

УДК: 538.69:539.124

А.М. Зиятдинов

КРАЕВЫЕ  $\pi$ -ЭЛЕКТРОННЫЕ СОСТОЯНИЯ: ТЕОРИЯ, ЭКСПЕРИМЕНТ И ПРИЛОЖЕНИЯ

(Институт химии Дальневосточного отделения РАН)  
e-mail: ziatdinov@ich.dvo.ru

*Представлен обзор современного состояния знаний о краевых  $\pi$ -электронных состояниях  $sp^2$ -гибридизованных сотовидных углеродных сеток. Показано, что наличие таких состояний в наноразмерных углеродных структурах приводит к появлению у них принципиально новых физико-химических свойств. Обсуждаются некоторые подходы к решению задач, стоящих перед нанотехнологией этих перспективных материалов.*

**Ключевые слова:** краевые  $\pi$ -электронные состояния, нанографен, нанографит, пленочные структуры, электронное строение, магнитная структура, химическая активность

Химические свойства  $sp^2$ -гибридизованных углеродных материалов критически зависят от доли поверхностных и краевых атомов, а также от природы химических связей, в формировании которых они участвуют [1-4]. Особенно это справедливо для наноразмерных углеродных структур, в которых число атомов на их периферии может быть сопоставимо с общим числом атомов углерода. Однако во многих случаях влиянием периферийных атомов на физико-химические свойства наноразмерных углеродных систем либо пренебрегают, либо неправильно его истолковывают. Химическая и физическая интерпретации периферийных состояний также далеко не всегда согласуются друг с другом. В настоящем обзоре кратко изложены основные сведения о краевых  $\pi$ -электронных состояниях  $sp^2$ -гибридизованных сотовидных углеродных сеток и подробно рассмотрена роль этих состояний в формировании физико-химических свойств нанографенов, нанографитов и их пленочных структур.

*Краевые  $\pi$ -электронные состояния и их роль в формировании электронного строения и магнитной структуры нанографенов и нанографитов.*

Нанографен представляет собой плоскую сотовидную углеродную структуру с двухмерной  $\pi$ -электронной системой, хотя бы один латеральный размер которой является нанометрическим. Стопку, состоящую из нескольких нанографенов, в литературе принято называть нанографитом. Наличие наноразмерной сопряженной  $\pi$ -электрон-

ной системы и открытых краев делают нанографен специфичным мезоскопическим объектом, отличающимся как от бесконечного графена, так и от не имеющих краев фуллеренов и цилиндрических углеродных нанотрубок с пренебрежимо малым влиянием на их свойства концевых атомов. Благодаря своему промежуточному положению между макроскопическим графитом и ароматическими молекулами, нанографены и нанографиты являются потенциальными источниками новых химических соединений, в том числе обладающих нетривиальными электронными и магнитными свойствами.

Нанографены и нанографиты входят в состав многих углеродных материалов, а в некоторых из них они являются структурообразующими элементами (блоками) [4-13]. Активированные углеродные волокна (АУВ) в структурном отношении представляют собой трехмерную разупорядоченную систему нанографитов, отделенных друг от друга микропорами и аморфной фазой углерода [4-7]. Активированные мезоуглеродные микрогранулы содержат систему частично упорядоченных нанографитов [5,8,9]. Углеродные покрытия, полученные путем активации полимерных пленок, имеют хорошо ориентированную нанографитовую структуру [5,10]. После высокотемпературного хлорирования карбидов, например, SiC, TiC и B<sub>4</sub>C, остается углеродный каркас, который представляет собой трехмерную разупорядоченную систему нанографенов и нанографи-

тов [5, 11-13]. В вышеупомянутых углеродных материалах нанографиты связаны друг с другом небольшим числом функциональных групп и углеродных связей  $sp^3$ -типа [5,14]. Систему несвязанных друг с другом нанографитов можно получить, например, обработкой при высоких температурах в инертной газовой среде порошка нанодIAMAZOV [15]. Похожие на нанографит структуры, окруженные многочисленными фрагментами различной природы, присутствуют также в углях [16] и в некоторых видах сажи [17-19].

Типичные нанографиты имеют размеры 2-8 нм в плоскости и содержат до 10-15 турбостратно-упакованных нанографенов [4-15]. В обычных условиях химические вещества из атмосферы, такие как кислород и различные кислородсодержащие функциональные группы, насыщают свободные  $\sigma$ -орбитали краевых атомов углерода нанографитов. Поэтому они не вносят вклад в электронное строение нанографита вблизи уровня Ферми. Тем не менее, наличие ограниченной краями сопряженной наноразмерной  $\pi$ -электронной системы и значительный удельный вес поверхностных и краевых атомов придают нанографиту специфические свойства [4, 20-22].

Расчеты показывают [20-22], что электронное строение нанографеновой ленты (бесконечной вдоль одного направления и имеющей нанометрический размер вдоль другого направления) критически зависит от формы ее краев. В лентах с зигзагообразными краями реализуются краевые  $\pi$ -электронные состояния, порожденные особенностями топологии  $\pi$ -электронов в зигзагообразных рядах атомов. Энергетические зоны, сформированные  $\pi$ -электронами зигзагообразных краев, имеют вблизи уровня Ферми частично плоское строение, и вследствие этого, в спектре плотности электронных состояний присутствует острый пик (рис. 1а). В расчетах электронного строения нанографеновой ленты с седлообразными краями подобные краевые состояния не возникают (рис. 1б). Плотность заряда в краевых  $\pi$ -электронных состояниях локализована преимущественно в зигзагообразных позициях (рис. 2). Вклад краевых состояний в электронное строение нанографеновой ленты вблизи уровня Ферми максимален при ее ширине в несколько нанометров [21]. В этом случае  $\approx 2\%$  от общего числа  $\pi$ -электронов нанографена сконцентрированы вблизи уровня Ферми. Однако и у ленты с шириной  $\approx 10$  нм вблизи уровня Ферми еще присутствует непренебрежимый пик плотности краевых  $\pi$ -электронных состояний [21]. Примесь седлообразных участков в зигзагообразные края нанографеновой ленты уменьшает влияние краев на электронное строе-

ние ленты вблизи уровня Ферми. Тем не менее, в нанографеновых лентах, у которых  $\approx 1/3$  краев имеет седлообразное строение, на уровне Ферми еще присутствует заметный пик плотности краевых  $\pi$ -электронных состояний [21].

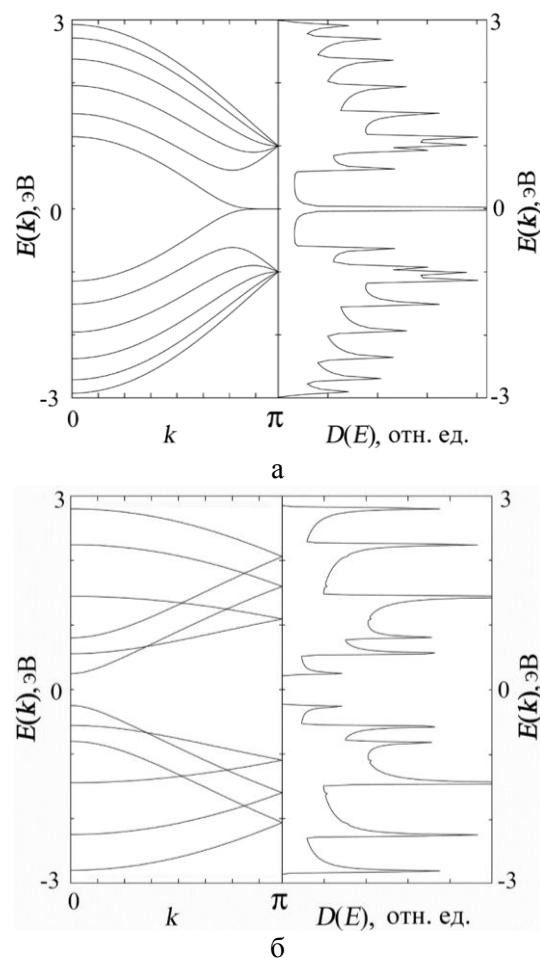


Рис. 1. Зонная структура энергетического спектра  $E(k)$  и плотность состояний  $D(E)$  нанографеновой ленты, состоящей из 6 зигзагообразных (а) и седлообразных (б) рядов [21]  
Fig. 1. The energy band structure  $E(k)$  and density of states  $D(E)$  of nanographene ribbons consisting of six zigzag (a) and armchair (б) rows [21]

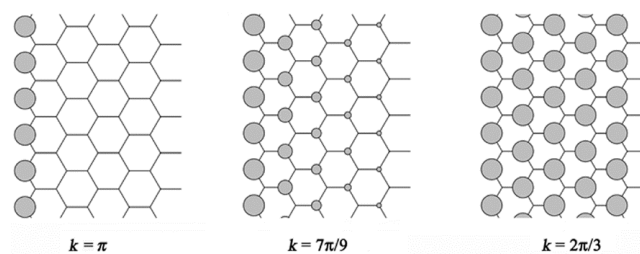


Рис. 2. Схематическое изображение плотности заряда вблизи зигзагообразного края графена для различных значений волнового вектора  $k$ . Радиус каждого круга пропорционален плотности заряда [20-22]  
Fig. 2. The schematic representation of the charge density near the zigzag edge of graphene for different values of the wave vector  $k$ . The radius of each circle is proportional to the magnitude of charge density [20-22]

Детальные расчеты электронного строения полубесконечной нанографеновой ленты с зигзагообразными краями [4,20,22], выполненные с учетом электрон-электронных взаимодействий, указывают на большие значения магнитного момента на краевых атомах углерода и возможность формирования краевой цепочечной ферромагнитной структуры (рис. 3а). На зигзагообразных участках краев нанографена ограниченного размера могут реализоваться спин-поляризованные состояния (рис. 3б) [23]. Что же касается искажений зигзагообразных краев нанографена вследствие электрон-фононного взаимодействия, то они, согласно расчетам [24], возможны только при нереалистично больших его значениях.

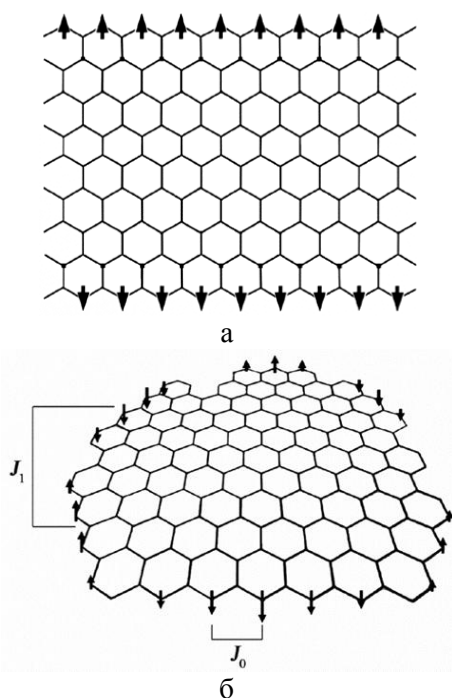


Рис. 3. Схематическое изображение краевой магнитной структуры в нанографене: а – полубесконечная нанографеновая лента с зигзагообразными краями [20]; б – наноразмерный кусок графена с зигзагообразной формой некоторых краев [23];  $J_0$  – и  $J_1$  – соответственно обменное взаимодействие внутри и между зигзагообразными участками краев

Fig. 3. The schematic representation of the nanographene edge magnetic structure: а – semi-infinite nanographene ribbon with zigzag edges [20]; б – nano-sized piece of graphene with zigzag form of some edges [23];  $J_0$  – and  $J_1$  – are intra- and inter-zigzag-edge exchange interactions, respectively

В нанографенах с зигзагообразными краями, упакованных турбостратно, периферийные  $\pi$ -электронные состояния сохраняются [23]. Однако при упорядоченной упаковке нанографенов их электронное строение зависит как от числа, так и типа упаковки слоев [25–27]. Так, например, в нанографите, содержащем нечетное (четное) число одинаково упакованных нанографенов, краевые

$\pi$ -электронные состояния присутствуют (отсутствуют) [27].

Несмотря на вышеизложенные успехи теоретических исследований  $\pi$ -электронных состояний краев сотовидных углеродных сеток, на сегодняшний день еще нет общепризнанной оценки соотношения энергий их седло- и зигзагообразных участков. Вследствие этого нет и возможности предсказать мотивы строения краев реальных углеродных сеток, тем более, когда они являются частью более сложных углеродных структур. Не разработаны пока и технологии выращивания углеродных сеток с нужной геометрией краев (в то же время, интенсивные изыскания в этом направлении ведутся и уже есть первые обнадеживающие результаты [28]). По этой причине эксперименты, нацеленные на выявление краевых  $\pi$ -электронных состояний и изучение их влияния на свойства той или иной углеродной структуры, выполняются сегодня, в основном, на объектах с присущей их происхождению геометрией краев.

Прямые экспериментальные доказательства наличия пика плотности  $\pi$ -электронных состояний вблизи зигзагообразных участков краев сотовидной углеродной сетки были получены методами сканирующей туннельной спектроскопии (СТС) [29–31]. Сами зигзагообразные участки краев углеродных структур в этих исследованиях были предварительно идентифицированы методом сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) [29–31]. И. Ниими и др. [29] методами СТМ и СТС изучили края террас одноатомной толщины на поверхности кристаллитов графита с размерами  $\approx 150$  нм. Такие кристаллиты образуются, например, при терморасширении пластинки высокоориентированного пиролитического графита (ВОПГ), интеркалированного азотной кислотой. И. Кобайаши и др. [30] этими же методами изучили края нанографенов, выращенных на поверхности пластинки ВОПГ из наноалмазов посредством их высокотемпературной обработки в инертной атмосфере. З. Клусек и др. [31] использовали методы СТМ и СТС для изучения краев сотовидной углеродной сетки, выращенной на поверхности поликристаллического иридия. Во всех перечисленных работах вблизи зигзагообразных участков краев изученных углеродных структур был выявлен отчетливый пик локальной плотности  $\pi$ -электронных состояний, энергия которого ниже энергии Ферми на  $25 \pm 5$  мэВ [29–31]. Вблизи седлообразных участков краев изученных углеродных структур подобный пик никем из исследователей не был зафиксирован [29–31].

Исследования методом СТМ многоатомных вакансий в графене, образовавшихся при его