УДК 547.538.141: 544.18

DOI: 10.35211/1990-5297-2021-5-252-15-21

В. А. Бабкин¹, Д. С. Андреев¹, А. В. Игнатов¹, Д. А. Клинов¹, Е. С. Титова^{2,3}, А. И. Рахимов²**ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ЭНЕРГИИ ЗАПРЕЩЕННОЙ ЗОНЫ
ИЗОМЕРОВ ГРАФЕНА ИЗ 7 ГЕКСАГОНОВ**¹ Себряковский филиал Волгоградского государственного технического университета² Волгоградский государственный технический университет³ Волгоградский государственный медицинский университет Минздрава России

E-mail: titova051@rambler.ru

Методом DFT выполнен квантово-химический расчет изомеров графена, состоящих из 7 гексагонов. Теоретически оценена энергия запрещенной зоны этих моделей. Показано, что энергия запрещенной зоны весьма существенно зависит от структуры конфигурации изомеров изучаемого графена.

Ключевые слова: изомеры графена из 7 гексагонов, энергия запрещенной зоны, квантово-химический расчет, метод DFT.

Введение

Целью настоящей работы является теоретическая оценка энергии запрещенной зоны (E_X) изомеров графена из 7 гексагонов, величина которой является в соответствии с зонной теорией [1] критерием в отнесении этих графенов к диэлектрикам или полупроводникам (если E_X меньше 2 эВ – полупроводники, больше 2 эВ – диэлектрики), путем квантово-химического расчета их оптимального геометрического и электронного строения и получения различных квантово-химических параметров, характеризующих данные модели (E_0 – общая энергия молекулярной системы $C_{18}H_{26}ClN_3O$), электронной энергии ($E_{эл}$), распределения электронной плотности на атомах – q_A , и в, частности, q_{max}^{H+} – максимального заряда на атоме водорода и т. п.) и выяснение зависимости E_X от структуры конфигурации изучаемого графена.

Методическая часть

Для квантово-химического расчета изучаемых изомеров графена, состоящих из 7 гексагонов, был выбран метод DFT-PBE0/6-311G**. Расчет выполнялся с помощью программ [2-4]. Выбор метода вполне логичен, так как он достаточно хорошо и с высокой точностью воспроиз-

водит энергетические характеристики и распределение электронной плотности на атомах [5, 6].

Результаты расчетов

Оптимизированное геометрическое и электронное строение изомеров графена из 7 гексагонов показано на рис. 1–11. Квантово-химические параметры представлены в таблице.

Для модели графена из 7 гексагонов, полученной методом DFT (рис 1.), заряды на атомах следующие: C(1) – (-0,103), C(2) – (-0,103), C(3) – (-0,05), C(4) – (-0,075), C(5) – (-0,075), C(6) – (-0,05), C(7) – (-0,008), C(8) – (-0,073), C(9) – (-0,073), C(10) – (-0,008), C(11) – (-0,009), C(12) – (-0,072), C(13) – (-0,072), C(14) – (-0,009), C(15) – (-0,009), C(16) – (-0,072), C(17) – (-0,072), C(18) – (-0,01), C(19) – (-0,009), C(20) – (-0,074), C(21) – (-0,073), C(22) – (-0,009), C(23) – (-0,008), C(24) – (-0,075), C(25) – (-0,074), C(26) – (-0,008), C(27) – (-0,05), C(28) – (-0,103), C(29) – (-0,103), C(30) – (-0,05), H(31) – (0,103), H(32) – (0,103), H(33) – (0,09), H(34) – (0,082), H(35) – (0,08), H(36) – (0,08), H(37) – (0,08), H(38) – (0,082), H(39) – (0,09), H(40) – (0,103), H(41) – (0,103), H(42) – (0,09), H(43) – (0,082), H(44) – (0,08), H(45) – (0,08), H(46) – (0,08), H(47) – (0,082), H(48) – (0,09).

Рис. 1. Оптимизированное геометрическое и электронное строение изомера 1

Для модели изомера 2, полученной методом DFT, заряды на атомах следующие: C(1) – (-0,103), C(2) – (-0,102), C(3) – (-0,051), C(4) – (-0,074), C(5) – (-0,074), C(6) – (-0,05), C(7) – (-0,009), C(8) – (-0,071), C(9) – (-0,074), C(10) – (-0,008), C(11) – (-0,011), C(12) – (-0,071), C(13) – (-0,07), C(14) – (-0,007), C(15) – (-0,006), C(16) – (-0,053), C(17) – (-0,089), C(18) – (-0,021), C(19) – (-0,035), C(20) – (-0,048), C(21) – (-0,086), C(22) –

(-0,036), C(23) – (-0,049), C(24) – (-0,048), C(25) – (-0,064), C(26) – (-0,061), C(27) – (-0,081), C(28) – (-0,105), C(29) – (-0,08), C(30) – (-0,025), **H(31)** – (0,103), H(32) – (0,103), H(33) – (0,09), H(34) – (0,081), H(35) – (0,08), H(36) – (0,079), H(37) – (0,081), H(38) – (0,086), H(39) – (0,089), H(40) – (0,091), H(41) – (0,1), H(42) – (0,098), H(43) – (0,092), H(44) – (0,087), H(45) – (0,078), H(46) – (0,08), H(47) – (0,081), H(48) – (0,09).

Рис. 2. Оптимизированное геометрическое и электронное строение молекулы изомера 2

Для модели изомера 3, полученной методом DFT, заряды на атомах следующие: C(1) – (-0,102), C(2) – (-0,102), C(3) – (-0,051), C(4) – (-0,073), C(5) – (-0,076), C(6) – (-0,05), C(7) – (-0,01), C(8) – (-0,072), C(9) – (-0,071), C(10) – (-0,006), C(11) – (-0,006), C(12) – (-0,05), C(13) – (-0,09), C(14) – (-0,023), C(15) – (-0,034), C(16) – (-0,032), C(17) – (-0,119), C(18) – (0,032), C(19) – (-0,062), C(20) – (-0,015), C(21) – (-0,046), C(22) –

(-0,036), C(23) – (-0,108), C(24) – (-0,036), C(25) – (-0,061), C(26) – (-0,012), C(27) – (-0,032), C(28) – (-0,106), C(29) – (-0,084), C(30) – (-0,73), **H(31)** – (0,103), H(32) – (0,102), H(33) – (0,09), H(34) – (0,081), H(35) – (0,079), H(36) – (0,081), H(37) – (0,083), H(38) – (0,091), H(39) – (0,093), H(40) – (0,099), H(41) – (0,1), H(42) – (0,091), H(43) – (0,085), H(44) – (0,089), H(45) – (0,088), H(46) – (0,078), H(47) – (0,082), H(48) – (0,09).

Рис. 3. Оптимизированное геометрическое и электронное строение молекулы изомера 3

Для модели изомера 4, полученной методом DFT, заряды на атомах следующие: C(1) – (-0,103), C(2) – (-0,101), C(3) – (-0,053), C(4) – (-0,073), C(5) – (-0,073), C(6) – (-0,05), C(7) – (-0,005), C(8) – (-0,066), C(9) – (-0,071), C(10) – (-0,016), C(11) – (-0,033), C(12) – (-0,066), C(13) –

(-0,048), C(14) – (-0,055), C(15) – (-0,046), C(16) – (-0,07), C(17) – (-0,066), C(18) – (-0,036), C(19) – (-0,072), C(20) – (-0,069), C(21) – (-0,044), C(22) – (-0,046), C(23) – (-0,054), C(24) – (-0,05), C(25) – (-0,073), C(26) – (-0,031), C(27) – (-0,099), C(28) – (-0,102), C(29) – (-0,059), C(30) – (-0,065), H(31) –

(0,102), H(32) – (0,102), H(33) – (0,09), H(34) – (0,084), H(41) – (0,09), H(42) – (0,102), H(43) – (0,082), H(35) – (0,082), H(36) – (0,088), H(37) – (0,102), H(44) – (0,091), **H(45)** – (0,131), H(46) – (0,092), H(38) – (0,092), H(39) – (0,088), H(40) – (0,129), H(47) – (0,083), H(48) – (0,09).

Рис. 4. Оптимизированное геометрическое и электронное строение молекулы изомера 4

Для модели изомера 5, полученной методом DFT, заряды на атомах следующие: C(1) – (-0,102), C(2) – (-0,1), C(3) – (-0,052), C(4) – (-0,073), C(5) – (-0,071), C(6) – (-0,05), C(7) – (-0,007), C(8) – (-0,046), C(9) – (-0,092), C(10) – (-0,022), C(11) – (-0,04), C(12) – (-0,047), C(13) – (-0,097), C(14) – (0,038), C(15) – (-0,047), C(16) – (-0,045), C(17) – (-0,031), C(18) – (-0,103), C(19) – (-0,061), C(20) – (-0,102), C(21) – (-0,021), C(22) – (0,069), C(23) – (-0,047), C(24) – (-0,057), C(25) – (-0,046), C(26) – (-0,081), C(27) – (-0,08), C(28) – (-0,081), C(29) – (-0,106), C(30) – (-0,026), H(31) – (0,102), H(32) – (0,102), H(33) – (0,09), H(34) – (0,081), H(35) – (0,081), H(36) – (0,086), H(37) – (0,086), H(38) – (0,081), H(39) – (0,085), H(40) – (0,089), H(41) – (0,091), H(42) – (0,1), H(43) – (0,098), H(44) – (0,085), **H(45)** – (0,12), H(46) – (0,081), H(47) – (0,08), H(48) – (0,089).

Для модели изомера 6, полученной методом DFT, заряды на атомах следующие: C(1) – (-0,098), C(2) – (-0,101), C(3) – (-0,051), C(4) – (-0,053), C(5) – (-0,091), C(6) – (-0,062), C(7) – (-0,029), C(8) – (-0,051), C(9) – (-0,096), C(10) – (0,23), C(11) – (-0,056), C(12) – (-0,098), C(13) – (-0,015), C(14) – (-0,054), C(15) – (-0,015), C(16) – (-0,033), C(17) – (-0,073), C(18) – (-0,028), C(19) – (-0,013), C(20) – (-0,055), C(21) – (-0,03), C(22) – (-0,074), C(23) – (-0,104), C(24) – (-0,053), C(25) – (-0,057), C(26) – (-0,082), C(27) – (-0,07), C(28) – (-0,105), C(29) – (-0,087), C(30) – (-0,037), H(31) – (0,101), H(32) – (0,102), H(33) – (0,089), H(34) – (0,083), H(35) – (0,087), **H(36)** – (0,137), H(37) – (0,136), H(38) – (0,09), H(39) – (0,091), H(40) – (0,1), H(41) – (0,099), H(42) – (0,094), H(43) – (0,093), H(44) – (0,088), H(45) – (0,088), H(46) – (0,091), H(47) – (0,09), H(48) – (0,088).

Рис. 5. Оптимизированное геометрическое и электронное строение молекулы изомера 5

Рис. 6. Оптимизированное геометрическое и электронное строение молекулы изомера 6

Для модели изомера 7, полученной методом DFT, заряды на атомах следующие: C(1) – (-0,098), C(2) – (-0,101), C(3) – (-0,052), C(4) – (-0,054), C(5) – (-0,09), C(6) – (-0,061), C(7) – (-0,029), C(8) – (-0,052), C(9) – (-0,093), C(10) – (0,022), C(11) – (-0,058), C(12) – (-0,1), C(13) – (-0,003), C(14) – (-0,055), C(15) – (0,01), C(16) – (-0,046), C(17) – (-0,078), C(18) – (-0,027), C(19) – (-0,058), C(20) – (-0,067), C(21) – (-0,05), C(22) – (-0,066), C(23) – (-0,06), C(24) – (-0,069), C(25) – (-0,067), C(26) – (-0,031), C(27) – (-0,057), C(28) – (-0,099), C(29) – (-0,101), C(30) – (-0,051), H(31) – (0,101), H(32) – (0,102), H(33) – (0,089), H(34) – (0,083), H(35) – (0,088), **H(36)** – (0,139), H(37) – (0,131), H(38) – (0,091), H(39) – (0,102), H(40) – (0,102), H(41) – (0,09), H(42) – (0,084), H(43) – (0,089), H(44) – (0,091), H(45) – (0,088), H(46) – (0,092), H(47) – (0,09), H(48) – (0,088).

Рис. 7. Оптимизированное геометрическое и электронное строение молекулы изомера 7

Для модели изомера 8, полученной методом DFT, заряды на атомах следующие: C(1) – (-0,11), C(2) – (-0,078), C(3) – (-0,084), C(4) – (-0,059), C(5) – (-0,051), C(6) – (-0,015), C(7) – (-0,043), C(8) – (-0,109), C(9) – (-0,003), C(10) – (-0,055), C(11) – (-0,139), C(12) – (-0,068), C(13) – (-0,061), C(14) – (0,018), C(15) – (0,064), C(16) – (-0,121), C(17) – (-0,081), C(18) – (-0,047), C(19) – (0,051), C(20) – (-0,114), C(21) – (-0,064), C(22) – (-0,069), C(23) – (-0,03), C(24) – (-0,057), C(25) – (-0,062), C(26) – (-0,069), C(27) – (-0,103), C(28) – (-0,056), C(29) – (-0,095), C(30) – (-0,093), H(31) – (0,099), H(32) – (0,1), H(33) – (0,091), H(34) – (0,087), H(35) – (0,09), **H(36)** – (0,204), H(37) – (0,15), H(38) – (0,089), H(39) – (0,097), H(40) – (0,09), H(41) – (0,089), H(42) – (0,089), H(43) – (0,089), H(44) – (0,088), H(45) – (0,089), H(46) – (0,082), H(47) – (0,088), H(48) – (0,092).

Рис. 8. Оптимизированное геометрическое и электронное строение молекулы изомера 8

Рис. 9. Оптимизированное геометрическое и электронное строение молекулы изомера 9

Для модели изомера 9, полученной методом DFT, заряды на атомах следующие: C(1) – (-0,106), C(2) – (-0,09), C(3) – (-0,072), C(4) – (-0,05), C(5) – (-0,136), C(6) – (-0,049), C(7) – (-0,047), C(8) – (-0,074), C(9) – (-0,056), C(10) – (0,035), C(11) – (-0,063), C(12) – (-0,062), C(13) – (-0,048), C(14) – (0,042), C(15) – (-0,076), C(16) – (-0,036), C(17) – (-0,06), C(18) – (-0,11), C(19) – (-0,062), C(20) – (-0,056), C(21) – (-0,03), C(22) – (-0,035), C(23) – (-0,03), C(24) – (-0,058), C(25) – (-0,043), C(26) – (-0,092), C(27) – (-0,028), C(28) – (-0,107), C(29) – (-0,076), C(30) – (-0,084), H(31) – (0,103), H(32) – (0,1), H(33) – (0,092), H(34) – (0,09), H(35) – (0,093), H(36) – (0,092), H(37) – (0,092), H(38) – (0,09), H(39) – (0,091), H(40) – (0,091), H(41) – (0,085), H(42) – (0,091), H(43) – (0,1), H(44) – (0,098), H(45) – (0,094), H(46) – (0,09), H(47) – (0,133), **H(48)** – (0,138).

Для модели изомера 10, полученной методом DFT, заряды на атомах следующие: C(1) – (-0,107), C(2) – (-0,091), C(3) – (-0,074), C(4) – (-0,075), C(5) – (-0,033), C(6) – (-0,084), C(7) – (-0,043), C(8) – (-0,071), C(9) – (-0,039), C(10) – (-0,012), C(11) – (-0,077), C(12) – (-0,024), C(13) – (-0,084), C(14) – (0,014), C(15) – (-0,084), C(16) – (0,013), C(17) – (-0,122), C(18) – (-0,122), C(19) – (-0,024), C(20) – (-0,077), C(21) – (-0,039), C(22) – (-0,011), C(23) – (-0,071), C(24) – (-0,044), C(25) – (-0,074), C(26) – (-0,034), C(27) – (-0,084), C(28) – (-0,107), C(29) – (-0,091), C(30) – (-0,074), H(31) – (0,101), H(32) – (0,1), H(33) – (0,092), H(34) – (0,09), H(35) – (0,09), H(36) – (0,087), H(37) – (0,091), H(38) – (0,091), H(39) – (0,087), H(40) – (0,09), H(41) – (0,09), H(42) – (0,092), H(43) – (0,1), H(44) – (0,101), H(45) – (0,134), **H(46)** – (0,137), H(47) – (0,137), H(48) – (0,134).

Рис. 10. Оптимизированное геометрическое и электронное строение молекулы изомера 10

Для модели изомера 11, полученной методом DFT, заряды на атомах следующие: C(1) – (-0,105), C(2) – (-0,87), C(3) – (-0,071), C(4) – (-0,038), C(5) – (-0,08), C(6) – (-0,049), C(7) – (-0,056), C(8) – (-0,049), C(9) – (-0,13), C(10) – (-0,028), C(11) – (0,029), C(12) – (-0,046), C(13) – (-0,078), C(14) – (-0,03), C(15) – (0,028), C(16) – (-0,046), C(17) – (-0,062), C(18) – (-0,062), C(19) – (-0,128), C(20) – (-0,028), C(21) – (-0,03), C(22) –

(-0,078), C(23) – (-0,049), C(24) – (-0,056), C(25) – (-0,05), C(26) – (-0,08), C(27) – (-0,071), C(28) – (-0,087), C(29) – (-0,105), C(30) – (-0,039), H(31) – (0,098), H(32) – (0,1), H(33) – (0,091), H(34) – (0,089), H(35) – (0,136), **H(36)** – (0,137), H(37) – (0,089), H(38) – (0,091), H(39) – (0,1), H(40) – (0,098), H(41) – (0,093), H(42) – (0,091), H(43) – (0,09), H(44) – (0,092), H(45) – (0,092), H(46) – (0,09), H(47) – (0,091), H(48) – (0,093).

Рис. 11. Оптимизированное геометрическое и электронное строение молекулы изомера 11

Квантово-химические параметры (E_0 , $E_{эл}$, $q_{max}^{H^+}$, E_x) изомеров 1–11 графена из 7 гексагонов

Молекула	E_0 , кДж/моль	$E_{эл}$, кДж/моль	$q_{max}^{H^+}$	E_x , эВ
Изомер 1	-3026512	-9152030	+0,103	1,70
Изомер 2	-3026561	-9211889	+0,103	2,16
Изомер 3	-3026585	-9261434	+0,103	2,52
Изомер 4	-3026575	-9483899	+0,131	2,87

Окончание таблицы

Молекула	E_0 , кДж/моль	$E_{эл}$, кДж/моль	q_{max}^{H+}	E_x , эВ
Изомер 5	-3026617	-9358568	+0,120	3,24
Изомер 6	-3026611	-9451324	+0,137	3,70
Изомер 7	-3026600	-9459366	+0,139	3,75
Изомер 8	-3026459	-9543243	+0,204	3,92
Изомер 9	-3026605	-9685877	+0,138	4,28
Изомер 10	-3026603	-9584300	+0,137	4,28
Изомер 11	-3026606	-9710949	+0,137	4,31

Выводы

Таким образом, авторами впервые были получены оптимизированные атомно-молекулярные структуры различных конфигураций изомеров графена из 7 гексагонов методом DFT, рассчитаны квантово-химические параметры (E_0 , $E_{эл}$, q_{max}^{H+} , E_x), распределение электронной плотности на атомах, которая находится в полном соответствии с законом сохранения энергии и др. Было показано, что энергия запрещенной зоны изомеров изменяется в зависимости от конфигурации, что в очередной раз доказывает общеизвестную теорию химического строения Бутлерова – структура молекулярной системы определяет ее свойства. А это открывает возможность управлять скоростью движения электронов, что в конечном счете позволит управлять вычислительной скоростью компьютеров на графеновой элементной базе, т. е. появляется возможность разработать компьютеры на графеновой элементной базе с заранее заданной скоростью обработки информации, причем она будет на два порядка больше, чем на элементной базе на основе кремния. Очевидно, можно предположить, что полученная зависимость будет характерна для любого количества гексагонов в изомерах графенов.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Шалимова, К. В. Физика полупроводников / К. В. Шалимова. – М.: Энергоатомиздат, 1985. – 392 с.
2. Granovsky, A.A. Firefly version 8 / A. A. Granovsky // 2013. <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>
3. General Atomic and Molecular Electronic Structure System/ Schmidt M.W. [and others]// J.Comput.Chem. – 1993. – №14. – P. 1347-1363.
4. Bode, B.M. MacMolPlt: A Graphical User Interface for GAMESS. / B.M. Bode, M.S. Gordon // Journal of Molecular Graphics. – 1998. – №16. – P. 133-138.
5. Цирельсон, В. Г. Квантовая химия. Молекулы, молекулярные системы и твердые тела / В. Г. Цирельсон. – М.: Изд-во «Бином», 2010. – 422 с.
6. Ермаков, А. Г. Квантовая механика и квантовая химия / А. Г. Ермаков. – М.: Изд-во «Юрайт», 2016. – 555 с.

REFERENCES

1. Shalimova K.V. Physics of semiconductors. // M.: Energoatomizdat, - 1985. - 392 p.
2. Granovsky, A.A. Firefly version 8 / A. A. Granovsky // 2013. <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>
3. General Atomic and Molecular Electronic Structure System. / M.W. Schmidt [and others] // J.Comput.Chem. – 1993, –Vol.14, –PP.1347-1363.
4. Bode, B.M. MacMolPlt: A Graphical User Interface for GAMESS. / B.M. Bode, M.S. Gordon // Journal of Molecular Graphics. – 1998. – №16. – P. 133-138.
5. Tsirelson, V.G. Quantum Chemistry. Molecules, molecular systems and solids./ V.G. Cirelson. – M., publishing house «Binom», 2010, – 496 p.
6. Ermakov, A.G. Quantum mechanics and quantum chemistry. / A.G. Ermakov. - Publishing house «Yurayt», – 2016, – 555 p.

V. A. Babkin¹, D. S. Andreev¹, A. V. Ignatov¹, D. A. Klinov¹, E. S. Titova^{2,3}, A. I. Rakhimov²

THEORETICAL ESTIMATION OF THE ENERGY OF THE FORBIDDEN ZONE OF GRAPHENE ISOMERS FROM 7 HEXAGONS

¹ Volgograd State Technical University, Sebraykov Branch

² Volgograd State Technical University

³ Volgograd State Medical University of the Ministry of Health of Russia

Abstract. The DFT method was used to perform a quantum-chemical calculation of graphene isomers from 7 hexagons. The energy of the forbidden zone of these models is estimated theoretically. It is shown that the energy of the forbidden band depends very significantly on the structure of the configuration of the isomers of the studied graphene.

Keywords: isomers of graphene from 7 hexagons, energy of the forbidden zone, quantum-chemical calculation, DFT method.