следующая структурная группа графеновых слоев должна содержать структурные разновидности с тремя разными позициями и т. д. Число структурных разновидностей графина в основной группе должно быть конечным и все их необходимо и возможно описать.

Модельная схема теоретического построения всех возможных структурных разновидностей графина следующая. В качестве исходной структуры для получения графеновых слоев необходимо взять слой графена, в котором все sp^2 -гибридизированные углеродные атомы находятся в кристаллографически эквивалентных трехкоординированных состояниях. Графеновые слои получаются при замене связей между трехкоординированными атомами слоя на карбиновые цепочки, так чтобы позиции sp^2 -атомов оставались эквивалентными. Для основной структурной группы графина (с минимальным числом атомных позиций) двухкоординированные атомы в карбиновых цепочках должны находиться в эквивалентных состояниях и, кроме того, графеновая структура должна быть

слоевой. Этим требованиям удовлетворяют только карбиновые цепочки из пары атомов. Возможны три варианта замены углерод-углеродных связей на карбиновые цепочки в графеновом слое.

При первом варианте замены карбиновая цепочка заменяет всего лишь одну из трех связей у каждого sp^2 -гибридизированного атома исходного графенового слоя (рис. 1б). В результате каждый трехкоординированный атом оказывается связанным с одним двухкоординированным и двумя трехкоординированными. В результате могут быть получены три структурные разновидности такого типа (рис. 2д,е,ж). Эти полиморфные разновидности графина должны содержать наибольшую долю sp^2 -гибридизированных атомов — на каждый трехкоординированный атом в таких слоях будет приходится всего один двухкоординированный. По этому признаку такие структурные разновидности наиболее близки к графену. Поскольку графит, состоящий из графеновых слоев, является наиболее устойчивой аллотропной модификацией углерода при нормальных условиях, графины с наибольшим числом sp^2 -гибридизированных атомов должны быть, по-видимому, наиболее устойчивыми. Синтез именно таких слоев наиболее вероятен, и именно их необходимо было бы назвать α -графинем. Однако ранее для обозначения структуры одного из таких слоев было предложено обозначение γ -графин [57]. Подобная терминология стала широко распространенной в работах других авторов [14, 32, 38, 40, 52], поэтому, не нарушая уже сложившуюся схему обозначений, будем называть полученные структурные разновидности также γ -графеновыми, при этом однако изменив смысл обозначений — теперь γ -графины — это соединения, где каждый трехкоординированный атом углерода образует связи с одним двух- и двумя трехкоординированными атомами. В результате

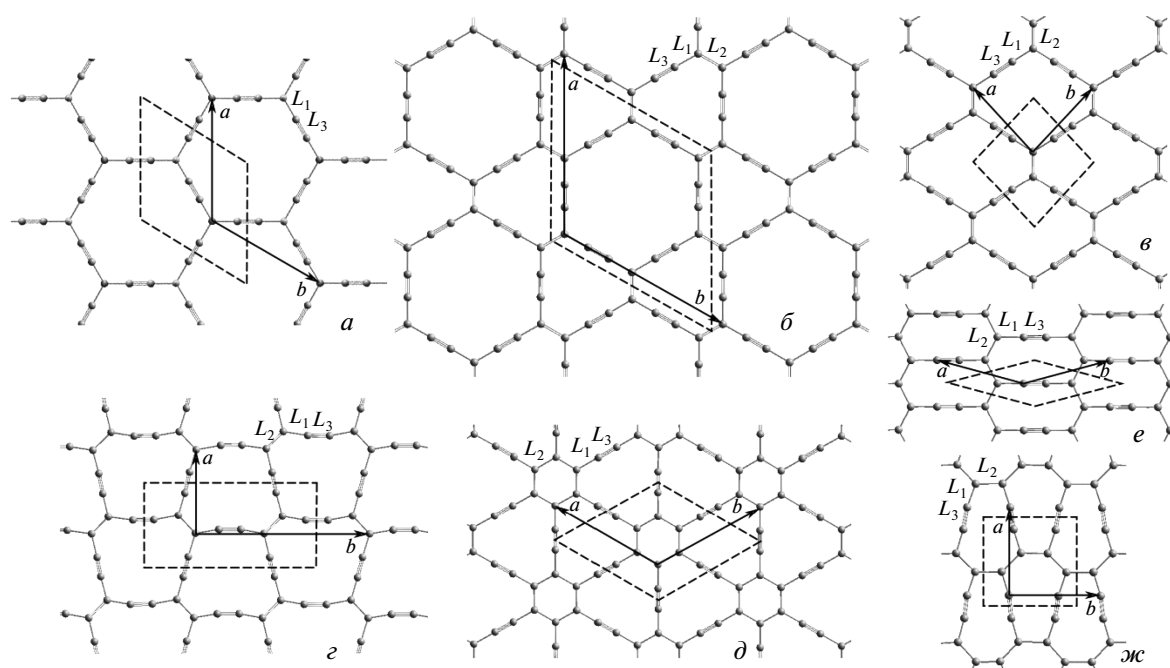


Рис. 2. Геометрически оптимизированная структура слоев из углеродных атомов в двух- и трехкоординированных состояниях основных структурных разновидностей: *a* — α -графин, *б* — β 1-графин, *в* — β 2-графин, *г* — β 3-графин, *д* — γ 1-графин, *е* — γ 2-графин, *жс* — γ 3-графин

вместо одной разновидности γ -графина может существовать три: 1) γ 1-графин (рис. 2*д*), обозначенный ранее в работе [9] как 6,6,6-графин или как γ -графин в работе [57]; 2) γ 2-графин (рис. 2*е*), описанный в работе [38]; 3) γ 3-графин (рис. 2*жс*) — новая структурная разновидность графина, описанная в данной работе.

Второй вариант замены углерод-углеродных связей в слое графена — это замена двух связей у каждого трехкоординированного атома на карбиновые цепочки (рис. 1*в*). При такой замене получают еще три структурные разновидности, обозначаемые как β 1-графин (рис. 2*б*), β 2-графин (рис. 2*в*) и β 3-графин (рис. 2*г*). Первая из этих полиморфных разновидностей графеновых слоев (β 1-графин) была теоретически изучена в работе [9] и первоначально была обозначена как 12,12,12-графин, а позднее как β -графин [57]. Вторая структурная разновидность (β 2-графин) обозначалась ранее как 14,14,14-графин [9], β 3-графин описан и изучен в данной работе.

При третьем способе замены необходимо все связи с соседними атомами у трехкоординированного слоя в графеновом слое заменить на карбиновые цепочки. В результате получается структура так называемого α -графина (рис. 2*а*) [57]. Как показывает

анализ, из гексагонального графенового слоя можно получить всего одну α -структурную разновидность графина основного класса.

Таким образом, теоретический анализ при помощи модельной схемы получения графеновых слоев из слоев гексагонального графена показал, что в первой основной структурной группе графинов может быть всего семь структурных слоевых разновидностей, состоящих из атомов в двух кристаллографически различных состояниях: α -, β 1-, β 2-, β 3-, γ 1-, γ 2- и γ 3-графин. При этом возможно, что β 3-графин следует отнести не к первой основной группе, а ко второй группе, так как при геометрической оптимизации слоев в структуре получают не две, а три различные атомные позиции. Однако это может быть следствием ограниченного размера слоев, использованных для расчета оптимальной структуры, и при более тщательной оптимизации позиции двухкоординированных атомов, возможно, будут эквивалентными. Из семи структурных разновидностей четыре (α , β 1, β 2 и γ 1) исследовались ранее различными авторами работ [9–38], еще одна разновидность, γ 2-графин, была описана недавно в работе [38], а возможность существования еще двух разновидностей — β 3- и γ 3-графина — установлена в данной работе.

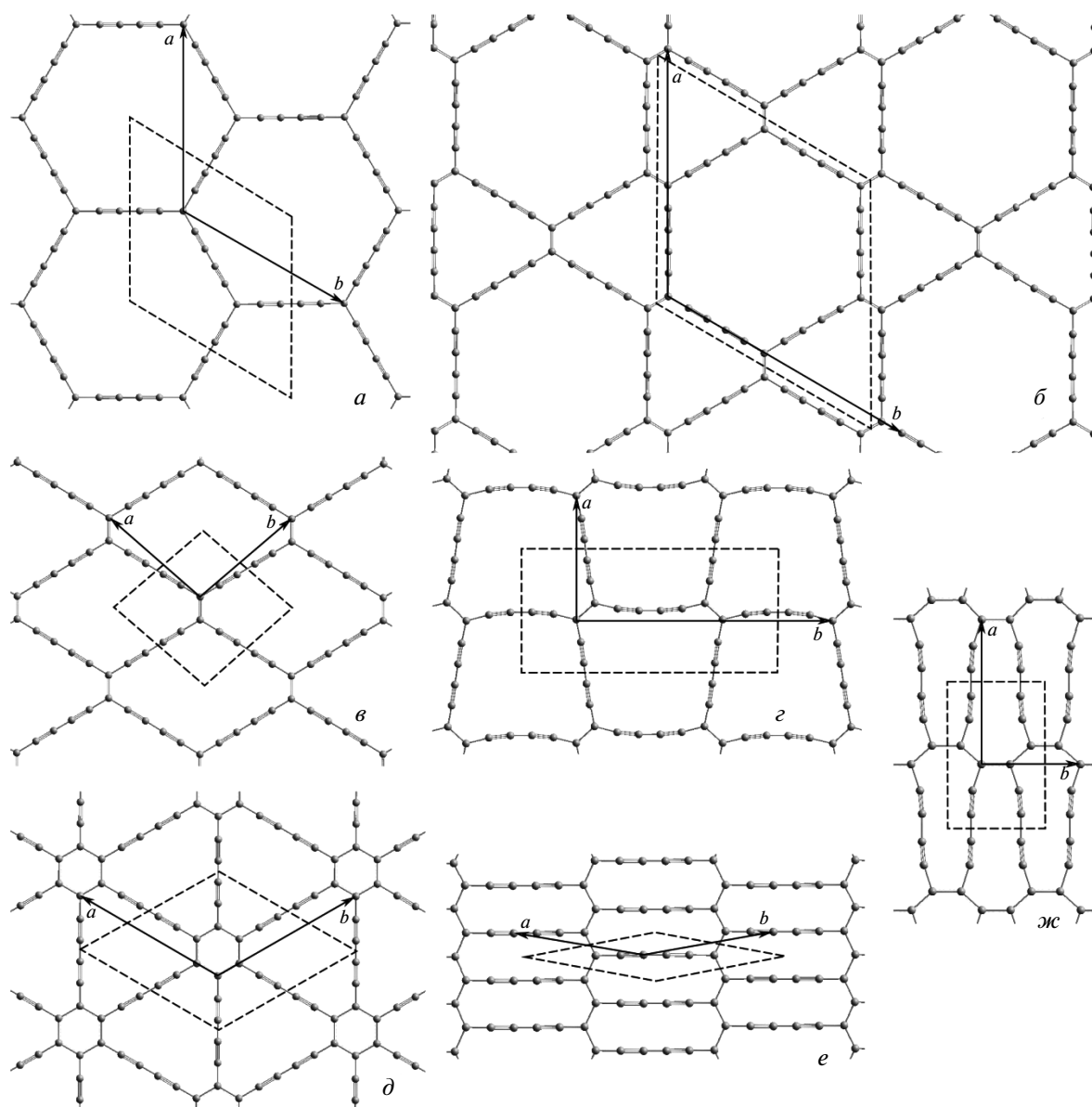


Рис. 3. Геометрически оптимизированная структура слоев из углеродных атомов в двух- и трехкоординированных состояниях основных структурных разновидностей: *a* — α -графин-2, *б* — β 1-графин-2, *в* — β 2-графин-2, *г* — β 3-графин-2, *д* — γ 1-графин-2, *е* — γ 2-графин-2, *жс* — γ 3-графин-2

Вторая структурная группа графитов должна состоять из атомов в трех различных кристаллографических состояниях. Модельно получить структуры таких соединений можно из структурных разновидностей первой группы при замене двухатомных полииновых цепочек на четырехатомные. Получаются структурные разновидности, обозначаемые как α -графин-2, β 1-графин-2, β 2-графин-2, β 3-графин-2, γ 1-графин-2 (называемый в ряде работ графдином), γ 2-графин-2 и γ 3-графин-2 (рис. 3).

Далее возможна замена двухатомных карбиновых цепочек на карбиновые цепочки с полииновой структурой, содержащие любое четное число атомов. В результате получатся различные графитовые слои, обозначаемые как Xm -графин- n , где $X = \alpha, \beta, \gamma$; $m = 1, 2, 3$, если $X = \beta, \gamma$; $n = 1, 2, 3, \dots$ — число пар двухкоординированных атомов в карбиновых цепочках, при $n = 1$ индекс 1 в обозначении графитов не указывается. Для получаемых таким образом графитовых слоев число кристаллографически неэквивалентных состояний составляет $n + 1$, т. е. в каждой

карбиновой цепочке имеются n неэквивалентных состояний и еще одно уникальное состояние соответствует позициям трехкоординированных атомов.

Другая возможность получения огромного разнообразия структурных разновидностей графина, состоящих из атомов в более чем двух различных кристаллографически неэквивалентных позициях, — это получение их при комбинировании семи основных структурных разновидностей графина. Примеры геометрически оптимизированной структуры полиморфных разновидностей графина, получаемых таким способом, приведены на рис. 4. Возможность большого разнообразия смешанных структур связана с тем, что комбинировать основные структурные разновидности можно в различной пропорции.

Наибольший интерес из всего многообразия графиновых структур, описанных выше, представляют семь структур основной группы и структуры второй группы, состоящие из атомов в трех различных неэквивалентных состояниях. Это связано с высокой вероятностью экспериментального синтеза именно этих структур, тем более что γ 1-графин-2 (графдин) уже экспериментально синтезирован [90, 91]. Поэтому для подробных расчетов следующего этапа были выбраны семь графиновых слоев основной структурной группы.

3. РАСЧЕТ СТРУКТУРЫ ОСНОВНЫХ ПОЛИМОРФНЫХ РАЗНОВИДНОСТЕЙ ГРАФИНА

Начальная конфигурация структуры графиновых слоев перед геометрической оптимизацией была задана в соответствии со схемой их модельного получения, описанной выше. Для каждой из структурных разновидностей графина сначала были построены структурные единицы, содержавшие один трехкоординированный атом (sp^2) и окружающие его двухкоординированные атомы (sp). Для основных полиморфов графина такие структурные единицы содержат 4, 3 и 2 атома соответственно для α -, β - и γ -графина. Для графдиновых слоев структурные единицы содержали для α -графина-2 семь атомов, для β -графина-2 пять атомов и три атома для γ -графина-2. Затем из первичных структурных единиц строились плоские графиновые слои, так чтобы структурные единицы были сшиты межатомными связями. В результате получались исходные графиновые слои. Затем построенные слои подвергались геометрической оптимизации, т. е. находилось такое относительное расположение атомов

в слоях, которое соответствовало минимуму полной энергии. Рассчитываемые таким образом геометрически оптимизированные структуры устойчивы, так как любые малые отклонения атомов от найденных в результате расчетов положений приводят к увеличению полной энергии.

Для расчета геометрически оптимизированной структуры графиновых слоев были использованы полуэмпирические квантово-механические методы MNDO (Modified Neglect of Diatomic Overlap) [94], AM1 (Austin Model 1) [95], PM3 (Parameter Model 3) [96, 97] и расчеты *ab initio* в базе STO6-31G [98, 99]. Полуэмпирические методы MNDO, AM1 и PM3 используют валентное приближение, ЛКАО (линейную комбинацию атомных орбиталей), модификацию метода молекулярных орбиталей (МО). Для нахождения собственных функций (МО) и собственных значений (энергий МО) гамильтониана кластера решалось уравнение Хартри–Фока–Рутаана в приближении пренебрежения двухатомным дифференциальным перекрыванием (NDDO). Отличие использованных полуэмпирических методов друг от друга заключалось в основном в значениях некоторых из двухэлектронных, одноэлектронных интегралов и интегралов перекрывания, найденных по эмпирическим данным. Кроме того, методы AM1 и PM3 более точно учитывают дальние взаимодействия между атомами по сравнению с MNDO. В расчетах *ab initio*, выполненных в работе, использовался базис одноэлектронных волновых функций STO6-31G [98, 99]. В качестве критерия завершения геометрической оптимизации структуры при расчетах было принято значение изменения градиента энергии 0.002 ккал/(Å·моль). Выбор методов расчетов был обусловлен тем, что в результате выполненных ранее исследований было установлено, что численные значения структурных и энергетических параметров, вычисляемые этими методами, достаточно точно соответствуют экспериментально измеренным величинам для различных углеродных материалов [100–102].

Расчеты были выполнены для фрагментов слоев γ 1-, γ 2-, γ 3-, β 1-, β 2-, β 3- и α -графина, содержащих от 96 до 328 углеродных атомов. Краевые связи у фрагментов слоев были компенсированы водородными атомами. Параметры структуры измерялись в центральной части фрагментов, где искажения от краевых эффектов были минимальными. В геометрически оптимизированных фрагментах графиновых слоев измеряли L_i — длины связей между атомами углерода, где $i = 1, 2, 3$. Расчетные значения длин межатомных связей C–C, найденных раз-

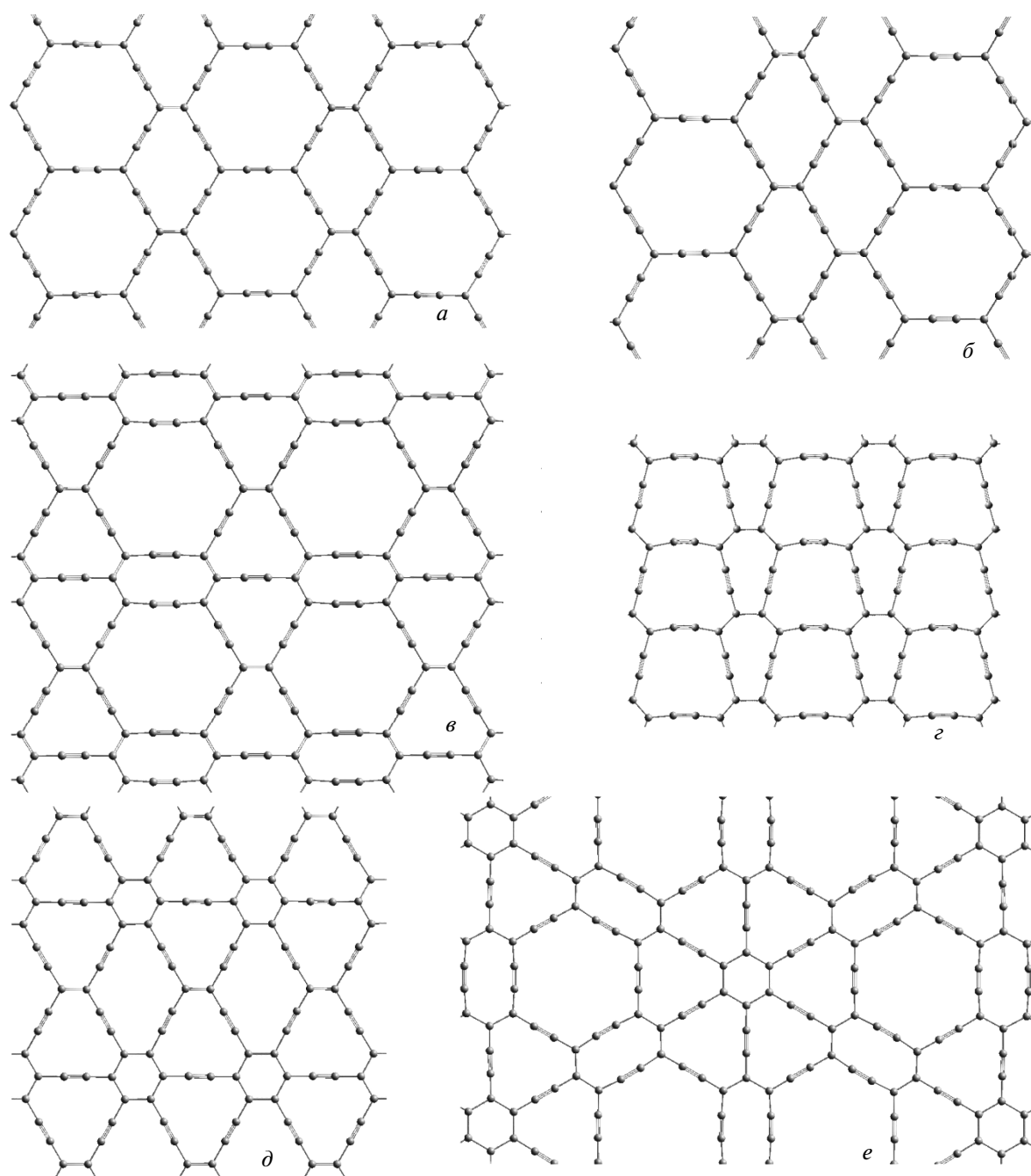


Рис. 4. Геометрически оптимизированная структура слоев из углеродных атомов в двух- и трехкоординированных состояниях, получаемых как комбинации основных структурных разновидностей: *а, б* — α - β 2-графин, *в* — β 1- γ 2-графин, *г* — β 3- γ 3-графин, *д* — β 2- γ 2-графин, *е* — β 1- γ 1- γ 2-графин

ными методами, приведены в табл. 1. Численные значения длин связей, найденные разными методами расчета, различаются, но эти различия незначительные. Абсолютная разница значений длин для одинаковых связей в графировых слоях не превышает $0.07 \text{ \AA}$ (менее 4.8 %). Как правило, значения

L_i , найденные методом MNDO, больше значений, найденных другими методами. Различия численных значений длин связей, полученных разными методами, связаны, по-видимому, с различными приближениями, принятыми в методах для упрощения расчетов. Тем не менее, относительные пропорции длин

Таблица 1. Длины межатомных связей L_i в слоях, состоящих из углеродных атомов в двух- и трехкоординированных состояниях основных структурных разновидностей

Структура	Связь L_i , Å	Метод расчета			
		MNDO	AM1	PM3	STO6-31G
α -графин	L_1	1.380	1.371	1.373	1.367
	L_3	1.230	1.224	1.223	1.221
$\beta 1$ -графин	L_1	1.422	1.408	1.415	1.443
	L_2	1.386	1.377	1.367	1.338
	L_3	1.202	1.200	1.196	1.191
$\beta 2$ -графин	L_1	1.421	1.407	1.414	1.441
	L_2	1.386	1.377	1.368	1.339
	L_3	1.203	1.201	1.197	1.191
$\beta 3$ -графин	L_1	1.392	1.380	1.384	1.441
	L_2	1.463	1.447	1.436	1.392
	L_3	1.218	1.221	1.212	1.189
$\gamma 1$ -графин	L_1	1.421	1.405	1.414	1.439
	L_2	1.427	1.412	1.407	1.403
	L_3	1.203	1.200	1.196	1.200
$\gamma 2$ -графин	L_1	1.418	1.402	1.411	1.373
	L_2	1.455	1.432	1.432	1.468
	L_3	1.205	1.203	1.198	1.216
$\gamma 3$ -графин	L_1	1.423	1.409	1.415	1.437
	L_2	1.380	1.372	1.364	1.329
	L_3	1.203	1.201	1.197	1.191

связей, найденных разными методами, практически совпадают. Так, например, для α -графина отношения L_1/L_3 , найденные методами MNDO, AM1 и PM3, составляют 1.115, для метода STO6-31G отношение немного больше 1.119. Расчеты, выполненные разными методами, дают близкие результаты, что свидетельствует о корректности проведенных расчетов.

Сравнение численных значений длин межатомных связей в слоях графина показывает, что минимальная длина (L_3) наблюдается у центральных связей в полииновых цепочках, которые образуются тремя парами валентных электронов (табл. 1). Максимальную длину имеют, как правило, одинарные связи (L_1), связывающие трех- и двухкоординированные атомы. Связи L_2 должны быть двойными для β -графинных и полуторными для γ -графинных,

поэтому их длины должны иметь промежуточное значение между длинами одинарных (L_1) и тройных (L_3) связей. Однако это правило выполняется только для $\beta 1$ -, $\beta 2$ - и $\gamma 3$ -графинных. Для $\beta 3$ -, $\gamma 1$ - и $\gamma 2$ -графинных длины связей L_1 и L_2 имеют близкие значения (табл. 1). Это указывает на то, что π -электроны sp^2 -гибридизированных атомов в слоях $\beta 3$ -, $\gamma 1$ - и $\gamma 2$ -графинных, по-видимому, не локализованы в ковалентных связях между трехкоординированными атомами.

По измеренным значениям длин связей в геометрически оптимизированных слоях графинных были рассчитаны длины векторов элементарных трансляций (табл. 2, рис. 2). Элементарные ячейки слоев α -, $\beta 1$ - и $\gamma 1$ -графинных гексагональные (углы между векторами элементарных трансляций 120°) и содержат соответственно 8, 18 и 12 атомов. Слой

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	γ	Rng	N	P	ρ , мг/м ²
α -графин	MNDO	6.911	—	120°	18 ² 18 ³	8	3	0.39
	AM1	6.869	—					
	PM3	6.875	—					
	STO	6.850	—					
β 1-графин	MNDO	9.478	—	120°	12 ¹ 18 ¹ 12 ² 18 ¹	18	2	0.46
	AM1	9.409	—					
	PM3	9.419	—					
	STO	9.492	—					
β 2-графин	MNDO	4.923	—	91.7°	14 ² 14 ³	6	2	0.50
	AM1	4.881	—	91.2°				
	PM3	4.890	—	91.5°				
	STO	4.920	—	91.1°				
β 3-графин	MNDO	9.968	4.955	90°	14 ² 14 ³	12	2	0.49
	AM1	9.905	4.915					
	PM3	9.918	4.913					
	STO	9.916	4.950					
γ 1-графин	MNDO	6.899	—	120°	12 ² 6 ¹ 12 ²	12	1	0.59
	AM1	6.834	—					
	PM3	6.838	—					
	STO	6.884	—					
γ 2-графин	MNDO	4.872	—	149.1°	10 ² 10 ³	4	1	0.66
	AM1	4.842	—	149.1°				
	PM3	4.841	—	149.4°				
	STO	4.828	—	148.8°				
γ 3-графин	MNDO	5.004	4.895	90°	10 ² 10 ³	8	1	0.67
	AM1	4.831	4.936					
	PM3	4.875	4.881					
	STO	4.852	4.869					

β 2- и γ 2-графина имеют косоугольные элементарные ячейки, так что длины векторов элементарных трансляций a и b равны, а углы между ними составляют соответственно около 91° и 149°. В элементарной ячейке γ 2-графина содержится четыре атома, а в ячейке β 2-графина — шесть атомов. Элементарные ячейки β 3- и γ 3-графина прямоугольные, для

них длины векторов элементарных трансляций a и b не равны друг другу, а число атомов в ячейках равно соответственно 12 и 8 (табл. 2, рис. 2).

В слоях основных структурных разновидностей графина атомы углерода находятся в двух различных структурных состояниях. Одна из атомных позиций соответствует трехкоординированному состо-

янию (sp^2 -гибридизация электронных орбиталей). Другая позиция — это позиция двухкоординированных атомов в полииновых цепочках (sp -гибридизованное состояние). Эти два состояния можно характеризовать кольцевым параметром Уэллса (Rng), который в символической форме описывает структуру атомных колец, связанных минимальным числом ковалентных связей, включающих атом в соответствующем состоянии [95, 96]. Для графитовых слоев каждое из двух различных атомных состояний характеризуется своим параметром Rng^i (где $i = 1, 2$ — номер атомной позиции). Значения параметров Rng для графитовых слоев приведены в табл. 2. Наиболее устойчивыми аллотропными формами углерода являются графит и кубический алмаз, кольцевые параметры Уэллса для которых равны 6^3 и 6^4 . Поэтому, по-видимому, из графитов большей устойчивостью должны обладать $\gamma 1$ -, $\gamma 2$ - и $\gamma 3$ -графитовые слои, имеющие параметры Rng наиболее близкие к гексагональным (табл. 2).

Важной характеристикой, влияющей на структуру и свойства графитовых слоев, должна быть величина P — отношение углеродных атомов в двух- и трехкоординированных состояниях. Так, в слое α -графита на каждый трехкоординированный атом приходится по три двухкоординированных атома, в слоях β -графитов отношение P равно двум, а в слоях γ -графитов $P = 1$ (табл. 2). Таким образом, γ -графиты содержат наибольшее относительное число трехкоординированных атомов в состоянии sp^2 -гибридизации. Именно эти графитовые структурные разновидности наиболее близки к графиту и должны быть наиболее стабильными.

Графитовые слои могут быть охарактеризованы таким параметром, как слоевая плотность (ρ). Теоретически рассчитанные значения этой величины приведены в табл. 1. Значения слоевой плотности для различных разновидностей графита хорошо коррелируют с величиной P — соотношением атомов в двух- и трехкоординированных состояниях. Минимальная плотность 0.39 мг/м^2 у слоев α -графита с максимальным значением $P = 3$. Максимальная плотность ($\rho = 0.67 \text{ мг/м}^2$) должна быть у слоев $\gamma 3$ -графита, для которого $P = 1$. Плотности других графитовых слоев принимают промежуточные значения (табл. 2).

Для оценки устойчивости полиморфных модификаций графита был выполнен расчет удельных энергий связей, приходящихся на один атом графитового слоя. По удельным энергиям связей были вычислены энергии сублимации (табл. 3). Сравнение энергий сублимации графитовых слоев с энерги-

Таблица 3. Энергии сублимации (ккал/моль) углеродных слоев, состоящих из атомов в двух- и трехкоординированных состояниях основных структурных разновидностей

Структура	Метод расчета		
	MNDO	AM1	PM3
α -графит	146.81	143.88	144.80
$\beta 1$ -графит	148.40	145.48	146.46
$\beta 2$ -графит	147.01	144.64	146.02
$\beta 3$ -графит	148.37	147.11	147.23
$\gamma 1$ -графит	148.58	147.23	148.95
$\gamma 2$ -графит	150.89	150.30	150.31
$\gamma 3$ -графит	148.23	147.23	147.59
графен L_6	167.00	165.82	166.86
C_{20}	129.64	127.10	133.40

ей сублимации гексагонального графена, вычисленной по той же самой методике, показало, что для всех графитовых слоев значения энергий сублимаций меньше, чем для слоев гексагонального графена (L_6) (табл. 3). Это указывает на меньшую термодинамическую устойчивость слоев графита, по сравнению с гексагональным графеновым слоем. Однако энергии сублимации всех семи основных структурных разновидностей графита оказались выше рассчитанного значения энергии сублимации фуллеренов C_{20} (табл. 3), которые были экспериментально синтезированы и могут устойчиво существовать при нормальных условиях [103]. Из структурных разновидностей графита, как показывают расчеты, максимальная энергия сублимации около 150 ккал/моль наблюдается для $\gamma 2$ -графита. Наименее устойчивой разновидностью графита должен быть α -графит, энергия сублимации которого минимальна (табл. 3). О корректности выполненных расчетов свидетельствует хорошее соответствие расчетного значения энергии сублимации гексагонального графенового слоя 167 ккал/моль (табл. 3) и экспериментально измеренного значения энергии сублимации графита 170.8 ккал/моль [104]. Небольшое расхождение расчетного и экспериментального значений связано с тем, что расчет был выполнен для отдельного слоя гексагонального графена, в то время как кристаллы графита представляют из себя стопки графеновых слоев, связанных ван-дер-ваальсовыми связя-

ми, энергия которых не учитывалась при теоретических расчетах.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в результате анализа, выполненного на основе классификационной схемы sp - sp^2 -слоевых соединений, описанной в данной работе, была установлена возможность существования семи основных структурных разновидностей графитовых полиморфов — α , β_1 , β_2 , β_3 , γ_1 , γ_2 и γ_3 . Два из основных графитовых полиморфов — β_3 и γ_3 — описаны в данной работе. Графитовые слои модельно получаются в результате замены углерод-углеродных связей в гексагональном графеновом слое на фрагменты двухатомных карбиновых цепочек полииновой разновидности. Кроме семи основных структурных разновидностей графитовых слоев, состоящих из атомов только в двух различных кристаллографических состояниях, можно получить множество других структурных разновидностей двумя способами. Во-первых, за счет изменения длины карбиновых цепочек, соединяющих трехкоординированные углеродные атомы (карбиновые цепочки полииновой модификации в слоях могут содержать четное число атомов — 2, 4, 6 и т.д.). Во-вторых, из основных структурных разновидностей графитовых слоев можно получить структурные разновидности в результате комбинации структур семи основных графитовых слоев.

Расчеты энергий сублимации для геометрически оптимизированных графитовых слоев, выполненные полуэмпирическими квантово-механическими методами MNDO, AM1, PM3, показали, что численные значения этого параметра, хотя и меньше чем у гексагонального графена, но выше энергии сублимации синтезированного фуллерена C_{20} , устойчиво существующего при нормальных условиях. Это является дополнительным свидетельством в пользу возможности устойчивого существования всех изученных разновидностей графитовых слоев при нормальных условиях. Максимальная энергия сублимации наблюдается для γ -графитов, а среди них — для γ_2 -графитов. Эти структурные разновидности графитовых слоев должны быть наиболее устойчивыми, и именно их необходимо пытаться синтезировать в первую очередь. Возможным механизмом синтеза графитовых слоев может быть полимеризация молекул, имеющих структуру углеродного каркаса близкую к структуре элементов, из которых формируются слои графитовых слоев соответствующей структурной разновидности. Возможность экспериментального получения графитовых

новых слоев подтверждается тем, что недавно были синтезированы γ_1 -графдиеновые слои и нанотрубки [90, 91], а также рядом работ, в которых экспериментально синтезированы молекулы, имеющие фрагменты углеродного каркаса, соответствующие структуре углеродного каркаса графитовых слоев всех основных структурных разновидностей [67–89].

ЛИТЕРАТУРА

1. R. B. Heimann, S. E. Evsyukov, and Y. Koga, Carbon **35**, 1654 (1997).
2. Е. А. Беленков, В. В. Ивановская, А. Л. Ивановский, *Наноалмазы и родственные углеродные наноматериалы. Компьютерное материаловедение*, Изд-во УрО РАН, Екатеринбург (2008).
3. Е. А. Беленков, В. А. Грешняков, ФТТ **55**, 1640 (2013).
4. E. A. Belenkov and V. A. Greshnyakov, New Carbon Mater. **28**, 273 (2013).
5. P. R. Wallace, Phys. Rev. **71**, 622 (1947).
6. K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov et al., Science **306**, 666 (2004).
7. J. O. Sofo, A. S. Chaudhari, and G. D. Barber, Phys. Rev. B **75**, 153401 (2007).
8. D. C. Elias, R. R. Nair, T. M. G. Mohiuddin et al., Science **323**, 610 (2009).
9. R. H. Baughman, H. Eckhardt, and M. Kertesz, J. Chem. Phys. **87**, 6687 (1987).
10. N. Narita, S. Nagai, S. Suzuki, and K. Nakao, Phys. Rev. B **58**, 11009 (1998).
11. J. Juselius and D. Sundholm, Phys. Chem. Chem. Phys. **3**, 2433 (2001).
12. Y. Zhou and S. Feng, Sol. St. Comm. **122**, 307 (2002).
13. S. Anand, O. Varnavski, J. A. Marsden et al., J. Phys. Chem. A **110**, 1305 (2006).
14. A. Bhaskar, R. Guda, M. M. Haley, and T. Goodson, J. Amer. Chem. Soc. **128**, 13972 (2006).
15. K. Tahara, T. Yoshimura, M. Sonoda et al., J. Org. Chem. **72**, 1437 (2007).
16. A. N. Enyashin and A. L. Ivanovskii, Phys. St. Sol. B **248**, 1879 (2011).
17. S. W. Cranford and M. J. Buehler, Carbon **49**, 4111 (2011).

18. J. Kang, J. Li, F. Wu et al., *J. Phys. Chem. C* **115**, 20466 (2011).
19. L. D. Pan, L. Z. Zhang, B. Q. Song et al., *Appl. Phys. Lett.* **98**, 173102 (2011).
20. M. Long, L. Tang, D. Wang et al., *ACS Nano* **5**, 2593 (2011).
21. J. Zhou, K. Lv, Q. Wang et al., *J. Chem. Phys.* **134**, 174701 (2011).
22. B. G. Kim and H. J. Choi, *Phys. Rev. B* **86**, 115435 (2012).
23. D. Malko, C. Neiss, F. Vines, and A. Gorling, *Phys. Rev. Lett.* **108**, 086804 (2012).
24. D. Malko, C. Neiss, F. Vines, and A. Gorling, *Phys. Rev. B* **86**, 045443 (2012).
25. Q. Peng, W. Ji, and S. De, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14**, 13385 (2012).
26. T. Ouyang, Y. Chen, L. M. Liu et al., *Phys. Rev. B* **85**, 235436 (2012).
27. H. Zhang, X. He, M. Zhao et al., *J. Phys. Chem. C* **116**, 16634 (2012).
28. Q. Yue, S. Chang, J. Tan et al., *Phys. Rev. B* **86**, 235448 (2012).
29. P. Wu, P. Du, H. Zhang, and C. Cai, *J. Phys. Chem. C* **116**, 20472 (2012).
30. J. Cao, C. P. Tang, and S. J. Xiong, *Physica B* **407**, 4387 (2012).
31. G. van Miert, C. M. Smith, and V. Juricic, *Phys. Rev. B* **90**, 081406(R) (2014).
32. V. N. Popov and P. Lambin, *Phys. Rev. B* **88**, 075427 (2013).
33. Q. Yue, S. Chang, J. Tan et al., *Phys. Rev. B* **86**, 235448 (2012).
34. T. Ouyang, Y. Chen, L.-M. Liu et al., *Phys. Rev. B* **85**, 235436 (2012).
35. X. Niu, X. Mao, D. Yang et al., *Nanoscale Research Lett.* **8**, 469 (2013).
36. M. Hu, J. He, Q. Wang et al., *J. Superhard Mater.* **36**, 257 (2014).
37. X. J. He, J. Tan, H. X. Bu, H. Y. Zhang et al., *Chinese Sci. Bull.* **57**(23), 3080 (2012).
38. В. В. Мавринский, Т. Е. Беленкова, В. М. Чернов, Е. А. Беленков, *Вестник Челябинского государственного университета* **23** (316), 31 (2013).
39. N. Narita, S. Nagai, S. Suzuki, and K. Nakao, *Phys. Rev. B* **62**, 11146 (2000).
40. Е. А. Беленков, В. В. Мавринский, *Известия ЧНЦ УрО РАН* **32**, 13 (2006).
41. R. H. Baughman, D. S. Galvao, C. Cui, and S. O. Dantas, *Chem. Phys. Lett.* **269**, 356 (1997).
42. N. Narita, S. Nagai, and S. Suzuki, *Phys. Rev. B* **64**, 245408 (2001).
43. B. Sateesh, Y. Soujanya, and G. N. Sastry, *J. Chem. Sci.* **119**, 509 (2007).
44. C. Li, J. Li, F. Wu et al., *J. Phys. Chem. C* **115**, 23221 (2011).
45. H. Zhang, M. Zhao, X. He et al., *J. Phys. Chem. C* **115**, 8845 (2011).
46. Y. Guo, K. Jiang, B. Xu et al., *J. Phys. Chem. C* **116**, 13837 (2012).
47. H. Bu, M. Zhao, H. Zhang et al., *J. Phys. Chem. A* **116**, 3934 (2012).
48. K. Srinivasu and S. K. Ghosh, *J. Phys. Chem. C* **116**, 5951 (2012).
49. H. J. Hwang, Y. Kwon, and H. Lee, *J. Phys. Chem. C* **116**, 20220 (2012).
50. J. He, S. Y. Ma, P. Zhou et al., *J. Phys. Chem. C* **116**, 26313 (2012).
51. C. Sun and D. J. Searles, *J. Phys. Chem. C* **116**, 26222 (2012).
52. J. Ahn, H. Lee, and Y. Kwon, *Phys. Rev. B* **90**, 075433 (2014).
53. Y. Kwon, H. Shin, and H. Lee, *Phys. Rev. B* **88**, 201403(R) (2013).
54. R. H. Baughman, D. S. Galvao, Ch. Cui et al., *Chem. Phys. Lett.* **204**, 8 (1993).
55. Е. А. Беленков, *Известия ЧНЦ УрО РАН* **14**, 17 (2002).
56. Е. А. Беленков, *Известия ЧНЦ УрО РАН* **14**, 12 (2002).
57. V. R. Coluci, S. F. Braga, S. B. Legoas et al., *Phys. Rev. B* **68**, 35430 (2003).
58. A. N. Enyashin, A. A. Sofronov, Y. N. Makurin, and A. L. Ivanovskii, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **684**, 29 (2004).
59. V. R. Coluci, D. S. Galvao, and R. H. Baughman, *J. Chem. Phys.* **121**, 3228 (2004).

60. V. R. Coluci, S. F. Braga, S. B. Legoas et al., *Nanotechnology* **15**, S142 (2004).
61. C. Lepetit, C. Zou, and R. Chauvin, *J. Org. Chem.* **71**, 6317 (2006).
62. Е. А. Беленков, И. В. Шахова, *ФТТ* **53**, 2565 (2011).
63. А. И. Подливаев, Л. А. Опенов, *ФТТ* **54**, 1614 (2012).
64. Y. S. Wang, P. F. Yuan, M. Li et al., *J. Sol. St. Chem.* **197**, 323 (2013).
65. F. Diederich and Y. Rubin, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **31**, 1101 (1992).
66. F. Diederich, *Nature* **369**, 199 (1994).
67. M. M. Haley, M. L. Bell, J. J. English et al., *J. Amer. Chem. Soc.* **119**, 2956 (1997).
68. Y. Rubin, T. C. Parker, S. I. Khan et al., *J. Amer. Chem. Soc.* **118**, 5308 (1996).
69. M. M. Haley, S. C. Brand, and J. J. Pak, *Chem. Int. Ed. Engl.* **36**, 835 (1997).
70. U. H. F. Bunz, Y. Rubin, and Y. Tobe, *Chem. Soc. Rev.* **28**, 107 (1999).
71. J. J. Pak, T. J. R. Weakley, and M. M. Haley, *J. Amer. Chem. Soc.* **121**, 8182 (1999).
72. A. Meijere, S. Kozhushkov, T. Haumann et al., *Chem. Europ. J.* **1**, 124 (1995).
73. P. Siemsen, R. C. Livingston, F. Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **39**, 2632 (2000).
74. M. Ohkita, T. Suzuki, K. Nakatani, and T. Tsuji, *Chem. Comm.* **37**, 1454 (2001).
75. M. Ohkita, M. Kawano, T. Suzuki, and T. Tsuji, *Chem. Comm.* **37**, 3054 (2002).
76. L. Ravagnan, F. Siviero, C. Lenardi et al., *Phys. Rev. Lett.* **89**, 285506 (2002).
77. J. A. Marsden, J. J. Miller, and M. M. Haley, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **43**, 1694 (2004).
78. J. A. Marsden and M. M. Haley, *J. Org. Chem.* **70**, 10213 (2005).
79. C. A. Johnson, Y. Lu, and M. M. Haley, *Org. Lett.* **9**, 3725 (2007).
80. M. M. Haley, *Pure Appl. Chem.* **80**, 519 (2008).
81. Q. Zhou, P. J. Carroll, and T. M. Swager, *J. Org. Chem.* **59**, 1294 (1994).
82. R. R. Chance, G. N. Patel, E. A. Turi, and Y. P. Khanna, *J. Amer. Chem.* **100**, 1307 (1978).
83. J. M. Kehoe, J. H. Kiley, J. J. English et al., *Org. Lett.* **2**, 969 (2000).
84. P. N. W. Baxter and R. Dali-Youcef, *J. Org. Chem.* **70**, 4935 (2005).
85. T. Yoshimura, A. Inaba, M. Sonoda et al., *Org. Lett.* **8**, 2933 (2006).
86. M. G. Lauer, J. W. Leslie, A. Mynar et al., *J. Org. Chem.* **73**, 474 (2008).
87. D. Mossinger, D. Chaudhuri, T. Kudernac et al., *J. Amer. Chem. Soc.* **132**, 1410 (2010).
88. F. Diederich and M. Kivala, *Adv. Mater.* **22**, 803 (2010).
89. J. Sakamoto, J. Heijst, O. Lukin, and A. D. Schluter, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **48**, 1030 (2009).
90. G. Li, Y. Li, H. Liu et al., *Chem. Comm.* **46**, 3256 (2010).
91. G. Li, Y. Li, X. Qian et al., *J. Phys. Chem. C* **115**, 2611 (2011).
92. G. Luo, X. Qian, H. Liu et al., *Phys. Rev. B* **84**, 075439 (2011).
93. H. W. Kroto, *Nature* **329**, 529 (1987).
94. M. J. S. Dewar and W. Thiel, *J. Amer. Chem. Soc.* **99**, 4899 (1977).
95. M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, E. F. Healy et al., *J. Amer. Chem. Soc.* **107**, 3902 (1985).
96. J. J. P. Stewart, *J. Comput. Chem.* **10**, 209 (1989).
97. J. J. P. Stewart, *J. Comput. Chem.* **10**, 221 (1989).
98. W. J. Hehre, R. F. Stewart, and J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **51**, 2657 (1969).
99. E. Davidson and D. Feller, *Chem. Rev.* **86**, 681 (1986).
100. Е. А. Беленков, В. А. Грешняков, В. В. Мавринский, *Вестник Челябинского государственного университета. Физика* **25** (263), 22 (2009).
101. В. А. Грешняков, Е. А. Беленков, *ЖЭТФ* **140**, 99 (2011).
102. В. А. Грешняков, Е. А. Беленков, В. М. Березин, *Кристаллическая структура и свойства углеродных алмазоподобных фаз*, Изд-во ЮУрГУ, Челябинск (2012).
103. H. Prinzbach, A. Weiler, P. Landenberger et al., *Nature* **407**, 60 (2000).
104. С. В. Шулепов, *Физика углеродных материалов*, Металлургия, Челябинск (1990).