

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

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

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

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

выпуск 12

ТВЕРЬ 2020

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

ББК Ж36:Г5+В379

Ф50

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

Официальный сайт издания в сети Интернет:

<https://www.physchemaspects.ru>

Ф50 Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов [Текст]. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2020. – Вып. 12. – 908 с.

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

Издание составлено из оригинальных статей, кратких сообщений и обзоров теоретического и экспериментального характера, отражающих результаты исследований в области изучения физико-химических процессов с участием кластеров, наноструктур и наноматериалов физики, включая межфазные явления и нанотермодинамику. Журнал предназначен для научных и инженерно-технических работников, преподавателей ВУЗов, студентов и аспирантов. Издание подготовлено на кафедре общей физики Тверского государственного университета.

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

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

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

ББК Ж36:Г5+В379

Print ISSN 2226-4442

Online ISSN 2658-4360

© Коллектив авторов, 2020

© Тверской государственный университет, 2020

ГРАФИНОВЫЕ СЛОИ, СФОРМИРОВАННЫЕ НА ОСНОВЕ СЛОЕВ 5 – 7 ГРАФЕНА

В.В. Мавринский¹, Е.А. Беленков²

¹ФГБОУ ВО «Магнитогорский государственный университет им. Г.И. Носова»
45500, Россия, Магнитогорск, Ленина, 26

²ФГБОУ ВО «Челябинский государственный университет»
454001, Россия, Челябинск, Братьев Кашириных, 129
belenkov@csu.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2020.12.446

Аннотация: Методом молекулярной механики MM2 рассчитана геометрически оптимизированная структура 43 новых полиморфных разновидностей L_{5-7} графиновых слоев, модельно сформированных на основе слоев 5–7 графена. Установлено, что возможно существование 3 полиморфных разновидностей α типа и по 20 разновидностей β и γ типов. Наиболее устойчивым должен быть слой $\gamma 1-L_{5-7a}$, так как у него минимальный параметр деформации $Def = 9,0^\circ$. Новые полиморфы графина могут найти практическое применение в качестве молекулярных сит или адсорбентов водорода.

Ключевые слова: графен, графиновые слои, гибридные углеродные соединения, полиморфизм, двухмерные наноструктуры, кристаллическая структура.

1. Введение

Свойства наноструктур в значительной степени являются следствием пространственного распределения валентных электронов, которое в свою очередь определяется типом атомов и кристаллической структурой. В случае углеродных соединений на электронную конфигурацию атомов влияет их координация в структуре – двухкоординированные атомы имеют sp гибридизацию валентных орбиталей, трех- и четырехкоординированные – sp^2 и sp^3 соответственно [1]. Отличия электронных конфигураций углеродных атомов в различных структурных состояниях настолько значительные, что свойства углеродных материалов отличаются коренным образом. Например, графит (состоящий из трехкоординированных sp^2 гибридизованных атомов) имеет металлическую проводимость и минимальную твердость по шкале Мооса, в то время как алмаз (атомы в четырехкоординированных sp^3 гибридизованных состояниях) является диэлектриком и имеет максимальную твердость [2]. Изменять свойства углеродных соединений в широких диапазонах при неизменном химическом составе можно за счет синтеза гибридных соединений, в которых атомы углерода находятся в различных структурных состояниях с разной электронной конфигурацией валентных электронов [1, 3]. Одной из наиболее интересной разновидностей таких гибридных соединений являются графиновые (graphyne) слои, в

которых атомы находятся в двух- и трехкоординированных (sp и sp^2 гибридинизированных) состояниях. Графиновые наноструктуры были предсказаны более 30 лет назад [4], теоретически возможно существование множества различных структурных разновидностей графина [5-7], однако экспериментально к настоящему времени удалось синтезировать только графдиновые (graphdiyne) наноструктуры [8-10]. Теоретически все разнообразие полиморфных разновидностей графеновых слоев может быть получено на основе слоев графена, в которых все атомы находятся в трехкоординированных (sp^2 гибридинизированных) состояниях, в результате замены углерод-углеродных связей фрагментами карбиновых цепочек, состоящих из двухкоординированных (sp гибридинизированных) атомов [11, 12]. Ранее был выполнен теоретический анализ возможной структуры полиморфных разновидностей графеновых слоев которые могут быть сформированы на основе основных полиморфных разновидностей графена – L_6 , L_{4-8} , L_{3-12} и L_{4-6-12} [11-15]. Однако, кроме основных полиморфов графена, возможно существование 5–7 графеновых слоев, которые, согласно теоретическим расчетам, должны обладать устойчивостью, превосходящей другие структурные разновидности кроме гексагонального графена [16]. Поэтому в данной работе приведены результаты теоретического анализа структуры графеновых слоев, которые могут быть сформированы на основе 5–7 графена.

2. Методика модельного анализа

В качестве исходных слоев графена, использованных для построения графеновых слоев, были выбраны три полиморфных разновидности 5–7 графена $T1$ – $T3$ (см. рис. 1) которые были изучены ранее в работах [16].

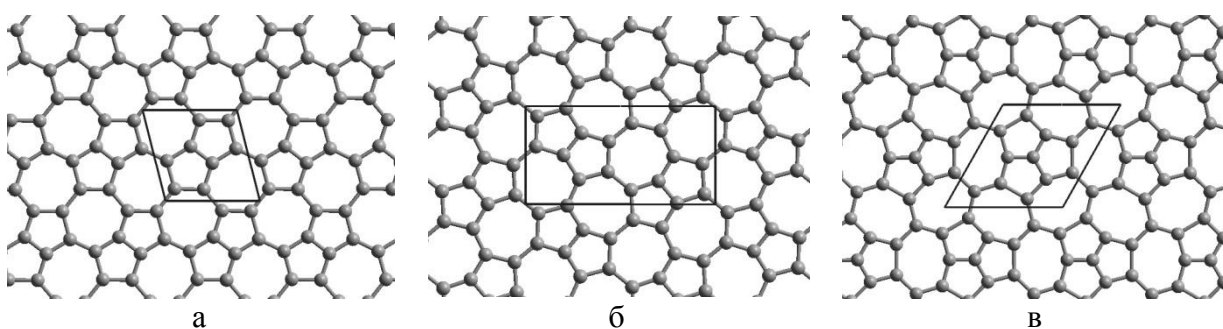


Рис. 1. Структура оптимизированных слоев графена: а – L_{5-7a} , б – L_{5-7b} , в – L_{5-7c} .

Графиновые слои получали из 5–7 графеновых слоев при замене углерод-углеродных связей фрагментами двухатомных карбиновых цепочек. Каждый углеродный атом в графеновом слое связан ковалентными связями с тремя соседними атомами, поэтому возможна замена на карбиновую цепочку одной, двух или трех связей. Если у каждого трехкоординированного атома все связи с соседними атомами заменить на

фрагменты карбиновых цепочек, то получались слои α графина, при замене двух или одной связи формировалась структура β и γ графиновых разновидностей соответственно. Геометрическая оптимизация модельно построенных графиновых слоев выполнялась методом молекулярной механики ММ2 [17]. Количество атомов углерода в расчетных структурах варьировалось от 562 до 2200 атомов. Оборванные связи на краях фрагментов слоев были компенсированы атомами водорода.

3. Результаты исследования и обсуждение

Изображения геометрически оптимизированной структуры некоторых графиновых слоев модельно построенных на основе графеновых слоев L_{5-7a} , L_{5-7b} и L_{5-7c} приведены на рис. 2-4 соответственно.

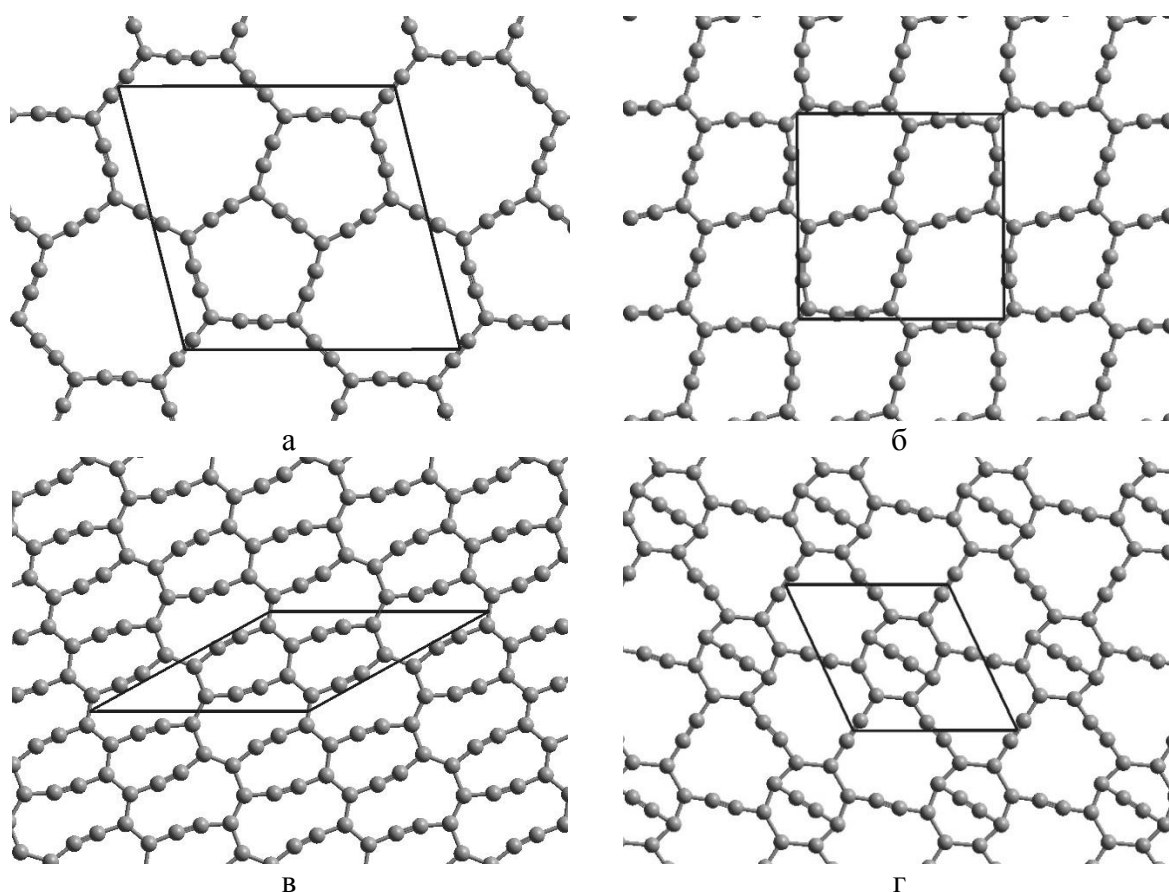


Рис. 2. Структура оптимизированных графиновых слоев: а – $\alpha-L_{5-7a}$, б – $\beta 4-L_{5-7a}$, в – $\gamma 1-L_{5-7a}$, в – $\gamma 4-L_{5-7a}$.

На основе L_{5-7a} графена возможно формирование одной структурной разновидности α типа, и по четыре структурных разновидности β и γ типа (см. Таблицу 1). Из слоя L_{5-7b} можно модельно построить по четырнадцать полиморфных разновидностей β и γ типа, а также один слой α типа (см. Таблицу 2). Кроме того, пять структурных разновидностей графиновых

слоев могут быть модельно сформированы из слоя L_{5-7c} – по две разновидности β , γ типов и одной разновидности α типа (см. Таблицу 1). Всего, таким образом, возможно существование 43 полиморфных разновидностей графитовых слоев, сформированных на основе L_{5-7} графена: 20 γ типа, 20 β типа и 3 α типа.

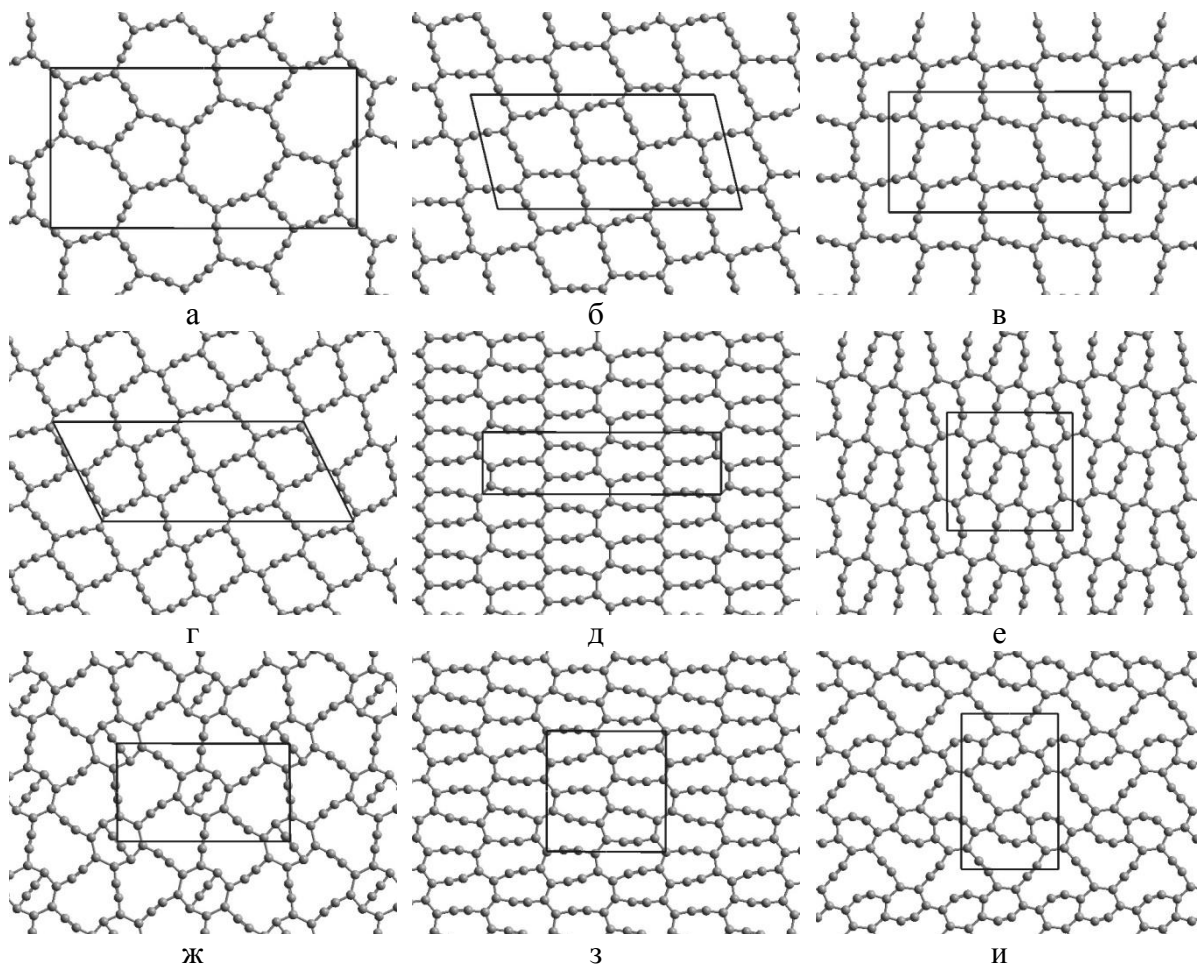


Рис. 3. Структура оптимизированных слоев графита: а – $\alpha-L_{5-7b}$, б – $\beta_{10}-L_{5-7b}$, в – $\beta_{11}-L_{5-7b}$, г – $\beta_{14}-L_{5-7b}$, д – γ_1-L_{5-7b} , е – γ_7-L_{5-7b} , ж – $\gamma_{11}-L_{5-7b}$, з – $\gamma_{12}-L_{5-7b}$, и – $\gamma_{14}-L_{5-7b}$.

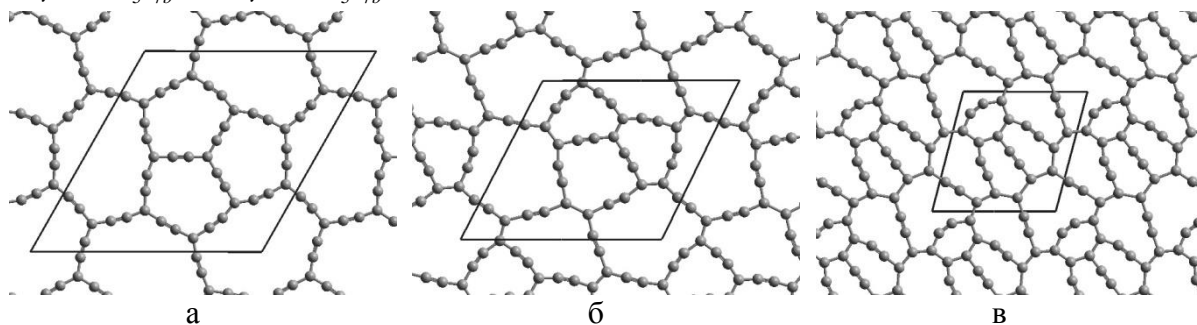


Рис. 4. Структура оптимизированных слоев графита: а – $\alpha-L_{5-7c}$, б – β_2-L_{5-7c} , в – γ_2-L_{5-7c} .

При оптимизации графиновых слоев карбиновые цепочки в их структуре оказываются изогнутыми (см. рис. 2-4). За счет изгиба карбиновых цепочек происходит компенсация деформации углов между связями для трехкоординированных атомов в графиновых слоях, в результате чего углы между связями стремятся к оптимальному значению 120° , характерному для слоев гексагонального графена. Исключением из этого правила являются участки структуры в графиновых слоях $\gamma 4-L_{5-7a}$ и $\gamma 11-L_{5-7b}$. В этих слоях имеются карбиновые цепочки соединяющие атомы на противоположных вершинах восьмиугольников – изгиб этих цепочек в плоскости слоев минимален. Это происходит из-за сильной деформации углов между связями у трехкоординированных атомов на концах цепочек – два угла менее 90° , а один более 180° . Структура этих слоев находится в напряженном состоянии, поэтому ее устойчивость должна быть низкой.

Таблица 1. Структурные характеристики графиновых слоев, сформированных на основе слоев L_{5-7a} и L_{5-7c} графена (P – число неэквивалентных позиций атомов, N – число атомов в элементарной ячейке, a, b – длины векторов элементарных трансляций, γ – значение угла между векторами трансляций, Def – среднее значение деформационного параметра).

Исходный графеновый слой	Графиновый слой	P	N , атом	$a, \text{\AA}$	$b, \text{\AA}$	$\gamma, ^\circ$	$Def, ^\circ$
L_{5-7a}	$\alpha-L_{5-7a}$	10	32	13,4	13,4	104,2	12,3
	$\beta 1-L_{5-7a}$	12	24	12,4	9,2	110,6	30,3
	$\beta 2-L_{5-7a}$	12		11,3	9,3	90	24,0
	$\beta 3-L_{5-7a}$	12		10,0	11,2	116,2	10,4
	$\beta 4-L_{5-7a}$	7		10	10	90	11,3
	$\gamma 1-L_{5-7a}$	4	16	10,56	9,94	153,65	9,0
	$\gamma 2-L_{5-7a}$	8		7,6	9,9	137,7	10,5
	$\gamma 3-L_{5-7a}$	8		8,1	6,7	90	28,6
	$\gamma 4-L_{5-7a}$	6		8,2	8,1	115,1	73,1
L_{5-7c}	$\alpha-L_{5-7c}$	11	48	17,2	17,2	120	16,2
	$\beta 1-L_{5-7c}$	36	36	13,9	11,7	69,5	24,5
	$\beta 2-L_{5-7c}$	19		12,7	14,5	117,5	25,4
	$\gamma 1-L_{5-7c}$	24	24	11,6	9,8	133,4	40,2
	$\gamma 2-L_{5-7c}$	14		9,1	9,1	104,7	37,7

Графиновые слои на основе L_{5-7} состоят из атомов в различных структурных позициях, число которых варьируется от 4 для слоя $\gamma 1-L_{5-7a}$ до 48 в слоях $\beta 8-L_{5-7b}$ (см. Таблица 1, 2). Число атомов в элементарных

ячейках графитовых слоев изменяется от 16 до 64 (элементарные ячейки выделены рамками на рис. 2-4).

Таблица 2. Структурные характеристики графитовых слоев, сформированных на основе слоев L_{5-7b} графена.

Исходный графеновый слой	Графитовый слой	P	N , атом	$a, \text{\AA}$	$b, \text{\AA}$	$\gamma, ^\circ$	$Def, ^\circ$
L_{5-7b}	$\alpha - L_{5-7b}$	16	64	25,9	13,5	90	9,9
	$\beta 1 - L_{5-7b}$	12	48	20,8	12,5	127,1	17,8
	$\beta 2 - L_{5-7b}$	24		23,4	10,5	120	29,0
	$\beta 3 - L_{5-7b}$	24		20,4	10,5	96,6	24,7
	$\beta 4 - L_{5-7b}$	24		18,3	11,3	90	18,4
	$\beta 5 - L_{5-7b}$	24		19,3	11,3	110,1	16,1
	$\beta 6 - L_{5-7b}$	24		23,3	9,2	100,7	27,1
	$\beta 7 - L_{5-7b}$	12		22,8	9,3	90	23,7
	$\beta 8 - L_{5-7b}$	48		21,6	9,7	101,7	21,1
	$\beta 9 - L_{5-7b}$	24		21,1	9,8	90	21,2
	$\beta 10 - L_{5-7b}$	10		20,6	10	103,6	10,3
	$\beta 11 - L_{5-7b}$	10		20,1	10	90	11,3
	$\beta 12 - L_{5-7b}$	12		25,2	9,3	112,6	29,6
	$\beta 13 - L_{5-7b}$	24		23,5	9,6	114,5	20,2
	$\beta 14 - L_{5-7b}$	10		22,5	10	116,5	10,5
	$\gamma 1 - L_{5-7b}$	4	32	19,6	5,1	90	14,8
	$\gamma 2 - L_{5-7b}$	16		7,3	15,1	82	45,7
	$\gamma 3 - L_{5-7b}$	16		15,2	7,2	99,1	44,0
	$\gamma 4 - L_{5-7b}$	16		15,7	6,7	90	24,9
	$\gamma 5 - L_{5-7b}$	16		15,9	6,8	88,2	25,7
	$\gamma 6 - L_{5-7b}$	16		12,0	9,9	122,0	19,5
	$\gamma 7 - L_{5-7b}$	8		13,3	9,2	115,2	23,5
	$\gamma 8 - L_{5-7b}$	26		12,0	9,2	90	39,0
	$\gamma 9 - L_{5-7b}$	16		13,3	9,2	115,7	44,4
	$\gamma 10 - L_{5-7b}$	16		14,7	8,2	110,5	44,2
	$\gamma 11 - L_{5-7b}$	8		14,4	8,2	90	61,6
	$\gamma 12 - L_{5-7b}$	4		10,1	9,9	90	17,5
	$\gamma 13 - L_{5-7b}$	16		11,8	9,2	90	34,8
	$\gamma 14 - L_{5-7b}$	8		13,2	8,2	90	26,6

Число атомов в трехкоординированных состояниях в элементарных ячейках L_{5-7a} графина постоянное и составляет 8 атомов, в слоях L_{5-7b} и L_{5-7c} – 16 и 12 атомов соответственно. Количество этих атомов соответствует числу атомов в элементарных ячейках исходных графеновых слоев (см. рис. 1). Число атомов в элементарных ячейках графиновых слоев изменяется за счет числа атомов в двухкоординированных состояниях, так, что для слоя α типа отношение $sp/sp^2=3$, для слоев β $sp/sp^2=2$ и для γ слоев $sp/sp^2=1$. Элементарные ячейки для 15 слоев прямоугольные, для остальных косоугольные. Значения длин векторов элементарных трансляций приведены в Таблицах 1 и 2.

Углы между векторами элементарных трансляций варьируются в диапазоне от 90° до $153,65^\circ$. Длины межатомных углерод-углеродных связей в графиновых слоях сильно разнятся – относительное изменение длины по сравнению с минимальными значениями, наблюдаемыми для атомов в середине карбиновых цепочек достигает 11%. Углы между связями у трехкоординированных атомов могут существенно отличаться от равновесного значения 120° , характерного для атомов в трехкоординированных состояниях в слоях гексагонального графена, и изменяются от $72,2^\circ$ до $205,6^\circ$. Следствием этого должна быть значительная деформация структуры графиновых слоев. Количественной характеристикой такой деформации может быть среднее значение деформационного параметра Def, который вычисляли как сумму модулей разности углов между связями и значением 120° , усредненную по различным трехкоординированным структурным состояниям в слое. Численные значения деформационных параметров представлены в Таблицах 1 и 2. Максимальное значение деформационного параметра $73,1^\circ$ и $61,6^\circ$ наблюдается для слоев $\gamma 4-L_{5-7a}$ и $\gamma 11-L_{5-7b}$. Эти слои должны быть наименее устойчивыми. Минимальное значение параметра деформации равное $9,0^\circ$ соответствуют слою $\gamma 1-L_{5-7a}$ (см. Таблицы 1 и 2). Структура этого слоя должна быть наиболее устойчивой, и именно этот слой необходимо попытаться экспериментально синтезировать в первую очередь.

4. Заключение

Таким образом, в результате выполненного теоретического анализа возможной структуры графиновых слоев, модельно формируемых на основе трех полиморфных разновидностей 5–7 графена, была установлена возможность существования 43 новых структурных разновидностей графина. Расчеты методом молекулярной механики ММ2 позволили найти геометрически оптимизированную структуру этих слоев, рассчитать

значения параметров элементарных ячеек и оценить степень деформированности структуры слоев. Наименее деформированной структурой должны обладать слой γ_1-L_{5-7a} ($Def = 9,0^\circ$). Экспериментально синтезировать новые полиморфы графина, по-видимому, возможно в результате полимеризации молекулярных структур по методике, предложенной в работах [18, 19] или в результате осаждения паров углерода [20]. Графиновые наноструктуры могут найти практическое применение в водородной энергетике (для хранения водорода), в литиевых аккумуляторах и в качестве молекулярных сит [21-23].

Библиографический список:

1. **Беленков, Е.А.** Классификация структурных разновидностей углерода / Е.А. Беленков, В.А. Грешняков // Физика твердого тела. – 2013. – Т. 55. – Вып. 8. – С. 1640-1650.
2. **Pierson, H.O.** Handbook of carbon, graphite, diamond, and fullerenes: properties, processing and applications / H.O. Pierson. – Park Ridge, New Jersey: Noyes Publications, 1993. – 419 p.
3. **Беленков, Е.А.** Структура $sp+sp^3$ гибридных углеродных фаз / Е.А. Беленков, В.А. Грешняков, В.В. Мавринский // Вестник Челябинского государственного университета. – 2009. – № 25 (163). – С. 22-33.
4. **Baughman, R.H.** Structure-property predictions for new planar forms of carbon: Layered phases containing sp^2 and sp atoms / R.H. Baughman, H. Eckhardt, M. Kertesz // The Journal of Chemical Physics. – 1987. – V. 87. – I. 11. – P. 6687-6699. DOI: 10.1063/1.453405.
5. **Narita, N.** Optimized geometries and electronic structures of graphyne and its family / N. Narita, S. Nagai, S. Suzuki, K. Nakao // Physica Review B. – 1998. – V. 58. – I. 16. – P. 11009-11014. DOI: 10.1103/PhysRevB.58.11009.
6. **Enyashin, A.N.** Graphene allotropes / A.N. Enyashin, A.L. Ivanovskii // Physica Status Solidi B. – 2011. – V. 248. – I. 8. – P. 1879-1883. DOI: 10.1002/pssb.201046583.
7. **Kim, B.G.** Graphyne: hexagonal network of carbon with versatile Dirac cone / B.G. Kim, H.J. Choi // Physical Review B. – 2012. – V. 86. – I. 11. – P. 115435-1-115435-5. DOI: 10.1103/PhysRevB.86.115435.
8. **Li, G.** Architecture of graphdiyne nanoscale films / G. Li, Y. Li, H. Liu, et al. // Chemical Communications. – 2010. – V. 46. – I. 19. – P. 3256-3258. DOI: 10.1039/B922733D.
9. **Luo, G.** Quasiparticle energies and excitonic effects of the two-dimensional carbon allotrope graphdiyne: Theory and experiment / G. Luo, X. Qian, H. Liu, et al. // Physical Review B. – 2011. – V. 84. – I. 7. – P. 075439-1-075439-5. DOI: 10.1103/PhysRevB.84.075439.
10. **Li, G.** Construction of tubular molecule aggregations of graphdiyne for highly efficient field emission / G. Li, Y. Li, X. Qian, et al. // The Journal of Physical Chemistry C. 2011. – V. 115. – I. 6. – P. 2611-2615. DOI: 10.1021/jp107996f.
11. **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. DOI: 10.7868/S0044451015050092.

12. **Belenkov, E.** Graphynes: advanced carbon materials with layered structure / E. Belenkov, M. Brzhezinskaya, V. Mavrinskii // In book: Handbook of graphene. – V. 3: Graphene-Like 2D Materials. – Ch. 4; ed by M. Zhang. – Tallahassee, Florida: Wiley, 2019. – P. 113-150. DOI: 10.1002/9781119468455.ch42.
13. **Belenkova, T.E.** Structures and electronic properties of graphyne layers / T. Belenkova, V. Chernov, V. Mavrinskii // Materials Science Forum. – 2016. – V. 845. – P. 239-242. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.845.239.
14. **Мавринский, В.В.** Структура и электронные свойства графиновых слоев, сформированных на основе графена L_{3-12} / В.В. Мавринский, Е.А. Беленков // Письма о материалах. – 2018. – Т. 8. – Вып. 2. – С. 169-173. DOI: 10.22226/2410-3535-2018-2-169-173.
15. **Mavrinskii, V.V.** Structural types of graphyne layers formed on the basis of 4–6–12 graphene / V.V. Mavrinskii, E.A. Belenkov // Journal of Physics: Conference Series. – 2020. – V. 1431. – Art. № 012010. – 6 p. DOI: 10.1088/1742-6596/1431/1/012010.
16. **Belenkov, M.E.** Graphene polymorphs / M.E. Belenkov, A.E. Kochengin, V.M. Chernov, E.A. Belenkov // IOP Journal of Physics: Conference Series. – 2019. – V. 1399. – Art. № 022024. – 5 p. DOI: 10.1088/1742-6596/1399/2/022024.
17. **Berkert, U.** Molecular mechanics (ACS monograph) / U. Berkert, N.L. Allinger. – Washington, D.C.: American Chemical Society, 1982. – V. 177. – xi, 339 p.
18. **Diederich, F.** Synthetic approaches toward molecular and polymeric carbon allotropes / F. Diederich, Y. Rubin // Angewandte Chemie International Edition. – 1992. – V. 31 – I. 9. – P. 1101-1264. DOI: 10.1002/anie.199211013.
19. **Diederich, F.** Carbon scaffolding: building acetylenic all-carbon and carbon-rich compounds / F. Diederich // Nature. – 1994. – V. 369. – № 6477. – P. 199-207. DOI: 10.1038/369199a0.
20. **Неустроев, Е.П.** Свойства наногرافита, образованного плазменным осаждением и последующей термообработкой / Е.П. Неустроев, А.Р. Прокопьев // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2019. – Вып. 11. – С. 629-635. DOI: 10.26456/pcascnn/2019.11.629.
21. **Guo, Y.** Remarkable hydrogen storage capacity in li-decorated graphyne: theoretical predication / Y. Guo, K. Jiang, B. Xu, et al. // The Journal of Physical Chemistry C. – 2012. – V. 116. – I. 26. – P. 13837-13841. DOI: 10.1021/jp302062c.
22. **Zhang, H.** High mobility and high storage capacity of lithium in $sp-sp^2$ hybridized carbon network: the case of graphyne / H. Zhang, M. Zhao, X. He, et al. // The Journal of Physical Chemistry C. – 2011. – V. 115. – I. 17. – P. 8845-8850. DOI: 10.1021/jp201062m.
23. **Zhang, H.** Tunable hydrogen separation in $sp-sp^2$ hybridized carbon membranes: A first-principles prediction / H. Zhang, X. He, M. Zhao, et al. // The Journal of Physical Chemistry C. – 2012. – V. 116. – I. 31. – P. 16634-16638. DOI: 10.1021/jp304908p.

References:

1. **Belenkov, E.A.** Classification of structural modifications of carbon / E.A. Belenkov, V.A. Greshnyakov // Physics of the Solid State. – 2013. – V. 55. – I. 8. – P. 1754-1764. DOI: 10.1134/S1063783413080039.
2. **Pierson, H.O.** Handbook of carbon, graphite, diamond, and fullerenes: properties, processing and applications / H.O. Pierson. – Park Ridge, New Jersey: Noyes Publications, 1993. – 419 p.

3. **Belenkov, E.A.** Struktura $sp + sp^3$ gibridnykh uglerodnykh faz [Structure of $sp + sp^3$ hybrid carbon phases] / E.A. Belenkov, V.A. Greshnyakov, V.V. Mavrinskii // Bulletin of Chelyabinsk State University. – 2009. – № 25 (163). – P. 22-33. (In Russian).
4. **Baughman, R.H.** Structure-property predictions for new planar forms of carbon: Layered phases containing sp^2 and sp atoms / R.H. Baughman, H. Eckhardt, M. Kertesz // The Journal of Chemical Physics. – 1987. – V. 87. – I. 11. – P. 6687-6699. DOI: 10.1063/1.453405.
5. **Narita, N.** Optimized geometries and electronic structures of graphyne and its family / N. Narita, S. Nagai, S. Suzuki, K. Nakao // Physica Review. B. – 1998. – V. 58. – I. 16. – P. 11009-11014. DOI: 10.1103/PhysRevB.58.11009.
6. **Enyashin, A.N.** Graphene allotropes / A.N. Enyashin, A.L. Ivanovskii // Physica Status Solidi B. – 2011. – V. 248. – I. 8. – P. 1879-1883. DOI: 10.1002/pssb.201046583.
7. **Kim, B.G.** Graphyne: hexagonal network of carbon with versatile Dirac cone / B.G. Kim, H.J. Choi // Physical Review B. – 2012. – V. 86. – I. 11. – P. 115435-1-115435-5. DOI: 10.1103/PhysRevB.86.115435.
8. **Li, G.** Architecture of graphdiyne nanoscale films / G. Li, Y. Li, H. Liu, et al. // Chemical Communications. – 2010. – V. 46. – I. 19. – P. 3256-3258. DOI: 10.1039/B922733D.
9. **Luo, G.** Quasiparticle energies and excitonic effects of the two-dimensional carbon allotrope graphdiyne: Theory and experiment / G. Luo, X. Qian, H. Liu, et al. // Physical Review B. – 2011. – V. 84. – I. 7. – P. 075439-1-075439-5. DOI: 10.1103/PhysRevB.84.075439.
10. **Li, G.** Construction of tubular molecule aggregations of graphdiyne for highly efficient field emission / G. Li, Y. Li, X. Qian, et al. // The Journal of Physical Chemistry C. 2011. – V. 115. – I. 6. – P. 2611-2615. DOI: 10.1021/jp107996f.
11. **Belenkov, E.A.** Structural modifications of graphyne layers consisting of carbon atoms in the sp and sp^2 hybridized states / E.A. Belenkov, V.V. Mavrinskii, T.E. Belenkova, V.M. Chernov // Journal of Experimental and Theoretical Physics volume. – 2015. – V. 120. – I. 5. – P. 820-830. DOI: 10.1134/S1063776115040214.
12. **Belenkov, E.** Graphynes: advanced carbon materials with layered structure / E. Belenkov, M. Brzhezinskaya, V. Mavrinskii // In book: Handbook of graphene. – V. 3: Graphene-Like 2D Materials. – Ch. 4; ed by M. Zhang. – Tallahassee, Florida: Wiley, 2019. – P. 113-150. DOI: 10.1002/9781119468455.ch42.
13. **Belenkova, T.E.** Structures and electronic properties of graphyne layers / T. Belenkova, V. Chernov, V. Mavrinskii // Materials Science Forum. – 2016. – V. 845. – P. 239-242. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.845.239.
14. **Mavrinskii, V.V.** Struktura i ehlektronnye svoistva grafinovykh sloev, sformirovannykh na osnove grafena L_{3-12} [Structure and electronic properties of graphyne layers modeled on layers of graphene L_{3-12}] / V.V. Mavrinskii, E.A. Belenkov // Letters on Materials. – 2018. – V. 8. – I. 2. – P. 169-173. DOI: 10.22226/2410-3535-2018-2-169-173. (In Russian).
15. **Mavrinskii, V.V.** Structural types of graphyne layers formed on the basis of 4–6–12 graphene / V.V. Mavrinskii, E.A. Belenkov // Journal of Physics: Conference Series. – 2020. – V. 1431. – Art. № 012010. – 6 p. DOI: 10.1088/1742-6596/1431/1/012010.
16. **Belenkov, M.E.** Graphene polymorphs / M.E. Belenkov, A.E. Kochengin, V.M. Chernov, E.A. Belenkov // IOP Journal of Physics: Conference Series. – 2019. – V. 1399. – Art. № 022024. – 5 p. DOI: 10.1088/1742-6596/1399/2/022024.
17. **Berkert, U.** Molecular mechanics (ACS monograph) / U. Berkert, N.L. Allinger. – Washington, D.C.: American Chemical Society, 1982. – V. 177. – xi, 339 p.
18. **Diederich, F.** Synthetic approaches toward molecular and polymeric carbon allotropes /

- F. Diederich, Y. Rubin // *Angewandte Chemie International Edition*. – 1992. – V. 31 – I. 9. – P. 1101-1264. DOI: 10.1002/anie.199211013.
19. **Diederich, F.** Carbon scaffolding: building acetylenic all-carbon and carbon-rich compounds / F. Diederich // *Nature*. – 1994. – V. 369. – № 6477. – P. 199-207. DOI: 10.1038/369199a0.
20. **Neustroev, E.P.** Svoistva nanografita, obrazovannogo plazmennym osazhdeniem i posleduyushchei termoobrabotkoi [Properties of nanographite formed by plasma deposition and subsequent heat treatment] / E.P. Neustroev, A.R. Prokopiev // *Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials*. – 2019. – I. 11. – P. 629-635. DOI: 10.26456/pcascnn/2019.11.629. (In Russian).
21. **Guo, Y.** Remarkable hydrogen storage capacity in li-decorated graphyne: theoretical predication / Y. Guo, K. Jiang, B. Xu, et al. // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2012. – V. 116. – I. 26. – P. 13837-13841. DOI: 10.1021/jp302062c.
22. **Zhang, H.** High mobility and high storage capacity of lithium in $sp-sp^2$ hybridized carbon network: the case of graphyne / H. Zhang, M. Zhao, X. He, et al. // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2011. – V. 115. – I. 17. – P. 8845-8850. DOI: 10.1021/jp201062m.
23. **Zhang, H.** Tunable hydrogen separation in $sp-sp^2$ hybridized carbon membranes: A first-principles prediction / H. Zhang, X. He, M. Zhao, et al. // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2012. – V. 116. – I. 31. – P. 16634-16638. DOI: 10.1021/jp304908p.

Original paper

GRAPHYNE LAYERS FORMED ON THE BASIS OF 5–7 GRAPHENE LAYERS

V.V. Mavrinskii¹, E.A. Belenkov²

¹*Nosov Magnitogorsk State Technical University, Magnitogorsk, Russia*

²*Chelyabinsk State University, Chelyabinsk, Russia*

DOI: 10.26456/pcascnn/2020.12.446

Abstract: The geometrically optimized structure of 43 new polymorphic varieties of L_{5-7a} graphyne layers modeled on the basis of layers 5–7 of graphene has been calculated by the method of MM2 molecular mechanics. It was found that 3 polymorphic varieties of α type and 20 varieties of β and γ types are possible. The $\gamma 1-L_{5-7a}$ is the most stable layer since it has the minimal deformation parameter $Def = 9,0^\circ$. Practical applications of new graphyne polymorphs can be used for molecular sieves or hydrogen adsorbents.

Keywords: *graphene, graphyne layers, hybrid carbon compounds, polymorphism, two-dimensional nanostructures, polymorphism, crystal structure.*

Мавринский Виктор Викторович – к.ф.-м.н., доцент кафедры физики, Институт естествознания и стандартизации, ФГБОУ ВО «Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова»

Беленков Евгений Анатольевич – д.ф.-м.н., профессор кафедры физики конденсированного состояния, физический факультет, ФГБОУ ВО «Челябинский государственный университет»

Victor V. Mavrinskii – Ph. D., Docent, Physics Department, Institute of Natural Science and Standardization, Nosov Magnitogorsk State Technical University

Evgeny A. Belenkov – Dr. Sc., Full Professor, Condensed Matter Physics Department, Physical Faculty, Chelyabinsk State University

Поступила в редакцию/received: 15.09.2020; после рецензирования/revised: 13.10.2020; принята/accepted 19.10.2020.