

ОБЗОРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ

## **Физика и химия графена.**

### **Эмерджентность, магнетизм, механофизика и механохимия**

Е.Ф. Шека, Н.А. Попова, В.А. Попова

*Графен рассматривается как специфический объект, особенности электронной структуры которого представлены в свете общей концепции эмерджентных явлений, возникающих в результате квантового фазового перехода, вызванного нарушением непрерывной симметрии. Первым рассмотрено нарушение спиновой симметрии электронной системы графена, обусловленное корреляцией его лиших  $p_z$ -электронов. Корреляция зависит от расстояния между этими электронами и становится заметной, когда кратчайшее расстояние между ними, определяемое длиной  $C=C$ -связи, превышает критическое значение  $R_{cr} = 1,395 \text{ \AA}$ . Неограниченный метод Хартри–Фока (UHF-формализм) надёжно свидетельствует о факте нарушения симметрии и обеспечивает достаточно высокий уровень количественного самосогласованного описания проблемы. Эмпирически подтверждены и убедительно сертифицированы такие UHF-эмерженты, как: 1) открытоболочечный характер электронных спин-орбиталей; 2) расщепление и/или спиновая поляризация электронного спектра; 3) спин-смешанный характер основного состояния и, как следствие, нарушение точной спиновой мультиплетности электронных состояний; 4) наличие локальных спинов при нулевой полной спиновой плотности. Такой подход значительно расширяет представление об основном состоянии графена и других  $sp^2$ -наноуглеродов и даёт не только чёткое видение спиновых особенностей химии графена, придавая ей эмерджентный характер, но и предсказуемо указывает на появление новых эмерджентов, имеющих отношение к физике графена. В последнем случае нарушение симметрии касается не только спиновой системы, но и обращения времени и вызывает к жизни такие особенные физические свойства графена, как ферромагнетизм, сверхпроводимость и топологическая нетривиальность. В обзоре впервые показано, что не только ферромагнетизм графена, но и его механические свойства являются, по существу, эмерджентными; эта отличительная особенность распространяется на всю физику графена.*

**Ключевые слова:** графен, графан, молекулы с открытыми оболочками, эмерджентные явления, нарушение спиновой симметрии, квантово-химическое приближение UHF, квазирелятивистское приближение Дирака, гексагональная сотовая структура, фермионы Дирака, спин-орбитальное взаимодействие, локальные спины, нарушение симметрии обращения времени, топологическая нетривиальность, высокотемпературный ферромагнетизм, интерфейсная сверхпроводимость, механические свойства, статическая деформация, динамическая деформация, ковалентные связи

PACS numbers: 62.25.-g, 68.65.Pq, 73.22.Pr

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNr.2017.11.038233>

## **Содержание**

1. Введение (721).
2. Основы эмерджентности графена (721).
  - 2.1. Эмерджентные явления в многоэлектронной системе.
  - 2.2. UHF-эмерженты открытоболочечных молекул и физическая реальность.
  - 2.3. Локальные эмердженты в ландшафте молекул графена.
  - 2.4. Основы вычислительной спиновой химии графена.
  - 2.5. Нерелятивистский и релятивистский UHF-формализм.
  - 2.6. Релятивистские электроны кристалла графена.
  - 2.7. Характерные черты конусных спектров Дирака.
  - 2.8. Дираковские фермионы и топологическая нетривиальность графена.
  - 2.9. Комментарии о превращении графена из полуметалла в полупроводник.
  - 2.10. Апостериорные размышления.
3. Магнетизм как эмерджентное свойство графена (740).
  - 3.1. Неожиданные особенности и отличительные черты экспериментальных результатов.
  - 3.2. Магнитное поведение молекул графена.
  - 3.3. Высокотемпературная магнитная топологическая фаза графена.
  - 3.4. Ферромагнетизм магнитных примесей, адсорбированных на графене.
  - 3.5. Сверхпроводимость графена.
4. Механофизика и механохимия графена и графана (746).
  - 4.1. Носят ли механические свойства графена эмерджентный характер?
  - 4.2. Статическая деформация графена.
  - 4.3. Одноосное растяжение графена.
  - 4.4. Одноосное растяжение графана.
  - 4.5. Механическая деформация и динамические свойства.
  - 4.6. Эмерджентная механика графена: сё настоящее и будущее.
5. Заключение (768).
- Список используемых сокращений (769).
- Список литературы (770).

Е.Ф. Шека, Н.А. Попова, В.А. Попова. Российский университет дружбы народов (РУДН),  
ул. Миклухо-Маклая 6, 117198 Москва, Российская Федерация  
E-mail: sheka@icp.ac.ru

Статья поступила 16 мая 2017 г.,  
после доработки 6 ноября 2017 г.

*Как это обычно бывает с непредсказуемыми явлениями, именно эксперименты, а не теории, скажут нам, так это или нет. Теории могут помочь нам лучше понять эксперимент, в особенности если обеспечивают хороший модельный вакуум, но главное основание для этого вывода состоит в том, что эксперименты не оставляют нам альтернативы.*

Р. Лафлин (R. Laughlin [2, с. 298])

## 1. Введение

Настоящий обзор представляет графен, этот замечательный материал Дирака, в свете расширенного ответа на один из главных вопросов науки о нём — графеники, вынесенный в эпиграф. Этот вопрос касается отношения между эмпирической и виртуальной графеникой, и его постановка вызвана исключительным положением, которое занимает виртуальный партнёр. Действительно, никогда прежде теоретические и вычислительные работы не занимали столько места в естественных науках. Широкая доступность современных методов расчёта, сравнимая лёгкость их осуществления по сравнению со всеми возрастающими сложностями и высокими требованиями реальных экспериментов ставят виртуальную графенику в заведомо преимущественное положение, невольно вызывая в ней претензии на положение концептуального лидера. Поэтому не является случайным то обстоятельство, что среди многочисленных публикаций, исчисляемых многими сотнями, существенное место занимают работы, заключительные выводы которых декларируют открытие новых свойств графена, создание нового материала, подобного графеновому, и/или предложения новых методов, позволяющих влиять на свойства графена желательным образом. А как в действительности обстоит дело? Являются ли претензии сегодняшнего "mainstream" виртуальной графеники на лидерство обоснованными и на чём они базируются? Не остаются ли вне поля зрения исследователей какие-то очень важные особенности графена? В предлагаемом обзоре мы постараемся ответить на эти вопросы.

Надёжность каждого метода исследования и получаемых с его помощью результатов определяется его инструментарием. Одним из основных инструментов современной виртуальной графеники являются программы расчётов, алгоритмы которых используют теорию функционала плотности (DFT) применительно либо к молекулам, либо к кристаллам с заданной структурной ячейкой, повторённой в пространстве применением периодических граничных условий. Основными версиями используемых программ являются программы ограниченного квантово-химического (OKX) приближения без учёта спина электронов. Вторым по использованию инструментом служат программы на основе алгоритмов приближения сильной связи (Tight Binding, TB), предназначенные главным образом для расчёта свойств кристалла. Однако и в этом случае алгоритмы соответствуют OKX-приближению, а предварительные определения структурных элементов расчёта производятся с использованием DFT-программ.

Анализ результатов расчётов показывает, что максимальная точность воспроизведения эмпирических данных по энергии находится в пределах 10–15 %. Точность рассчитанных структурных данных того же порядка. Если в большинстве случаев такие точности являются вполне удовлетворительными и не включают сокрытия

каких-то качественных изменений, то в случае графена изменение длины C=C-связи на 1,5 % от 1,40 Å в молекуле бензола до 1,42 Å в графене приводит к существенному качественному преобразованию системы электронов молекулы бензола с закрытыми оболочками в открытую-оболочечную систему электронов графена. Этот переход сопровождается понижением энергии в пределах нескольких процентов и оказывается вне зоны доступа DFT- и TB-методов расчёта.

Однако в системе с термодинамически большим числом электронов существуют особые состояния, подверженные квантовым фазовым переходам, характеризующимся малой энергией, и приводящие к возникновению новых свойств, называемых эмерджентными [1–5]. Открытую-оболочечная структура электронной системы является одним из таких свойств, что даёт нам основание для рассмотрения графена с точки зрения эмерджентности его свойств. Поскольку речь идёт об особенностях, спрятанных в пределах точности методов DFT и TB, при их установлении и объяснении приходится отказаться от этих методов. Авторы в основу обсуждения этой проблемы положили результаты, полученные при использовании неограниченного метода Хартри–Фока (UHF), достоверность которых в каждом конкретном случае определялась сравнением с экспериментальными данными. Результатом этой работы явилась концепция эмерджентной эмпирической и виртуальной графеники, представленная на суд читателей.

Обзор состоит из трёх основных разделов (2–4), введения и заключения. Раздел 2 посвящён описанию эмерджентности многоэлектронной системы и UHF-эмерджентов открытого-оболочечных электронных систем: приводятся доказательства их физической реальности для молекул в общем случае и молекул графена в частности. Эффективность UHF-приближения для описания эмерджентных свойств молекул графена рассматривается на примере его спиновой химии, и обсуждается сохранение качественного вида и количественных характеристик UHF-эмерджентов при учёте релятивистских эффектов. Кратко описывается электронная структура кристалла графена в квазирелятивистском приближении и обсуждаются возможные эмерджентные явления, приводящие к топологической нетривиальности графена. Заканчивается раздел 2 комментариями о непреодолимых трудностях на пути желаемого превращения графена из полуметалла в полупроводник. В разделе 3 эмерджентная физика графена рассматривается на примере его ферромагнетизма и сверхпроводимости. В разделе 4 обсуждается слитность эмерджентного характера физики и химии графена на примере его механофизики и механохимии. Заключение содержит основные выводы, касающиеся универсальности уникальных свойств графена, обусловленных эмерджентным характером его электронной системы вследствие нарушения спиновой симметрии и симметрии обращения времени.

## 2. Основы эмерджентности графена

### 2.1. Эмерджентные явления в многоэлектронной системе

Начало обсуждению эмерджентных явлений в физике было положено работой лауреата Нобелевской премии по физике П. Андерсона (P. Anderson) "More is different"

[1], в которой рассматривалась проблема, возникающая при анализе особенностей решения многоэлектронных гамильтонианов, в частности, гамильтониана Хартри–Фока, когда стандартные симметричные (читай ОКХ) решения ограниченного метода Хартри–Фока (RHF) не соответствуют физической реальности и заменяются приближением UHF. Замена касается способа представления волновой функции, оставляя при этом гамильтониан неизменным. Эта дискуссия была поддержанна другими известными физиками, в том числе ещё одним лауреатом Нобелевской премии по физике Р. Лафлином (R. Laughlin), и открыла в дверь в область неожиданных явлений [2–6]. Суть проблемы заключается в том, что решения RHF подчиняются редукционистскому взгляду на электронную систему, при котором система многих взаимодействующих электронов адиабатически сводится к сумме решений для индивидуальных электронов, когда взаимодействие выключается. В противоположность этому, UHF-решения не подчиняются такому закону, в результате чего в остатке оказываются новые явления, получившие название эмерджентных. Ключевым, таким образом, становится ответ на вопрос: можно ли считать эти остаточные явления соответствующими физической реальности? Ответ на поставленный вопрос разделяет квантовых химиков на "редукционистов" и "эмержентистов", отвечающих "НЕТ" и "ДА" соответственно. Возвращаясь к виртуальной графенике, следует отметить, что на сегодняшний день она в преобладающем большинстве представлена редукционистами. Ряды эмерджентистов малочисленны, и настоящий обзор представляет собой, по сути, первую попытку представления их точки зрения, сфокусированную на особенности электронных свойств графена.

Прежде чем переходить к изложению эмерджентной графеники, рассмотрим основные положения эмерджентистской концепции, которые в полной мере могут быть распространены на многоэлектронную систему. Целью концепции является «охарактеризовать определённые явления как "новые", и это не только в психологическом смысле неожиданно, но и в теоретическом смысле необъяснимо или непредсказуемо на основе информации о пространственных частях или других составляющих систем, в которых явления происходят и которые в этом контексте часто упоминаются как "целевые"»<sup>1</sup> [7]. Следуя этой концепции и согласно определению Андерсона [1], эмерджентное явление представляет собой коллективный эффект большого числа частиц (электронов), требующий для своего воплощения мало энергии, который не может быть строго получен из микроскопических уравнений движения и который полностью исчезает, когда система разбирается на составляющие её части (электроны). Эмерджентные явления подчиняются определённым закономерностям, сформулированным как принципы Эрмана (J. Earman) [8] и Баттерфилда (J. Butterfield) [9]:

- Принцип Эрмана: хотя идеализации полезны и, возможно, даже необходимы для прогресса в физике,

здравый принцип интерпретации, казалось бы, заключается в том, что никакой эффект не может считаться истинным физическим эффектом, если он исчезает, когда идеализации отменяются.

- Принцип Баттерфилда: существует более слабое, но всё же яркое, новое и надёжное поведение, которое возникает до того, как мы достигнем предела, т.е. для конечного  $N$ . И именно это более слабое поведение является физически реальным.

Определённая черта под дискуссиями об эмерджентных явлениях была подведена в Нобелевской лекции лауреата Нобелевской премии по физике 1998 года Лафлина [2]. По мнению этого выдающегося физика, главное достижение которого на десятилетие опередило начало эры графена, но, как будет показано в заключении, имеет к нему прямое отношение, реальность эмерджентных явлений устанавливается не теориями, а экспериментом. Теории могут помочь лучше понять эксперименты, но более глубокая причина сделать правильный вывод заключается в том, что эксперименты безальтернативны. Заканчивая свою лекцию, Лафлин сказал:

*«Я не знаю, являются ли свойства Вселенной, как мы её знаем, фундаментальными или эмерджентными, но я считаю, что только возможность допущения последнего должна заставить содружество теоретиков остановиться, потому что это подразумевает наличие более одного набора микроскопических уравнений, согласующихся с экспериментом, — при этом мы лишены способности различать эти микроскопические уравнения, пока не исчерпаны все улучшающиеся экспериментальные методики, — а также то обстоятельство, что истинная природа этих уравнений не имеет отношения к нашему миру. Таким образом, призыв к традиционному мышлению о Вселенной, основанному на таких малонаучных открытиях, вызывает беспокойство, и очень глубокое... Я подчёркиваю это потому, что в физике твёрдого тела есть прискорбная тенденция уравнять понимание природы и способность её моделирования; настойчивое намерение, которое в ряде случаев приводит к игнорированию или неверному истолкованию более высокого организационного принципа, действительно ответственного за наблюдаемый эффект»* (перевод Е.Ф. Шека).

Соображения о том, что эмерджентистская концепция имеет отношение к графену, не новы [6, 10, 11]. Однако авторы обзора пришли к такому заключению, не зная о цитированных работах и основываясь на исключительных свойствах этого материала. Одним из основных посылов стало то обстоятельство, что среди лавинообразного потока статей, тем или иным образом касающихся графена, трудно отыскать публикацию, которая не открывалась бы ссылкой на стандартный набор уникальных приложений, ожидающих графен, в качестве основной мотивации выполненных исследований. Этот факт, вероятно, является естественной реакцией на беспрецедентно высокую плотность потока, с одной стороны, и исключительно широкий круг охватываемых вопросов, представляющих интерес, с другой. По-видимому, подобная ссылка служит единственным кодом-заклинанием, который открывает вход в область невероятного смешения научных дисциплин, методов, целей и результатов исследования. Среди огромной массы информации та её часть, которая относится к фундаментальным наукам, убедительно свидетельствует о выдающемся значении графена, являющегося пока единствен-

<sup>1</sup> Такая формулировка эмерджентной концепции по отношению к физической системеозвучна её общефилософской формулировке: «Эмердженту, как типу внезапного изменения, противопоставляется обычное количественное изменение (результат). Эмерджент невозможно рационально объяснить или логически вывести из предшествующих уровней существования исходных элементов; он объявляется "простой целостностью", неразложимой на части» (*Современный философский словарь* (Ред. В. Кемеров) (Москва: Панпринт, 1998).

ным известным объектом, который смог объединить естественные науки от математики до геологии. В свою очередь, не поддающийся усвоению и пониманию во всей полноте объём информации неизбежно порождает разделение науки о графене на отдельные ветви, такие как физика графена, а также его химия, биофизика и биомедицина и т.д. При этом графен сохраняет свою уникальность во всех из них, демонстрируя удивительную универсальность. Если один и тот же объект-вещество обуславливает уникальность явлений во всех этих областях, наступает время задать себе вопрос: в чём причина этой универсальной уникальности?

В поисках ответа на этот вопрос становится очевидным, что особенность, которая может стать основой универсальной уникальности многоэлектронной системы, касается её самых глубинных фундаментальных свойств. Среди этих свойств, в первую очередь, обращает на себя внимание непрерывная симметрия, а именно спиновая и временная симметрия. Но именно вопрос о влиянии нарушения симметрии на поведение многоэлектронной системы и о связи этого обстоятельства с эмерджентностью был поднят в уже цитированной выше работе Андерсона [1]. Как хорошо известно, при переходе от RHF-формализма к UHF замена RHF-функций их UHF-аналогами означает переход от однодетерминантного спин-симметричного приближения к двухдетерминантному приближению с нарушенной спиновой симметрией, что явилось воплощением широко известной идеологии Лёвдина (P-O. Löwdin) "разные орбитали для разных спинов" (different orbitals for different spins) [12].

Суть возникающей при этом проблемы состоит в том, что волновые функции UHF, являясь собственными функциями как электронного гамильтонiana (тождественного гамильтониану RHF-формализма), так и оператора  $z$ -проекции спина  $S_z$ , могут либо выполнять эту роль, либо из-за нарушения спиновой симметрии отказываться выполнять её для оператора квадрата спина  $\hat{S}^2$ . Отличие UHF-решения от спин-симметричного решения RHF проявляется в понижении общей энергии системы,  $\Delta E^{RU} = E^{RHF} - E^{UHF} > 0$ , и значительном смещении ("загрязнении") спинов,  $\Delta \hat{S}^2 = \hat{S}_{UHF}^2 - \hat{S}_{exact}^2$ , что, в свою очередь, нарушает чистоту спиновой мультиплетности основного состояния системы и приводит к появлению дополнительной спиновой плотности. Набор этих величин является именно тем характерным признаком, согласно которому по принципу Баттерфилда рассматриваемую электронную систему следует считать способной к эмерджентному поведению.

В противоположность этому, сторонники редукционистской концепции нередко объявляют смещение спинов недостатком метода UHF, приводящим к ошибочным результатам (см. [13, 14] и ссылки там). Вместе с тем никаких сомнений не вызывает сам факт того, что наличие ненулевых значений величин  $\Delta E^{RU}$  и  $\Delta \hat{S}^2$  указывает на значительную корреляцию электронов, которая требует для своего правильного описания использования многодетерминантных схем конфигурационного взаимодействия (CI). В соответствии с этой же концепцией существует незыблемое мнение, что если бы двухдетерминантное приближение UHF как первый этап CI можно было улучшить в направлении к полной теории CI, то можно было бы ожидать логического восстановления непрерывной симметрии и удаления спинового загрязнения.

Однако, как было отмечено Лафлином [2], восстановление непрерывной симметрии не является бесспорным. Действительно, «...если в системе содержится термодинамически большое количество частиц, то может случиться, что небольшое изменение в уравнениях движения приводит к очень сильной перестройке основного состояния и низколежащих возбуждений и, как следствие, разрушению взаимно-однозначного отображения (the one-to-one mapping). Это есть квантовый фазовый переход. Мы говорим, что два состояния являются одной и той же фазой материи, если их можно постепенно преобразовать друг в друга, не вовлекая в квантовый фазовый переход, и разными фазами вещества, если такое преобразование невозможно» (перевод Е.Ф. Шека).

В связи с этим очевидно, что применительно к нарушению спиновой симметрии в приближении UHF возможны две ситуации: 1) ожидание восстановления непрерывной симметрии, обеспечиваемое переходом к многодетерминантным спин-проективным волновым функциям более высоких уровней теории CI, и 2) невозможность восстановления непрерывной симметрии таким путём и признание факта нарушения симметрии и существования квантового фазового перехода в рассматриваемой электронной системе, склонной к проявлению эмерджентности. Первый случай действительно выполняется для небольших систем, состоящих из нескольких лёгких атомов (см. [4, 15] и ссылки там). Многоатомные системы как системы с термодинамически большим числом частиц более терпимы к нарушению симметрии и сопровождающему его квантовому фазовому переходу [1–5], вследствие чего UHF-решение становится хорошим приближением для описания их основного состояния.

Одновременно глоссарий основного состояния неизбежно обогащается новыми терминами, иногда называемыми "новыми параметрами порядка" [4], которые указывают на новые свойства, приобретённые электронной системой и представляемые как эмердженты. Набор UHF-эмерджентов довольно широк. Так, неполный список соответствующих величин включает указанные ранее понижение энергии системы  $\Delta E^{RU}$  и смещение спинов  $\Delta \hat{S}^2$ , дополненные расщеплением, или спиновой поляризацией, энергетических термов, нарушением точной спиновой мультиплетности электронных состояний, наличием локальных спинов с наперёд заданными значениями для каждого атома даже в случае нулевой суммарной спиновой плотности, количественными характеристиками молекулярной и атомной химической восприимчивости (активности) и др.

Эмерджентный характер основного состояния имеет прямое отношение к графену. Эмпирически, разделённые на микро- (nano-) и макроразмерные, графеновые образцы образуют два больших пула, характеризующихся пространственно не квантованными (молекулярными) и квантованными (кристаллическими) электронными свойствами соответственно. Эти два пула группируют графеновые материалы, обеспечивающие низкие (low-performance) и высокие (high-performance) эксплуатационные качества в соответствующих приложениях [16]. Поскольку нарушение непрерывной симметрии не зависит от конкретных деталей, относящихся к каждому конкретному объекту [1–5], оно является универсальным свойством всего семейства графенов и становится надёжным путеводителем в океане доступных фактов и наблюдений в поисках общих эмерджентных явлений, характерных

для изучаемых свойств. Предлагаемый обзор является первым примером такого странствования, позволившего установить, что концепция нарушенной непрерывной симметрии позволяет объединить специфические спин-зависимые химические свойства молекул графена, включая их механохимию, топохимию и биомедицину, с зависящими от спина физическими свойствами кристаллов, такими как ферромагнетизм, сверхпроводимость и топологическая нетривиальность. Эмерджентность последних ещё более усиливается нарушением симметрии обращения времени. В соответствии с эпиграфом к данному обзору, заключения о принадлежности этих явлений к эмерджентным делаются на основе согласия экспериментальных наблюдений и предлагаемых теоретических интерпретаций.

## 2.2. UHF-эмердженты открыто-оболочечных молекул и физическая реальность

Эмерджентные свойства присущи далеко не всем молекулам, вследствие чего по этому признаку они делятся на два типа, существенно различающихся между собой, а именно, на молекулы с замкнутыми (*closed-shell*) спин-симметричными электронными оболочками (спин-орбиталями) без эмерджентных особенностей и молекулы с открытыми (*open-shell*) оболочками, проявляющие эмерджентные свойства. Принадлежность к одному из этих двух типов определяется внутренними электронными и структурными свойствами молекул. Главным признаком молекул с открытыми оболочками является наличие в них ненасыщенных валентных связей, или лишних электронов. Вследствие этого молекулы с насыщенными валентными связями, как правило, относятся к первому типу и становятся открыто-оболочечными лишь при стимулированной каким-либо способом диссоциации связей. Однако наличие ненасыщенных валентных связей является необходимым, но не всегда достаточным условием того, чтобы молекула приобрела открыто-оболочечные свойства. Примером может служить молекула бензола с шестью лишними  $p_z$ -электронами, все электронные оболочки которой закрыты и содержат по два электрона с противоположными спинами. Однако если расстояние между  $p_z$ -электронами, определяемое длиной C=C-связи, становится больше  $R_{\text{cr}} = 1,395 \text{ \AA}$ , то молекулы, состоящие из набора бензольных (бензойных) колец, становятся молекулами с открытыми оболочками [17].

Семейство  $\text{sp}^2$ -наноуглеродов, включающее в себя фуллерены, углеродные нанотрубки и графен, объединяет уникальный набор молекул с кратными C=C-связями. Эти молекулы характеризуются достаточноенным набором равновесных C=C-связей, длина преобладающего большинства которых превышает  $R_{\text{cr}}$ . В электронной структуре таких молекул происходит квантовый фазовый переход, сопровождающийся нарушением непрерывной симметрии и приводящий к эмерджентности их свойств. Опыт многочисленных квантово-химических вычислений, суммированный в монографиях [18, 19], показал, что UHF-формализм, явившийся основой постановки задачи об эмерджентности [1], уверенно вскрывает открыто-оболочечный характер этих молекул и надёжно устанавливает нарушение спиновой симметрии.

Как упоминалось ранее, вопрос о возможном восстановлении непрерывной симметрии при применении более высоких приближений теории СІ к молекулам с от-

крытыми оболочками с нарушенной спиновой симметрией поднимался неоднократно. Однако в случае  $\text{sp}^2$ -наноуглеродов получены убедительные расчётные и эмпирические доказательства, не оправдывающие этих ожиданий. Так, вычислительный эксперимент, проведённый для 14 полиароматических радикалов с использованием ряда различных СІ-подходов, таких как UMP2, QCISD, а также UHF и UDFT [20], показал, что величины спинового загрязнения  $\Delta\hat{S}^2$ , указывающего на открыто-оболочечный характер молекул, хорошо согласуются между собой в случае первых трёх методов, однако остаются нулевыми и свидетельствуют о закрытом характере оболочек этих же молекул в случае UDFT. Отклонение значений энергии молекул, полученных в UHF-приближении, от значений, полученных с использованием более высоких СІ-приближений, составляет не более 10 %. Основанное на волновых функциях приближение UHF с явной очевидностью хорошо приспособлено для описания эффектов нарушенной симметрии, в то время как DFT-формализм менее адаптирован к рассмотрению тонких особенностей корреляции электронов с разными спинами, о чём неоднократно упоминалось в литературе [21, 22].

Каждая волновая функция UHF генерирует ненулевую матрицу спиновой плотности, а её действительная и мнимая части являются спиновой плотностью и плотностью спинового тока, создавая эмерджентную спиновую структуру [23]. Дополнительными количественными характеристиками этой структуры являются полное,  $N_D$ , и парциальное по отношению к каждому атому,  $N_{DA}$ , числа эффективно неспаренных электронов [24–26], определяя тем самым радикальное состояние молекулы как целого и её отдельных атомов на количественном уровне. Для углеродных молекул с чётным числом электронов и равными числами электронов с разными спинами  $N_\alpha = N_\beta$  величина  $N_D = 2\Delta\hat{S}^2$ . Обе величины  $N_D$  и  $N_{DA}$  поддаются вычислительной и экспериментальной проверке. Так, применительно к набору *n*-полиароматических углеводородов (*n*-ПАУ) рис. 1 представляет рассчитанные значения  $N_D$ , полученные с использованием UHF-алгоритмов<sup>2</sup> и метода ренормализованной группы матрицы плотности (DMRG) (см. [29] и ссылки там).

Как видно из рис. 1, оба набора данных практически идентичны. Более того, линейно нарастающая зависимость  $N_D(n)$  от числа бензойных колец в молекулах прекрасно объясняет затруднённость экспериментального синтеза более длинных *n*-ПАУ, среди которых пентацен (*n* = 5) является последним хорошо охаракте-

<sup>2</sup> Графен и другие  $\text{sp}^2$ -наноуглероды относятся к так называемым "singletным" открыто-оболочечным молекулам, для которых числа электронов со спинами  $\alpha$  и  $\beta$  равны,  $N_\alpha = N_\beta$ . При UHF-расчёте таких молекул возникает проблема с исходными матрицами электронной плотности, поскольку приведённое выше равенство делает их одинаковыми для обоих спиновых семейств. Впервые решить эту проблему удалось для программы CLUSTER-Z1, с помощью которой были получены результаты, суммированные в монографиях [18, 19] и представленные в данном обзоре. Было предложено использовать в качестве нулевого приближения для матриц электронной плотности результаты их расчёта в триплетном (или более высоком) спиновом состоянии [26]. В настоящее время этот принцип используется в широко распространённом комплексе программ NWChem [27]. Проблема особо оговаривается для совокупности программ Gaussian-03 [28].

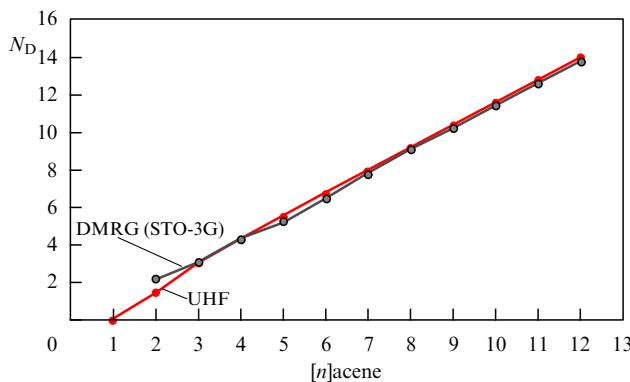


Рис. 1. Полное число эффективно неспаренных электронов  $N_D$  в  $n$ -полиаценах, рассчитанное с использованием приближений DMRG (Density Matrix Renormalization Group, STO-3G) и UHF. (Адаптировано из [29].)

ризованным полиаценом. Как оказалось, более высокие полиацены, действительно, очень реакционноспособны, вследствие чего ПАУ с  $n = 6, 7$  и  $8$  могут существовать только в модифицированном виде, когда введённые дополнительно защищающие группы ингибируют свойственную этим молекулам высокую химическую активность, или в кристаллических нейтральных матрицах при очень низкой температуре. Молекулы с  $n > 8$  вообще не поддаются химическому синтезу.

В дополнение к косвенному проявлению  $N_D$ , последнее десятилетие обеспечило убедительные прямые доказательства существования  $N_D$  путём сканирования его  $N_{DA}$ -фракций по атомам открыто-оболочечных молекул с помощью бесконтактной атомно-силовой микроскопии (NC-AFM) с молекулой оксида углерода на конце зонда (CO-иглы) (см. [30, 31] и ссылки там). Пентацен и набор олимпиценов и триангulenов, состоящих из конденсированных бензoidных циклов с  $n = 5$ , составляют пионерскую часть пула молекул, изученных этим способом к настоящему времени. Полученное AFM-изображение молекулы пентацена, представленное на рис. 2а

(слева), показывает, что взаимодействие атома кислорода на конце иглы с атомами молекул неравномерно: максимально в центре молекулы и спадает к её концам. Как видно из рисунка, AFM-изображения при этом хорошо согласуются с инвертированными по яркости рассчитанными атомными картами  $N_{DA}$  этих молекул на рис. 2б, светлые пятна на которых показывают атомы с максимальной химической активностью [29].

Когда обзор был уже в редакции, появилось сообщение о новых возможностях AFM, предоставляемых новой конфигурацией игл с одиночным атомом кислорода на конце ( $\text{CuO}_x$ -игла) [32]. На рисунке 2а (справа) показано AFM-изображение молекулы 3, 4, 9, 10-перилен-тетракарбоксил-диангидрида (PTCDA). В отличие от предыдущего случая, цветовой контраст AFM-изображения, полученного при сканировании  $\text{CuO}_x$ -иглы по молекуле, выявляет атомы углерода с максимальным взаимодействием с атомом кислорода на игле микроскопа светлыми пятнами. Вследствие этого картина AFM-изображения находится в прямом согласии с расчётной  $N_{DA}$ -картой молекулы PTCDA (рис. 2б), отчётливо выявляя атомы с максимальной химической активностью. Такое же согласие между полученным AFM-изображением [32] и рассчитанной  $N_{DA}$ -картой [33] наблюдается и для молекулы дикоронулена со сложной конфигурацией конденсированных бензoidных колец.

Аналогичное соответствие наблюдается и в случае графеновой наноленты с нетерминированными краями и концами [34], AFM-изображение которой, полученное при сканировании CO-иглой по  $(n, 3)$ -наноленте, представлено на рис. 3а. Как видно из рисунка, картина AFM-изображения находится в прямом согласии с расчётной  $N_{DA}$ -картой молекулы нанографена  $(15, 3)\text{NGr}$  (рис. 3б), отчётливо выявляя тем самым двухзонную структуру графенового пула эффективно неспаренных электронов. В свою очередь, совокупность данных, приведённых на рис. 1–3, является убедительным свидетельством того, что  $N_D$ - и  $N_{DA}$ -эмерженты  $\text{sp}^2$ -наноуглеродов представляют собой физическую реальность.

Согласно UHF-расчётом, в случае чётного числа валентных электронов суммарная спиновая плотность

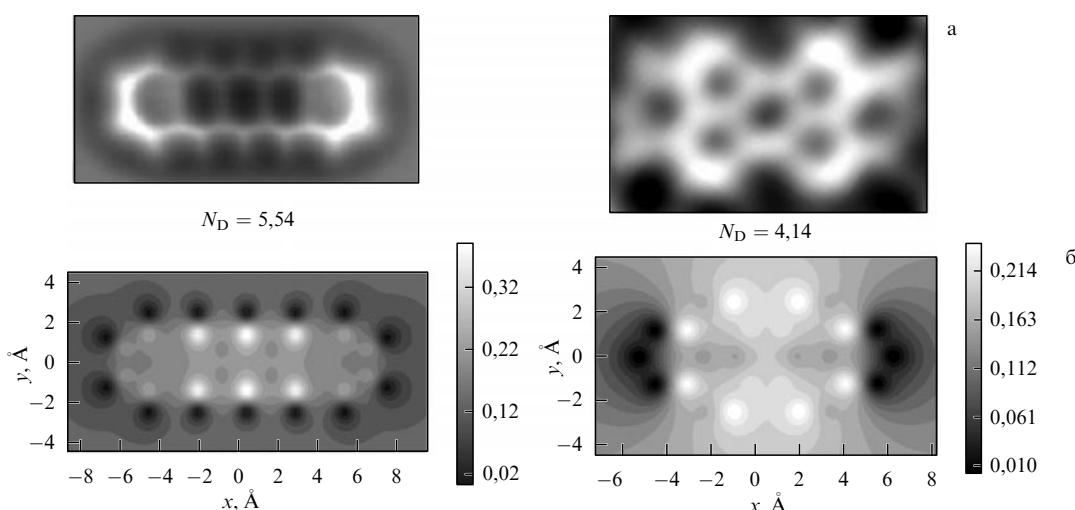
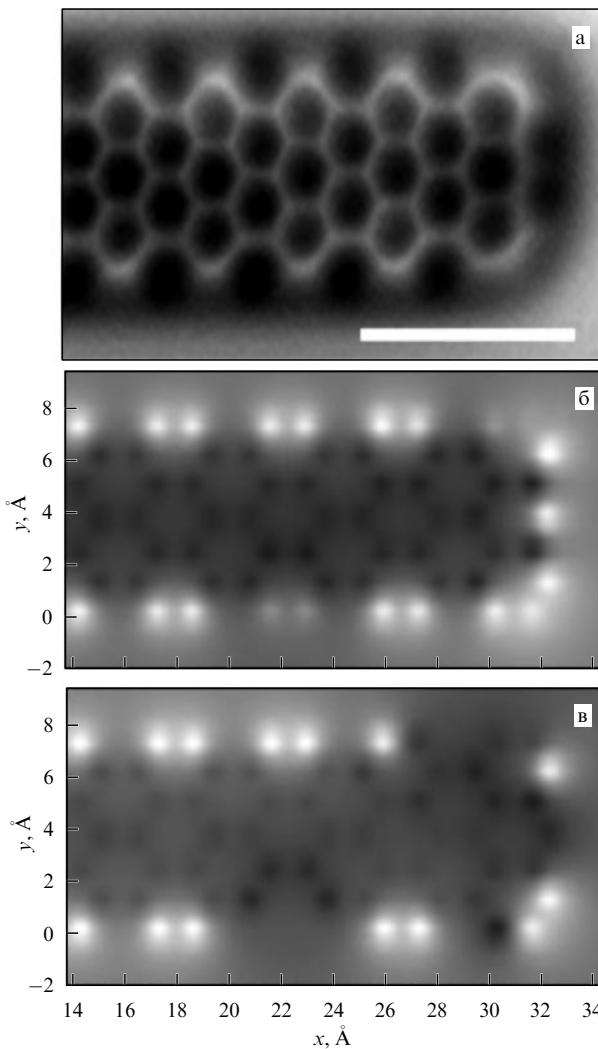


Рис. 2. (а) AFM-изображение с атомным разрешением молекул пентацена на поверхности  $\text{Cu}(111)$  (CO-игла) и PTCDA на поверхности  $\text{Ag}(111)$  ( $\text{CuO}_x$ -игла); адаптировано из [30] и [32] соответственно. (б) Распределение рассчитанных величин  $N_{DA}$  молекул пентацена (слева) и PTCDA (справа); адаптировано из [29] и [33] соответственно.



**Рис. 3.** AFM-изображение с атомным разрешением (а) наноленты графена с кресельными краями и зигзаговым концом; мерный отрезок соответствует 1 нм (адаптировано из [34]). Распределение  $N_{DA}$  (б) и абсолютного значения спиновой плотности (в) по атомам молекулы-ленты (15, 3)NGr с зигзаговыми краями [33]. Края и концы графеновых лент в расчёте химически не терминированы.

молекул с открытыми оболочками, порождаемая эффективно неспаренными электронами, равна нулю. Однако при этом спиновая плотность на каждом атоме молекулы нулю не равна и, изменяя свою величину и знак при переходе от одного атома к другому, обеспечивает "антиферромагнитное" обнуление суммарной плотности. На рисунке 3в приведено распределение абсолютных величин спиновой плотности по атомам представленного фрагмента молекулы (15, 3)NGr. Как видно из рисунка, спиновая плотность максимальна на краевых атомах, как и в случае  $N_{DA}$ . Однако, в отличие от  $N_{DA}$ -карты, базальная плоскость в свете спиновой плотности хорошо видна, поскольку различие в величинах плотности на краях и в плоскости существенно меньше, чем в случае изображения эффективно неспаренных электронов. В целом, картина, представленная на рис. 3б, в, характерна для любой молекулы с открытыми оболочками и позволяет говорить ещё об одном свойственном им эмердженте — системе локальных спинов с варьирующимиися в широких пределах величинами спиновой

плотности, подчинёнными антиферромагнитному обнулению её суммарной величины, если  $N_\alpha = N_\beta$ . Теперь, когда мы убедились, что UHF-эмердженты открытогооболочных молекул являются физической реальностью, рассмотрим их проявление в электронной структуре графена более детально.

### 2.3. Локальные эмердженты в ландшафте молекул графена

Графеновые молекулы представляют собой практически неисчислимый класс веществ, основанных на плоских, различающихся по форме и величине кластерах бензоидных циклов. Несмотря на это многообразие, графеновые молекулы обладают набором стандартных свойств, определяемых UHF-эмерджентами. Рассмотрим эти свойства на примере молекул, представленных прямоугольными нетерминированными (оголёнными) и терминированными (обрамлёнными) фрагментами ( $n_a, n_z$ )NGr ( $n_a$  и  $n_z$  нумеруют бензоидные циклы вдоль кресельных и зигзаговых краёв фрагментов соответственно). В приведённых далее примерах терминирование касается всех краевых атомов представленных молекул и состоит в присоединении к каждому из них либо одного атома водорода или кислорода, либо гидроксильной группы. Присоединение водорода и гидроксила уменьшает число лишних электронов каждого атома на единицу, а присоединение кислорода — на два.

В таблице 1 представлены три эмерджентные величины  $\Delta E^{RU}$ ,  $\Delta \hat{S}^2$  и  $N_D$ , которые представляют собой критерийный тройплет любой молекулы с открытыми оболочками [35]. Эти величины "первого ряда" дополнены магнитной константой  $J$  (подробнее о роли и определении этой величины см. в разделе 3.2). Как видно из таблицы, эмерджентный характер этих открытогооболочных молекул представлен достаточно убедительно. Большие величины  $\Delta \hat{S}^2$  свидетельствуют о значительной корреляции  $p_z$ -электронов молекул. В соответствии с этим, оголённые молекулы характеризуются большим числом  $N_D$  эффективно неспаренных электронов, составляющим более трети от общего числа  $p_z$ -электронов. Это число, естественно, уменьшается при терминировании, но остаётся большим, что свидетельствует о значительной радикализации молекул и их высокой химической активности и в этом случае. Собранные в табл. 1 данные

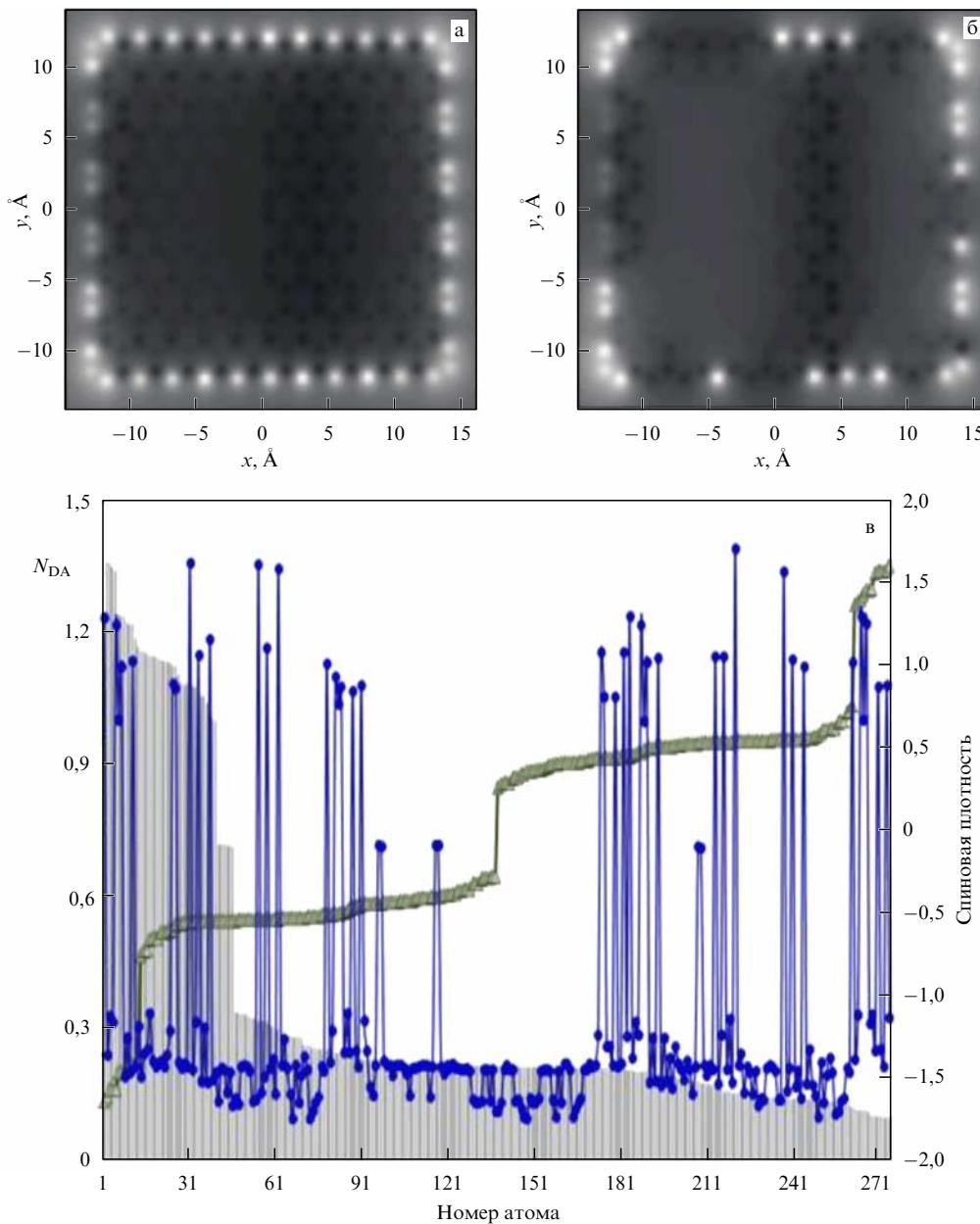
**Таблица 1.** Критерийные параметры корреляции лишних  $p_z$ -электронов и магнитные константы в прямоугольных нанографенах [35]

$(n_a, n_z)$ NGr	Лишние электроны $N$	$\Delta E^{RU}$ , ккал моль $^{-1}$	$N_D$	$\Delta \hat{S}^2$	$J$ , ккал моль $^{-1}$
Оголённые молекулы					
(5, 5)	88	307	31	15,5	-1,429
(7, 7)	150	376	52,6	26,3	-0,888
(9, 9)	228	641	76,2	38,1	-0,600
(11, 11)	322	803	97	48,5	-0,436
(15, 12)	456	1038	139	69,5	-0,324
Обрамлённые (терминированные) молекулы					
(5, 5)-H	66	55	14,6	7,3	-2,295
(5, 5)-OH	66	116	17,8	8,9	-2,074
(5, 5)-O	44	64	16	8	-2,079
(11, 11)-H	276	256	55,2	27,6	-0,587
(11, 11)-O	230	328	61,6	30,8	-0,528

представляют, в целом, зависимость UHF-эмерджентов молекул графена от размера и периферийного терминирования.

Полное число эффективно неспаренных электронов  $N_D$  не только качественно свидетельствует о радикализации молекул, но и является количественной мерой их химической активности, или *молекулярной химической восприимчивостью* (MCS), введённой в [36]. Распределение этого числа по атомам молекулы в терминах  $N_{DA}$  представляет распределение *атомной химической восприимчивости* (ACS), вследствие чего атомные карты ACS- $N_{DA}$  представляют собой "химические портреты" соответствующих молекул [37]. Как MCS- $N_D$ , так и ACS- $N_{DA}$  могут рассматриваться как новые эмерджентные "химические параметры порядка" открытого-оболочечных молекул.

Атомные карты ACS- $N_{DA}$  графена имеют очень специфический, но при этом стандартный вид. На рисунке 4 представлены локальные эмердженты —  $N_{DA}$  и спиновая плотность — оголённой молекулы (11, 11)NGr в виде атомных карт и графически. Как видно из рисунка, по обоим параметрам молекула графена делится на две резко отличающиеся части: периферию, включающую 46 краевых атомов, и внутреннюю зону медовых сот (сотовая зона в дальнейшем), или базальную плоскость. Из-за шестикратной разницы максимальных значений  $N_{DA}$  в этих областях, на рис. 4а базальная плоскость практически не видна, несмотря на значительную величину  $N_{DA} \sim 0,2$  на ней в среднем. Величины, превышающие среднее значение и расположенные в области от 0,34 до 0,22, характерны только для 40 атомов, смежных по периметру молекулы с краевыми атомами. Эта атомная



**Рис. 4.** Карты ACS- $N_{DA}$  (а) и спиновой плотности (б) оголённой молекулы (11, 11)NGr. (в) ACS- $N_{DA}$  в зависимости от номера атома в выходном файле (кривая с точками); распределение  $\max \rightarrow \min N_{DA}$  (гистограмма) и спиновой плотности (кривая с треугольником) от порядкового номера. Для первых 46 атомов: гистограмма представляет последовательно 22 зигзаговых и 24 кресельных краевых атомов [33].

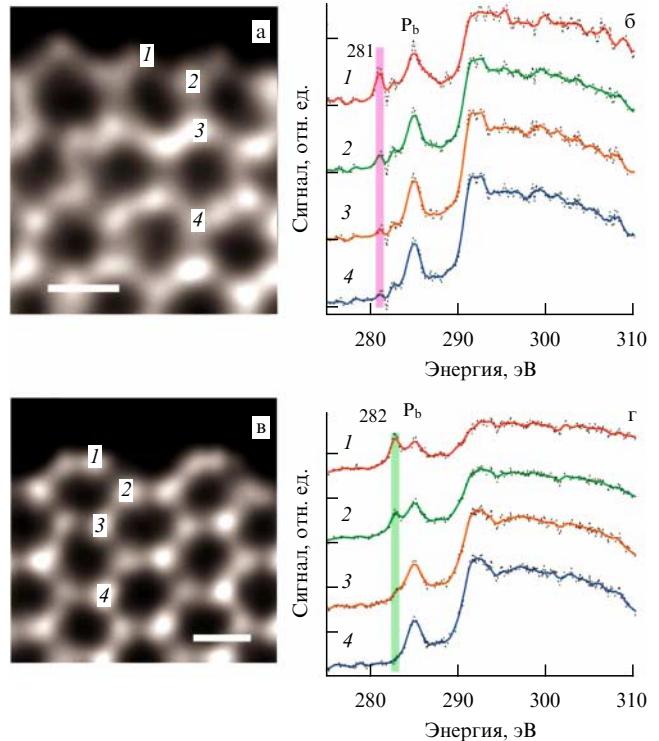
фракция отчётливо видна на гистограмме на рис. 4в для атомов с номерами от 47 до 86. Как видно из  $N_{DA}$ -гистограммы, химическая активность атомов молекулы графена сильно варьируется в пределах как краевой периферии, так и базальной плоскости (более значительно в первой области). На гистограмме наиболее интенсивные 46 атомов относятся к 22 и 24 атомам, образующим зигзаговые и кресельные края молекулы соответственно. Для зигзаговых краёв значения  $N_{DA}$  составляют 1,39–1,10, в то время как для атомов кресельных краёв дисперсия значений намного шире и составляет 1,22–0,71.

Для спиновой плотности разность значений для краевых атомов и атомов сотовой структуры существенно уменьшается, что приводит к засветке структуры в базальной плоскости на карте спиновой плотности, как это хорошо видно на рис. 4б. Обе карты — карта ACS- $N_{DA}$  и карта абсолютной величины спиновой плотности — могут рассматриваться как убедительные свидетельства наличия на атомах молекулы локальных спинов. Графическая зависимость, представленная на рис. 4в, отчётливо проявляет истоки антиферромагнитного обнуления суммарной спиновой плотности.

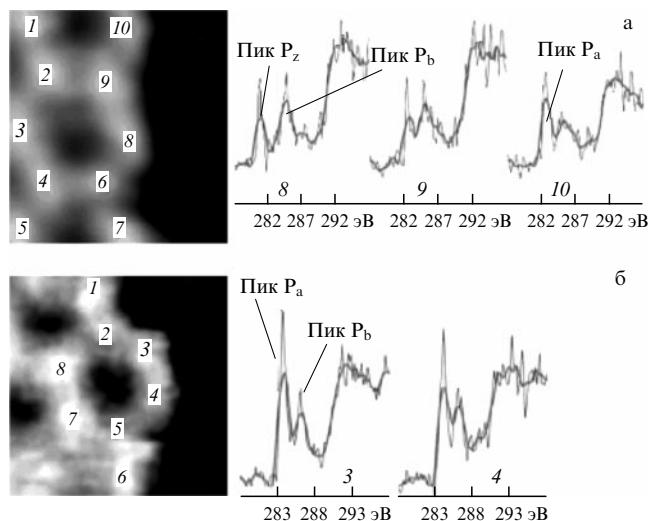
Описанная изменчивость электронной плотности атомов углерода вдоль краёв графенового фрагмента, а также в примыкающей к ним сотовой области является общим свойством графеновых молекул, что было надёжно установлено экспериментально для произвольно выбранного графенового фрагмента с нетерминированными краями по спектрам энергетических потерь электронов (EELS) с атомным разрешением [38].

На рисунке 5 представлена очень убедительная картина, дающая чёткое представление о состоянии атомов углерода в окрестностях зигзагового и кресельного краёв. Как видно из рисунка, зависящие от положения атомов особенности наблюдаются в низкоэнергетических частях EEL-спектров, которые представляют К-края EEL-сигналов от углеродных атомов. Все эти спектры включают характерный EELS-пик  $P_b$  при 285 эВ, связанный с переходом s-электрона ядра на незанятую  $\sigma^*$ -орбиталь. Дополнительные пики при 281 эВ ( $P_z$ ) и 282,8 эВ ( $P_a$ ) для зигзаговых и кресельных краевых атомов соответственно вызваны электронным возбуждением s-электронов на незанятую  $p_z^*$ -орбиталь, а изменение профиля EELS связано с вариациями в локальной плотности состояний. Пики хорошо выражены для краевых атомов (спектр 1), значительно уменьшаются по интенсивности для смежных атомов (спектр 2) и практически полностью исчезают для атомов углерода в базальной плоскости (спектры 3 и 4). Кроме того, спектры EELS различаются внутри наборов зигзаговых и кресельных краевых атомов. Как видно на рис. 6а, спектры двух соседних зигзаговых атомов 8 и 10 настолько сильно различаются, что пик  $P_z$  замещается пиком  $P_a$ . Такая же структура сохраняется для смежного атома 9, хотя и с изменением распределения интенсивности между пиками  $P_a$  и  $P_b$ . Спектры EELS на рис. 6б демонстрируют разницу в поведении соседних кресельных атомов 3 и 4, выражющуюся в изменении отношения интенсивностей  $P_a/P_b$ .

Наблюдаемые STEM-изображения (STEM — Scanning Transmission Electron Microscope) формируются всеми электронами атомов углерода. Вклад  $\sigma$ -электронов практически идентичен у всех атомов, в то время как вклад  $p_z$ -электронов существенно неоднороден; диффе-



**Рис. 5.** STEM-EELS картирование краёв графеновых фрагментов. (а) Темнопольное STEM-изображение и (б) EEL-спектры в области зигзаговых краёв из областей, соответствующих номерам на рис. а. (в) Темнопольное STEM-изображение и (г) EEL-спектры в области кресельных краёв из областей, соответствующих номерам на рис. в. Размерные штрихи соответствуют 2 Å. Номера на STEM-изображениях и EEL-спектрах совпадают. (Адаптировано из [38].)



**Рис. 6.** STEM-фрагменты и EEL-спектры от краевых областей графенового образца для зигзаговых (а) и кресельных (б) атомов. (Адаптировано из [38].)

ренциальные сигналы в виде EEL-спектров представлены на рис. 5, 6. Наблюдаемые особенности хорошо согласуются с выводами, полученными из приведённого выше анализа распределения ACS- $N_{DA}$  и спиновой плотности в графеновых молекулах:

1) модифицированные локальными спинами с высокой спиновой плотностью электронные плотности зиг-

загловых и краевых атомов заметно превосходят величины, характерные для других атомов, отличаясь при этом между собой с явным преимуществом в пользу первых. Эти атомы образуют первый "редут обороны" графеновой молекулы;

2) второй редут выстраивают атомы соседних с краями рядов, с несколько меньшей, но всё ещё значительной спиновой плотностью (см. поведение 40 смежных атомов на рис. 4в), образуя переходное состояние между краевыми и сотовыми атомами;

3) внутри области, периметр которой образован этими атомами, располагаются сотовые атомы базальной плоскости, электронная плотность распределена наиболее равномерно, так как спиновая плотность относительно мала;

4) электронная плотность, а также ACS- $N_{DA}$  внутри наборов краевых, смежных и сотовых атомов значительно меняются, демонстрируя тем самым, что атомные группы не являются жёстко стандартизованными и могут быть очень чувствительными к внешним воздействиям.

Таким образом, становится очевидным, что в электронную структуру молекулы графена изначально заложен высокий уровень потенциальной изменчивости. И эту склонность также следует отнести к списку уже обозначенных эмерджентных свойств графена.

Двухзонное представление электронной плотности чистой молекулы графена — не новость. Эта особенность составляет основу большого числа теоретико-вычислительных рассмотрений роли краевых атомов в графене, начатых в 1996 г. [39] и продолжающихся до настоящего времени (см. статьи [40–43] и ссылки в них). В этих исследованиях модельные структуры графена представляли собой в основном рукотворные, или карандашные, молекулы и/или суперъячейки регулярной сотовой упаковки, описываемой стандартными связями  $C=C$  длиной 1,42 Å, как в базальной плоскости, так и на зигзаговых и кресельных краях. Предметом исследования являлся спектр электронных зон кристалла и его особенностей в области уровня Ферми, обусловленных наличием краевых атомов. Наличие этих особенностей трактовалось как указание на особое магнитное поведение графеновых лепестков и/или хлопьев, и в частности нанолент. Однако эти ожидания себя не оправдали, поскольку, как было показано экспериментально и будет подробно обсуждено в разделе 3, магнитное поведение графена напрямую не связано со специфическими особенностями краевых атомов. В связи с этим следует вспомнить скептический комментарий Р. Хоффмана (R. Hoffmann) по этому поводу в его известной статье "Small but Strong Lessons from Chemistry to Nanoscience" [44]:

*"Существует особая проблема, с которой сталкивается теория, имея дело с нетерминированными структурами — обрезанные ленты, концы полимеров. Если пассивация не выбрана в качестве стратегии, то часть радикальных нетерминированных атомов углерода или недокоординированных атомов переходных металлов будет генерировать состояния, которые находятся примерно в середине энергетического интервала между заполненными и пустыми уровнями в типичной молекуле, которая имеет существенную щель между этими уровнями. Если такие уровни-состояния, как называют их физики, не идентифицируются как привнесённые извне*

*другими внедрёнными атомами, не реальные в действительности, а возникают из-за артефакта терминирования, то они могут ошибочно приниматься за реальные состояния в запрещённой зоне, что важно с точки зрения электроники... Эти состояния в запрещённой зоне, конечно, являются источником повышенной реактивности отдельных точек, линии или плоскости. Но они имеют мало общего с фундаментальной электронной структурой материала".*

## 2.4. Основы вычислительной спиновой химии графена

Рассмотренные нами эмердженты молекул с открытыми оболочками имеют прямое отношение к фундаментальным проблемам химии графена. Одной из первых таких проблем является пространственно-распространённая область атомов-мишеней, готовых к вступлению в химическую реакцию. Действительно, в отличие от  $sp^2$ -наноуглеродной эры, начало которой обозначено появлением фуллерена  $C_{60}$ , молекулярная химия имела дело с активной областью, локализованной на одном, реже двух-трёх атомах. Вследствие этого широко развитая молекулярная химия является в основной своей части химией монопроизводных и намного реже — химией би- и полипроизводных. Появление фуллерена явило совершенно новый класс молекул, пространственная область активности которых покрывает всю молекулу [18]. К этому типу молекул принадлежат также углеродные нанотрубки и графен. В связи с этим результатом любой химической атаки является получение полипроизводного исходной молекулы и моделирование любой химической реакции с участием одного из перечисленных  $sp^2$ -наноуглеродов упирается в поиск дескриптора, способного установить последовательность шагов, приводящую к образованию полипроизводного. Как оказалось, проблема в случае  $sp^2$ -наноуглеродов может быть решена на количественном уровне и определяющую роль в её решении играют эмердженты MCS- $N_D$  и ACS- $N_{DA}$ .

Действительно, как следует из UHF-формализма,  $N_D$  и  $N_{DA}$  являются уникальными количественными дескрипторами открытого-оболочечных молекул. Так, для молекул с чётным числом электронов  $N_{DA}$  идентична свободной валентности атома A [45],  $V_A^{\text{free}}$ . Распределение  $V_A^{\text{free}}$  (кривая с точками) для оголённой молекулы (5, 5)NGr показано на рис. 7 наряду с ACS- $N_{DA}$  (гистограмма). Как видно из рисунка, различие между распределениями величин  $V_A^{\text{free}}$  и  $N_{DA}$  очень мало. Из анализа этого распре-

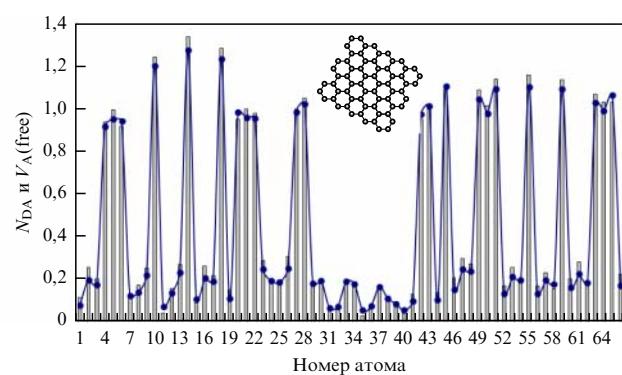


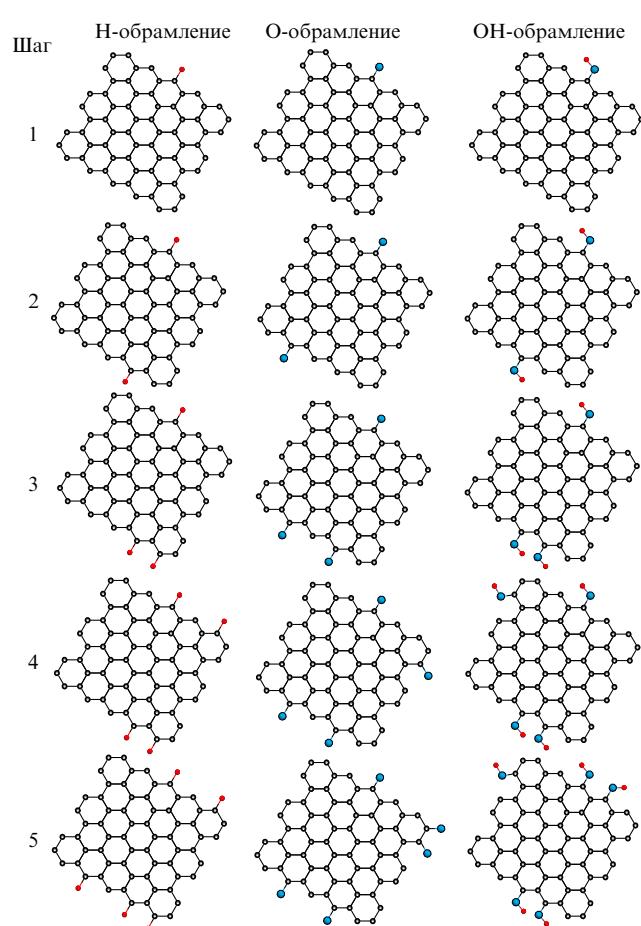
Рис. 7. ACS- $N_{DA}$  (гистограмма) и свободная валентность  $V_A^{\text{free}}$  (кривая с точками) по атомам молекулы (5, 5)NGr. Вставка: равновесная структура молекулы (5, 5)NGr. (Адаптировано из [35].)

деления следует первый важный вывод: начальные шаги любой химической реакции должны происходить на периферии молекулы с участием её краевых атомов, характеризующихся наибольшими значениями  $N_{DA}$ . Затем следует второй вывод, который состоит в том, что, поскольку область реактивности распространена в пространстве, образование первого монопроизводного не ингибирует реакционную способность молекулы, так что реакция будет продолжаться до тех пор, пока реакционная способность молекулы не будет полностью удовлетворена при достижении  $N_D = 0$ . Из этого следует третий вывод о том, что химические реакции с участием графеновой молекулы являются полидеривативными, т.е. реакциями образования полипроизводных. Четвёртый вывод касается управления химической реакцией.

Очень хорошее согласие значений  $N_{DA}$  и  $V_A^{\text{free}}$  свидетельствует о том, что первое действительно является количественной мерой ACS и может служить количественным дескриптором атомов-мишеней молекулы, по отношению к которым атом-атомные контакты реакций присоединения являются наиболее предпочтительными. Таким образом, распределение ACS- $N_{DA}$  представляет собой уникальную карту, которая открывает прозрачный метод последовательного алгоритмического вычислительного синтеза полипроизводных графеновых молекул, следуя наибольшему значению  $N_{DA}$  при выборе атома графенового остова на каждом шаге реакции. Последовательное использование этой методологии можно увидеть на многочисленных примерах химического модифицирования фуллерена  $C_{60}$  [18] или пошагового гидрирования и окисления графеновых молекул [19, 46, 47].

Как оказалось, уже первое добавление какого-либо реагента или модификатора к краевому атому молекулы графена, выбранному по самой большой величине  $N_{DA}$ , вызывает значительное изменение в карте ACS- $N_{DA}$  исходной молекулы. Однако анализ этой карты позволяет снова выделить атом с максимальным значением  $N_{DA}$  и тем самым определить место атома-мишени второго шага. Анализ карты второго производного приводит к определению атома-мишени третьего шага и, продолжая таким образом, удаётся осуществить пошаговую реакцию, например, гидрирования, окисления и пр.

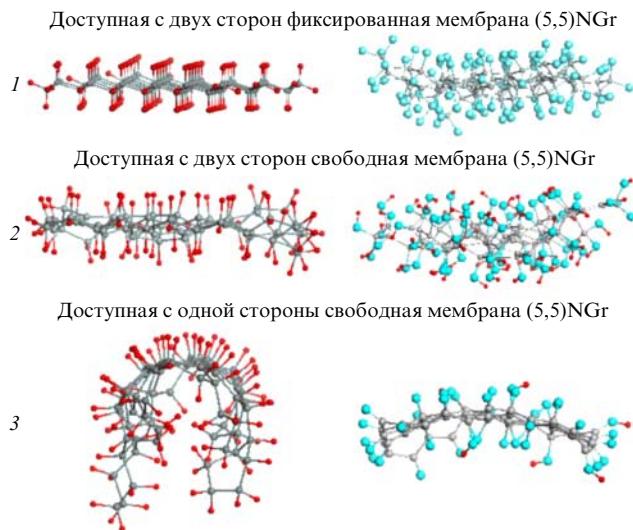
На рисунке 8 представлен набор полигидридов и полиоксидов исходной молекулы  $(5, 5)\text{NGr}$ , полученных в ходе первых шагов соответствующих пошаговых реакций, которые касаются обрамления исходной молекулы. Из рисунка следуют два важных вывода. Во-первых, несмотря на кажущееся локальным изменение структуры молекулы, вызванное первым добавлением, второй целевой углеродный атом не соответствует атому, который был вторым по величине в исходном списке  $N_{DA}$  чистой молекулы. Во-вторых, положение этого атома, а также последовательность следующих шагов варьируются в зависимости от химической природы участвующего реагента. Эти две особенности являются результатом перераспределения длин связей  $\text{C}=\text{C}$  по молекуле, выявляя тем самым коллективное действие её эффективно неспаренных электронов и нелокальный характер каждого акта химического присоединения. Как тут не вспомнить характеристику эмерджентности электронной системы как проявление коллективного эффекта, не сводящегося адиабатически к системе свободных электронов [1].



**Рис. 8.** (В цвете онлайн.) Равновесные структуры полигидридов и полиоксидов базовой молекулы  $(5, 5)\text{NGr}$ , отвечающих 1-му, 2-му, 3-му, 4-му и 5-му шагам соответствующих химических реакций. Серые, синие и красные шары обозначают атомы углерода, кислорода и водорода соответственно. (Адаптировано из [29].)

Полидеривативный характер химических превращений графена, делокализация отклика структуры графенового каркаса на каждый акт локального изменения  $\text{sp}^2 \rightarrow \text{sp}^3$ -гибридизации и вызванное этим перераспределение длин  $\text{C}=\text{C}$ -связей, сопровождающееся изменением распределения величин  $N_{DA}$ , приводят к целому ряду следствий, делающих спин-зависимую химию графена чрезвычайно сложной [19]. В качестве примера на рис. 9 приведены равновесные структуры, отвечающие завершённым циклам пошагового гидрирования и окисления молекулы  $(5, 5)\text{NGr}$ . Видно, что структура и химический состав продукта химической модификации графена зависят от многих факторов: свободна или фиксирована в пространстве графеновая молекула-мембрана, доступна ли она реагенту с одной или с обеих сторон, не говоря уже о составе самого реагента. И определяющую роль "химических" эмерджентных  $N_D$  и  $N_{DA}$  в количественном решении этой проблемы трудно переоценить.

Представленные результаты квантово-химических (QCh) расчётов прекрасно согласуются с экспериментальными данными. Так, в случае гидридов графена в работе [48] экспериментально реализовано гидрирование графеновых мембран, относящихся к случаям 1 и 2 на рис. 9. В первом случае получена кристалло-упорядоченная структура, отвечающая модели графана [49], а во втором зафиксировано получение аморфной структуры



**Рис. 9.** (В цвете онлайн.) Равновесные структуры насыщенных полипроизводных молекулы (5,5)NGr: гидриды графена (левый столбец) и оксиды графена (правый столбец) (см. текст). Серые, синие и красные шары обозначают атомы углерода, кислорода и водорода соответственно. Оксиды графена отличаются не только состоянием графеновой мембраны, но и реагентами: 1 — атомарный кислород, 2 — гидроксили, 3 — смесь атомарного кислорода и гидроксилов. (Адаптировано из [19].)

(подробно описание вычислительного гидрирования графена представлено в [19, 46]). В случае оксидов графена экспериментальные данные дают представление о существовании широкого класса продуктов под этим названием в зависимости от состава реагентов и способов закрепления мембран [50]. Тем не менее все имеющиеся структурные исследования свидетельствуют только об аморфном состоянии вещества. Поиски кристалло-регулярной структуры, подобной графану, не увенчались успехом.

Переходя к физике графена, следует отметить, что она проявляется на фоне сложной химической картины, описанной выше. Очевидно, что её осуществление непросто, так что впору говорить о конфликте между химией и физикой графена [29]. Мы ещё вернёмся к этому в разделе 2.8. А сейчас взглянем на эмерджентность графена с физической точки зрения и рассмотрим, насколько для него характерны такие эмерджентные свойства, как магнетизм и сверхпроводимость [1–5].

## 2.5. Нерелятивистский и релятивистский UHF-формализм

Как мы видели в предыдущих разделах, нарушение спиновой симметрии тесно связано с корреляцией электронов, которая приводит к спиновому перемешиванию, выявляемому как спиновое загрязнение  $\Delta\hat{S}^2$ . Однако векторное спин-орбитальное взаимодействие (SOC)  $E^{SO}$  также смешивает спиновые состояния, вследствие чего мы приходим к основной проблеме современной квантовой химии, связанной с взаимоотношением между корреляцией электронов и спин-орбитальными эффектами. Уместно вспомнить очень точный комментарий Лиу (W. Liu) [51], имеющий отношение к затронутому вопросу: "Только комбинация теории относительности и корреляции может точно соответствовать экспериментам, которые все без исключения являются полностью

релятивистскими и коррелированными". Важно отметить ещё один комментарий Лиу о том, что корреляция полностью описывается параметризацией волновых функций ограниченного одиночного детерминанта (RSD), в то время как относительность содержится в гамильтониане. Наблюдаемый ход развития как нерелятивистской, так и релятивистской квантовой химии [52, 53] за последнее десятилетие полностью подтверждает обоснованность этого утверждения.

Реализация первой программы привела к разработке большого набора нерелятивистских (NR) методов, применяемых к рассмотрению конфигурационного взаимодействия (CI). Обобщённое приближение Хартри–Фока (GHF) [12] является одним из направлений этого развития, тогда как формализм UHF считается одной из лучших реализаций GHF [54]. Выполнение второй программы относится к релятивистскому уравнению Дирака и возможным упрощениям его гамильтониана. В настоящее время имеется широкий спектр релятивистских гамильтонианов, включающих SOC, что является результатом усилий многих квантово-химических групп (см. широкое обсуждение вопроса в [52, 53, 55]). Многие из этих гамильтонианов служат соединительными мостами между уравнениями Шредингера и Дирака, позволяя утверждать, что проблема "теории относительности" в химии решена [53]. Конечно, остаётся ещё много частных вопросов, которые нужно решить, но общее здание релятивистской квантовой химии (RQCh) построено.

Чтобы прояснить горизонты, касающиеся открыто-оболочечных молекул, рассмотрим нерелятивистские (NRQCh) и RQCh-подходы на платформе UHF-приближения. В случае методов Хартри–Фока нерелятивистская  $i$ -я волновая функция заменяется одноэлектронным молекулярным спинором с двумя компонентами (2с-релятивистское приближение HF). Соответственно волновая функция, выражаясь в случае неограниченного формализма UHF как

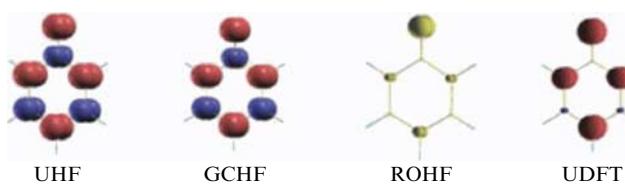
$$\psi_i = \begin{pmatrix} \psi_i^\alpha \\ \psi_i^\beta \end{pmatrix}, \quad (1)$$

в релятивистском приближении принимает вид

$$\psi_i^+ = \sum_p c_{ip\alpha}^+ \chi_p \alpha + \sum_p c_{ip\beta}^+ \chi_p \beta, \quad (2)$$

$$\psi_i^- = \sum_p c_{ip\alpha}^- \chi_p \alpha + \sum_p c_{ip\beta}^- \chi_p \beta. \quad (3)$$

Здесь  $\alpha$  и  $\beta$  относятся к спиновым функциям, а  $\chi_p$  представляет пространственную базисную функцию. Уравнения (2) и (3) определяют крамерсовскую пару спиноров. Когда спиноры  $\psi_i^+$  и  $\psi_i^-$  симметричны по отношению к обращению времени (аналогично спиновой симметрии функций  $\psi_i^\alpha$  и  $\psi_i^\beta$  в случае RHF), релятивистский HF-метод для многоатомных молекул является двухкомпонентным (2с) ограниченным приближением Крамерса–Хартри–Фока (KRHF) [56]. Если симметрия обращения времени нарушается, то пара спиноров (уравнений (2), (3)) определяет неограниченный 2с-метод Крамерса–Хартри–Фока (KUHF) [56, 57]. Аналогично функциям  $\psi_i^\alpha$  и  $\psi_i^\beta$  UHF-приближения с нарушенной спиновой симметрией, KUHF-спиноры называются нарушенными крамерсовыми парами [58]. В случае пренебрежения SOC можно ожидать, что



**Рис. 10.** Распределение спиновой плотности по атомам феноксильного радикала ( $C_6H_5O$ ), рассчитанное в различных приближениях [58] (по любезному разрешению L. Bučinský).

решения, предоставляемые UHF- и KUHF-алгоритмами, должны быть идентичными.

Двухкомпонентные спиноры (2), (3) отлично справляются с ролью базовых наборов обобщённого комплексного приближения Хартри–Фока (GCHF) [54]. В рамках этого приближения на основе пар Крамерса было показано, что в случае применения его неограниченного формализма к молекуле с открытыми оболочками нарушение крамерсовских пар может быть охарактеризовано параметром, который идентичен спиновому загрязнению  $\Delta\hat{S}^2$  в приближении UHF [58]. Так, приближение KUHF было использовано одновременно с UHF при рассмотрении феноксильного радикала  $C_6H_5O$ . Оба метода показали, что молекула является открыто-оболочечной, а величины  $\Delta\hat{S}^2$  и его релятивистского аналога оказались одинаковыми и равными 0,6024. Совпадение результатов говорит о том, что в рассматриваемой молекуле SOC пренебрежимо мало, вследствие чего спиновое загрязнение обусловлено лишь электронной корреляцией в обоих случаях. Это касается не только спинового загрязнения  $\Delta\hat{S}^2$ , но и спиновой структуры. Действительно, корреляционно-стимулированный вклад детерминантов с более высокой мультиплетностью с различными значениями  $\langle\hat{S}^2\rangle$ , но с одним и тем же ожидаемым значением  $\langle\hat{S}_z\rangle$  влияет на пространственное распределение спиновой плотности, приводя к дополнительным положительным и отрицательным областям плотности, не нарушая при этом общей популяции спинов  $S_z$ . Именно этот эффект объясняет наличие спиновой плотности и/или локальных спинов в молекулах графена, обсуждённое ранее (см. рис. 3, 4).

На рисунке 10 представлено распределение спиновой плотности молекулы  $C_6H_5O$ , коллинеарной с магнитным полем и рассчитанной в разных приближениях теории [58]. Как видно из рисунка, в случае UHF- и KUHF-приближений полученные результаты полностью идентичны и различным образом отличаются от результатов, полученных в ограниченном приближении для молекул с открытыми оболочками (ROHF) и неограниченном приближении теории функционала плотности (UDFT). Таким образом, разделение молекул на две группы по типу состояния их электронных оболочек, введённое первоначально в NRQCh, сохраняется и в RQCh и является следствием квантового фазового перехода, препятствующего восстановлению непрерывной симметрии.

## 2.6. Релятивистские электроны кристалла графена

Тесная связь UHF-эмерджентных явлений молекул графена (обсуждение KUHF-эмерджентов ещё ждёт своего времени) с распределением длин C=C-связей убедительно прослеживается в механохимическом и топохи-

мическом поведении этих молекул, поддерживаемом многочисленными экспериментальными доказательствами (см. раздел 4, а также [19] и ссылки там). Взятое во всей совокупности и номинированное как спиновые особенности, химическое поведение молекул графена убедительно свидетельствует о нарушении спиновой симметрии электронных состояний этого вещества, что побуждает взглянуть на физические свойства графена с этой же точки зрения. Однако твердотельные многоэлектронные приближения, используемые при расчётах кристалла графена, ранее предложенные для графита и нацеленные на определение электронного зонного спектра, были разработаны вне формализма HF, главным образом в терминах более простого приближения сильного связывания соседних атомов (TB) [59, 60]. В результате этих расчётов было обнаружено, что низкоэнергетическая часть зонного спектра кристалла графена идентична спектру Дирака для безмассовых фермионов, полученному в рамках квазирелятивистского приближения [61]. Такой подход привёл к новым терминам, таким как фермионы Дирака и конусы Дирака, которые с самого начала сделали физику графена квазирелятивистской.

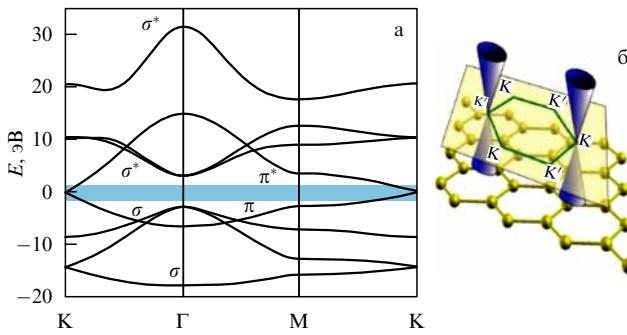
Стандартное приближение к описанию электронного зонного спектра графена не учитывает SOC и корреляцию его лишних  $p_z$ -электронов, поддерживая, таким образом, сохранение непрерывной симметрии аналогично RHF-приближению для молекул. Спектр имеет стандартный вид соприкасающихся конусов Дирака в выбранных точках зоны Бриллюэна, положение которых определяется пространственной симметрией. Рассмотрение основано на том, что примитивная ячейка кристалла проста и содержит два атома. В то же время упаковка ячеек имеет шестиугольную конфигурацию, что, с одной стороны, соответствует структуре медовых сот и, с другой стороны, обеспечивает плоскую и шестиугольную конфигурацию первой зоны Бриллюэна. Характерной особенностью структуры зоны Бриллюэна являются два неэквивалентных множества точек, включающих по три вершины типа K и K' соответственно. Начало отсчёта в пространстве волновых векторов в точке Г располагается в центре шестиугольника.

Типичным для TB-приближения является разделение электронного гамильтонiana на две части, относящиеся к  $\pi$ - (лишние  $p_z$ ) и  $\sigma$ -электронам соответственно. В этом приближении полная зонная структура кристалла графена имеет характерный вид, представленный на рис. 11а. Поскольку ссылка на релятивистскую аналогию обычно касается  $\pi$ -полос [60], стало привычным ограничиваться рассмотрением только этой части спектра. Соответствующие низкоэнергетические состояния квазичастиц на уровне Ферми, отмеченные затемнённой полосой на рис. 11а, образуют шесть пар соприкасающихся конусов с вершинами в K (K'), две пары которых показаны на рис. 11б.

Полный низкоэнергетический электронный спектр графена в области шести пар описывается [60] как

$$\begin{aligned} E_1(k_0 + k) &= E^0 - \left( \frac{\eta p_0}{m} \right) k, \\ E_2(k_0 + k) &= E^0 + \left( \frac{\eta p_0}{m} \right) k. \end{aligned} \quad (4)$$

Здесь  $E^0$  и  $k_0$  — энергия Ферми и волновой вектор квазичастицы в точках K (K'). Спектры  $E_1$  и  $E_2$  относятся



**Рис. 11.** (а) Широко распространённый вид зонной структуры графена. Уровень Ферми устанавливается равным нулю. Полосы ниже (выше) уровня Ферми связаны с валентными (проводящими) зонами. (б) Две пары валентных (проводящих) конусов Дирака, соприкасающихся на уровне Ферми в точках К и К'.

к зоне проводимости и валентной зоне соответственно. Детальное описание параметра  $\eta p_0/m$  приведено в [60]. Уравнения (4) аналогичны уравнениям, относящимся к дираковским безмассовым фермионам, вследствие чего низкоэнергетическая часть спектра квазичастиц в непосредственной близости от точек К (К') (далее точки Дирака) может быть формально описана гамильтонианом, подобным гамильтониану Дирака:

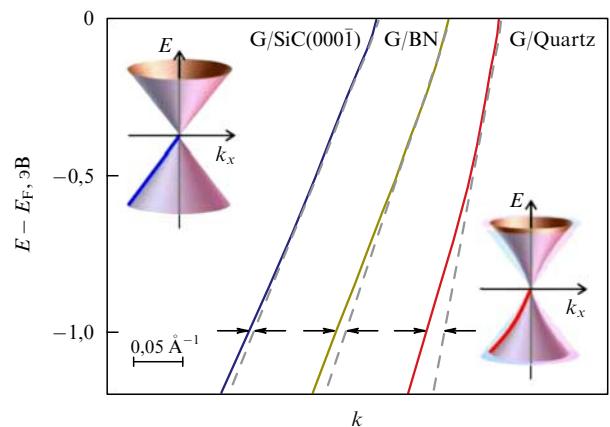
$$\hat{H} = \eta v_F \begin{pmatrix} 0 & k_x - ik_y \\ k_x + ik_y & 0 \end{pmatrix} = \eta v_F \boldsymbol{\sigma} \mathbf{k}, \quad (5)$$

где  $\mathbf{k}$  — волновой вектор квазичастиц,  $\boldsymbol{\sigma}$  — двумерная матрица Паули для спинов, и зависящая от  $k$  скорость Ферми  $v_F$  играет роль скорости света. Уравнение (5) является прямым следствием пространственной симметрии кристалла графена, который включает в себя решётку гексагональных медовых сот [61]. Благодаря этой специфической зонной структуре графен был назван *материалом Дирака* и до сих пор остаётся "твердотельной игрушкой" для релятивистской квантовой механики [62–64].

Поскольку фермионы Дирака движутся со скоростью Ферми  $v_F \sim 10^6$  м с<sup>-1</sup>, много меньшей скорости света, так что отношение  $v_F/c$  мало, то в "настольных" экспериментах с ними при более низких энергиях можно имитировать и наблюдать те квантовые релятивистские явления, наблюдение которых в физике высоких энергий затруднено или невозможно. В свою очередь, вполне удовлетворительное согласие между теоретическими предсказаниями и экспериментальными наблюдениями позволило говорить о наблюдении фермионов Дирака в графене как о физической реальности. Была даже предложена конкретная инженерия управления ими за счёт модуляции скорости Ферми. Экспериментальное осуществление этого предложения оказалось возможным при помещении графена на различные подложки [65]. Как видно из рис. 12, при замене подложки SiC(0001) кварцем достигается двукратное изменение  $v_F$  от  $1,15 \times 10^6$  до  $2,46 \times 10^6$  м с<sup>-1</sup>. В представленной картине электронного спектра кристалла графена эмерджентные явления пока отсутствуют.

## 2.7. Характерные черты конусных спектров Дирака

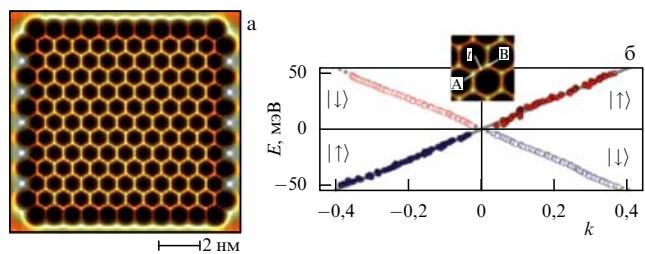
Как уже отмечалось, конусы Дирака в зонном спектре кристалла представляют собой специфический эффект



**Рис. 12.** Экспериментальные зависимости  $E_2(k_0 + k)$  для графена на подложках из SiC(0001), BN и кварца. На вставках представлено изменение конусов Дирака в графене при переходе от слабого (слева) к сильному (справа) взаимодействию с подложкой [65].

его пространственной симметрии, который характерен для любых плоских (даже квазиплоских) гексагональных конфигураций атомов, подобных решётке медовых сот, обусловливающих, в свою очередь, гексагональную структуру зоны Бриллюэна. Действительно, поведение электронных состояний, подобное спектру дираковских фермионов, наблюдалось для монослоёв атомов кремния на поверхности Ag(111) (волюнтаристски ассоциированных с новым веществом под названием "силицен" [66]). Подробное обсуждение реальности и виртуальности силицина приведено в [67]. Аналогичное поведение было предсказано и для кристаллов других одноатомных тетрелов, состоящих из атомов элементов группы 14 таблицы Менделеева — германена и станена [68].

Однако конусы Дирака являются прерогативой не только одноатомных структур. Так, оказался возможным новый класс искусственных "молекулярных графенов", обладающих сотовой структурой, построенной различными атомами или молекулярными группами. Одна из первых таких структур была получена при осаждении молекулmonoоксида углерода на поверхность Cu(111) [69]. Топографическое изображение лепестка молекулярного графена представлено на рис. 13а. На рисунке хорошо видна совершенная внутренняя сотовая решётка и заметны краевые эффекты на границах, аналогичные таковым для графена (ср. рис. 3а). Не-



**Рис. 13.** "Молекулярный графен". (а) Топография при постоянном токе графеноподобной решётки, состоящей из 1549 молекул оксида углерода CO. (б) Линейно-зависимые спектры проводимости по подрешётке А (заполненные круги: псевдоспин  $S_z = +1/2$ ) и подрешётке В (открытые круги: псевдоспин  $S_z = -1/2$ ), измеренные в местах  $t$ , показанных на вставке. (Адаптировано из [69].)

смотря на конечный размер полученной структуры, как видно из рис. 13б, конусообразные спектры проводимости указывают на существование конусов Дирака в энергетической зонной структуре вблизи уровня Ферми. Оценки показывают, что кристаллоподобное поведение устойчиво, если размер "кристалла" составляет 20 нм или более.

Число теоретических исследований "молекулярных графенов", обладающих зонным спектром, подобным дираковскому спектру графена, впечатляет. Они охватывают виртуальные кристаллы силицина, германена, станена (см. обзор [70] и ссылки в нём), гидрированный борофен [71], арсенен и антимонен [72]. Эти дираковские материалы описываются шестиугольной упаковкой двухатомных примитивных ячеек. В самое последнее время появились сообщения об экспериментальном получении гексагонального борофена [73] и антимонена [74]. Однако "примитивная ячейка" может быть значительно усложнена, как это имеет место в случае s-триазинов с примитивными ячейками, содержащими молекулярные композиции  $C_6N_6$ ,  $C_{12}N_6$  или  $C_{24}N_6H_{12}$  [75], графитового нитрида углерода (GCN) с молекулой  $C_{14}N_{10}$  в виде примитивной ячейки [76], красивого шестиугольного узорчатого кружева из молекул  $NiC_8S_2H_4$  [77]. Монослои  $FeB_2$  с графеноподобным борным листом [78], большой набор 2D карбидов ранних переходных металлов (MXenes) [79] (см. также обзор [80] и ссылки в нём) продолжают ряд веществ, характеризующихся конусами Дирака, существование которых обусловлено шестиугольной упаковкой примитивных ячеек. Последними по времени, но не по появлению, следует упомянуть теллурид циркония  $ZrTe_2$  [81] и галлен (адсорбированные слои галлия одноатомной толщины) [82].

Ассортимент структур, обладающих коническим электронным спектром вблизи уровня Ферми, оказался столь широким, что это обстоятельство стимулировало поиск алгоритма нахождения графеноподобных 2D структур среди массы органических и неорганических соединений. Поиск оказался успешным, и разработанный авторами алгоритм [83] позволил тщательно проанализировать структуру 100 тыс. объёмных материалов, используя информацию из внешних баз данных. Сначала поиск удалось сузить до 5600 потенциальных 2D материалов, затем было выделено 1800 структур, склонных к раслоению, включая 1036 с особо слабыми связями между моноатомными слоями. Под конец, из оставшейся тысячи авторы выбрали 258 самых перспективных кандидатов, ориентируясь на их магнитные, электрические, механические, термические и топологические свойства. И в этом факте беспрецедентного кристалло-физико-химико-графического исследования сказалась уникальная роль графена как стимулирующего фактора.

Практически все рассмотренные спектры Дирака "молекулярных графенов" были рассчитаны с использованием ограниченных вычислительных формализмов без учёта того, являются ли электронные оболочки изученных систем открытыми или закрытыми. Исключение составляют только расчёты, связанные с кристаллом GCN  $C_{14}N_{10}$  [76] и металлоорганическим кружевным каркасом с примитивной ячейкой  $Ni_2C_{24}S_6H_{12}$  [77], в которых корреляция электронов с разными спинами была принята во внимание. Такой подход сразу же обнаружил расщепление, или спиновую поляризацию,

электронных спектров, что привело к удвоению числа зон и их возможному объединению в виде множеств  $\alpha$  и  $\beta$ , что хорошо видно для GCN и упомянутого кружевного каркаса на рис. 14. Конфигурации соответствующих примитивных ячеек показаны под спектрами. Обе примитивные ячейки содержат чётное число валентных электронов, так что в этих двух случаях нет свободных спинов, поскольку суммарная спиновая плотность равна нулю. Авторы не связывают наблюдаемый эффект с выявлением эмерджентности рассмотренных электронных структур и объясняют наблюдаемое расщепление спектров уменьшением численных характеристик антисвязывания химических связей, приводящих к особенности в плотности состояний на уровне Ферми [76]. В то же время полученные ими результаты показывают, что электронные оболочки электронных систем обеих ячеек являются открытыми вследствие корреляции их лишних электронов, что вызывает нарушение спиновой симметрии и расщепление электронных зон как проявление эмерджентности этих систем. Действительно, UHF-анализ молекулы  $C_{14}N_{10}H_4$ , идеально имитирующей примитивную ячейку GCN (рис. 14д), показывает её открытоболочечный характер с общим числом эффективно неспаренных электронов  $N_D = 5,34$ , которые распределяются по атомам азота и углерода со средними значениями  $N_{DA} 0,285 \pm 0,001$  и  $0,145 \pm 0,003$  соответственно (рис. 14е) [19].

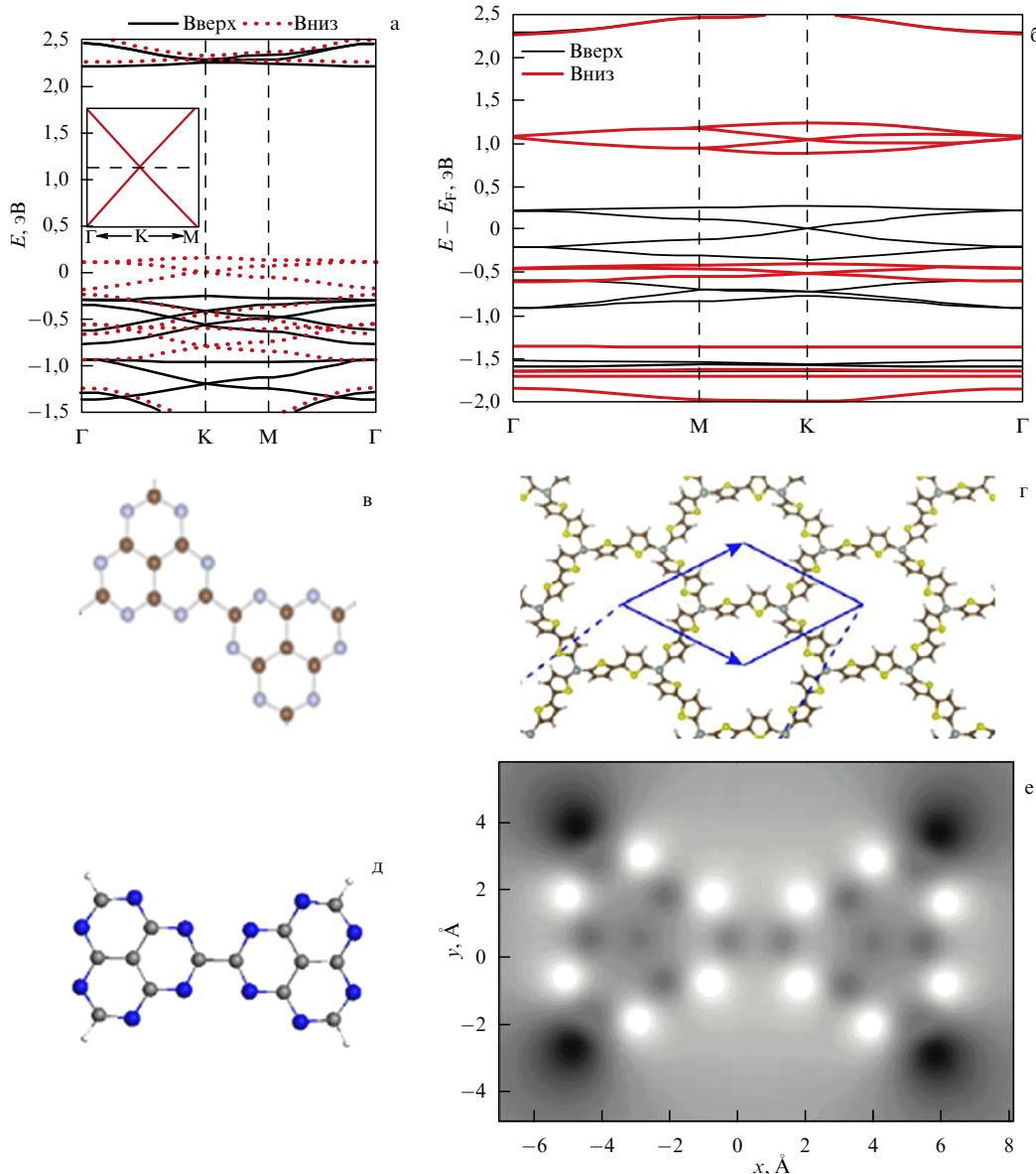
Спин-поляризованные расщеплённые зонные структуры кристаллов графитового нитрида углерода и металлоорганического кружевного каркаса, показанная на рис. 14, представляет собой первый эмерджент, стимулированный нарушением спиновой симметрии и относящийся к зонным спектрам двумерных твёрдых тел. Как видно из рис. 14, спиновое расщепление хорошо выражено в широких пределах обеих зон Бриллюэна. Однако при этом спектры Дирака остаются бесщелевыми в точках K (см. вставку на рис. 14а). Очевидно, что эта особенность всё ещё вызвана шестиугольной упаковкой молекул и надёжно устойчива по отношению к обсуждаемому эмердженту.

Что касается кристалла графена, то расчёт его зонных эмерджентов является делом будущего. О том, что такие эмердженты будут установлены, говорит, тем не менее, факт спинового расщепления энергетических уровней молекул графена. Так, на рис. 15 приведён энергетический спектр набора спин-орбиталей молекулы (5,5)NGr [84]. Сравнение результатов RHF- и UHF-расчётов позволяет уверенно установить наличие его спин-поляризации как следствие корреляционных эффектов. Вырождение RHF-решений обусловлено как высокой пространственной ( $D_{2h}$ ), так и спиновой симметрией молекулы. Как видно из рис. 15, при переходе от RHF к UHF орбитали чётко разделяются на два семейства, относящихся к  $\alpha$ - и  $\beta$ -спинам. Расщепление различно для разных орбиталей в диапазоне от 0,02 до 1,12 эВ, определяя, таким образом, диапазон значений, ожидаемый для расщепления зонных состояний кристалла графена, обусловленного нарушением спиновой симметрии.

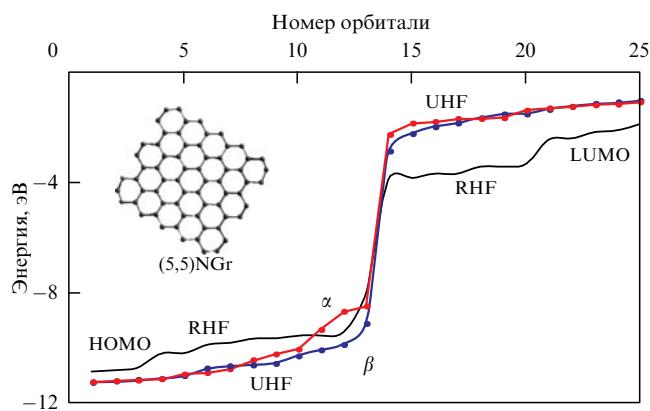
## 2.8. Дираковские фермионы

### и топологическая нетривиальность графена

Как показано в разделе 2.7, рассмотренная спиновая поляризация не снимает вырождение конусов Дирака в точках Дирака. Тщательное исследование показало, что

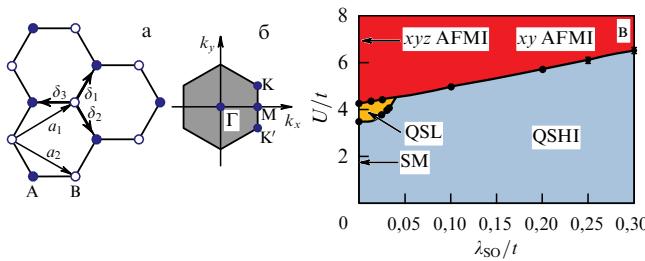


**Рис. 14.** Расщеплённая (спин-поляризованныя) зонная структура (а, б) и примитивная ячейка (в, г) кристалла  $\text{GCN C}_{14}\text{N}_{10}$  и кружевного каркаса  $\text{Ni}_2\text{C}_{24}\text{S}_6\text{H}_{12}$  соответственно. (Адаптировано из [76, 77].) Равновесная структура (д) и карта распределения  $\text{ACS-N}_{\text{DA}}$  локальных спинов (е) молекулы  $\text{C}_{14}\text{N}_{10}\text{H}_4$ . (Адаптировано из [19].)



**Рис. 15.** Энергии 25 спин-орбиталей в окрестности HOMO – LUMO щели оголённой молекулы (5,5)NGr (HOMO — Highest Occupied Molecular Orbital, LUMO — Lowest Unoccupied Molecular Orbital). (Адаптировано из [84].)

бесщелевая структура спектра может быть нарушена только учётом SOC [61]. Вместе с тем хорошо известно, что собственное SOC графена, состоящего из лёгких атомов, весьма незначительно, вследствие чего появление энергетической щели в области его конусов Дирака вряд ли ожидаемо. Однако электронная корреляция, которая, как мы видели, в графене является значительной, способна генерировать динамическое SOC (см. [85] и ссылки там). Вследствие этого могут оказаться возможными релятивистские эффекты, несмотря на незначительность внутреннего SOC, но благодаря значительной электронной корреляции. Первый эффект касается раскрытия щели в спектре Дирака. Чтобы проверить наличие щели экспериментально, команда К. Новосёлова и А. Гейма провела специальное исследование того, насколько близко можно подойти к точке Дирака экспериментально [86]. Было показано, что погрешность в определении энергии  $\delta E$  зависит от многих внешних



**Рис. 16.** (а) Модель сотовой решётки Кейна–Меле, состоящей из двух подрешёток А, В. (б) Шестиугольная первая зона Бриллюэна содержит две неэквивалентные точки Дирака К и К'. (в) Фазовая диаграмма полузаполненной модели Кейна–Меле–Хаббарда согласно расчётам по методу Монте-Карло. (Адаптировано из [85].)

параметров, таких как качество и однородность образцов, разрешение экспериментального оборудования, температура и т.д. Наилучшее значение  $\delta E$ , связанное со свободным образцом, составляет  $\sim 1$  мэВ при 4 К, тем самым устанавливая, что в графене с точностью не более 0,5 мэВ нет запрещённой зоны и что объединённый эффект SOC меньше этого значения. Тем не менее этот факт не опровергает существования SOC как такового, что может быть важным в случае других эффектов, более чувствительных к слабым SOC. Один из таких потенциальных эффектов касается топологической нетривиальности графена.

Электронная корреляция и SOC являются ключевыми характеристиками топологической нетривиальности двумерных твёрдых тел. Этот вопрос был ясен с самого момента открытия дираковского топологического изолятора (TI) [87]. В случае графена незначительность векторного SOC и полное игнорирование электронной корреляции в расчётах, выполненных в ограниченном базисе, были серьёзными препятствиями для обсуждения этого вопроса. Однако топологическая нетривиальность охватывает большой спектр различных топологических состояний и фаз, существование которых определяется отношением между корреляционными эффектами и SOC.

На рисунке 16 представлена фазовая диаграмма топологических состояний, характерных для 2D графено-подобной сотовой структуры, известная как модель Кейна–Меле [61], в относительных координатах энергии корреляции ( $U$ ) и SOC ( $\lambda_{SO}$ ), используемых в модели Хаббарда [85]. Как видно из рисунка, в предельном случае ( $\lambda_{SO} = 0$ ) в зависимости от энергии корреляции соответствующие двумерные структуры можно отнести или к полуметаллу (SM), или квантовой спиновой жидкости (QSL) и антиферромагнитному изолятору Мотта (AFMI) с порядком Гейзенберга ( $xyz$ ). В то же время увеличение SOC приводит к трансформации твердотельного SM и QSL в QSHI (Quantum Spin Hall Insulator) в довольно широком интервале изменения энергии корреляции. Когда энергия  $U$  достигает критических значений, показанных сплошной линией, QSHI преобразуется в AFMI с порядком в плоскости лёгкого намагничивания ( $xy$ ). В предельном случае,  $U = 0$ , твёрдое тело должно вести себя как QSHI для всех  $\lambda_{SO}$ .

В случае графена оценочное значение параметра  $U/t$  составляет 1,6 [88], что позволяет расположить графен намного ниже границы с фазами QSL и AFM и отнести его к полуметаллам при  $\lambda_{SO} = 0$ . Однако несомненное наличие корреляции  $p_z$ -электронов графена вызывает

неизбежное нарушение крамерсовских пар соответствующих спиноров [56], что, с одной стороны, нарушает симметрию обращения времени, а с другой, стимулирует возникновение динамического SOC [85]. Вследствие этого отличные от нуля значения параметра  $\lambda_{SO}/t$  сдвигают графен в глубь QSHI-фазы, обеспечивая тем самым его явную топологическую нетривиальность. Не только расщепление энергетической щели между конусами Дирака является свидетельством подобной нетривиальности. О её существовании могут говорить особенности таких физических свойств вещества, как его магнетизм и проводимость.

Ссылаясь на симметрийные концепции эмерджентной физики [1–5], вполне разумно предположить, что как магнетизм и сверхпроводимость, так и топологическая нетривиальность относятся к эмерджентным явлениям. Однако этот аспект физики графена до сих пор остаётся малоизученным, несмотря на то что проблемы, связанные с нарушением непрерывной симметрии, уже рассматривались [89, 90]. По-видимому, ограниченный характер ТВ-формализма, используемый в доминирующем большинстве теоретических исследований, может быть одной из причин замедления этих исследований. В то же время надёжно установленные эмерджентные явления в химии графена убедительно свидетельствуют о том, что явления этого типа должны быть характерны и для физики графена. Мы попытаемся подтвердить эти ожидания, анализируя своеобразное магнитное и сверхпроводящее поведение графена, а также его отклик на механическое воздействие, рассмотренные в разделах 3 и 4 этого обзора. Общность основ химических (молекулярных) и физических (кристаллических) эмерджентов графена на примере этих явлений проявляется в наибольшей степени.

## 2.9. Комментарии о превращении графена из полуметалла в полупроводник

Прежде чем переходить к подробному рассмотрению эмерджентной физики графена, коснёмся ещё одного очень важного аспекта, имеющего большое значение для высокоэффективных применений графена-кристалла. Несмотря на многочисленные необычные свойства и огромный потенциал по отношению к различным применениям, одной из самых больших проблем при использовании графена в качестве электронного материала является отсутствие значимой запрещённой зоны, или энергетической щели. В соответствии с этим, с точки зрения большинства исследователей, графен, являющийся, по существу, бесщелевым QSHI, остаётся полуметаллом. Отсутствие щели значительно ограничивает использование графена во многих областях применения, где требуются полупроводниковые материалы с подходящей запрещённой зоной. Было приложено много усилий для поиска эффективных способов получения полупроводникового графена и разработки различных методов для создания в нём запрещённой зоны. Несмотря на это, получение желаемого материала по-прежнему сталкивается с многими трудностями. Подробное описание проблем, возникающих на этом пути, а также предложения по их разрешению приводятся в обзоре [91]. Давайте посмотрим на обсуждаемые проблемы с точки зрения очевидных "подводных камней", обусловленных, в первую очередь, эмерджентным характером химии графена.

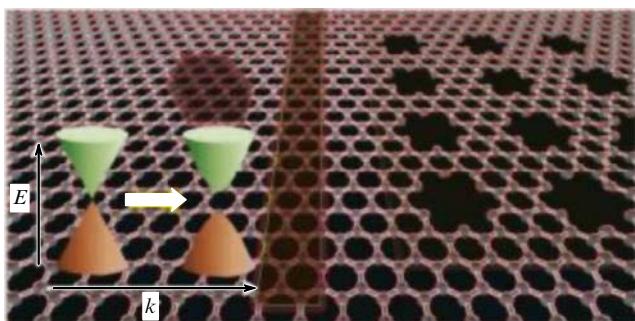


Рис. 17. Схематическое представление морфологического изменения графенового листа. (Адаптировано из [91].)

При классификации методов получения полупроводникового графена были выделены три главных направления: 1) морфологическое структурирование графеновых листов, превращающее его в наноленты, наносетки или квантовые точки, для индуцирования квантового удержания и краевых эффектов; 2) химическая модификация, легирование или поверхностная функционализация графена для преднамеренного прерывания связности  $\pi$  ( $p_z$ )-электронной сети; 3) другие способы, например, использование двух графеновых слоёв, расположенных по принципу Бернала (или укладки AB), для разрушения симметрии решётки и привнесения механической деформации, а также деформации графена (см. схематическое представление на рис. 17). В соответствии с этой схемой, методы первой группы отвечают задачам, касающимся основного свойства краёв молекулы графена, что, очевидно, является эффектом оборванных связей. Действительно, разрезание листов графена на наноленты увеличивает количество оборванных связей и, следовательно, число эффективно неспаренных электронов  $N_D$ , усиливая таким образом радикальные свойства ленты. В свою очередь, дополнительная радикализация активно способствует различным химическим реакциям на периферии ленты, что приводит к очень серьёзной реконструкции исходной структуры графена. Вставка нанодырок приводит к такому же эффекту благодаря высокоактивной периферии сформированных отверстий. Осаждение наноразмерных квантовых точек сильно нарушает структуру графенового субстрата, изменяя распределение длин C=C-связей и тем самым вызывая рост  $N_D$ , даже если этому не способствуют их собственные эффективно неспаренные электроны. Поэтому резка и сверление создают большую проблему с "краями" и, похоже, не являются надлежащими технологиями для желаемого преобразования графеновой электронной системы.

Химическая модификация графена — не только предмет чрезвычайно интересной химии, она неоднократно предлагалась как эффективный инструмент для превращения полуметалла графена в полупроводник, необходимого для современной электроники [16]. Следует отметить, что предложения основаны главным образом на результатах вычислительных исследований, которые касаются "карандашных рисунков" графеновых фрагментов, включающих те или иные химические модификаторы, произвольно выбранные и искусственно распределённые по графеновым листам (см., например, [92, 93]). Эти и многие другие виртуальные структуры, регулярно повторённые в пространстве посредством применения

периодических граничных условий, обладают желанными электронными свойствами, которые столь необходимы для приложений. Однако эмпирическая реальность менее перспективна, так как количество известных к настоящему времени регулярно модифицированных структур графена крайне малочисленно. И коллективное поведение эффективно неспаренных электронов, лежащее в основе эмерджентности графена и протестующее против локального ответа на любое внешнее воздействие, является основной причиной неудачи. Помимо этого, как было показано в разделе 2.3, реакции на периферии листа/ленты/молекулы графена всегда предшествуют реакциям в базальной плоскости. Более того, последние не могут начаться до тех пор, пока первые не будут завершены. В преобладающем большинстве изученных случаев завершение периферийных реакций означает завершение обрамления изучаемых молекул/листов.

Тщательное изучение краевых реакций выявило очень интересную особенность: обрамление молекул графена способствует растрескиванию исходного образца. На рисунке 18 представлен набор карт ACS- $N_{DA}$ , относящихся к моноатомному терминированию водородом (H1-концевые атомы) молекул NGr разного размера. ACS-карты всех исходных оголёных молекул имеют одинаковую

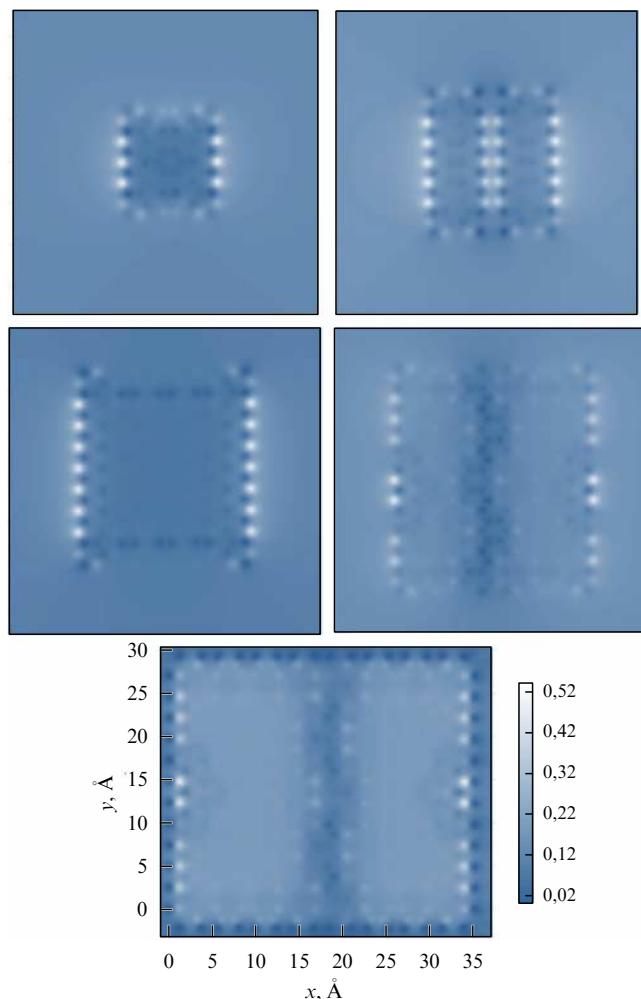


Рис. 18. Карты ACS- $N_{DA}$  молекул (5,5)NGr, (7,7)NGr, (9,9)NGr, (11,11)NGr и (15,12)NGr с концами, терминированными одиночными атомами водорода. Пространственная и  $N_{DA}$  (см. внизу) шкалы одинаковы. (Адаптировано из [19].)

структурой, характерную для молекулы (11, 11)NGr, показанной на рис. 4, только масштабированную в соответствии с размером молекулы. Как видно из рис. 18, ACS-карты выявляют склонность полидеривативных H1-концевых соединений к своеобразному двухчастному делению, относящемуся к молекулам (15, 12)NGr ( $3,255 \times 2,957$  нм) и (11, 11)NGr ( $2,698 \times 2,404$  нм), в отличие от молекул (9, 9)NGr ( $1,994 \times 2,214$  нм), (7, 7)NGr ( $1,574 \times 1,721$  нм) и (5, 5)NGr ( $1,121 \times 1,219$  нм). По-видимому, этот факт демонстрирует способность молекул графена делиться, когда их линейный размер превышает 1–2 нм. Растрескивание исходных графеновых листов в ходе химической реакции действительно неоднократно наблюдалось экспериментально. Так, обнаружены особые размерные эффекты при окислении [94] и фторировании [95] графена. В течение 900 с непрерывного окисления микрометровый графеновый лист превращался в набор  $\sim 1$  нм кусочков оксида графена. Очевидно, что темп растрескивания зависит от конкретных условий реакции, включая основные и второстепенные реагенты, растворители, температуру и т.д. (см. [96, 97]). Вероятно, в некоторых случаях растрескивания можно избежать. По-видимому, это может зависеть от конкретных условий ингибиции реакционной способности краевых атомов. Однако склонность к растрескиванию, обусловленная внутренней сущностью электронной корреляции лишних  $p_z$ -электронов, является непосредственной угрозой стабильности и целостности конечного продукта.

В некоторых случаях крекинг не наблюдается, если образцы графена представляют собой мембранные, закреплённые по периметру на твёрдых подложках. При этом реакционная способность атомов на периферии мембран ингибирана, а основным полем битвы для химической модификации является базальная плоскость. Тем не менее, как и в случае периферийных реакций, рассмотренных ранее, ACS сохраняет свою роль указателя атомов-мишеней углерода для последовательности этапов реакции. Однако в структурном аспекте ситуация намного сложнее. Добавление любого модификатора к углеродному атому на базальной плоскости сопровождается  $sp^2 \rightarrow sp^3$ -преобразованием гибридизации валентных электронов, так что для регулярно упакованных химических производных плоский бензоидный каркас исходного графена должен быть заменён неплоским циклогексаноидным, отвечающим образующимся полипроизводным. Если молекула бензола и, соответственно, бензоидные циклы мономорфны, то циклогексан и, следовательно, циклогексаноидные циклы гетероморфны.

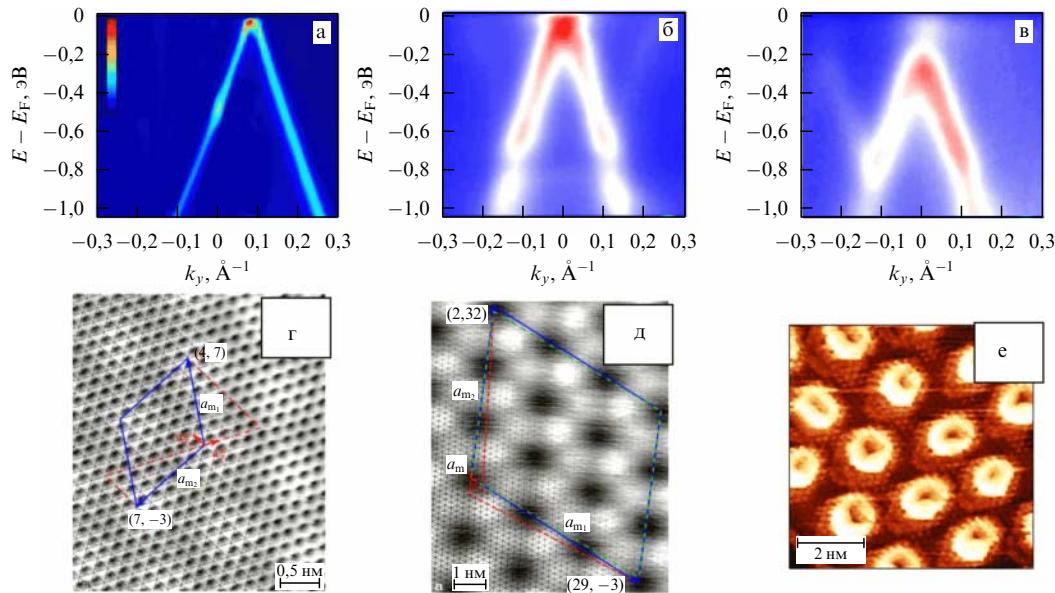
Не очень большая разница в свободной энергии конформеров позволяет сосуществовать циклогексаноидам различной структуры, что делает формирование регулярной структуры редким событием. Так, регулярная кристаллическая структура графенового полигидрида, известного как графан (см. рис. 9), была экспериментально получена в особых условиях, когда гидрирование фиксированных графеновых мембран было доступно для атомов водорода с обеих сторон [48]. В том же эксперименте фиксированные мембранные (рябь над подложкой), доступные для атомов водорода с одной стороны, показали нерегулярную аморфную структуру. Эмпирические данные были подтверждены расчётами, основанными на рассмотрении пошагового гидрирования фиксированных и свободных мембран графена,

доступных для атома водорода с одной или двух сторон [46].

Как показано выше, можно перейти к химической модификации графена в базальной плоскости только после полного ингибиования высокой химической активности атомов по краям. Несмотря на то что значения  $N_{DA}$  в этой области намного меньше, чем на оголённых краях, как видно на рис. 2б, они всё ещё составляют  $\sim 0,3–0,1$ , что вполне достаточно для поддержания активной химической модификации. Однако реальность резко отличается от желаемого химического узора модифицированных графеновых листов, виртуальное изображение которых представляет собой конечный продукт как обычные ковры, похожие на клумбы французских парков. Реальность более сурова и более близка к дизайну, характерному для английских парков. Дело в том, что совокупность эффективно неспаренных электронов, которые строго контролируют химический процесс на каждом шаге, не обладает средствами, необходимыми для прогнозирования мест посадки модификатора на много шагов вперёд. И понятно, почему. Каждое событие посадки модификатора вызывает неизбежную коллективную деформацию структуры из-за локального  $sp^2 \rightarrow sp^3$ -превращения в месте его контакта с графеном. Релаксация деформации, сопровождающаяся перераспределением длин C=C-связей, как видно на рис. 8, затрагивает большую площадь. Пытаясь продолжить формирование узора, невозможно, не проводя вычислений, угадать, на каком именно атоме углерода сконцентрируется максимальная реактивность, выделив этот атом как мишень для следующего осаждения.

Таким образом, даже два одновременных осаждения не могут быть предсказаны. Вот почему желаемая регулярная химическая модификация базальной плоскости графена существует только в виртуальности. Реальная ситуация подробно изучалась на примере гидрирования графена [98], в результате чего было выявлено постепенное заполнение базальной плоскости атомами водорода в произвольном порядке. Конечные продукты реакций присоединения на базальных плоскостях графена сильно зависят от используемых реагентов. Однако пока ни один из регулярных мотивов не наблюдался во всех случаях в ходе пошаговых реакций.

Чтобы преодолеть трудности и достичь желаемой цели формирования регулярного узора модификаторов на базальной плоскости графена, необходимо преобразовать графеновый лист в своеобразный химический реактор-шаблон с регулярно распределённой региоселективностью атомов. Это можно сделать путём регулярно распределённого вспучивания углеродного каркаса (подробно об этом см. раздел 4.2.4). Действительно, вследствие главенствующей роли межатомного расстояния, относящегося к C=C-связям, в корреляции лишних  $p_z$ -электронов, любая деформация, вызывающая растяжение (сжатие) этих связей, сильно влияет на поведение электронов, приводя, таким образом, к тому, что вершины (междоны) изгибов становятся местами с усиленной (уменьшенной) ACS [27]. Такой реактор с регулярным распределением региоселективных областей легко генерируется, когда графеновый лист размещается поверх подложки с нанесённым на неё регулярным узором, образованным, например, наноразмерными пирамидами или наночастицами металлов. Шаблон такого же типа реализуется при нанесении однослойного графена на



**Рис. 19.** (В цвете онлайн.) ARPES-конусы Дирака (вверху) графена (ARPES — фотоэлектронная спектроскопия с угловым разрешением) и STM-периодические узорчатые структуры интерфейсов (внизу). (а, г) Интерфейс графен/6H SiC при  $T = 6$  К. (Адаптировано из [98].) (б, д) Интерфейс графен/Ir(111) (адаптировано из [99] (б) и [100] (д)). Синие и красные линии на рис. г, д обозначают векторы решётки графена и муаровой сверхрешётки соответственно. (в, е). Интерфейс графен/Ir(111), насыщенный атомарным водородом при температуре 645 К. (Адаптировано из [99].)

металлические поверхности. Из-за несоответствия постоянных решётки графена и поверхности металла графеновые листы образуют несоразмерную фазу, которая проявляет муаровые узоры, вызывающие вспучивание графена. Вершины вспучивания становятся местами предпочтительного связывания с любыми реагентами, что способствует регулярной химической модификации графена.

Такая возможность была реализована совсем недавно группой Л. Хорнекер (L. Hörnkeger), что привело к контролируемому открытию щели в электронном спектре путём гидрирования графена, помещённого на поверхность Ir(111) [99]. Интерфейс графен/Ir(111) характеризуется муаровой структурой с гексагональной сверхрешёткой. Водородные кластеры связываются с графеном исключительно в определённых областях сверхрешётки, тем самым способствуя сохранению и понижению спектра конуса Дирака в нетронутом графене (рис. 19) и открытию запрещённой зоны. Эта методика приводит к многообразию различных комбинаций, которые, будучи дополненными адсорбированием би- и мультислоёв и применением механической деформации, соотносят проблему открытия щели с удивительной эмерджентной спин-механохимией графена.

## 2.10. Апостериорные размышления

Как видно из изложенного в предыдущем разделе, в отличие от молекулярных свойств графена, его физические эмерджентные свойства трудно реализовать в технических применениях из-за сложности получения устойчивых по свойствам графеновых слоёв микрометрового размера, несмотря на огромные успехи последнего времени в получении больших плёнок графена хорошего качества [101]. Это обстоятельство стимулировало поиск технологически устойчивых материалов, которые могли бы быть отнесены к дираковским топо-

логическим изоляторам. Когда предлагаемый обзор был уже закончен, в *Science Advances* появилось сообщение о возможной замене двумерного графена трёхмерным кристаллом висмутида натрия  $\text{Na}_3\text{Bi}$ , 3D электронный спектр которого описывается спектром фермионов Дирака, как и 2D спектр кристалла графена [102]. Авторы полагают, что доступность и высокие технологические качества этого 3D дираковского материала позволяют реализовать ту "новую физику", которая так ярко проявила себя на примере 2D графена. Отличительным признаком этой новой физики является её эмерджентность. Именно это обстоятельство стало причиной появления ещё одного нового направления в графенике, связанного с "искусственными графенами".

В разделе 2.7 мы уже обсуждали молекулярные графены, реализованные в виде графеноподобных атомных структур с модифицированными примитивными ячейками. Основной целью создания таких структур было получение и управление спектром 2D дираковских фермионов. При создании искусственных аналогов авторы ставят перед собой ту же цель, но реализуют её не в пространстве атомов, а в пространстве элементарных частиц и квазичастиц. Речь идёт о создании искусственной решётки медовых сот, которая вызывает к жизни явления, аналогичные по своим закономерностям поведению 2D фермионов Дирака. Фотонные зоны [103], фотонные кристаллы [104] и топологическая фотоника [105] первыми откликнулись на этот запрос. Создание оптической сотовой решётки для улавливания ультрахолодных атомов калия [106, 107] реализовало возможность исследования факторов, влияющих на структуру конусов Дирака. Так, изменяя анизотропию решётки, можно менять местоположения точек Дирака. Вслед за фотонами и поляритонами [108] настало очередь электронов. Как было показано экспериментально, 2D электронный газ в квантовой яме наноструктурированного

GaAs [109] образует искусственную сотовую решётку и подчиняется законам поведения фермионов Дирака. Анализируя условия наблюдения этих явлений, мы вновь встречаемся с уже ставшими нам знакомыми нарушениями симметрии обращения времени и спиновой симметрии, выявляя тем самым эмерджентность графена как связующее звено между ним и его "молекулярными" и "искусственными" аналогами.

### 3. Магнетизм как эмерджентное свойство графена

#### 3.1. Неожиданные особенности и отличительные черты экспериментальных результатов

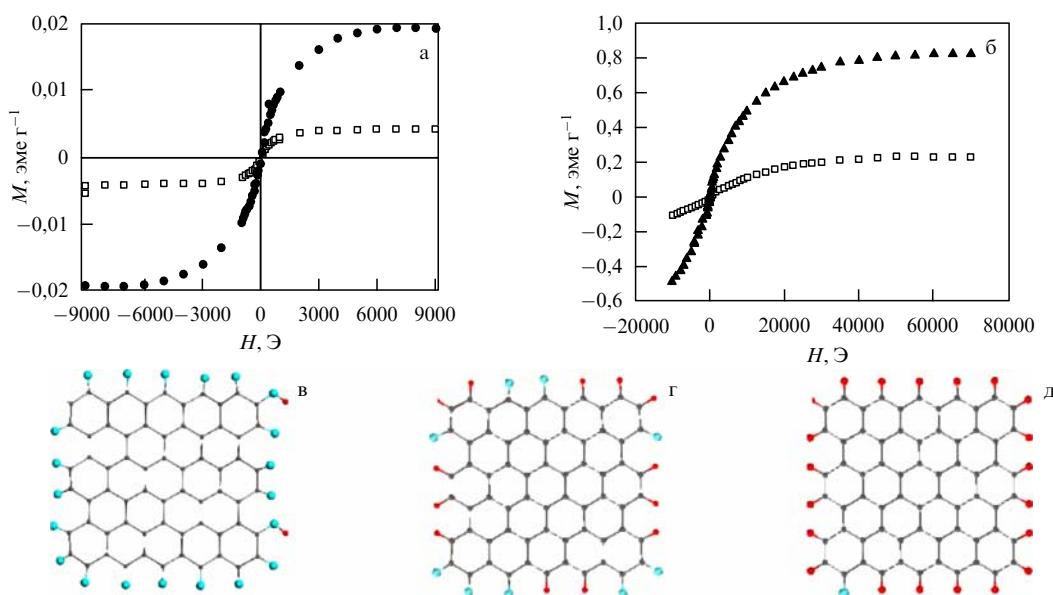
В соответствии с принципом Баттерфилда [9], рассмотренным в разделе 2.1, эмерджентные явления характеризуются термином "слабые". И этот термин имеет фундаментальное значение, поскольку свидетельствует о слабом взаимодействии в электронной системе. Действительно, рассмотренные UHF-эмердженты, представляющие собой совокупность различий между решениями RHF- и UHF-приближений, могут быть представлены как результат вклада второго приближения теории возмущений к исходному RHF-решению [110]. В связи с этим именно физические эффекты, являющиеся следствием слабого взаимодействия, становятся первыми объектами проявления эмерджентного характера. В физике твёрдого тела к таким явлениям относятся, в первую очередь, магнетизм и сверхпроводимость [1–5], которые и будут далее рассмотрены применительно к графену.

Неоднократно тестируемые большие графеновые листы являются диамагнитными. Магнитный отклик от таких образцов удалось получить эмпирически только после их интенсивного облучения протонами пучками или химической модификации (гидрирования, окисления и т.д.) графита и/или графена (см. обзор [111] и ссылки в нём). Тщательный анализ, выполненный в каждом слу-

чае, позволил исключить примесное происхождение магнетизма и приписать его самому графиту/графену, хотя он и обусловлен либо микро- и/или наноструктурированием образцов, либо дефектами различной топологии, созданными во время химической модификации (см. некоторые примеры [112–115]). Важно отметить, что практически во всех случаях авторы констатировали наблюдался магнитный отклик как ферромагнитный. И наблюдался этот ферромагнетизм вплоть до комнатной температуры для вещества с нулевой суммарной спиновой плотностью в основном состоянии.

Другой сценарий наблюдения магнетизма графена, а именно его парамагнетизма как следствия фторирования или бомбардировки протонами графитоподобных столбиков, состоящих из 10–50 нм графеновых листов, был реализован в работах [114–116]. Обработка обеспечивала разрыв двойных C=C-связей, индуцируя таким образом "спин-половинный парамагнетизм". В обоих случаях намагниченность была слаба и соответствовала примерно одному спину на 1000 атомов углерода. Это соотношение позволило установить, что магнитная кристаллическая структура образца после обработки отличается от исходной, так что её элементарная ячейка становится в ~33/2 раза больше пространственной и содержит дополнительный спин, тем самым поднимая спиновую мультиплетность до дублетной. Введённые таким образом адатомы и точечные дефекты вызывают магнитное наноструктурирование исходного кристалла с ненулевой суммарной спиновой плотностью.

Наноструктурирование, химико-технологическая предыстория графеновых образцов и роль этих двух факторов в высокотемпературном ферромагнетизме графена остаются главными вопросами эмпирического исследования его магнетизма до настоящего времени. Так, уже в одной из первых работ данного направления [117] чётко прослеживается тесная связь между этими факторами. На рисунке 20а, б приведены кривые намагничивания графеновых порошков при двух температурах. Образцы графена представляли



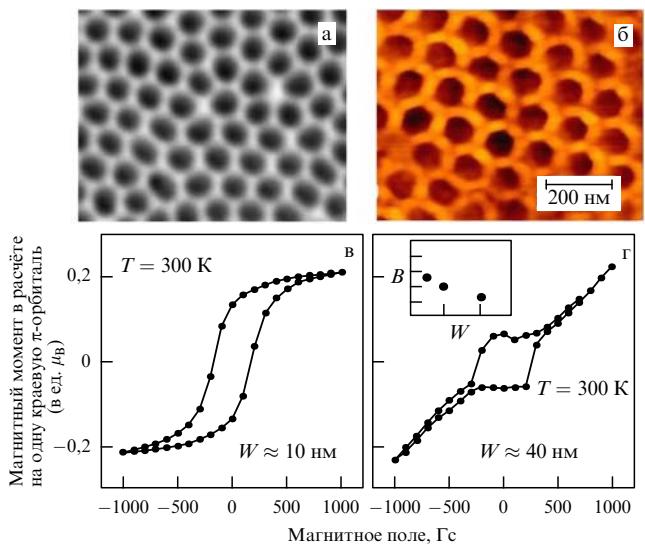
**Рис. 20.** Петля магнитного гистерезиса образцов графен-400 и графен-600 (заполненные и полые символы соответственно) при 300 К (а) и 2 К (б) (адаптировано из [117]). (в–д) Модели наноразмерного технического графена, соответствующего природному шунгитовому углероду (адаптировано из [118]).

собой конечный продукт сложного химико-технологического цикла: нанодиспергирование (исходного графита) – окисление – восстановление (НД – О – В), сопровождающееся термической обработкой после завершения реакций при 400 и 600 °С (образцы графена-400 и -600 на рис. 20 соответственно). Видно, что ферромагнитный характер намагничивания наблюдается в обоих случаях как при низкой, так и при комнатной температуре, хотя и слабее в несколько раз в последнем случае.

Помимо самого магнетизма, центральным результатом проведённого исследования явилось установление значительной разницы в поведении двух образцов. Авторы не дают объяснения наблюдаемому эффекту и ограничиваются общей отсылкой к различным условиям термической обработки исследованных образцов. Однако к настоящему времени надёжно установлено, что конечным продуктом цикла НД – О – В является технический графен, представляющий собой так называемые обрамлённые оксигидриды графена, краевые атомы которых терминированы кислородсодержащими группами и/или атомами водорода. Как состав, так и число групп и атомов водорода изменяются в широких пределах в зависимости от конкретного протокола химико-технологического цикла и размера исходных листов оксидов графена [19, 118]. Термическая обработка оксигидридов сопровождается изменением химического состава обрамляющих групп. На рисунке 20в – г слева направо показано такое изменение от первичного восстановленного оксида графена до конечного технического графена, являющегося почти 100%-ным гидридом графена.

Представленные модели имеют отношение к реальному объекту и построены с учётом его химического состава и размера, эмпирически определённых для исходного, промежуточного и конечного продуктов цикла НД – О – В. Химический состав и размер фрагментов технического графена, использованного в магнитном эксперименте, неизвестен. Несомненным является только факт отсутствия в нём нетерминированных фрагментов идеального графена и изменение состава обрамляющих групп при изменении температуры обработки. Следует также напомнить, что, помимо изменения химического состава, термообработка может приводить (и с большой вероятностью приводит) к растрескиванию фрагментов, о чём говорилось в разделе 2.9. Таким образом, представленный на рис. 20а, б результат может быть обусловлен как химическим, так и размерным эффектом.

Убедительное подтверждение того, что размер графеновых образцов играет определяющую роль в намагничивании, было получено в ходе специально поставленных экспериментов [119–121]. В первом случае образец имеет вид своеобразного сплошного дерюжного полотна, образованного переплетением наноразмерных графеновых лент, в области пересечения которых ячейки имеют круглую форму и представляют собой пятна полностью гидрированного или окисленного графена. Во втором случае подобный по структуре образец получался в результате наложения непрерывного полотна графена на регулярную композицию близких по размеру наночастиц MgO. Полотно закреплялось образованием химических связей с субстратом в местах (пятнах) со-прикосновения графена с вершинами частиц. В третьем случае речь шла о нанолентах графена шириной от 3 до 10 нм, для которых ферромагнитное упорядочение спинов на зигзаговых краевых атомах при комнатной



**Рис. 21.** (а) SEM-изображение нанопористого шаблона из оксида алюминия со средним диаметром пор  $\sim 80$  нм и средним расстоянием между ними  $W \sim 20$  нм. (б) AFM-изображение нанопористого графенового полотна, полученного с использованием шаблона (а) в качестве маски для одностороннего гидрирования образца. (в, г) Намагничивание монослоевых графеновых полотен при  $W \sim 10$  и 40 нм. Вставка представляет зависимость остаточной намагниченности графеновых лент от их ширины  $W$ . (Адаптировано из [119].)

температуре устанавливалось по зависимости ширины открытой энергетической щели от ширины лент.

Внешний вид образца и полученные результаты, относящиеся к первому случаю, представлены на рис. 21. Графеновое полотно было нанесено на пористый шаблон из оксида алюминия с регулярным расположением пор (рис. 21б). Образец затем подвергался одностороннему гидрированию или окислению сквозь поры шаблона, в результате чего образовывались пятна химически модифицированного графена, разделённые перемычками — лентами исходного графена. Полученные таким образом ленты образовывали регулярную дерюжную сетку, нити которой сохраняли не тронутые химической обработкой базальные плоскости, но были терминированы по краям, состоящим из атомов углерода, расположенных по периметру пор шаблона. Ширина лент  $W$  в наборе шаблонов изменялась в пределах от 10 до 50 нм. Магнитные отклики от полученной таким образом графеновой сетки при комнатной температуре представлены на рис. 21в, г для лент различной ширины  $W$ , а на вставке на рис. 21г показана зависимость намагничивания образца от параметра  $W$ . Во втором случае химически модифицированные тёмные диски на рис. 21б заменяются распространёнными местами контактов с наночастицами MgO [120]. Ширина лент полотна между такими контактами составляла  $\sim 10$  нм.

Химическое терминирование краевых атомов лент по периметру области контакта обеспечивалось связыванием атомов углерода графенового полотна с поверхностью частиц MgO. Магнитный отклик от образца аналогичен отклику, представленному на рис. 21в. Зависимость намагничивания от ширины лент устанавливалась лишь качественно по сравнению с реперным сигналом от листов технического графена (восстановленный оксид графена [118]) с минимальным линейным размером  $\sim 100$  нм, величина которого была в несколько раз

меньше. В обоих случаях авторы представляли свои результаты как наблюдение ферромагнетизма графена при комнатной температуре.

Таким образом, реализованное наноструктурирование образца и размерная зависимость его намагничивания, с одной стороны, и высокотемпературный ферромагнитный характер явления, с другой стороны, являются двумя особенностями магнитного поведения графена, характеризующегося нулевой суммарной спиновой плотностью. Очевидно, что первая особенность является определяющей для существования и величины магнитного отклика и может быть адресована графену-молекуле. Вторая особенность касается природы магнетизма наноструктурного графена-кристалла. Рассмотрим эти два аспекта магнитного поведения графена в отдельности.

### 3.2. Магнитное поведение молекул графена

Как уже неоднократно упоминалось, графен принадлежит веществам, для которых  $N_x = N_\beta$ , в связи с чем нулевая суммарная спиновая плотность подразумевает отсутствие свободных спинов. Такие вещества называют "синглетными магнитами", и их намагниченность обычно объясняется различными эффектами, приводящими к смешиванию синглетного основного состояния с состояниями более высокой спиновой мультиплетности [122]. Как правило, намагничивание синглетных магнитов невелико, в результате чего спиновое смешивание их состояний рассматривается в рамках второго порядка теории возмущений и, если причиной смешивания является магнитное поле, наведённая намагниченность называется намагниченностью ван Флека [123]. Однако электронная система графена характеризуется открытыми оболочками, вследствие чего его синглетное основное состояние уже изначально является спин-смешанным вследствие корреляции лишних  $p_z$ -электронов. Поскольку различие между формализмами RHF и UHF, как мы уже отмечали, также описывается как эффект теории возмущений второго порядка [110], с этой точки зрения спиновое смешивание, обусловленное нарушением спиновой симметрии, вполне аналогично смешиванию в результате эффекта ван Флека.

Среди других факторов наблюдение вкладов, описываемых теорией возмущений второго порядка, существенно зависит от энергетического знаменателя. Для синглетных веществ триплетные состояния являются основным "вкладчиком", вследствие чего энергетический знаменатель равен  $2|J|$ , где  $J$  — обмениенный интеграл, определяющий энергетическую зависимость последовательности чистых спиновых состояний в терминах гамильтониана Гейзенберга  $H_{\text{ex}} = JS(S+1)$ . Этот интеграл обычно называется константой магнитной связи [124]. Вычисление константы довольно сложно. К счастью, около четырёх десятилетий назад Нудльман (L. Noddleman) предложил простое выражение для определения этой величины для молекул с открытыми оболочками [125]. Там же он ввёл термин "приближение нарушенной спиновой симметрии", что в свете нынешнего обсуждения означает отнесение магнитного поведения этих молекул к эмерджентным явлениям. Согласно приближению Нудльмана,

$$J = \frac{E^U(0) - E^U(S_{\max})}{S_{\max}^2}. \quad (6)$$

Здесь  $E^U(0)$  и  $E^U(S_{\max})$  — энергии UHF-синглета и состояния с наивысшей спиновой мультиплетностью  $S_{\max}$ , которое является чисто спиновым состоянием. Полученные таким образом значения  $J$  широко используются в качестве оценочного параметра магнитной способности молекул. Применительно к молекулярному магнетизму было показано [126], что измеримый отклик намагниченности может быть зафиксирован, если  $|J| \leq |J_{\text{cr}}|$ , где эмпирически оценённый  $|J_{\text{cr}}|$  составляет  $10^{-2} - 10^{-3}$  ккал моль $^{-1}$ . Рассмотрим в свете молекулярного магнетизма, каких значений  $J$  можно ожидать для молекул графена.

Рассчитанные значения  $J$  для ряда графеновых молекул приведены в табл. 1. Как видно из таблицы, магнитная константа зависит от размера молекулы, постепенно уменьшаясь по абсолютной величине при его увеличении. Эта зависимость может быть интерпретирована как следствие усиления электронной корреляции, демонстрируя таким образом коллективный характер события. Действительно, диамагнитное поведение молекул графена обеспечивается его  $\sigma$ -электронами, в то время как ферромагнитный вклад следует связывать с лишними  $p_z$ -электронами. Как упоминалось ранее, примитивная ячейка кристалла графена, определяющая магнитные свойства идеального кристалла, включает в себя два атома, соединённых одной связью  $C=C$  бензоидного цикла. Оценка  $|J|$  для молекул этилена и бензола с  $C=C$ -связями, растянутыми до величины, характерной, в среднем, для графена и составляющей 1,42 Å, даёт значения 13 и 16 ккал моль $^{-1}$  соответственно. Несмотря на то что молекулы этилена и бензола не воспроизводят элементарную ячейку графена в точности, аналогичные значения для магнитной константы ячейки очевидны. Вследствие этого любая намагниченность вне диамагнетизма пренебрежимо мала, из-за чего кристаллический графен должен демонстрировать только диамагнитное поведение.

Для того чтобы обеспечить заметное намагничивание над уровнем диамагнетизма, необходимо резкое уменьшение магнитной постоянной. Как показано в табл. 1, наименьшее из приведённых в ней значений  $|J|$  составляет 0,3 ккал моль $^{-1}$  для молекулы (15, 12)NGr. Однако оно всё ещё велико для обеспечения регистрируемой намагниченности графенового молекулярного магнита, хотя в целом представленная в таблице тенденция весьма оптимистична. Предполагая, что величина  $|J|$  обратно пропорциональна числу лишних  $p_z$ -электронов, можно оценить число последних, необходимых для обеспечения  $|J_{\text{cr}}|$  в интервале  $10^{-2} - 10^{-3}$  ккал моль $^{-1}$ , что даёт  $N \sim 10^5$ . Для молекул NGr, представляющих собой прямоугольные композиции бензоидных колец, требуемое число  $N p_z$ -электронов обеспечивается  $N$  атомами углерода, число которых, согласно [127], определяется как

$$N = 2(n_a n_z + n_a + n_z). \quad (7)$$

Для того чтобы соответствовать необходимому значению  $N \sim 10^5$ , индексы  $n_a$  и  $n_z$  должны быть порядка нескольких сотен, что приводит к линейным размерам молекул NGr от нескольких единиц до десятков нанометров. Оценка является довольно приблизительной, но она, тем не менее, хорошо согласуется с наблюдениями ферромагнетизма активированных углеродных волокон, состоящих из нанографитовых доменов размером

$\sim 2$  нм [128], а также с данными, связанными с ленточно-дерюжным графеном [119, 120] и обсуждёнными в разделе 3.1. Напомним, что максимальный эффект намагничивания наблюдался для образцов с шириной лент в графеновой сетке  $W = 20$  нм [119], после чего при увеличении  $W$  сигнал постепенно уменьшался. Такое поведение намагниченности графена аналогично поведению олигомеров фуллеренов [129] в предположении чешуйчатого механизма магнетизма наноструктурированного твердотельного полимеризованного фуллера  $C_{60}$ , что было подтверждено экспериментально.

Как видно из табл. 1, обрамление лепестков идеального графена химическими реагентами, типичными для состава технического графена, не только не приводит к уменьшению магнитной константы, но, наоборот, её увеличивает. Таким образом, "эффект двух образцов" [117], представленный на рис. 20а, б, скорее всего, свидетельствует о размерном эффекте, вызванном растрескиванием образцов технического графена на фрагменты различной величины при разных температурах.

Сказанное выше выявляет ещё один примечательный аспект магнетизма графена, относящий его к явлениям, зависящим от размера. Так, графеновый ферромагнетизм наблюдается только для наноразмерных образцов, более того, для образцов, линейные размеры которых соответствуют определённому размерному интервалу, в то время как магнитное поведение не наблюдается ни на меньших, ни на больших образцах, размеры которых находятся вне критической области. Собственно, отдельный бензоидный цикл (и молекула бензола) диамагнитен. Когда циклы объединяются, образуя сотоподобный бензоидный кластер, возникают эффективно неспаренные электроны из-за ослабления взаимодействия между лишними  $p_z$ -электронами вследствие растяжения  $C=C$ -связей, что сопровождается увеличением корреляции этих электронов. Корреляция усиливается при увеличении размера кластера (увеличивается число удлинённых  $C=C$ -связей), что приводит к уменьшению магнитной константы  $|J|$ , которая уменьшается до тех пор, пока не достигнет критического значения  $|J_{cr}|$ , обеспечивающего

необходимое спиновое загрязнение основного состояния кластера. До тех пор пока дальнейшее увеличение размера кластера не нарушает молекулярного (кластерного) поведения лишних электронов, намагниченность образца будет расти. Однако, как только поведение электронов становится пространственно квантованным, молекулярный характер намагниченности нарушается и заменяется твердотельным, который определяется электронными свойствами примитивной ячейки, характеризующейся большой величиной магнитной константы.

Хорошо известно, что параметры критического размера, контролирующие квантование молекулярных свойств, зависят от типа рассматриваемых квазичастиц. Обращаясь к графеновому ферромагнетизму, можно видеть, что эту роль выполняют фермионы Дирака, вследствие чего длина их свободного пробега  $l_{fm}$  определяет параметр критического размера: когда размер кластера превышает  $l_{fm}$ , пространственное квантование гасит кластерную намагниченность. Недавно были опубликованы экспериментальные данные, показывающие зависимость линейности фермионной зоны низких энергий  $E_{fm}(k)$  внутри конусов Дирака в окрестности уровня Ферми и формы спектра от размера графеновых образцов.

На рисунке 22 представлен набор спектров  $E_{fm}(k)$ , связанных с поликристаллическим графеновым образцом, состоящим из зёрен разного размера [130]. Как видно из рисунка, квантование ещё хорошо выполняется в зёдрах размером 150 нм, начинает искажаться в 100-нм зёдрах и заметно нарушается для зёрен размером 50 нм. Значительное уширение спектра в последнем случае позволяет положить верхнюю границу для  $l_{fm}$  около 50 нм. Сопоставимое значение  $l_{fm} \sim 20$  нм было предложено при анализе молекулярного графена, представленного в виде гексагональной упаковки молекул CO [69] на рис. 13.

Очевидно, что переход от локализованного к квантованному состоянию не является резким. Так, при ширине лент дерюжного графена  $W = 40$  нм остаточная намагниченность соответствует половине максимального значения при  $W = 20$  нм (см. вставку на рис. 21г).

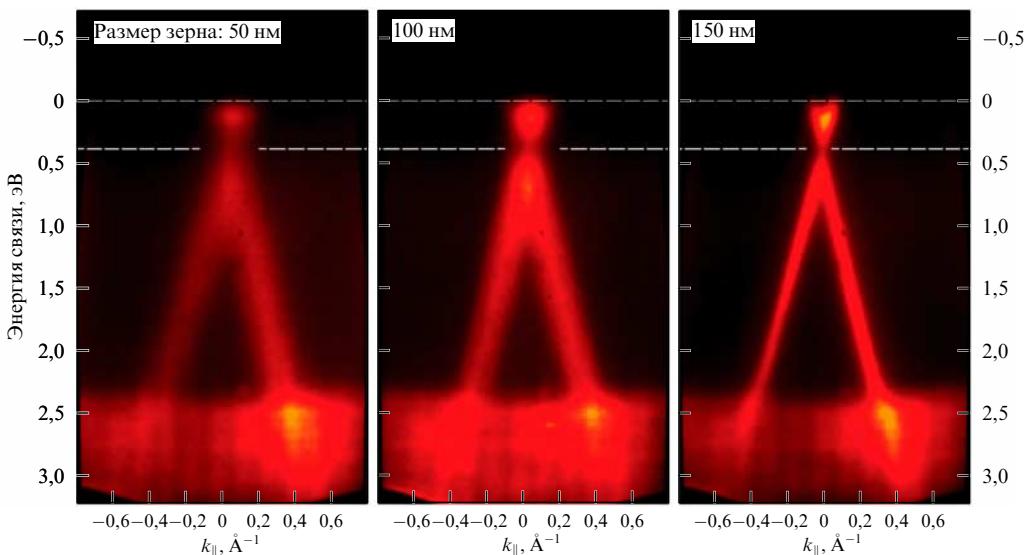


Рис. 22. ARPES-конусы Дирака сплошной графеновой пленки со средними размерами зерен 50, 100 и 150 нм. Энергия Ферми равна нулю. (Адаптировано из [130].)

[119], и непрерывное приближение к нулю может покрывать довольно большой интервал значений  $W$ . Действительно, во втором случае ленточно-ячеистого графена [120] намагниченность образца при ширине лент  $W = 10$  нм лишь на 20 % превышает её значение для чешуек технического графена размером  $\sim 100$  нм. Тем не менее линейный размер молекул, сравнимый с длиной свободного пробега фермионов, несомненно, является определяющим фактором проявления ферромагнетизма в графене, что и подтверждается на практике наблюдением магнитного отклика только отnanoструктурированных графеновых образцов (см. раздел 3.1).

### 3.3. Высокотемпературная магнитная топологическая фаза графена

Хотя проведённое обсуждение и позволяет понять, когда и почему магнитное поведение графена становится заметным, оно не отвечает на вопросы, почему именно ферромагнетизм является основной формой магнитного поведения графена и почему это свойство наблюдается вплоть до комнатной и более высоких температур. Что касается ферромагнитной моды, проблема усложняется ещё и тем обстоятельством, что UHF-расчёты определяют отрицательный знак магнитной константы, что свойственно антиферромагнитному поведению и согласуется с нулевой спиновой плотностью вещества в основном состоянии. Таким образом, нарушение спиновой симметрии не приводит к ферромагнетизму, вследствие чего его появление связывают с нарушением симметрии обращения времени [131].

Ферромагнетизм графена как наблюдаемый эффект был введён в практику графеновой науки со слов экспериментаторов [112–121], наблюдавших характерные гистерезисные петли, подобные представленной на рис. 21в. Видно, что намагниченность образца с шириной графеновых лент  $W = 20$  нм представлена классической гистерезисной петлёй, характерной для ферромагнетиков и демонстрирующей наличие ненулевой намагниченности образца в нулевом магнитном поле. В настоящее время нет объяснения существования остаточной намагниченности графеновых лент. Теоретико-вычислительные обоснования, обсуждаемые в работах [112–121], основываются на модельных расчётах графеновых лент с использованием теории функционала плотности с упором на особые состояния, привносимые в электронные спектры лент их краевыми атомами (в дополнение к работам [39–43] см. [121] и ссылки там). Ошибочность результатов этих расчётов и чрезвычайно слабая применимость DFT-методов к веществам с открытыми электронными оболочками подробно анализируются в литературе [21, 22] и уже обсуждались нами в разделе 2.2.

Что касается ферромагнетизма графеновых лент, то ферромагнитное упорядочение спинов часто закладывалось при этом в стартовые модели. В отличие от этого, модель локальных спинов, следующая из открыто-оболочечной структуры графена и являющаяся ответом молекулы на нарушение спиновой симметрии, представляется более оптимистичной, поскольку представление о нарушении симметрии обращения времени в дополнение к нарушению спиновой симметрии позволяет допустить полное или частичное ферромагнитное упорядочение этих спинов. В таком случае наблюдение ферромагнетизма графеновых лент удостоверяет, что оба нарушения имеют место и являются внутренне связанными с

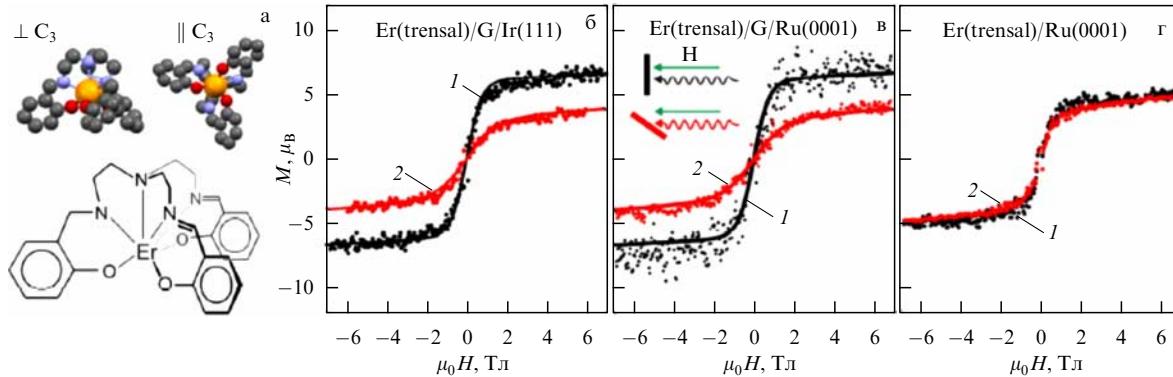
соответствующими вкладами, определяемыми соотношением параметров. Так, малые значения остаточной намагниченности в экспериментах [117, 119, 120] говорят о том, что преимущество в этом соотношении параметров в пользу симметрии обращения времени не слишком велико. Серьёзным аргументом в пользу такого предположения является также вид гистерезисной петли, представленной на рис. 21г. При внимательном рассмотрении становится очевидным, что она разительно отличается от петли на рис. 21в: основная часть петли приобретает форму четырёхугольника со сторонами, параллельными осям, исчезают области насыщения, заменяющиеся простой линейной зависимостью. В целом, петля приобретает форму, характерную для антиферромагнитных гистерезисных петель в условиях возможного опрокидывания спинов в магнитном поле на  $90^\circ$  [132]. В проведённом эксперименте единственным фактором, стимулирующим изменение формы петли, является изменение ширины графеновой ленты. Детальное теоретическое рассмотрение этого необычного размерного эффекта, касающегося изменения магнитного упорядочения спинов, ещё ждёт своего часа.

### 3.4. Ферромагнетизм магнитных примесей, адсорбированных на графене

Вопрос о нарушении в графене симметрии обращения времени заставляет обратиться к теоретическим исследованиям [132–135], результатом которых было установление ферромагнитного упорядочения магнитных примесей на поверхности топологического изолятора. Как оказалось, такие явления в случае графена были обнаружены экспериментально. Первый эффект касается поведения магнитной примеси, осаждённой на графеновый субстрат [136]. На рисунке 23 представлен молекулярный магнитный комплекс Er(trensal), который адсорбировался на интерфейсах графен/Ru(0001) и графен/Ir(111), а также на подложке Ru(0001). Как видно из рисунка, на обоих интерфейсах молекулы самоорганизуются, образуя плотные и хорошо упорядоченные островки с осями лёгкого намагничивания, перпендикулярными поверхности твёрдого субстрата. В отличие от этого, на подложке Ru(0001) молекулы не упорядочены и проявляют лишь слабое предпочтение направленности вдоль осей лёгкого намагничивания. Соответственно ферромагнитный отклик поляризован по спину в двух первых случаях, но не поляризован в случае подложки Ru(0001), будучи при этом ещё в два раза меньше по величине. Замена рутения иридием не оказывает дополнительного эффекта, так что все наблюдаемые особенности вызваны слоем графена. Таким образом, топологически тривиальная поверхность рутения не влияет на упорядочение молекулярных примесей, в то время как добавление монослоя графена приводит к ферромагнитному упорядочению примесных спинов.

Не только упорядочение, но и наблюдение усиления ферромагнитного отклика заставляет говорить о топологически нетривиальном характере графеновой составляющей интерфейсов. Действительно, хорошо известно [137, 138], что при наличии магнитных примесей основной гамильтониан, описывающий зонную структуру топологического изолятора в виде уравнения (5), заменяется новым:

$$H = h\nu_F(\mathbf{k} \times \hat{\mathbf{z}}) \boldsymbol{\sigma} - H_{\text{ex}}, \quad (8)$$



**Рис. 23.** (В цвете онлайн.) (а) Структура молекулярного магнита Er(trensal). Оранжевые, синие, красные и серые шары обозначают атомы эрбия, азота, кислорода и углерода соответственно. Для простоты атомы водорода не показаны. (б–г) Кривые намагничивания при нормальной (чёрные кривые 1) и наклонённой (красные кривые 2) ориентации магнитного поля относительно поверхности подложки. (Адаптировано из [136].)

где  $v_F$  — скорость Ферми,  $\hat{\mathbf{z}}$  — единичный вектор, нормальный к поверхности,  $\sigma$  — спин электрона, а

$$H_{\text{ex}} = \sum_r J_z S_z(\mathbf{r}) S_z(\mathbf{r}) + J_{xy} (s_x S_x + s_y S_y). \quad (9)$$

Здесь  $S_i(\mathbf{r})$  представляет спин магнитной примеси, расположенной в точке  $\mathbf{r}$ ,  $s_i(\mathbf{r}) = \psi^*(\mathbf{r}) \sigma^i \psi(\mathbf{r})$  представляет спин электрона поверхности, а  $J_z$  и  $J_{xy}$  — параметры связи. Если спины примесных атомов поляризованы в  $z$ -направлении, то второй член в уравнении (9) исчезает. Поскольку каждая магнитная примесь открывает локальную щель в непосредственной близости от себя, можно ожидать, что такое происходит повсеместно, по крайней мере, на уровне среднего поля. Однако этого не происходит, если намагченность магнитных примесей неоднородна. Понимая проблему и сравнивая образование магнитной доменной стенки и ферромагнитной упаковки, авторы [137, 138] пришли к выводу, что магнитные примеси должны быть ферромагнитно связанны. Разделяя эту точку зрения, авторы работы [139] предложили аналогичный гамильтониан  $H_{\text{ex}}$  для описания ферромагнетизма магнитных примесей, управляемого фермионами Дирака в топологическом изоляторе:

$$H_{\text{ex}} = J n_s \bar{S}_z \sigma_z. \quad (10)$$

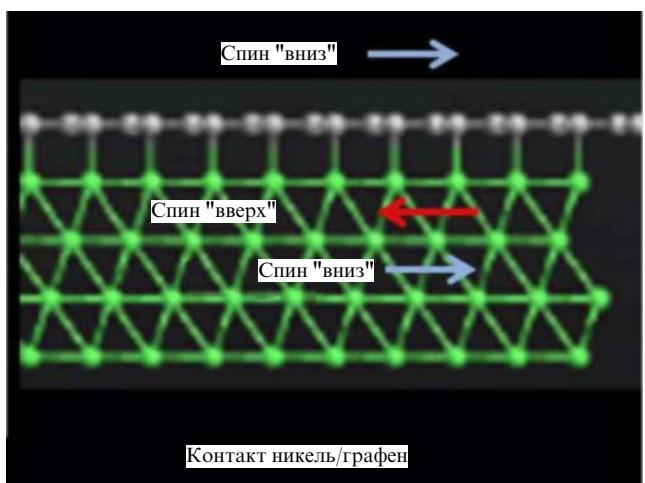
Здесь  $\sigma_z$  —  $z$ -компоненты спина электрона, а  $n_s$  — плотность локальных спинов с усреднённой  $z$ -компонентой  $\bar{S}_z$ .  $J$  описывает обменное взаимодействие между  $z$ -компонентами спина дираковского электрона  $\sigma$  и локальным спином  $S$ , определяющим нормальную ориентацию  $\sigma$  по отношению к волновому вектору  $\mathbf{k}$ .

Что касается усиления намагченности, то  $J_z S_z(\mathbf{r})$  в правой части уравнения (9) действует как эффективное магнитное поле, вызывающее намагничивание магнитных примесей, а также поляризующее локальные спины электронов топологического изолятора. Можно предположить, что такое двойное влияние обменного взаимодействия приводит к усилинию магнитного отклика. Когда магнитные примеси образуют непрерывный адсорбированный слой, следует ожидать дополнительного усиления из-за эффекта магнитной близости (см. одну из последних публикаций [140] и ссылки в ней).

В последнее время появилось ещё несколько заметных экспериментальных работ, касающихся воздействия

графена на систему внешних магнитов [141–143]. В этих работах была наблюдана спиновая фильтрация электронов в сложных интерфейсных контактах FM/Gr/FM, образованных сэндвичем ферромагнитных металлов (FM) с одним или несколькими слоями графена внутри. Наблюдаемый эффект, общий для обоих случаев, схематически представлен на рис. 24. Монослойный (трёхслойный) графен помещается на ферромагнетик NiFe [139] (Ni [140]) и покрывается таким же ферромагнетиком с другой стороны. Такая сэндвич-структура характеризуется транспортом электронов с выделенной ориентацией спина. Этот эффект вполне понятен в свете уникального свойства топологического изолятора, что подразумевает описанную выше блокировку спинов электронов по отношению к импульсу. Соответственно можно ожидать наведения ферромагнитного порядка в системе TI либо в местах контакта с магнитоупорядоченным слоем адсорбата, как это было в случае адсорбции молекулярных магнитов [136] (см. рис. 23), либо благодаря эффекту магнитной близости [140].

В обоих случаях интерфейсный ферромагнетизм является важным свойством, сильно влияющим на поведение вводимых спинов. Он представляет собой очевидное препятствие для произвольной транспортировки спинов,



**Рис. 24.** Схема спиновой фильтрации на интерфейсе ферромагнитный металл/графен. (Адаптировано из [142].)

создавая преимущества для конкретной ориентации спина, тем самым обеспечивая спиновую фильтрацию, о которой говорилось выше. Помимо особенностей, определяемых интерфейсом графен/магнетик, ряд интересных магнитных явлений предсказывается на интерфейсах графен/топологический изолятор [144–146].

### 3.5. Сверхпроводимость графена

Описанное ферромагнитное поведение магнитных примесей на поверхности графена устраниет последние сомнения в том, что, с одной стороны, графен ведёт себя как типичный TI, а с другой — что для него характерно нарушение как спиновой симметрии, так и симметрии обращения времени. Дополнительным свидетельством нарушения симметрии обращения времени является экспериментальное наблюдение сверхпроводимости графена. В первой работе этого направления [147] при размещении листа графена между двумя сверхпроводящими контактами были обнаружены особенности эффекта Джозефсона, свидетельствующие о сверхпроводящей способности графена и указывающие на нарушение симметрии обращения времени. Затем последовало обнаружение расщепления куперовских пар, вводимых из сверхпроводника в два пространственно-ограниченных куска графена (квантовые точки) [148]. Размещение графенового монослоя на поверхности сверхпроводящего кристалла  $\text{Sr}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{TiO}_4$  обусловило появление интерфейсной сверхпроводимости [149] (рис. 25а). При сканировании отклика туннельной спектроскопии  $dI/dV$  наблюдались три отличительных

"отпечатка пальцев" интерфейса, характерных для сверхпроводящего поведения, а именно: V-образные зазоры, пики нулевого смещения и расщепление этих пиков. Типичный вид результатов сканирования при нулевом смещении представлен на рис. 25б. Аналогичные результаты были получены совсем недавно для бислойного графена с небольшим углом разворота слоёв [150]. На рисунке 25в, г показан общий вид использованного устройства и зависимость отклика  $dV/dI$  от величины приложенного магнитного поля. В нулевом и слабых полях отклик имеет характерный вид, свидетельствующий о сверхпроводящей способности графенового образца.

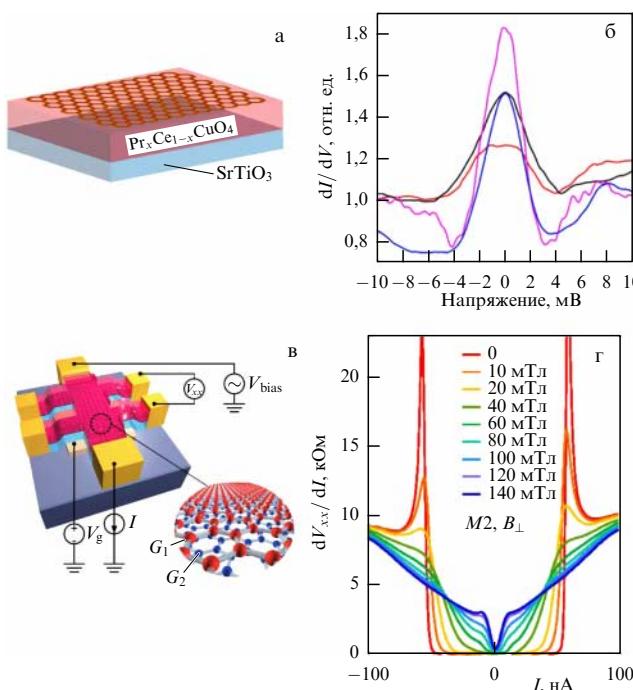
Глубокая внутренняя связь свойств TI и сверхпроводимости [88, 131] убедительно свидетельствует о том, что высокотемпературный ферромагнетизм и сверхпроводимость как собственно графена, так и связанных с ним интерфейсов обеспечивается топологической нетривиальностью графена. Важно отметить, что интерфейсная сверхпроводимость сохраняется при температуре, намного превышающей температуру сверхпроводящего субстрата. Аналогичное повышение температуры над точкой Кюри соответствующей ферромагнитной подложки наблюдается в случае индуцированного магнитной близостью интерфейсного ферромагнетизма [141, 142]. Оба температурных эффекта типичны для TI.

Представленное выше убедительно свидетельствует о том, что магнетизм и сверхпроводимость графена являются типичными эмерджентными явлениями, как это отмечалось в [1–5]. С этой точки зрения глубокое сходство между уравнениями UHF-формализма и теории Бардина, Купера и Шраффера (BCS) [90] не кажется странным. Если два формализма имеют одни и те же корни, то становится очевидным, что вещества, в которых эмерджентность проявляется через UHF, должны быть, безусловно, склонны к сверхпроводимости в соответствующих условиях. На примере графена представленные выше доказательства этого заключения являются вполне убедительными.

## 4. Механофизика и механохимия графена и графана

### 4.1. Носят ли механические свойства графена эмерджентный характер?

Если электроника, изучающая проводящие, магнитные и оптические свойства вещества, является признанной квантовой элитой физики, то механика всегда несколько "стеснялась" своей неэлитарности и стремилась "прижаться к тёплому и надёжному боку" классической физики. Неудивительно поэтому, что традиционно деформация сплошных сред описывается набором классических физических параметров, включающих механическую прочность среды, количественные характеристики растяжения–изгиба–кручения, разрушения, разрыва и т.д. Первую заявку на квантовые эффекты в механике положила механохимия ковалентных соединений (кристаллов и полимеров), связав механическую деформацию объекта с растяжением и разрывом его химических связей. В свете этого обстоятельства конденсированные  $\text{sp}^2$ -nanoуглероды занимают особое место среди ковалентных сред, поскольку они являются не только наиболее яркими представителями структур,



**Рис. 25.** (а) Схема интерфейса сверхпроводник/графен. (б) Пики нулевого смещения, сканированные в разных областях интерфейса, при  $T = 4,2$  К. (Адаптировано из [149].) (в) Схема устройства, представляющего собой сэндвич h-BN/скрученный бислойный графен/h-BN. (г) Отклик сверхпроводящего состояния бислойного графена на магнитное поле, приложенное перпендикулярно устройству: дифференциальное сопротивление в зависимости от постоянного тока смещения при различных величинах магнитного поля. (Адаптировано из [150].)

образованных ковалентными  $\text{C} \sim \text{C}$ , в основном двойными  $\text{C}=\text{C}$ -связями, но и сами связи играют определяющую роль в их уникальных свойствах и потому делают эти структуры чрезвычайно чувствительными к деформации.

Механическая нагрузка неизбежно вызывает изменение длин связей и меняет их распределение по длинам в пределах образца. А поскольку длина  $\text{C} \sim \text{C}$ -связей определяет степень открытости электронных оболочек (open-shell character)  $\text{sp}^2$ -nanoуглеродов и, как следствие, соответствующую этой степени радикализацию вещества [17], то механохимия, сопровождающая механическую деформацию  $\text{sp}^2$ -nanoуглеродов, приобретает особое значение. Кроме того, следствием открытости электронных оболочек является наличие у этих веществ локальных спинов с суммарной спиновой плотностью, равной нулю [84]. Вследствие этого деформация  $\text{sp}^2$ -nanoуглеродов сопровождается изменением спиновой структуры и непосредственно влияет на спиновые особенности таких объектов. Но ведь открытые электронные оболочки, локальные спины "синглетных" веществ, радикализация вещества — разве не эти термины мы встречали в предыдущих разделах, обсуждая эмерджентные особенности химии, магнетизма и сверхпроводимости графена? А если это так, то не означает ли это, что механохимия графена, а значит, и его механика в общем носят эмерджентный характер? В этой части обзора мы попытаемся ответить на этот вопрос утвердительно.

Для облегчения описания механических свойств графена мы сохраним в дальнейшем условное деление его механики на механофизику и механохимию. Механофизика графена является хорошо развитой областью и занимает одно из первых мест в современной графенике вследствие уникальных механических свойств этого объекта. Трудности эмпирических исследований наложили специфический отпечаток на содержание механофизики графена, превратив её в виртуальную науку, состоящую в основном из теоретических и вычислительных исследований. Достаточно полный взгляд на современное состояние в этой области даёт недавний обзор [151], написанный большим коллективом авторов. Графен как сплошная среда, адаптированная к нему теория упругости, прочность и упрочнение, вязкость и образование дефектов в терминах модуля Юнга и других стандартных (классических) параметров теории сплошных сред, влияние механического напряжения на электропроводность и другие электрические характеристики — вот далеко не полный перечень проблем современной механофизики графена, ставших предметом многочисленных исследований.

Однако графен является удивительным объектом, характеризующимся кристалло-молекулярным дуализмом. И если перечисленные задачи механофизики касаются в основном его 2D кристаллического аспекта, то сотовая структура графена, обустроенная ковалентными  $\text{C} \sim \text{C}$ -связями, является источником его уникальных химических свойств, которые не остаются безучастными к механическим нагрузкам и, наоборот, откликаются на эти нагрузки разнообразной и содержательной механохимией. В этой части обзора механофизика и механохимия графена "ковалентно" объединяются, позволяя поновому взглянуть на физические свойства кристалла как результат воздействия на систему ковалентных связей молекулы. Виртуальный вклад в современную химию

графена также очень велик, но и эмпирических свидетельств становится всё больше и больше, что позволяет предложить самосогласованную картину физических и химических свойств вещества под действием внешней нагрузки.

## 4.2. Статическая деформация графена

**4.2.1. Деформация графена как механохимическая реакция.** Исключительные механические свойства графена широко известны как его физическая уникальность, и это тот случай, когда именно высокая прочность  $\text{C}=\text{C}$ -валентных связей отвечает за эту исключительность, являя тем самым высокую сочетаемость физики и химии графена [17, 29]. Тем не менее при обсуждении механических свойств графена и графеноподобных материалов это обстоятельство чаще всего не принимается во внимание. Так, представляя карбон как материал исключительной прочности [152], авторы не акцентируют внимание на ведущей роли в этом случае тройных  $\text{C} \sim \text{C}$ -связей и вместо этого обсуждают проведённое обширное компьютерное моделирование по реконструкции эквивалентного эластичного континуума для определения модуля Юнга рассматриваемого кристалла. Такой физический подход является обычным при рассмотрении механических свойств графена и родственных ему материалов. Однако на основании химических представлений вывод о прочности молекул (и твёрдых тел) с цепочками двойных  $=\text{C}=\text{C}=$  и тройных  $-\text{C} \equiv \text{C}-\text{C} \equiv$  углеродных связей может быть получен практически без каких-либо вычислений.

Уже более 45 лет известно [153], что для тел с ковалентными связями параметры, описывающие упругую часть деформации, обусловлены растяжением этих связей, вследствие чего они определяются соответствующими силовыми константами или квадратами частот валентных колебаний. В связи с этим упругие параметры, такие как модуль Юнга и жёсткость, пропорциональны квадрату частоты соответствующих гармонических колебаний. Следуя этому правилу, можно предложить очень простой способ сравнения модуля Юнга ковалентных структур с одинарными, двойными или тройными  $\text{C} \sim \text{C}$ -связями. Так, принимая модуль Юнга графена  $E_{\text{C}=\text{C}}$  в качестве опорного, можно получить простые выражения для модулей, например, графана  $E_{\text{C}-\text{C}}$  и карбина  $E_{\text{C} \equiv \text{C}}$  [29]:

$$E_{\text{C}-\text{C}} = \left( \frac{v_{\text{C}-\text{C}}}{v_{\text{C}=\text{C}}} \right)^2 E_{\text{C}=\text{C}} \approx 0,5 E_{\text{C}=\text{C}}, \quad (11)$$

$$E_{\text{C} \equiv \text{C}} = \left( \frac{v_{\text{C} \equiv \text{C}}}{v_{\text{C}=\text{C}}} \right)^2 E_{\text{C}=\text{C}} \approx 1,9 E_{\text{C}=\text{C}}. \quad (12)$$

Приведённые числовые коэффициенты соответствуют частотам ( $v$ ) валентных колебаний  $\text{C} \sim \text{C}$ -связей, средние значения которых составляют 1100, 1600 и  $2200 \text{ cm}^{-1}$  в молекулах этана, этилена и ацетилена соответственно. Полученные соотношения хорошо соглашаются с более чем 30%-ным уменьшением модулей Юнга у гидрированного графена — графана (подробнее см. раздел 4.4.4) и флюорографена [154], а также с ожидаемым увеличением модуля Юнга карбина в два раза [152].

Химические связи углеродсодержащих соединений не только управляют упругими свойствами соответствующих тел, но и определяют степень корреляции лишних

валентных электронов в атомах углерода. Это касается  $p_z$ -электронов двойных, а также  $p_y$ - и  $p_z$ -электронов тройных C ~ C-связей. Вследствие этого любая деформация, вызывающая как растяжение, так и сжатие этих связей, существенно влияет на поведение участвующих в их образовании лишних электронов [17], превращая, таким образом, механику углеродсодержащих тел с кратными связями в сложное механо-химико-физическое явление.

Применительно к графену существуют два типа подобных явлений. Первый тип вызван изменением длин исходных C ~ C-связей в результате химической модификации углеродного  $sp^2$ -остова образца или образования дефектов типа пузырей, язвы или морщин на его изначально плоской поверхности. Эти изменения могут иметь локальный характер и не затрагивать весь образец. Явления второго типа обусловлены деформацией вследствие приложения внешней нагрузки к всему образцу. В обоих случаях деформация приводит к сжатию или растяжению C ~ C-связей вплоть до их разрыва, что и сопровождает изменение структуры образца в процессе деформации и определяет механизм его разрушения. В современной механофизике нет терминов, подходящих для описания этих двух типов деформации графена, представляющих механохимический аспект явления. Для восполнения этого недостатка в настоящей работе предложено обобщить термины "статическая" и "динамическая" деформация, введённые для описания механофизических процессов при малых и больших скоростях нагружения, на представление структурного аспекта механохимических процессов в отсутствие или при наличии внешней нагрузки.

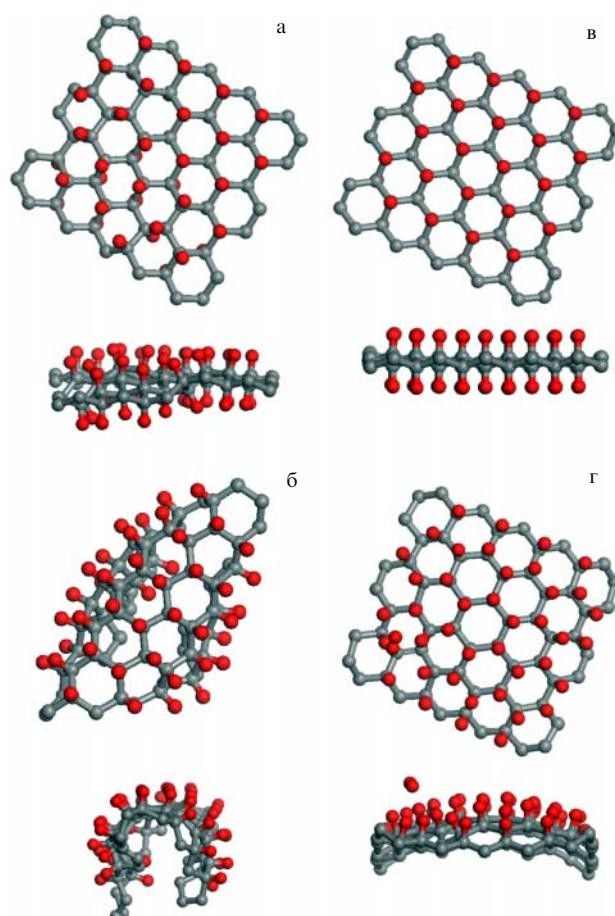
Современная механофизика графена рассматривает его деформацию с общих позиций теории твёрдого тела и сплошных сред, разделяя её на упругую и неупругую по отношению к динамической и статической деформации соответственно [151] и оставляя за рамками рассмотрения поведение и структуру химических связей. В то же время учёт C ~ C-связей позволяет осуществить альтернативный атомистический (химический) подход, поскольку деформация каждой отдельной связи хорошо описывается в рамках химической реакции первого типа [155]. С точки зрения такого подхода деформацию графена можно представить как результат сложной механохимической реакции с участием большого числа связей. Успех применения обоих подходов зависит от степени разработанности вычислительного аппарата. Результаты физического подхода, достигнутые к настоящему времени, хорошо представлены в обзоре [151]. Наилучшим аппаратом, позволяющим описывать механохимические реакции наиболее подробным образом, оказался квантово-механохимический-координатный (QMRC) подход на основе спиновой молекулярной химии молекул с открытыми оболочками [17, 19]. Далее мы рассмотрим основные результаты такого подхода к описанию механических свойств графена и начнём это рассмотрение с его статической деформации. Положенный в основу этого подхода UHF-метод расчётов не только обеспечивает адекватное описание явления, но и выводит нас напрямую на эмерджентные явления в механике.

#### 4.2.2. Деформация графена как следствие химического модифицирования.

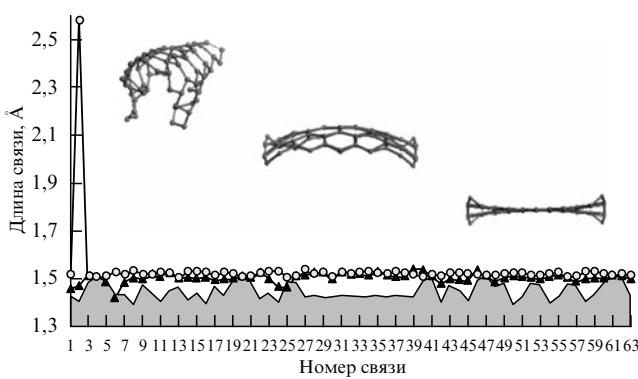
Здесь и всюду в дальнейшем рассмотрение поднятых вопросов будет включать вычислитель-

ный аспект проблемы и её физическую реальность в виде имеющихся экспериментальных результатов. В соответствии с выбранным нами молекулярным подходом вычислительный аспект является преимущественно квантово-химическим и базируется, если не оговорено особо, на рассмотрении различных сторон поведения модельного лепестка графена. К настоящему времени наибольшее число полученных результатов относится к лепестку, представляющему собой наноразмерный прямоугольный фрагмент — молекулу (5, 5)NGr. Химическая модификация графена становится причиной его статической деформации из-за стимулированного ею перехода от  $sp^2$ -к  $sp^3$ -конфигурации углеродных атомов. Вследствие этого плоская структура графена, обусловленная бензoidными циклами, при каждом акте химического при соединения к углеродным атомам вспучивается, приводя к формированию неплоских циклогексаноидных циклов.

Эта структурная перестройка достаточно сложна, неоднозначна, вследствие чего структурное изменение углеродного остова молекулы зависит от условий, в которых осуществляется её химическое модифицирование. Общая картина конечных продуктов, соответствующих полному гидрированию исходной молекулы-мембранны (5, 5)NGr [46], представлена на рис. 26. Процесс гидрирования графена является двухстадийным (см.



**Рис. 26.** Равновесные структуры полностью насыщенных водородом гидридов графена (вид сверху и сбоку), образованных в результате атомарной адсорбции водорода на свободной (а, б) и закреплённой (в, г) мемbrane (5, 5)NGr, доступной водороду с двух сторон (а, в) и только с одной стороны (б, г) [46]. Для упрощения рисунка атомы водорода, терминирующие краевые атомы сотоподобных остовов, не показаны.



**Рис. 27.** Распределение длин  $C \sim C$ -связей по углеродным оставам молекулы (5, 5)NGr-H2 (область серой заливки), куполоподобного (рис. 26г) (тёмные треугольники) и корзиноподобного (рис. 26в) (серые шары) гидридов.

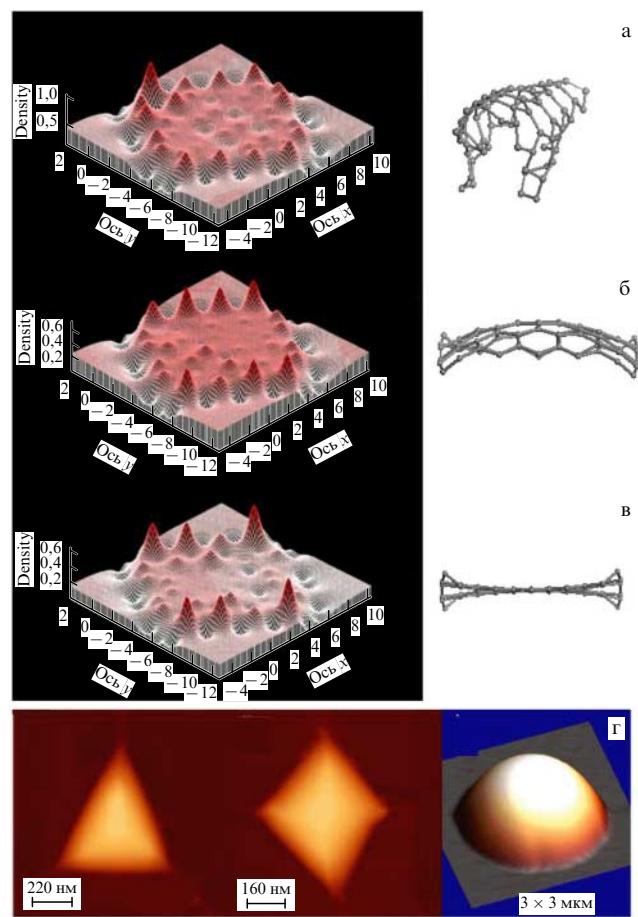
подробное описание в разделе 2.4). На первой стадии атомы водорода располагаются на краевых атомах остава сначала поодиночке, затем попарно, образуя, таким образом, сначала молекулы (5, 5)NGr-H1, а затем молекулы (5, 5)NGr-H2. На второй стадии гидрирование перемещается в базальную плоскость. Основная деформация исходного графенового остава происходит на этом этапе.

Как видно из рис. 26, углеродный остав исходной молекулы (5, 5)NGr деформируется по-разному в зависимости от того, оказываются ли доступными для водорода атомы её базальной плоскости с обеих сторон (рис. 26а, в) или только с одной стороны (рис. 26б, г). Конечный результат зависит также от того, закреплена ли исходная молекула-мембрана по периметру (рис. 26в, г) или находится в свободном состоянии (рис. 26а, б). Причины подобного поведения, одной из которых является богатый изоморфизм циклогексана, подробно описаны в [46]. На рисунке 27 это изменение подкреплено изменением длин  $C \sim C$ -связей, отвечающих углеродным каркасам куполо- и корзиноподобных структур, получаемых в результате односторонней адсорбции водорода на фиксированной (рис. 26г) и свободной (рис. 26б) мембранах, а также молекулы (5, 5)NGr-H2. Как видно из рис. 27,  $C \sim C$ -связи деформированных оставов во всех случаях удлинены, при этом суммарное удлинение корзиноподобного остава явно больше по сравнению с куполообразным. Для обеспечения  $sp^3$ -конфигурации равновесных структур при гидрировании удлинение, в общем случае, ограничивается длиной связи в 1,53 Å. Однако накапливаемая энергия деформации в ряде случаев не может быть распределена по всем связям; это приводит к разрушению некоторых из них, что видно на примере двух связей корзиноподобного остава.

**4.2.3. Пузырьки, морщины и рябь на поверхности графена.** Натяжение  $C \sim C$ -связей углеродного остава может быть вызвано не только химическим преобразованием  $sp^2$ -связей в  $sp^3$ , но может наблюдаться и для химически немодифицированного графена, деформированного случайным образом с образованием пузырьков, морщин или элементов поверхности ряби. Не уточняя тип дефекта, обозначим в дальнейшем графен с подобными дефектами как корректированный графен. В этом случае

результаты, представленные на рис. 27, позволяют сделать вполне серьёзные выводы. Учитывая влияние деформации остава на спиновые эффекты в молекулах с открытыми оболочками, к которым принадлежит графен, изменение длин  $C \sim C$ -связей, представленное на рис. 27, должно приводить к уменьшению магнитной постоянной  $J$  (см. раздел 3.2) по абсолютной величине от -1,43 ккал моль<sup>-1</sup> в случае остава молекулы (5, 5)NGr-H2, до -0,83 и -0,59 ккал моль<sup>-1</sup> для куполо- и корзиноподобных оставов, а также к резкому увеличению общего числа эффективно неспаренных электронов оставов  $N_D$  с 31 до 46 и 54 соответственно. Оба эффекта являются следствием увеличения корреляции  $p_z$ -электронов при усилии деформации и представляют собой деформационный эмерджент. Помимо этого, наличие неспаренных электронов существенно влияет на распределение электронной плотности.

На рисунке 28 показано трёхмерное изображение плотности эффективно неспаренных электронов по атомам углеродного остава (5, 5)NGr при разных стадиях деформации. Видно, что при увеличении деформации изображение становится ярче (обращает на себя внимание увеличенный вертикальный масштаб диаграммы в верхней части рисунка). Таким образом, очевидно, что при наблюдении, например, в атомно-силовой мик-



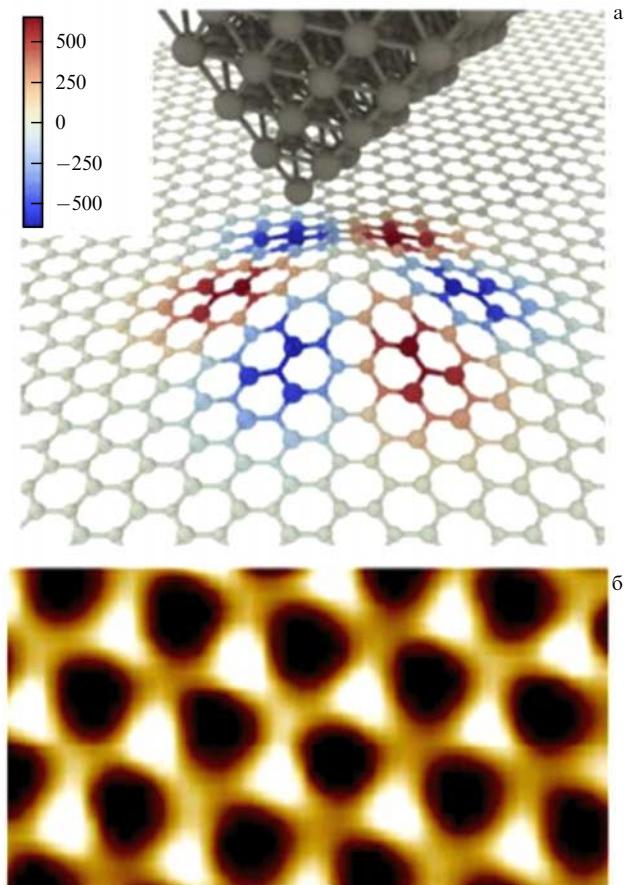
**Рис. 28.** 3D изображения распределения эффективно неспаренных электронов  $N_{DA}$  по атомам углерода оставов корзиноподобного (а), куполоподобного (б) гидридов и молекулы (5, 5)NGr-H2 (в). (г) AFM-топограмма сканирования треугольных, квадратных и круглых пузырей графена, расположенного на нитриде бора. (Адаптировано из работы [156].)

скоп корзиноподобный остов будет выглядеть гораздо ярче, чем куполоподобный, при этом оба изогнутых каркаса будут более яркими по сравнению с более плоской молекулой (5, 5)NGr-H2. В связи с этим естественно предположить, что поднятые над подложкой и деформированные поверхности графеновых пузырьков, обнаруженных в различных формах на разных субстратах [156], выявляют специфические свойства электронной плотности как раз за счёт деформации растяжения, что приводит к значительному усилению электронной плотности искривлённых структур.

Прямое подтверждение того, что электронная структура корректированного графена зависит от формы дефектной структуры, было получено при исследовании меняющейся по цвету картины интерференции света на двухслойных графеновых барабанных микрометровых мембранах при приложении к ним давления, контролирующего отклонение мембранны вверх или вниз, что определяет цвет "пикселя" вследствие изменения числа колец Ньютона [157]. Эффект изменения цвета возникает из-за интерференции между световой волной, отражённой от дна полости, над которой расположена мембра, и мембраной сверху. Эти отражённые волны интерфеcируют либо аддитивно, либо в противофазе в зависимости от положения и локальной структуры мембранны, что приводит либо к сложению, либо к вычитанию интенсивности интерфеcируемых волн в различных частях спектра белого света. Авторы работы полагают, что такая колориметрическая методика может быть использована для характеристики механических свойств подвешенных материалов при правильной комбинации глубины полости и длины волны. Распараллеливание сбора данных инструментами обработки изображений в сочетании с контролируемой деформацией мембранны позволяет быстро охарактеризовать большие массивы этих механических систем, которые ограничены только разрешением оптического прибора, и может привести к реализации дисплеев интерферометрического модулятора из графена.

Картина, представленная для небольшой молекулы (5, 5)NGr на рис. 28, естественно, не может претендовать на моделирование картины, наблюдаемой для микрометровой ряби или пузырьков, но она демонстрирует общие тенденции, которые могут иметь место в пузырях, морщинах и других элементах нарушенной плоской структуры графена. Одновременно представленное объяснение носит сугубо химический характер, увязывая усиление корреляции  $p_z$ -электронов с натяжением C=C-связей. Но графен не был бы графеном, если бы не было красивого физического объяснения статических деформаций, если бы нельзя было их связать с особенностями зонного спектра его кристалла. Действительно, ещё 20 лет тому назад Кейн и Меле ввели в зонную теорию эффективной массы однородное калибровочное поле, описывающее равномерную деформацию кристаллической решётки [158].

В дальнейшем концепция калибровочной инвариантности была распространена на локальные деформации [159] и введена в квазирелятивистскую картину электронного спектра графена. Деформация графена описывалась как результат поляризации псевдоспинов в псевдомагнитном (калибровочном) поле [159, 160]. Опираясь на квазирелятивистскую теорию графена [62] и используя приближение сильной связи, картину статической дефор-



**Рис. 29.** (а) Имеющая форму распределения Гаусса деформация, стимулированная на графеневольфрамовой иглой STM под действием сил ван-дер-Ваальса, следующая из молекулярно-динамических расчётов для слоя графена, расположенного на подложке SiO<sub>2</sub>. (б) STM-изображение монослоя графена на SiO<sub>2</sub> в режиме постоянного тока при  $T = 6$  К. (Адаптировано из работы [161].)

мации графена можно описать количественно, что наилучшим образом представлено в одной из последних публикаций группы К. Новоселова [161]. Полученные результаты представлены на рис. 29. Объектом экспериментального исследования является монослойный графен, помещённый на кварцевую подложку. Под воздействием сил ван-дер-Ваальса, возникающих между вольфрамовой иглой сканирующего туннельного микроскопа (STM) и графеном, в месте контакта возникает локальное гауссообразное вспучивание графена, которое наблюдается в виде яркого пятна. В теории поляризация псевдоспинов в псевдомагнитном калибровочном поле приводит к нерегулярностям в распределении электронной плотности в области деформации, представленным двумя трёхлистными распределениями, показанными на поверхности графена и полученными при расчёте в приближении сильной связи. Эта трёхлепестковая форма распределения электронной плотности отчётливо наблюдается при сканировании и хорошо согласуется с расчётом.

На первый взгляд терминология химического и физического описания локальной статической деформации графена кажется различной. Тем не менее между описаниями имеется тесная связь и обусловлена она общностью базовых эмерджентных элементов обоих подходов, а именно псевдоспинами (физический подход) и

эффективно неспаренными электронами (химический подход). В действительности виртуальные псевдоспины графена вполне реальны и представляют собой локальные спины, расположенные на атомах углерода и определяющие эксклюзивные ферромагнитные свойства графена (см. раздел 3.3). В свою очередь эти локальные спины обусловлены существованием эффективно неспаренных электронов, определяющих ненулевую спиновую плотность на атомах углерода молекул с открытыми оболочками, к которым принадлежит графен. Таким образом, оба подхода к описанию статических деформаций графена — отстранённый виртуальный физический и атомистический химический — вполне согласуются и дополняют друг друга.

**4.2.4. Усиление магнетизма и химической активности графена при деформации.** Продолжая описание деформации графена в терминах атомистического подхода, ещё раз обратим внимание на то, что усиление химической активности и уменьшение магнитной постоянной являются характерными эмерджентными особенностями корректированного графена. Первое обстоятельство связано с вспучиванием плоской структуры и определяется увеличением числа эффективно неспаренных электронов и, соответственно, электронной плотности в местах наиболее растянутых C=C-связей, таких как, скажем, вершины круглого и призматического куполов пузырьков, представленных в STM, TEM (TEM — просвечивающий электронный микроскоп) и AFM-изображениях, аналогичных показанным на рис. 28, или ряби, представленной на рис. 30а. Значительное уменьшение магнитных постоянных, вызванное деформацией,

позволяет предположить особенное магнитное поведение деформированных графеновых участков, определяемое как их размером, так и кривизной. Тем самым это поведение способствует появлению магнитного отклика, локализованного в корректированной области. Такой отклик наблюдался недавно в [162].

На рисунке 30б показаны молекулярные магниты  $[Fe_4(L)_2(dpm)_6]$ , привитые к вершинам ряби на листе графена. "Рябование" вызывает заметное открытие щели в электронном спектре графена и резкое снижение спиновой релаксации. Авторы связывают этот эффект с квантовой спиновой динамикой магнитов, модулированных графеновой средой вследствие связи спинов магнитов с графеновыми фононами и/или с квазиспинами фермионов Дирака. Тем не менее растянутые C=C-связи ряби вызывают существенный рост локальной спиновой плотности (локальных спинов), способствуя эффективному спин-спиновому взаимодействию между магнитами и графеном. Роль локальных спинов  $sp^2$ -наноуглеродов в магнитных явлениях уже неоднократно обсуждалась по отношению к диапарамагнетизму молекулы  $C_{60}$  в кристаллической матрице [84] и диаферромагнетизму графена (см. раздел 3.3).

Экспериментально специфическая химия рябированного графена на данный момент изучена достаточно глубоко. В зависимости от вида "выпуклости" проблема может быть разделена на две части, касающиеся либо нерегулярных, либо регулярных рябированных структур. Первый случай представляет собой случайное распределение выпуклостей на свободно висящем графеновом листе либо на листе, расположенном на подложках, включающих неупорядоченное распределение предварительно осаждённых наночастиц. Многочисленные эксперименты доказали, что локальная плотность электронных состояний в графене модулируется в соответствии с формой выпуклости. Так, на рис. 31 показана типичная картина неравномерного распределения наночастиц золота под лежащим на них графеном [163]. Рисунок 31а представляет подложку  $SiO_2$ , покрытую частицами (внизу), которые частично покрыты листом графена (вверху). Зона, отмеченная на рис. 31а белым квадратом, представлена на рис. 31б с большим увеличением. Контуры сканирования вдоль линий 1 и 2 показаны на рис. 31в. При сопоставлении формы контуров с направлениями сканирования становится очевидным, что пик контура 1 соответствует наночастице золота, в то время как аналогичные пики контура 2 выявляют наночастицы под листом графена. Провал между пиками на контуре 2 отвечает области между двумя наночастицами и относится к графену, локализованному на высоте более 10 нм над подложкой  $SiO_2$  и находящемуся в подвешенном состоянии. Таким образом, контур 2, по сути, представляет собой эпюру графена, растянутого на наночастицах золота. Описанная картина характерна для графена на подложке с предварительно нанесёнными наночастицами любого типа [164].

Второй тип выпуклостей, отвечающих регулярной рябированной структуре графена, может быть получен как минимум двумя способами. Первый касается наложения листов графена на матрицу регулярных структур, таких как, скажем, мономасштабные треугольные пирамиды, образующиеся в полидиметилсилоксане (PDMS) [165]. Второй способ касается муаровых структур, характерных для однослойной адсорбции атомов углерода на

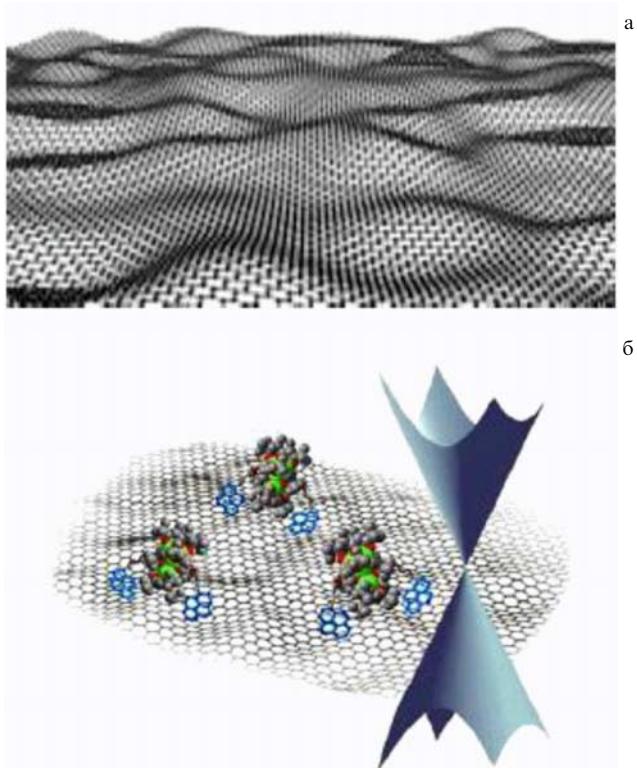
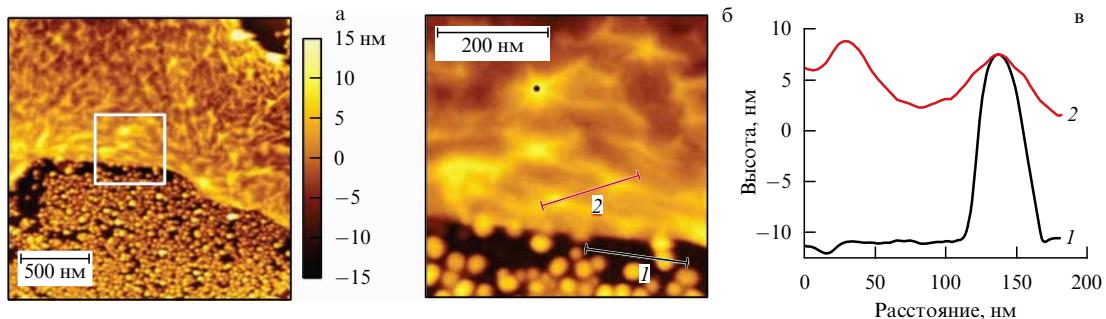
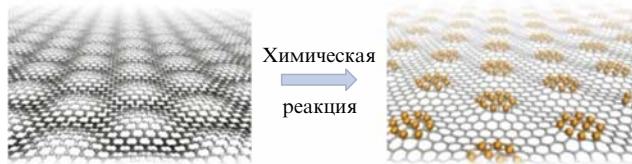


Рис. 30. (а) Рисунок корректированного листа графена (источник: J.C. Meyer, см. [157]). (б) Вид листа графена с привитыми молекулярными комплексами  $[Fe_4(L)_2(dpm)_6]$  [162]. (Адаптировано из работы [162].)



**Рис. 31.** AFM-изображение графена, лежащего на наночастицах золота, расположенных на подложке из оксида кремния. (Адаптировано из работы [163].)

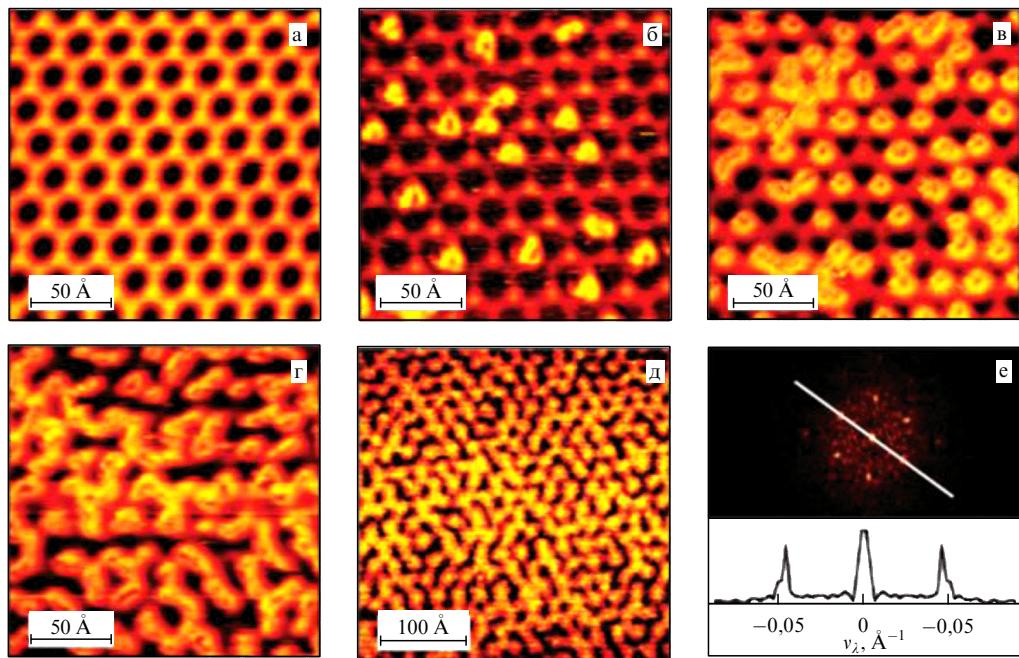


**Рис. 32.** Схема шаблонного химического реактора на регулярно рябированном листе графена.

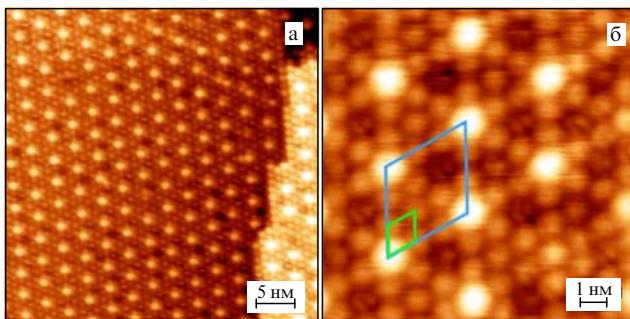
металлических поверхностях (см. [100] и ссылки там). Из-за несоответствия постоянных решёток графена и металла графеновые листы образуют несоизмеримую фазу, что приводит к появлению муарового рисунка и нарушению плоской структуры исходного графена. Выпуклые вершины становятся местами усиленной химической активности, или предпочтительного присоединения различных химических аддендов, превращая тем самым муаровый графен в специфический шаблонный химиче-

ский реактор с пространственно распределённой химической активностью, как это представлено на рис. 32. Другая возможность для создания модели реактора подобного вида реализуется при покрытии листом графена регулярно распределённых металлических частиц, полученных в процессе, например, предварительной нанолитографии.

Шаблонные графеновые химические реакторы на основе муаровых структур на подложках Ru, Ir, Pt, Ni используются широко и активно. На рисунке 33 представлены впечатляющие результаты команды Л. Хорнекер (L. Hognekaer), связанные с узорчатым гидрированием монослойного графена, выращенного на подложке Ir(111) [98]. Как видно из рисунка, водородные кластеры адсорбируются на выпуклостях муаровой структуры, и по мере увеличения времени адсорбции периодичность этой структуры становится всё более отчётливой. Фурье-преобразование изображения на рис. 33д показывает, что при полном насыщении адсорбция водорода на структу-



**Рис. 33.** STM-изображение адсорбированных водородных кластеров, повторяющих и сохраняющих структуру муара графена на Ir(111). (а) Муаровая структура исходного графена на Ir(111). (б–д) Изображения графена, подвергнутого воздействию атомарного водорода в малых дозах в течение 15, 30 и 50 с соответственно. (е) Фурье-преобразование изображения на рис. д. Вставка на рис. е показывает результат фурье-преобразования вдоль указанной линии. Разделение пиков соответствует расстоянию в 21,5 Å в реальном пространстве, подтверждающему периодичность муаровой суперъячейки [98].



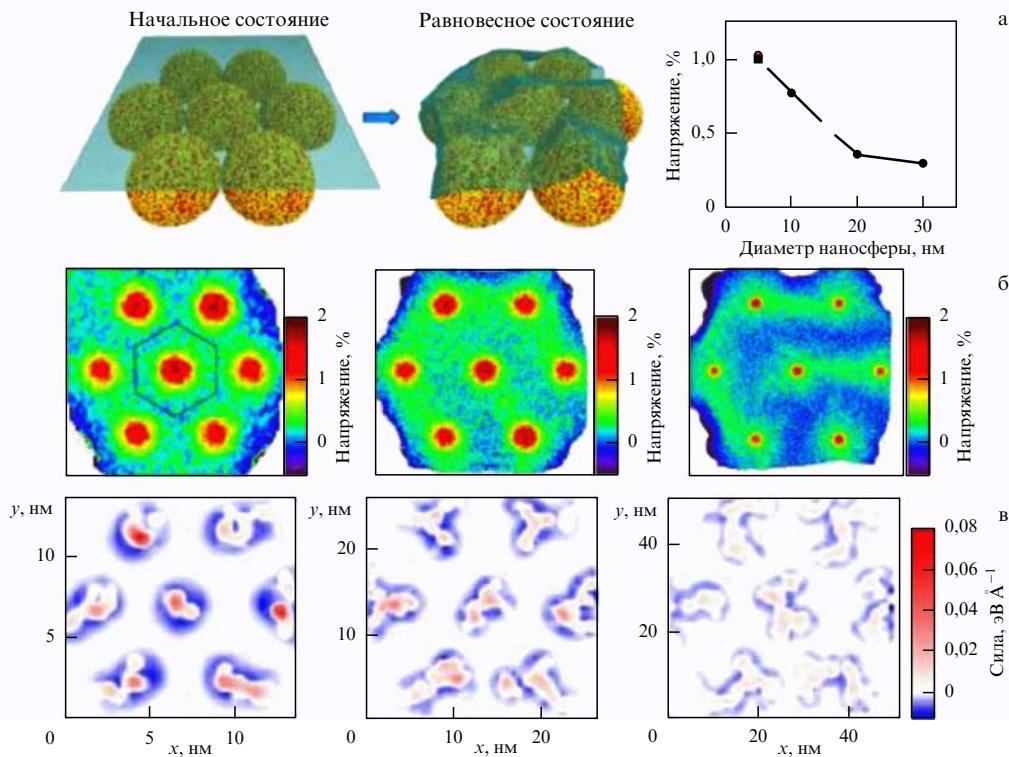
**Рис. 34.** (а) Крупномасштабная STM-топография роста слоя молекул  $C_{60}$  на интерфейсе графен/Ru(0001) (STM — сканирующий туннельный микроскоп). На правой части рисунка видна высокая терраса на поверхности Ru(0001). (б) Увеличенное изображение супрамолекулярной структуры. Элементарные ячейки подложки и молекулярной решётки показаны большим и малым ромбами соответственно. (Адаптировано из работы [167].)

рах сохраняет муаровую периодичность. Окисление образцов графена на Ir(111) и Pt(111) [166] в целом аналогично описанному выше гидрированию, но отличается в деталях. Это происходит из-за более сложного механизма химических реакций, сопровождающих окисление (описанных в [47]).

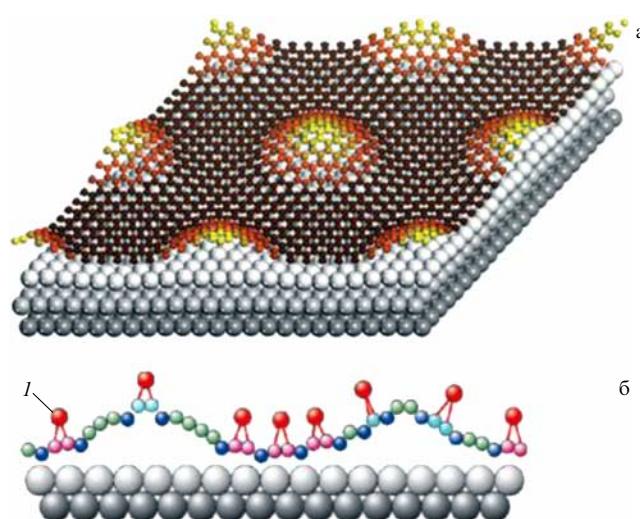
Очевидно, что регулярно корректированный графен будет впоследствии многократно использован в качестве шаблонного реактора, воплощающего в жизнь деформационную эмерджентность графена и позволяющего раскрыть тонкие особенности его химии. Его несомненные многообещающие возможности демонстрируются не только простейшими реакциями гидрирова-

ния и окисления, описанными выше, но и таким сложным процессом, как сборка монослоя  $C_{60}$ . На рисунке 34 представлен монослойный графен, эпитаксиально выращенный на поверхности Ru(0001) [167]. Видно, что осаждение молекул  $C_{60}$  на полученный интерфейс подчиняется определённому режиму роста, приводящему к образованию супрамолекулярной структуры с практически идеальной периодичностью муарового узора, нарушенной лишь несколькими дефектами. Взаимодействие между слоем молекул  $C_{60}$  и подложкой довольно слабое, однако оно является вполне достаточным для управления адсорбцией молекул  $C_{60}$ . В отличие от этого, взаимодействие молекул с плоским листом графена настолько слабое, что адсорбированные молекулы свободно скользят по его поверхности [168] (см. подробное обсуждение в [169]), тем самым обнаруживая усиливающуюся роль корректированной структуры шаблонного реактора.

Очевидно, что  $C_{60}$  — не единственный случай, при котором шаблонный интерфейс графен/5d-металл подходит для управления образованием супрамолекулярных структур, вследствие чего подобные структуры могут быть получены для разнообразных видов молекул. Когда обзор был уже написан, появилось сообщение о первой попытке количественного описания шаблонного интерфейса, представленного корректированным листом графена, расположенным на совокупности моноразмерных наночастиц кремнезёма [170]. На рисунке 35 представлены результаты, полученные расчётом путём в приближении молекулярной динамики. Главным выводом этой работы является заключение о том, что величины напряжения и приложенной силы в местах контакта графена с частицами зависят от размера частиц (см. график на рис. 35а).



**Рис. 35.** (а) Схема образования корректированного графена на совокупности моноразмерных частиц кварца и зависимость усреднённого напряжения от диаметра кварцевых наночастиц. Профили напряжения (б) и приложенной силы (в) в корректированном графене на совокупности частиц диаметром 5, 10 и 20 нм (слева направо). Расчёт выполнен в приближении молекулярной динамики. (Адаптировано из [170].)



**Рис. 36.** (В цвете онлайн.) (а) Модель 3D структуры элементарной ячейки графена на Ru(0001). Для лучшей видимости вертикальные смещения атомов С и Ru увеличены в 3 и 7 раз соответственно [173]. (б) Схема образования эпоксидной ячейки в ходе окисления выпуклой муаровой структуры графена. Красные шары (*I*) маркируют атомы кислорода. (Адаптировано из работ [174] (а) и [173] (б) соответственно.)

Рассмотренные выше, а также многие другие экспериментальные результаты, как правило, сопровождаются вычислительной обработкой. Эта часть работы, в целом, имеет общий формат [171, 172] и представляет собой расчёт модельных конфигураций в рамках редукционистской концепции с использованием вычислительных схем функционала плотности (DFT), связанных с исследуемой системой адсорбат – графен – подложка. Процесс такого расчёта, подробно описанный в работе [173], схематически представлен на рис. 36. Первой задачей является моделирование корректированного монослоя графена. Монослой, представленный на рис. 36а, относится к графену, выращенному на подложке Ru(0001) [174]. Модель выбирается таким образом, чтобы обеспечить наилучшее воспроизведение имеющихся данных о структуре (в данном случае, полученных по дифракции медленных электронов (LEED)).

Моделирование требует довольно много времени, однако относительно низкие вычислительные затраты расчёта модельных систем, обеспечиваемые стандартными средствами DFT, позволяют исследовать стабильность, структуру и электронные свойства графеновых объектов при различном уровне растяжки и корректирования. После завершения этого этапа наступает очередь моделирования химической модификации корректированного графена: наиболее типичными являются структуры, получаемые путём постепенного гидрирования, окисления, фуллеренирования и так далее, имитирующие воздействие соответствующего адсорбата. Обычно этот этап тоже рассматривается на уровне DFT-теории: химические адсорбаты (атомы кислорода в случае, показанном на рис. 36б) просто вручную размещаются на различных участках, в то время как стабильность, структурные и электронные свойства оцениваются в зависимости от имеющихся экспериментальных данных [166].

Как правило, зависимость энергии связи адсорбатов от положения данной точки структуры графена объясняется в рамках пирамидализации углеродных участков

на выпуклостях, способствующей усилению химической активности (см., например, [175, 176]). В действительности это не так. Следует напомнить, что корректированный графен не только остаётся объектом с открытыми оболочками, но и ещё более радикализуется по отношению к первоначальному графену вследствие растяжения его C=C-связей в местах выпуклостей (см. рис. 28). Вследствие этого вычислительные инструменты, основанные на формализме DFT и не принимающие во внимание особый характер электронных состояний графена, достаточно ненадёжны для описания его взаимодействия с химическими аддендами (см. детальное обсуждение этого вопроса в разделе 2.3). В этом случае спиновая молекулярная теория графена является более адекватным приближением.

### 4.3. Одноосное растяжение графена

**4.3.1. Исторический экскурс.** Помимо пузьрей, морщин, ряби, впадин и других стабильных твердотельных дефектов, которые обеспечивают статическую деформацию, графен может быть деформирован в динамическом режиме наложением на него внешней нагрузки. Обычно именно при таком режиме деформации производится определение его механических свойств путём фиксирования отклика образца на приложенную нагрузку. Экспериментальные исследования механических свойств графена, как и следовало ожидать, очень сложны и сводятся к ограниченному числу попыток (см. обзоры [151, 177–183] и ссылки в них). Первое место при этом занимает наноиндентированный прогиб образца на воздухе. Нагрузить графен можно ещё путём передачи осевого усилия в полимерных стержнях на поддерживаемые или внедрённые в них графеновые хлопья. Несколько экспериментов было проведено по растяжению, в том числе одноосному, графена, осаждённого на различных подложках. Было установлено, что во всех случаях картина деформации достаточно сложна и сильно зависит от условий нагружения и окружающей среды.

В отличие от немногочисленных эмпирических исследований, вычислительные работы исчисляются сотнями [151]. В ходе исследований были сформированы два подхода, оба твердотельных, а именно континуальный и атомистический. Континуальный подход основан на теории упругости сплошных сред, применяемой к макроскопическим объектам в виде каркасов, пластин, балок, стержней, связок и т.д., которые являются структурными элементами континуальной модели описания. В применении к графену его решёточная структура пчелиных сот представляется в терминах вышеперечисленных структурных элементов.

Основной задачей расчёта является представление полной энергии изучаемой атомно-молекулярной наноуглеродной системы, подверженной изменению формы, в терминах этих структурных элементов. По сути, эта процедура включает в себя адаптацию теории упругости сплошных сред к наноразмерным объектам, что позволяет ввести в описание механических свойств нанообъектов основные макроскопические механические параметры, такие как модуль Юнга ( $E$ ), коэффициент Пуассона ( $\nu$ ), потенциальная энергия деформации ( $E_S$ ) и другие. Поскольку энергия таких объектов обычно рассчитывается в рамках современных вычислительных методов, которые учитывают атомную структуру объекта (метод Монте-Карло, молекулярная динамика, квантовая

химия), главная проблема континуального подхода состоит в определении связи между молекулярной структурой элементарной ячейки кристалла графена и континуальными структурными элементами. Наномасштабные континуальные методы (см. [184–188] и ссылки там), среди которых наиболее развитыми являются подходы, основанные на концепции структурной механики [189], оказались достаточно успешными при моделированииnanoструктурных материалов. С точки зрения структурной механики нанографены являются каркасными структурами, в которых химические C ~ C-связи представляются в виде несущих нагрузку стержней, в то время как точки их соединения моделируются индивидуальными атомами [190–192].

Основная концепция атомистического подхода состоит в нахождении механических параметров объекта в результате прямого решения либо уравнений движения Ньютона [193], либо уравнения Шредингера [194–196] применительно к элементарной ячейке, которая изменяет свою форму в соответствии с заданным алгоритмом, определяющим необходимый вид деформации. В этом случае не энергия, а силы, действующие на атомы, становятся основной целью расчётов. Эти силы далее вводятся в соотношения макроскопической линейной теории упругости и служат основой для вычисления таких микро- и макроскопических параметров, как модуль Юнга ( $E^*$ ), коэффициент Пуассона ( $\nu^*$ ) и др. Следует напомнить, что параметры  $E^*$  и  $\nu^*$  атомистического подхода отличны от параметров  $E$  и  $\nu$  континуальной модели, и их совпадения совершенно случайны. При практическом использовании атомистический подход, будучи существенно времязатратным, уступает континуальному, в результате чего он применяется лишь к малым объектам. Тем не менее этот подход обладает несомненными преимуществами, позволяющими получить более полное описание как механического поведения объекта под заданной нагрузкой (изменение формы), так и картины деформации и разрушения объекта на атомарном уровне [178].

Несомненным концептуальным развитием атомистического подхода, описание физического аспекта которого приведено выше, следует считать включение в его сферу представления о деформации графена как механохимической реакции [197–200]. Как было отмечено в разделе 4.2.1, сходство между механически индуцированной реакцией и стандартной химической реакцией первого типа было впервые отмечено Тобольским и Эрингом более 60 лет тому назад [155] и совсем недавно пересмотрено Morokuma и др. [201]. Вследствие этого ещё в 1995 г. было предложено использовать хорошо развитый квантово-химический подход "координаты реакции" (QMCRC) [202] для изучения преобразования атомной структуры в результате деформации молекулярных соединений с ковалентными связями [203]. Этот подход, представляющий собой молекулярный аспект общего атомистического рассмотрения механической деформации, был впервые применён к количественному описанию деформации полидиметилсиликсановых олигомеров [204], показав при этом свою высокую эффективность и позволив раскрыть механизм разрушения и разрыва рассматриваемых полимеров на атомном уровне. В применении к графену QMCRC-подход засверкал новыми гранями вследствие использования при его осуществлении спиновой молекулярной теории графена

[19]. Этот подход подразумевает отказ от концепции элементарной ячейки с наложенными на неё периодическими граничными условиями и переход к нанографену как молекуле. Обзорный анализ полученных результатов, изложенный в следующих разделах, позволяет выявить новые аспекты теоретического рассмотрения деформации графена, остающиеся в тени его континуальной и атомистической механофизики.

**4.3.2. Механохимические внутренние координаты и основные механические параметры.** QMCRC-подход предназначен для количественного описания деформации, разрушения и разрыва молекулы с ковалентными связями. Его реализация основывается на введении механохимических внутренних (MXB) координат в качестве координат реакции. Логика выбора необходимой системы MXB-координат определяется общей архитектурой стандартного квантово-химического программного обеспечения, для которого вычисление силы, а именно вычисление градиента полной энергии, является основной процедурой. Таким образом, MXB-координаты должны удовлетворять следующим требованиям:

1. Каждая MXB-координата представляет собой классификационную характеристику деформационной моды в терминах внутренних координат молекулы: одноосное растяжение и сжатие описываются линейными MXB-координатами, аналогичными валентным связям; изгиб определяется MXB-координатой, аналогичной валентному углу, а скручивание представляется MXB-координатой, подобной торсионному углу. Введённые таким образом MXB-координаты являются микроскопическими аналогами макроскопических балочных элементов структурной механики [189].

2. MXB-координаты, относящиеся к определённой деформационной моде, в процессе квантово-химического расчёта исключаются из процедуры оптимизации при нахождении минимума полной энергии.

3. Сила отклика определяется как сумма остаточных градиентов полной энергии (парциальных сил) по всем MXB-координатам.

Найденные таким образом парциальные силы  $F_i$  в дальнейшем могут использоваться для вычисления необходимых микро- и макроскопических механических характеристик, среди которых следующие величины относятся к одноосному растяжению:

$$\text{сила отклика } F: \quad F = \sum_i F_i, \quad (13)$$

$$\text{напряжение } \sigma: \quad \sigma = \frac{F}{S} = \frac{\sum_i F_i}{S}, \quad (14)$$

$$\text{модуль Юнга } E^*: \quad E^* = \frac{\sigma}{\varepsilon}, \quad (15)$$

$$\text{коэффициент жёсткости } k^*: \quad k^* = \frac{F}{\Delta L_i}. \quad (16)$$

Здесь  $S$  — нагружаемая площадь,  $\varepsilon = \Delta L_i / L_0$  — относительное удлинение,  $\Delta L_i$  — удлинение  $i$ -й MXB-координаты, одинаковое для всех MXB-координат в текущем эксперименте. Завершённый вычислительный цикл обеспечивает исследователя *микроскопическими характеристиками*, которые включают следующие данные:

1. Равновесные атомные структуры нагруженного листа на каждом шаге деформации, включая удлинение и разрыв C ~ C-связей, а также релаксацию после разрыва.

## 2. Энергию деформации

$$E_S(\varepsilon) = E_{\text{tot}}(\varepsilon) - E_{\text{tot}}(0), \quad (17)$$

где  $E_{\text{tot}}(0)$  и  $E_{\text{tot}}(\varepsilon)$  — полные энергии ненагруженного образца и образца, подвергнутого растяжению  $\varepsilon$ , соответственно.

3. Парциальные  $F_i$  и полные  $F$  (уравнение (13)) силы отклика.

4. Молекулярную и атомную химическую восприимчивость образца, выраженную в терминах полного  $N_D$  и парциального  $N_{D,i}$  чисел эффективно неспаренных электронов (см. подробное описание этих параметров, например, в [17]).

Зависимости энергии, силы, напряжения, а также  $N_D$  и  $N_{D,i}$  от полного или относительного удлинения демонстрируют механическое поведение объекта на каждой стадии деформации на атомном уровне. Последние две величины являются химическими эмерджентами и представляют изменение химической активности спиновых свойств образца в процессе деформации.

*Микро- и макроскопические характеристики* включают упругие механические параметры  $E^*$  и  $k^*$  (уравнения (15) и (16)), аналогичные параметрам в теории упругости, и определяются в линейной области зависимости напряжения от относительного удлинения.

**4.3.3. Графен как объект динамической деформации.** С точки зрения физики, включая и механофизику, графен представляет собой двумерный кристалл, элементарная ячейка которого содержит два атома. Роль гексагональной упаковки атомов в графеновой сотовой структуре заключается в особых свойствах его электронного спектра, подобного спектру дираковских фермионов, с наличием в нём дираковских конусов и нулевой запре-

щённой зоны [62]. С химической (молекулярной) точки зрения графен является совокупностью конденсированных бензоидных циклов, образованных атомами углерода в  $sp^2$ -электронной конфигурации. В механофизике графена бензоидные элементы обычно рассматриваются как полностью изотропные вследствие их высокой симметрии  $D_{6h}$  и при определении механических свойств обычно ограничиваются описанной выше элементарной ячейкой [184–193]. Механохимия графена с самого начала сосредоточена на бензоидных циклах и формулирует вопрос о механических свойствах графена исходя из его бензоидной структуры.

На этом пути возникают два вопроса: каковы механические свойства бензоидного цикла сотовой структуры и влияет ли упаковка бензоидных структурных элементов на механические свойства графена как конденсированной структуры? Такая постановка вопроса обусловлена тем, что механическая изотропность не является прямым следствием структурной симметрии бензоидного цикла, так как разрушение объекта связано с разрывом конкретных химических связей, выбор которых определяется геометрией приложенной нагрузки. Очевидно, что наборы таким образом выбранных химических связей как для индивидуального бензоидного цикла, так и их совокупности на сетке сотовой структуры существенно различаются при деформации в разных направлениях. Таким образом, следует ожидать существенной анизотропии механических свойств графена, подробное рассмотрение которых начнёт с одноосного растяжения молекулы бензола.

**4.3.4. Деформация растяжения и разрыв молекулы бензола.** Рассмотрение механохимической реакции деформации молекулы бензола, подвергнутой одноосному растяжению, позволяет не только ответить на поставленные выше вопросы, но и продемонстрировать QMCRC-алгоритм в действии [197–199]. В верхней части рис. 37 представлены две пары ортогональных MXB-координат,

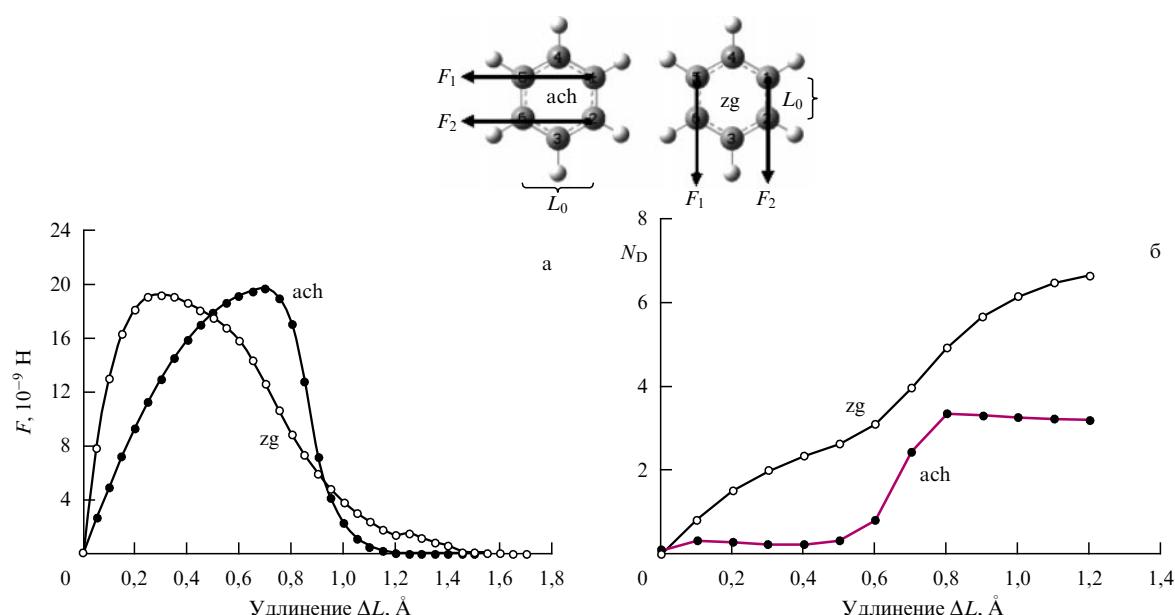


Рис. 37. Набор из двух пар механохимических внутренних координат одноосного растяжения молекулы бензола для деформационных мод ach и zg.  $F_1$  и  $F_2$  — соответствующие силы отклика. Графические зависимости ( $F - \Delta L$ ) (а) и ( $N_D - \Delta L$ ) (б) для ach- и zg-деформационных мод молекулы бензола [197, 199].

**Таблица 2.** Микро(макро)скопические механические характеристики молекул бензола и (5, 5) нанографенов, полученные в приближении QMCRC [197–199]

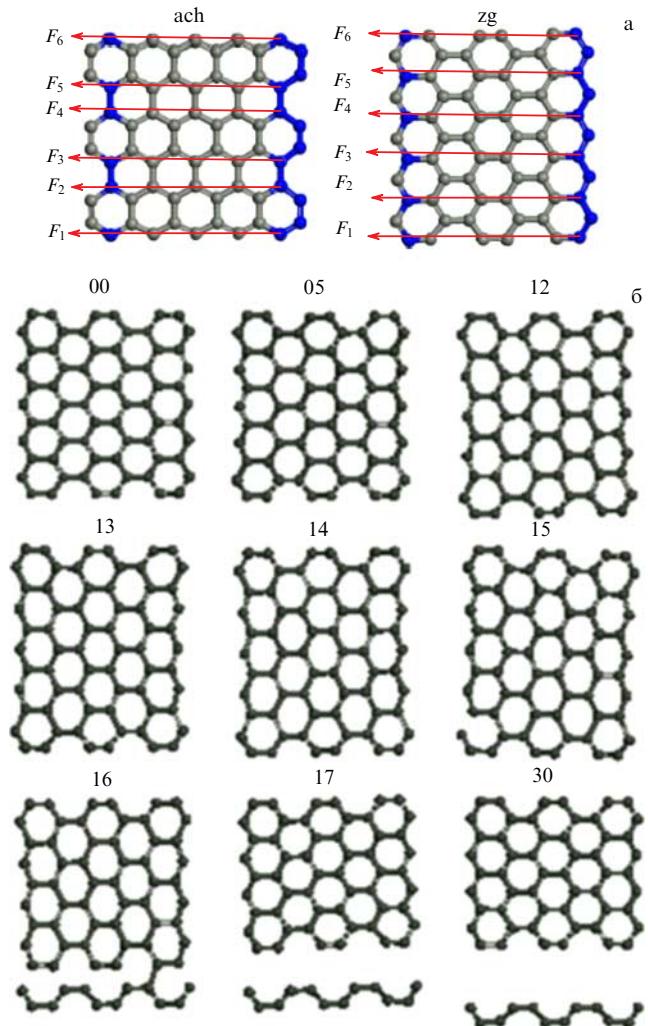
Молекулы	Моды	$\varepsilon_{\text{cr}}$	$F_{\text{cr}}, 10^{-9} \text{ H}$	$\sigma_{\text{cr}}, 10^9 \text{ H m}^{-2}$	$E^*, \text{ ТПа}$
Бензол	ach	0,29	19,62	120,47	0,76
	zg	0,22	19,18	97,13	0,99
(5, 5)NGr	ach	0,44	15,69	93,76	0,4
	zg	0,36	14,99	74,57	0,74
(5, 5)NGr-H1	ach	0,16	50,09	110,04	1,05
	zg	0,15	45,53	101,20	1,06
(5, 5)NGr-H2	ach	0,20	50,35	111,17	0,92
	zg	0,14	47,07	103,12	0,95
(5, 5)NGra	ach	0,3	43,41	74,37	0,61
	zg	0,23	36,09	63,24	0,57

\* Экспериментальные значения модулей Юнга составляют  $\sim 1$  ТПа [180, 205].

ограничивающих сектор возможных значений углов взаимной ориентации координат или направлений приложения нагрузки. Две выбранные ориентации в данном случае отвечают деформации вдоль C  $\sim$  C-связей (zg-мода) и нормально к ним (ach-мода). Согласно QMCRC-алгоритму деформация молекулы осуществляется как пошаговое удлинение каждой пары MXB-координат с приращением  $\Delta L = 0,05 \text{ \AA}$  на каждом шаге, так что текущая длина MXB-координат составляет  $L = L_0 + n\Delta L$ , где  $L_0$  — начальная длина MXB-координат,  $n$  — число шагов деформации.

На рисунке 37а, б представлены графические зависимости ( $F - \Delta L$ ) (а) и ( $N_D - \Delta L$ ) (б), относящиеся к двум деформационным модам — ach и zg. Полная сила отклика, а также полные числа эффективно неспаренных электронов  $N_D$  являются главными микроскопическими характеристиками механохимической реакции, получающими непосредственно из расчётов и количественно характеризующими деформацию и разрушение молекулы бензола [197, 199]. Как видно из рис. 37, механическое поведение молекулы является сильно анизотропным. Графики ( $F - \Delta L$ ) на рис. 37а отличаются для двух рассмотренных мод как в начальной области, так и на заключительных этапах. Линейное упругое поведение ограничивается лишь первыми шагами деформации. Ещё более радикальное различие иллюстрирует зависимость ( $N_D - \Delta L$ ) (рис. 37б), указывающая на различие электронных процессов, сопровождающих разрушение молекулы. Таким образом, zg- и ach-моды растяжения молекулы бензола протекают как разные механохимические реакции. Очевидно, что эти особенности связаны с различием MXB-координат, зависящих от направления нагрузки, что приводит к образованию разных молекулярных фрагментов при разрушении. Структурные преобразования молекулы бензола в процессе растяжения будут подробно рассмотрены в разделе 4.4.5.

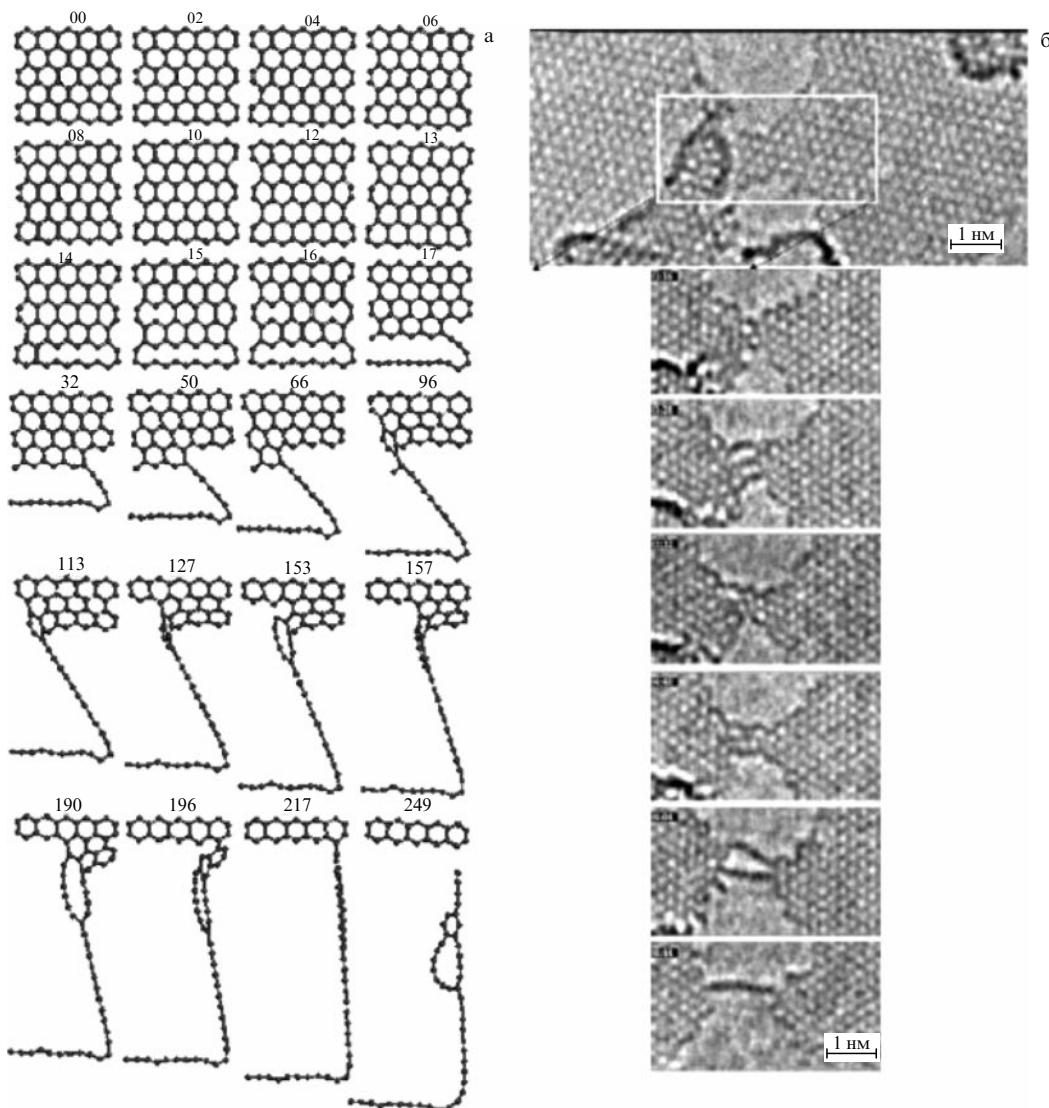
Помимо разницы в микроскопическом поведении, две рассмотренные моды характеризуются различными



**Рис. 38.** (а) Наборы из шести MXB-координат одноосного растяжения молекулы (5, 5)NGr для деформационных мод ach и zg;  $F_{6 \rightarrow 1}$  — соответствующие силы отклика. (б) Равновесные структуры молекулы при пошаговой ach-деформации. Цифры указывают шаги деформации [197].

механическими параметрами, значения которых приведены в табл. 2, свидетельствуя о высокой механической анизотропии молекулы бензола относительно направления приложения нагрузки. Обращают на себя внимание большие значения обоих (относящихся к модам ach и zg) модулей Юнга — порядка 1 ТПа. Вряд ли уместно применять этот термин к отдельной молекуле. Однако формально он характеризует линейную часть зависимости ( $\sigma - \varepsilon$ ) и свидетельствует о чрезвычайно высокой прочности молекулы. Совершенно очевидно, что полученные значения  $E^*$  имеют прямое отношение к модулю Юнга кристалла графена.

**4.3.5. Деформация растяжения и разрыв молекулы нанографена (5, 5)NGr.** Учитывая механическую анизотропию бензидных циклов, можно установить, что деформация регулярной сотоподобной структуры также зависит от ориентации нагрузки, для которой направления вдоль zg- и ach-краёв означают пределы возможного изменения ориентации нагрузки по отношению к цепочкам C  $\sim$  C-связей. Эти два предельных случая деформации молекулы (5, 5)NGr рассмотрены ниже [197, 198].



**Рис. 39.** (а) Равновесные структуры молекулы (5,5)NGr при пошаговой zg-деформации [197]. Цифры нумеруют шаги деформации. (б) Наблюдение образования цепочки углеродных атомов. (Адаптировано из работы [206].)

Конфигурации MXB-координат при растяжении молекулы для деформационных мод *ach* и *zg* представлены на рисунке 38а.

**Деформационная мода растяжения *ach*.** На рисунке 38б представлены изображения равновесных структур молекулы (5,5)NGr для набора шагов деформации. Молекула равномерно растягивается на протяжении первых 14 шагов и разрыв первої C ~ C-связи происходит на 15-м шаге. Разрушение завершается на 17-м шаге, и конечная структура подобна аналогичной структуре, получаемой при деформации бензола в данной моде: молекула разделяется на два фрагмента. Один из них является укороченной молекулой (4,5)NGr, а другой представляет собой полимеризованную цепочку молекул ацетилена, преобразованных в карбиновую C ≡ C-цепочку.

**Деформационная мода растяжения *zg*.** Даже при ожидаемой механической анизотропии полученные результаты значительно превзошли все ожидания. На рисунке 39а представлен набор равновесных структур деформированной молекулы, соответствующих выбранным послед-

довательным шагам деформации, выявляющих удивительную картину необычного разрушения наноразмерного листа графена, отличающегося разительным образом от его поведения при деформации *ach*. Для описания наблюдаемой картины была использована простая аналогия, сопоставляющая наблюдаемый процесс с разрывом трикотажного полотна [197–199]. Действительно, как известно, прочность трикотажного полотна, так же как и способ его разрушения, зависят от направления прикладываемого напряжения и пространственной конфигурации упаковки его петель. На этом языке каждый бензоидный цикл представляет собой петлю, и в случае моды *ach* разрушение листа начинается и заканчивается разрушением одного ряда петель. В случае деформационной моды *zg* разрушение одной петли "тянет за ниточку" другие петли, вследствие чего образуется всё удлиняющаяся одноатомная цепочка углеродных атомов. Очевидно, что это различие в механическом поведении связано с упаковкой бензоидных циклов. Так, если в деформационной моде *ach* разрушение петли обусловлено разрывом двух C ~ C-связей, локализованных в пределах одного бензоидного цикла, то разрушение каждой C ~ C-связи в деформационной моде *zg* касается

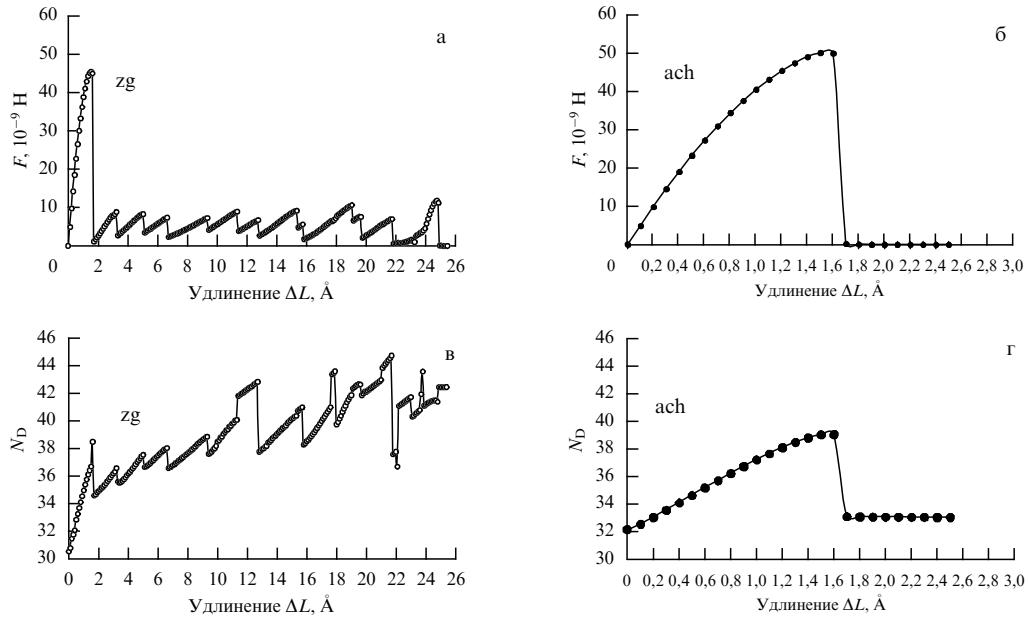


Рис. 40. Графические зависимости ( $F - \Delta L$ ) (а, б) и ( $N_D - \Delta L$ ) (в, г) молекулы (5,5)NGr при ach- и zg-деформации [197, 199].

трёх бензоидных циклов, что способствует разрушению ряда петель в этом случае.

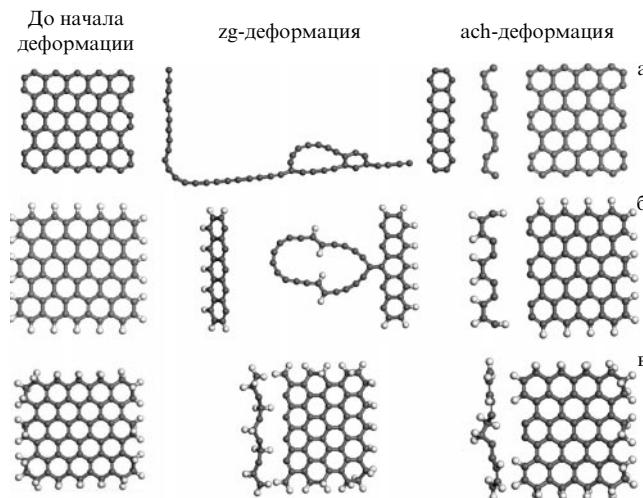
Различие в структурном рисунке двух деформационных мод, естественно, приводит к различию в количественных микроскопических характеристиках механического поведения. Рисунки 40а, б представляют зависимости ( $F - \Delta L$ ) для обеих деформационных мод. Как видно из рисунка, в обоих случаях поведение молекулы на первой стадии деформации аналогично поведению молекулы бензола, поскольку это связано с разрушением первой  $C=C$ -связи. Из таблицы 2 следует, что механические характеристики, определённые на основе данных, относящихся к первой стадии деформации, подобны характеристикам для молекулы бензола, что указывает на глубокую связь между поведением наноразмерного графенового листа и индивидуального бензоидного цикла. В то же время все микро- и макроскопические величины отличаются от подобных для бензола, что прямо указывает на влияние упаковки бензоидных циклов в листе. В то время как деформация ach является одноступенчатой и завершается на 20-м шаге, деформация zg-моды многоступенчатая и продолжается вплоть до 250-го шага. Зависимость ( $F - \Delta L$ ) имеет пилообразную форму, отражающую последовательное разрушение "петель", что хорошо видно на рис. 39, где представлены структуры, относящиеся к шагам деформации, соответствующим максимумам зубцов на графике ( $F - \Delta L$ ). И только отрыв одноатомной цепочки на 249-м шаге завершает разрыв нанографена.

Аналогичное формирование характерной одноатомной цепочки в случае деформационной моды zg было найдено и при DFT-расчёте суперъячейки большого размера, представляющей собой графеновую наноленту [193, 196]. Резкая анизотропия механического поведения листа графена была также выявлена и при молекулярно-динамических расчётах при применении одноосного напряжения, постепенно меняющего своё направление от ach- к zg-направлениям сотоподобной кристаллической структуры графена [207]. Обнаруженная тенденция именно для zg-моды наблюдалась экспериментально [206].

В отличие от молекулы бензола, для которой  $N_D = 0$  в недеформированном состоянии, начальное значение  $N_D$  недеформированной молекулы (5,5)NGr довольно большое и составляет 31 (см. табл. 1). Рисунки 40в, г обнаруживают дополнительное влияние удлинения  $C \sim C$ -связей, вызванного деформацией растяжения, на количество эффективно неспаренных электронов. Зависимости ( $N_D - \Delta L$ ) убедительно свидетельствуют о различии в механохимических реакциях, отвечающих деформационным модам ach и zg на первом этапе. В первом случае реакция прекращается после достижения 21-го шага, в случае моды zg реакция продолжается дальше и зависимость ( $N_D - \Delta L$ ) приобретает пилообразный характер, аналогичный зависимости ( $F - \Delta L$ ) на рис. 40а. Важно отметить, что рассмотренные зависимости ( $N_D - \Delta L$ ) отражают количественные изменения в эмерджентных характеристиках химической реактивности нанографенового листа при деформации растяжения.

**4.3.6. Деформация растяжения молекул (5,5)NGr, терминированных водородом.** На рисунке 41 показаны равновесные структуры молекул (5,5)NGr, (5,5)NGr-H1 и (5,5)NGr-H2, отличающиеся состоянием краевых атомов до и после одноосного растяжения, завершающегося разрывом последней  $C \sim C$ -связи, соединяющей два фрагмента молекулы [200]. Глядя на рисунок, следует отметить две основные особенности деформации молекул. Первая касается анизотропии деформации относительно двух деформационных мод. Вторая проявляется в сильной зависимости деформации от химического состава краевых атомов молекулы.

Как видно из рис. 41, деформационное поведение является наиболее сложным для молекулы (5,5)NGr. Присоединение одного атома водорода к каждому краевому атому в молекуле (5,5)NGr-H1 не меняет общего характера деформации: она остаётся трикотажеподобной, так что существенная разница в поведении в деформационных модах zg и ach сохраняется. Механические характеристики наводороженной молекулы, приведённые в табл. 2, аналогичны таковым для молекулы



**Рис. 41.** Равновесные структуры (5,5) нанографена до и после полной деформации растяжения в двух деформационных модах: молекула (5,5)NGr (а); молекула (5,5)NGr-H1 (б); молекула (5,5)NGr-H2 (в) [200].

(5,5)NGr. В то же время, как видно из рис. 42, характер структурных изменений заметно меняется и число шагов деформации в mode zg снижается до 125.

Присоединение второго атома водорода к краевым атомам молекулы (5,5)NGr-H2 кардинально меняет ситуацию: по-прежнему мода ach достаточно традиционна, в то время как мода zg становится практически тождественной первой. Трикотажеподобный характер деформации полностью исчезает, и разрушение происходит на 20-м шаге. Модули Юнга уменьшаются до 0,95 и 0,92 ТПА для мод ach и zg соответственно. На рисунке 43 представлен набор зависимостей ( $\sigma - \varepsilon$ ), хорошо подчёркивающих разницу в механическом поведении трёх молекул. В таблице 2 суммируются полученные данные наряду с имеющимися экспериментальными.

Поскольку индуцированная деформацией дисторсия молекул касается главным образом атомов в базальной плоскости, столь значительное изменение в поведении молекул при деформации свидетельствует о большом влиянии химического состояния краевых атомов на электронные свойства атомов, лежащих в базальной плоскости. Наблюдаемое явление можно понять, если предположить, что:

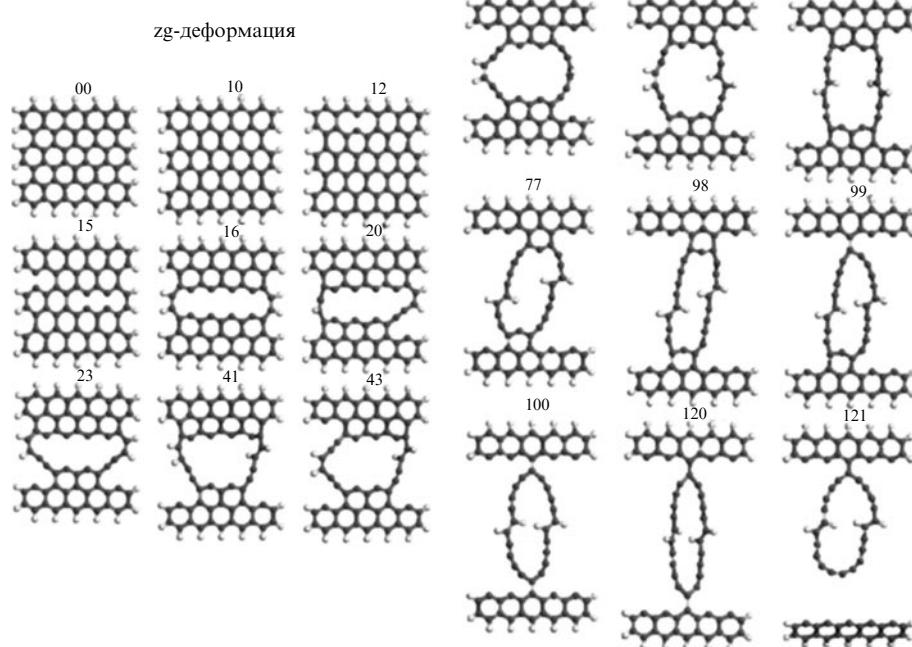
- 1) деформация и разрушение молекулы являются колективным явлением, затрагивающим электронную систему молекулы в целом;

- 2) электронная система молекулы графена делокализована из-за сильной корреляции лишних  $p_z$ -электронов. Последнее заключение подтверждается очень высокой чувствительностью поведения неспаренных электронов в процессе деформации к химическому состоянию краевых атомов, представленной серией зависимостей ( $N_D - \Delta L$ ) на рис. 44;

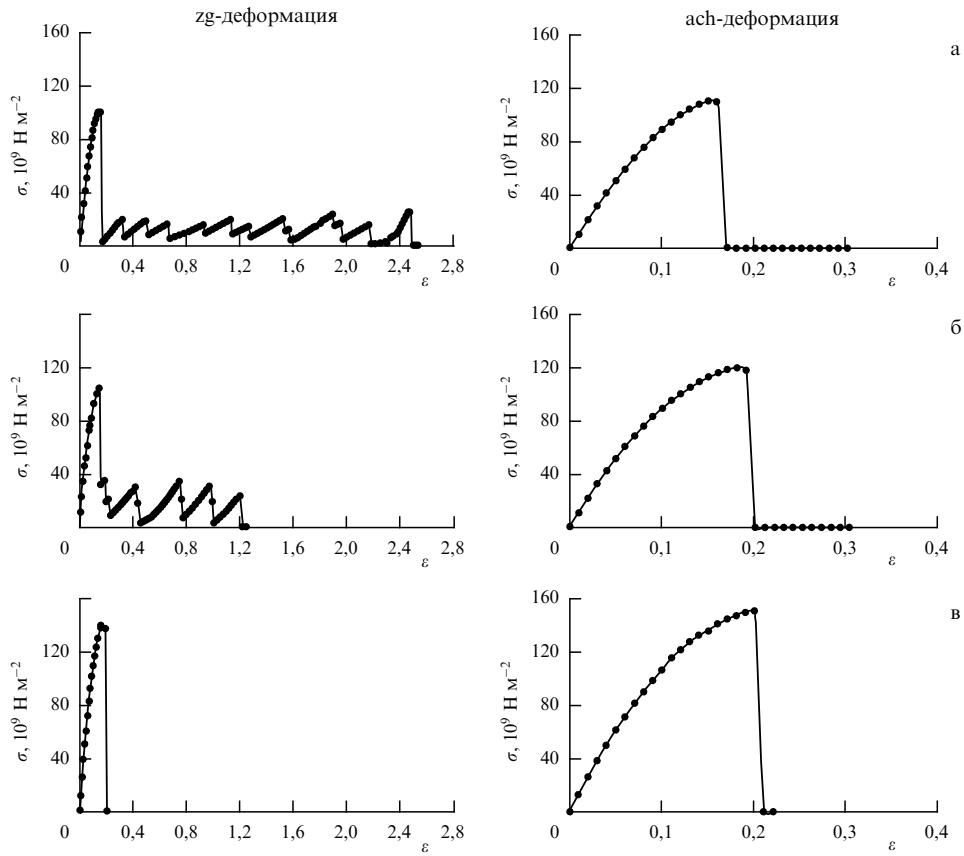
- 3) эти два обстоятельства, взятые вместе, являются следствием эмерджентного характера механического процесса в графене.

#### 4.4. Одноосное растяжение графана

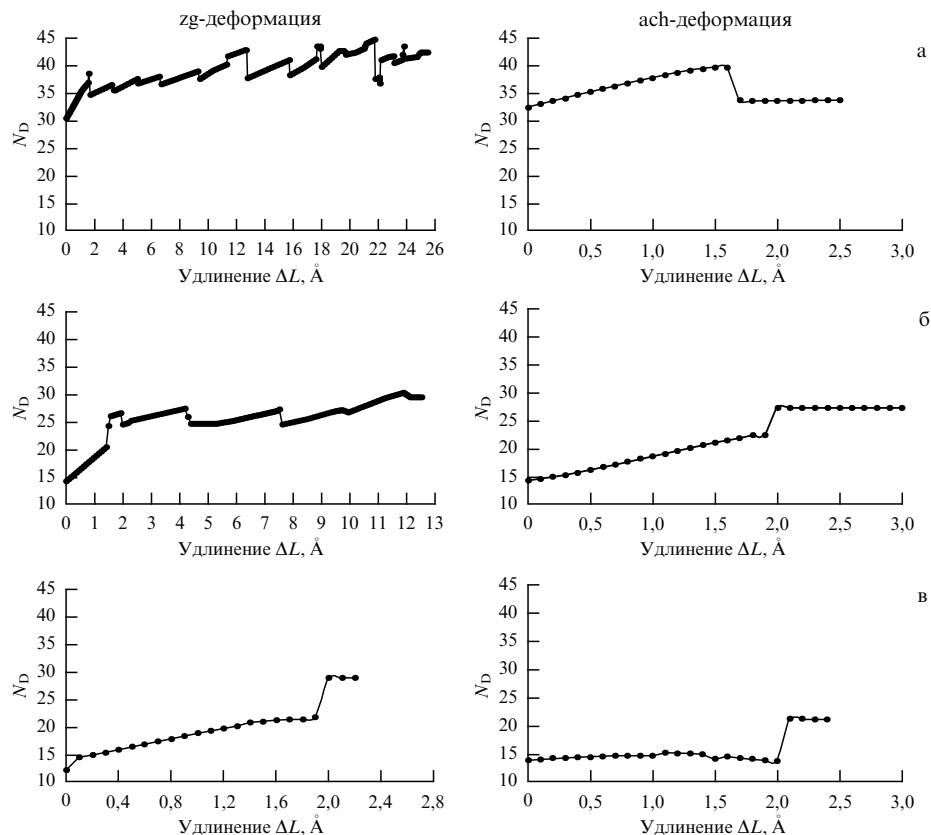
**4.4.1. Введение в проблему.** Среди возможных полностью гидрированных графенов, неполный набор модификаций которых представлен на рис. 26, термин "графан" относится к единственной конфигурации с регулярной структурой [49], приведённой на рис. 26в. Последнее обстоятельство делает графан одним из наиболее привлекательных представителей семейства полипроизводных графена и определяет широкий интерес к нему со стороны графенового сообщества (см. обзоры [208, 209] и ссылки в них). Что делает графан таким привлекательным? Во-первых, он является продуктом полного химического модифицирования двумерного графена, сохраняющим регулярную структуру углеродного остова в виде пчелиных сот, состоящую, правда, не из плоских



**Рис. 42.** Равновесные структуры молекулы (5,5)NGr-H1 при пошаговой zg-деформации [197]. Цифры нумеруют шаги деформации.



**Рис. 43.** Графические зависимости ( $\sigma - \varepsilon$ ) при деформации растяжения (5, 5) нанографена: молекула (5, 5)NGr (а); молекула (5, 5)NGr-H1 (б); молекула (5, 5)NGr-H2 (в) [200].



**Рис. 44.** Эволюция химической активности атомов в процессе деформации растяжения (5, 5) нанографена в двух деформационных модах: молекула (5, 5)NGr (а); молекула (5, 5)NGr-H1 (б); молекула (5, 5)NGr-H2 (в) [200].

бензоидных структурных элементов, а из неплоских циклогексаноидных циклов в ach-конформации. Во-вторых, несмотря на то что в этой нише графеновой науки преобладают теоретические рассмотрения, имеется также и ряд экспериментальных свидетельств существования реального графана [48, 210]. В-третьих, с графаном связаны оптимистические ожидания особых электронных, колебательных и механических свойств, таких как открытие запрещённой зоны, уникальная механическая прочность, сопоставимая с прочностью графена, и пр.

Анализ механических свойств графана в основном сосредоточен на оценке упругих свойств двумерного кристалла в рамках модели изотропной континуальной упругой оболочки [211–214], и только в исследованиях [215–218] был поднят вопрос о зависимости механического поведения кристалла от его пространственной конфигурации. Расчёты [211–215] были выполнены с использованием различных версий метода DFT в приближении элементарной ячейки с периодическими граничными условиями. Полученные в них упругие параметры твердотельного графана хорошо согласуются друг с другом, но ни один из проведённых расчётов не отвечает на вопросы, как происходит деформация графана и каков механизм его разрушения. Единственное имеющееся представление о поведении графана при разрушении было получено с помощью молекулярно-динамических расчётов, применённых к большому листу графана [216].

Вычисления выявили зарождение трещины в теле графанового листа, её постепенный рост и окончательное разрушение листа, показав таким образом, что разрушение графана происходит необычно и требует более детального рассмотрения с точки зрения атомистической теории. В связи с этим обращение исследователей к QMCRC-подходу, основанному на представлении о механохимической реакции, лежащей в основе процесса деформации – растяжения – разрушения нанографенов [197, 199], было закономерным. Как и следовало ожидать, применение этого подхода к графану оказалось успешным [217]. Было установлено, что гидрирование оказывает существенное влияние на механические свойства при переходе от графена к графану. Не только микро- и макроскопические механические характеристики, такие как прочность при растяжении, относительное удлинение при разрыве, модуль Юнга и др., чувствительны к произошедшей химической модификации, но и структурный характер деформации становится абсолютно другим по причине замещения бензоидных циклов графена циклогексаноидными циклами графана. Ниже представлен обзор основных результатов, полученных в рамках QMCRC-подхода.

**4.4.2. Графан как объект вычислений.** Детальное исследование пошагового гидрирования графена [46] показало, что упорядоченная конфигурация циклогексаноидов при полном гидрировании ( $C_1H_1$ )<sub>n</sub> не только возможна, но и энергетически и топологически наиболее предпочтительна в изомере под названием графан, образованном циклогексаноидами в ach-конформации. Представляющая этот изомер молекула (5, 5) нанографана (далее (5, 5)NGra), как уже упоминалось, представлена на рис. 26в. Именно эта молекула была положена в основу QMCRC-рассмотрения, позволившего осуществить исследования её поведения в условиях одноосного растяжения [217].

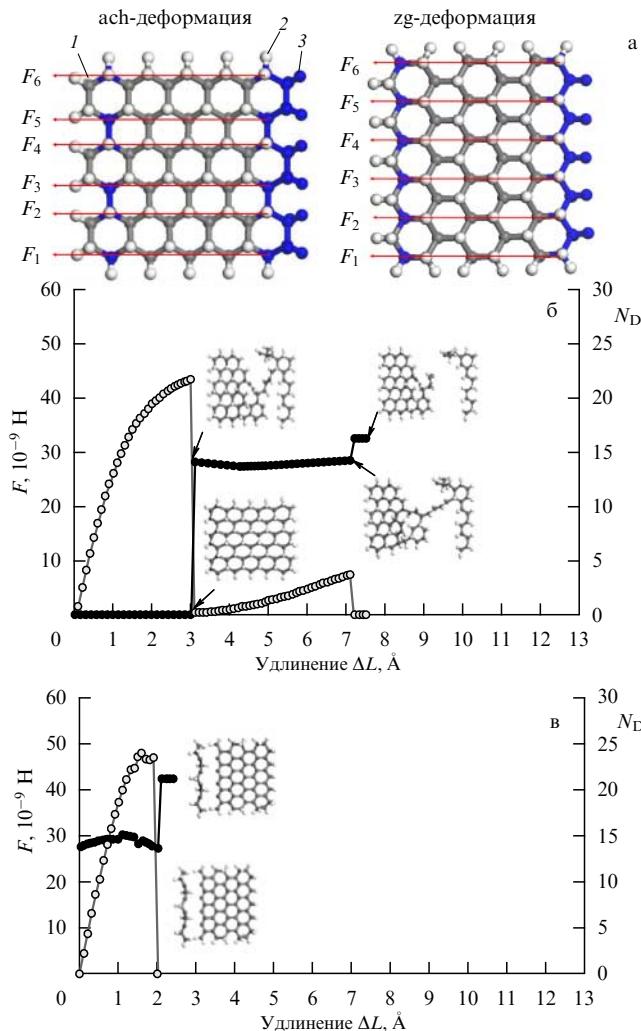
Следует отметить, что молекула (5, 5)NGra была получена в результате пошагового гидрирования молекулы (5, 5)NGr [46], механические свойства которой описаны в разделе 4.3. Исходная и гидрированная молекулы имеют регулярную структуру пчелиных сот, образованную одним и тем же числом атомов углерода, и с этой точки зрения такие молекулы изоструктурны. Однако  $sp^2$ - или  $sp^3$ -гибридизация электронной структуры атомов углерода делает пространственное расположение атомов в каркасах молекул (5, 5)NGr и (5, 5)NGra различным. Одновременное тождество углеродных каркасов по числу атомов и их различие по структуре базисного элемента обеспечивают идеальные условия для сравнительного изучения механического поведения исходного и химически модифицированного графена. Это же обстоятельство позволяет проследить влияние гидрирования на механическое поведение объектов в случаях, когда это касается не только краевых атомов графена, но и относится к атомам, лежащим в базальной плоскости. Чтобы не повторять обсуждение влияния гидрирования на краевых атомах графена, приведённое в разделе 4.3.6, далее будут рассмотрены эффекты, обусловленные гидрированием атомов базальной плоскости молекулы (5, 5)NGr-H2, завершающим образование графана (5, 5)NGra [46].

**4.4.3. Деформация растяжения и разрыв молекулы нанографана (5, 5)NGra.** Как и в случае графена, работа в рамках QMCRC-подхода начинается с введения MXB-координат, два набора которых для молекулы (5, 5)NGra представлены в верхней части рис. 45. Как и в случае (5, 5)NGr, MXB-координаты направлены или вдоль, или перпендикулярно C ~ C-связям, определяя тем самым деформационные моды zg и ach.

**Деформационная мода растяжения ach.** Изоструктурность углеродных каркасов молекул (5, 5)NGr-H2 и (5, 5)NGra позволяет опустить описание деталей процесса деформации, представленных в разделах 4.3.5 и 4.3.6, и сосредоточиться, главным образом, на разнице в поведении этих молекул. Графические зависимости ( $F - \Delta L$ ) и ( $N_D - \Delta L$ ), относящиеся к деформации и разрушению молекулы (5, 5)NGra, соответствующие деформационной моде ach, приведены на рис. 45б. Для сравнения на рис. 45в представлены аналогичные зависимости, относящиеся к молекуле (5, 5)NGr-H2. Как уже обсуждалось в разделе 4.3.6, поведение молекулы (5, 5)NGr-H2 в этой деформационной моде является традиционным для серии молекул (5, 5)NGr, (5, 5)NGr-H1 и (5, 5)NGr-H2.

Во всех трёх случаях графики ( $F - \Delta L$ ) выявляют одноступенчатый процесс деформации и разрушения молекул, не зависящий от гидрирования: молекулы равномерно растягиваются первые 19 шагов и разрушение C ~ C-связи происходит на 20-м шаге<sup>3</sup>. Молекула разделяется при этом на два фрагмента, один из которых

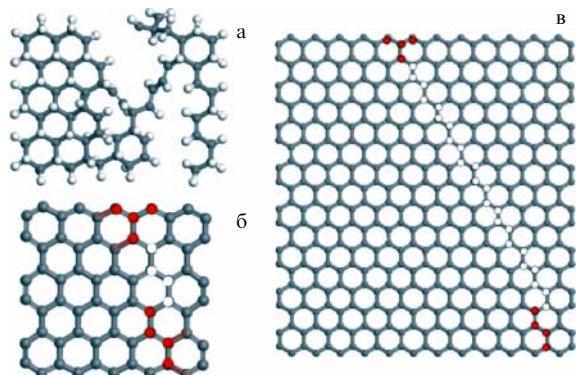
<sup>3</sup> Согласно исследованию, проведённому в работе [17], одиночная C ~ C-связь считается разорванной, если расстояние между атомами превышает 2,15 Å. Это заключение делает в принципе возможным существование "длинных" C-C-связей, длина которых превышает  $1,53 \pm 0,02$  Å. Очевидно, что такие случаи не могут быть многочисленными; к окончанию исследования [17] был обнаружен только один случай такой связи с длиной 1,65–1,66 Å. Однако совсем недавно появилось новое сообщение о существовании C-C-связи длиной 1,8 Å [219].



**Рис. 45.** (В цвете онлайн.) (а) Набор из шести механохимических внутренних координат одноосного растяжения молекулы (5,5)NGra для деформационных мод ach и zg. Серые (1) и белые (2) шары маркируют атомы углерода и водорода равновесной молекулы соответственно [185]. Краевые атомы углерода терминированы двумя водородными атомами. Синим цветом (3) отмечены атомы, исключённые из процесса оптимизации. Графические зависимости ( $F - \Delta L$ ) (серые кривые с точками, левая ось) и ( $N_D - \Delta L$ ) (чёрные кривые с точками, правая ось), отвечающие ach-деформационной моде молекул (5,5)NGra (структуры относятся к 30-му, 31-му, 70-му и 71-му шагам деформации) (б) и (5,5)NGr-H2 (структуры относятся к 20-му и 30-му шагам деформации) (в). Стрелками указаны точки, соответствующие приведённым структурам, на графике ( $N_D - \Delta L$ ). (Адаптировано из работы [217].)

представляет собой укороченный равновесный (5,4)-аналог молекулы, в то время как другой — чередование ацетиленовых и карбеновых цепочек. В отличие от графиков ( $F - \Delta L$ ), графики ( $N_D - \Delta L$ ) зависят от химического состояния краевых атомов (см. рис. 44) и в случае молекулы (5,5)NGr-H2 демонстрируют слабый рост химической активности молекулы до 19-го шага вследствие постепенного увеличения длин  $C \sim C$ -связей, после которого происходит резкое возрастание химической активности на 20-м шаге из-за одновременного разрыва шести  $C = C$ -связей. Величина достигнутого значения  $N_D$  остаётся постоянной и не зависит от расстояния между двумя фрагментами разрушенной молекулы.

Как видно из рис. 45б, деформация и разрушение молекулы (5,5)NGra происходят совершенно по-дру-



**Рис. 46.** Алкеновая цепочка углеродных атомов в основе графана при ach-моде деформации. (а) Равновесные структуры молекулы (5,5)NGra при 31-м шаге деформации. (б, в) Схема образования цепочки в молекулах (5,5)NGra и (15,12)NGra соответственно; атомы водорода не показаны.

гому. График ( $F - \Delta L$ ) показывает двухступенчатость процесса деформации, как бы возвращающего его к трикотажеподобному виду, полностью погашенному в молекуле (5,5)NGr-H2 в обеих деформационных модах (см. рис. 43). Обращает на себя внимание тот факт, что эта двухступенчатость наблюдается для ach-моды, в то время как трикотажеподобное поведение графена характерно для zg-моды. На первом этапе молекула (5,5)NGra равномерно растягивается, подобно (5,5)NGr-H2, но область растяжения увеличивается до 31-го шага. Растяжение происходит без какого-либо разрушения одиночных  $C \sim C$ -связей, так что число эффективно неспаренных электронов  $N_D$  остаётся равным нулю до 30-го шага, как и следовало ожидать для  $sp^3$ -электронной системы без лишних электронов. На 31-м шаге значение  $N_D$  резко возрастает до 14, что делает деформированную молекулу сильно химически активной. Возрастание  $N_D$  вызвано разрывом совокупности  $C \sim C$ -связей и формированием алкеноподобной линейной цепочки, которая связывает два фрагмента молекулы. В результате дальнейшего удлинения происходит выпрямление цепи, которое занимает ещё 40 шагов, после которых цепочка разрывается и формируются два отдельных несвязанных фрагмента. Разрыв цепочки сопровождается вторым резким возрастанием величины  $N_D$ , после чего она остается неизменной при дальнейшем увеличении удлинения.

Очевидно, что и длина цепочки, и число шагов, которое требуется для её выпрямления и разрыва, зависят от размеров молекулы. На основе анализа структуры деформированной молекулы (5,5)NGra, полученной на 31-м шаге, авторы работы [217] предложили возможный алгоритм образования алкеновых цепочек, представленный на рис. 46. Как видно из рисунка, разрыв начинается в правом нижнем углу молекулы разрушением двух  $C \sim C$ -связей (обозначенных красным цветом). Прилегающие к этим связям четыре красных атома закрепляют цепь, которая образуется из белых атомов углерода в исходном графане. Разрушение двух  $C \sim C$ -связей в верхней части молекулы на рис. 46б освобождает четыре  $CH$ -группы, которые завершают циклогексаноидную единицу в недеформированном образце, но образуют кластер  $(CH)_4$  в верхнем правом углу молекулы при образовании алкеновой

цепочки. Применение этого алгоритма к более крупной молекуле (15,12)NGra, показанной на рис. 46в, позволило выделить траекторию образования длинной алкеновой цепочки, являющейся квалификационным признаком разрушения графана в случае ach-деформационной моды [217]. Следует полагать, что именно стремление к образованию алкеновой цепочки в теле графана при растяжении приводит к образованию трещин, обнаруженных при молекулярно-динамическом расчёте [216].

**Деформационная мода растяжения zg.** В случае zg-деформационной моды молекулы (5,5)NGra ведут себя подобно молекулам (5,5)NGr-H2: разрушение обеих молекул начинается и заканчивается на первом этапе. График ( $N_D - \Delta L$ ) показывает, что растяжение (5,5)NGra происходит без разрушения C ~ C-связей, так что число эффективно неспаренных электронов  $N_D$  остаётся равным нулю до 24-го шага, как и следовало ожидать для  $sp^3$ -электронной системы без лишних электронов. На 25-м шаге значение  $N_D$  резко возрастает до 11 вследствие разрыва молекулы.

**Сравнительный анализ.** Графические зависимости на рис. 43–45 представляют собой полный набор эффектов, сопровождающих гидрирование исходной молекулы (5,5)NGr, позволяя сформулировать основные отличия в механическом поведении графена и графана. Как следует из приведённых данных, гидрирование не только существенно подавляет, но и меняет характер многоступенчатой деформации и разрушения графена. При этом вклад в данный процесс краевых и базальных атомов углерода существенно различен. Так, очевидно (см. рис. 41), что гидрирование краевых атомов отвечает, главным образом, за подавление многоступенчатости, характерной для zg-моды деформации графена. В свою очередь, базальные атомы несут ответственность за изменение характера многоступенчатого поведения в целом, переводя его в ach-моду. В случае графена такое поведение свидетельствует о том, что соответствующая ему сотовая структура более деформируема вдоль C ~ C-связей, включая образование линейной карбено-вой цепочки (см. рис. 41). В отличие от графена, многоступенчатая (двухступенчатая) картина наблюдается для ach-деформационной моды (см. рис. 45), более благоприятной для образования алкеновой цепочки C – C – C. Это различие, несомненно, определяется различием базовых структурных единиц углеродных остовов, представленных бензоидными и ach циклогексаноидными циклами, обусловленных проявлением  $sp^2/sp^3$ -изменения электронной конфигурации углеродных атомов в этих двух случаях.

Обращаясь к физической реальности, имеющей дело с макроскопическими образцами графена и графана, следует ответить на важный вопрос: каких особенностей механического поведения наноразмерных молекул, рассмотренных выше, следует ожидать в случае реальных физических объектов? В случае графена ответ на этот вопрос зависит от роли краевых атомов с оборванными валентностями в конкретном эксперименте. Если эти атомы химически полностью терминированы, как это имеет место, например, в случае закреплённых по периметру графеновых мембранных в экспериментах по наноиндентированию [187, 205], то реакция деформации и разрушения графенового листа будет одноступенчатой с

характеристиками, подобными таковым для молекулы (5,5)NGr-H2. Если, наоборот, образец графена представляет собой наноразмерную ленту с нетерминированными краевыми атомами, как это имело место в эксперименте [206], то его поведение может быть описано результатами растяжения молекулы (5,5) NGr, зависящими от типа реализуемой деформационной моды.

В реальном эксперименте [206] индуцированное растяжение соответствовало zg-моде деформации, что привело к образованию карбеновой цепочки в процессе растяжения. В случае графана краевые атомы исходно полностью ингибираны, так что его деформация целиком определяется поведением атомов в базальной плоскости, в связи с чем результаты, полученные для молекулы (5,5)NGra, вполне ожидаемы и для макроскопического образца. По всей вероятности стимулированное механической нагрузкой образование алкеновых цепочек углеродных атомов может приводить к образованию трещин, инициирующих разрушение образца, как это было обнаружено в молекулярно-динамическом эксперименте [214].

**4.4.4. Энергетические характеристики графана при деформации растяжения.** Различие графена и графана не ограничивается только особенностями, обсуждёнными выше, но имеет более глубокие корни и затрагивает упругие свойства этих объектов. Зависимость полной энергии молекулы (5,5)NGra, подверженной растяжению, от длины MXB-координаты представлена на рис. 47а. На первый взгляд, построение выглядит типичным для конденсированных сред, так что кажется вполне возможным использовать теорию упругости в области

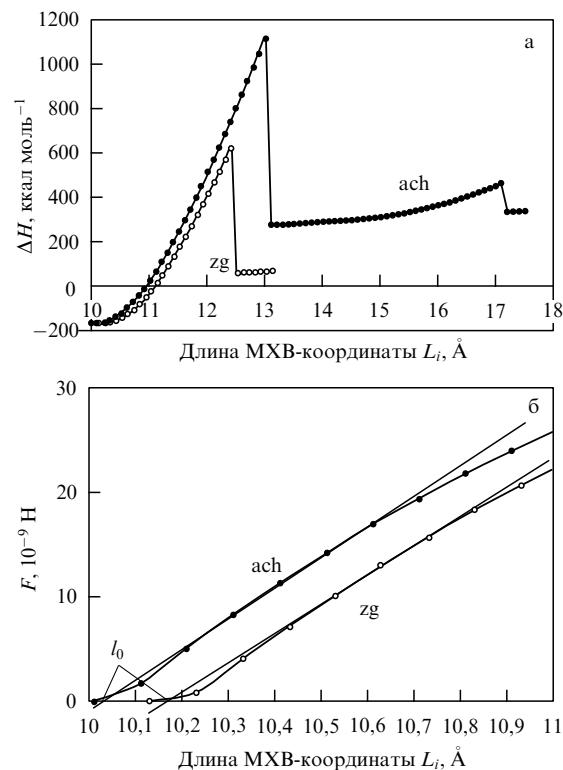


Рис. 47. Полная энергия (а) и сила отклика (б) в зависимости от длины MXB-координаты молекулы (5,5)NGra. Заполненные и пустые кружки соответствуют деформационным модам ach и zg [217].

растяжений, близких к начальной длине МХВ-координат, для определения упругих характеристик. Однако более детальный анализ графика ( $F - \Delta L$ ) на рис. 47б выявляет вполне заметное несоответствие с теорией упругости в этой области. Как видно из рис. 47б, две первые точки на обеих кривых не подчиняются линейной зависимости, выделяя таким образом область, названную в случае полимеров, где похожая ситуация встречается довольно часто [153, 204], состоянием сверхэластичной резины. Небольшая область линейной зависимости сосредоточена между четвёртой и восьмой точками. Аппроксимируя её до точки пересечения линейной зависимости с осью абсцисс, можно определить начальную длину МХВ-координат  $l_0$ , отвечающую началу линейной зависимости, т.е. упругой деформации. Так, найденные значения  $l_0$  были использованы при определении относительного удлинения  $\varepsilon$  при построении зависимостей энергии деформации  $E_s(\varepsilon)$  и напряжения от относительного удлинения, которые затем были использованы для нахождения модулей Юнга [204]. Значения критических величин силы отклика  $F_{cr}$ , напряжения  $\sigma_{cr}$  и относительного удлинения  $\varepsilon_{cr}$ , а также модуля Юнга  $E^*$  представлены в табл. 2. Анализ энергетических характеристик позволил заключить, что деформация графана является в основном неупругой, будучи вначале сверхэластичной, а после достижения относительным удлинением значений 4% (ach-мода) и 2% (zg-мода) — пластической.

Анализ особенностей энергетических механических характеристик молекул (5,5)NGr и (5,5)NGra и распространение сделанных на его основе выводов на графен и графан как на реальные объекты механики позволили сформулировать общность и различие в механическом поведении этих объектов следующим образом [217]:

- Начальная стадия деформации графана описывается состоянием сверхэластичной резины, в то время как деформация графена в этой области упругая и значение  $l_0$  совпадает с начальной длиной МХВ-координат  $L_0$ .
- В области упругой деформации эластичность графана значительно ниже графеновой.
- Основная часть деформации и графена, и графана происходит в пластической области.
- Разрушение графена начинается при значительно меньшем удлинении, чем у графана.

К этому списку следует добавить новый объект сравнения — эмерджентность. И по этому признаку графен и графан отличаются разительным образом. Так, эмерджентность вовлечена с самого начала в процесс деформации графена, в то время как деформируемый графан остаётся неэмерджентным вплоть до разрыва. Наряду с особенностями, обсуждёнными выше, выявленные закономерности позволяют создать достаточно широкое представление о влиянии гидрирования на механические свойства графена. При этом возникает естественный вопрос о причинах наблюдаемых особенностей, ответ на который было предложено искать, обратившись к молекулярному аспекту обсуждаемого процесса деформации.

**4.4.5. Молекулярный аспект деформации графана.** В разделе 4.3.4 было показано, что уникальные механические свойства графена связаны с механической прочностью его структурных бензоидных циклов. Используя молекулу бензола как образ этих циклов, в рамках

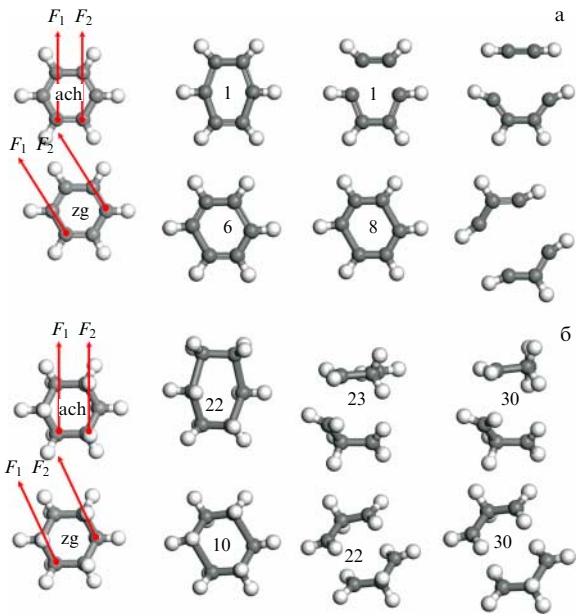
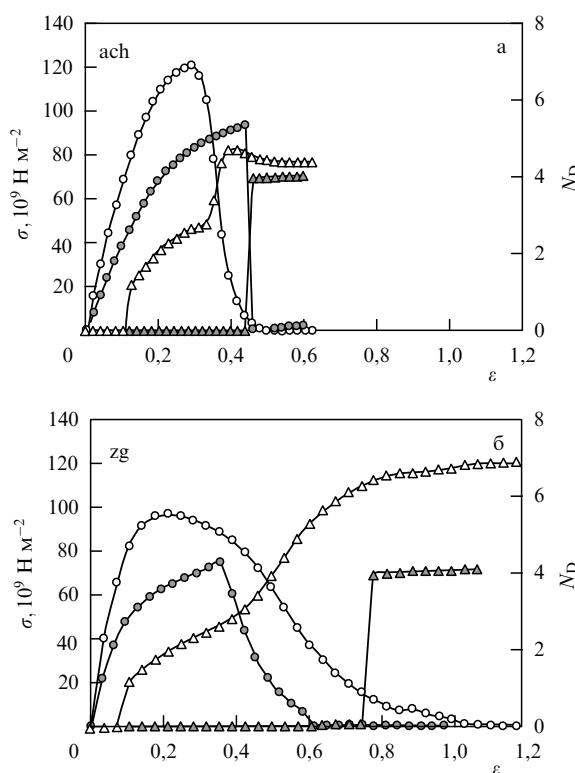


Рис. 48. Равновесные структуры молекул бензола (а) и ach-циклогексана (б), подвергнутых пошаговому одноосному растяжению. Конфигурация МХВ-координат указана стрелками слева. Цифры соответствуют шагам деформации [217].

QMRC-подхода удалось выявить явно выраженную механическую анизотропию молекулы, которая и лежит в основе различий в поведении графена в деформационных модах ach и zg. В таблице 2 приведены основные механические характеристики молекулы, которые хорошо согласуются с характеристиками графена, демонстрируя, таким образом, их молекулярное происхождение. В связи с этим естественно обратить внимание на механические свойства молекулы, которая может воспроизвести циклогексаноидный цикл в ach-конформации в графане. Очевидно, что ach-изомер молекулы циклогексана является вполне подходящей моделью. На рисунке 48 представлен набор структур молекул бензола и ach-циклогексана, к которым приложено одноосное растяжение, описываемое двумя парами МХВ-координат. Каждая пара координат соответствует либо ach-, либо zg-деформационной моде.

Количественные характеристики механического поведения обеих молекул сопоставлены на рис. 49. Графические зависимости ( $\sigma - \varepsilon$ ) описывают механическое поведение, в то время как зависимости ( $N_D - \varepsilon$ ) демонстрируют изменение химической активности молекул в процессе деформации. Как следует из рисунка, графики ( $\sigma - \varepsilon$ ) показывают, что ярко выраженная механическая анизотропия бензола в случае ach-циклогексана проявляется в гораздо меньшей степени. Последний явно менее эластичен и разрушается при меньшем напряжении, но при большем удлинении при обеих деформационных модах. Изменение химической активности этих двух молекул также различно. Так как молекула бензола обладает  $sp^2$ -электронной структурой, величина  $N_D$ , равная нулю в недеформированном состоянии из-за совпадения длин связей молекулы с критическим значением длины C=C-связи  $R_{cr} = 1,395 \text{ \AA}$ , становится больше нуля и постепенно увеличивается в процессе деформации вследствие удлинения C=C-связей до  $\varepsilon \sim 0,4$ , а затем резко возрастает из-за разрыва связей. По-другому обстоит



**Рис. 49.** Графические зависимости ( $\sigma - \varepsilon$ ) (кривые с кружками, левая ось) и ( $N_D - \varepsilon$ ) (кривые с треугольниками, правая ось), отвечающие деформационным модам ach (а) и zg (б) молекул бензола (пустые маркеры) и ach-циклогексана (заполненные маркеры) [217].

дело с молекулой циклогексана с  $sp^3$ -электронной структурой: величина  $N_D$  остаётся равной нулю вплоть до разрыва C ~ C-связей, происходящего на 23-м и 22-м шагах при деформационных модах ach и zg соответственно, при которых происходит резкое увеличение значения  $N_D$  до  $\sim 4$ .

Механические характеристики обеих молекул приведены в табл. 2 вместе с аналогичными характеристиками для молекул (5, 5)NGr и (5, 5)NGra. Анализ представленных данных показывает, что существует очевидное сходство между свойствами молекул бензола и ach-циклогексана, а также построенных из них структур пчелиных сот. Одновременно с этим молекулярные характеристики объясняют, почему графан менее эластичен по сравнению с графеном; почему для графана критическое удли-

нение больше, а критическое напряжение меньше. Взятые вместе, эти характеристики обеспечивают уменьшение модуля Юнга графана в обеих деформационных модах. Конечно, не следует ожидать полного совпадения свойств молекул и сотовых ассоциатов, так как упаковка структурных единиц, несомненно, влияет на механические свойства рассматриваемых образцов.

#### 4.5. Механическая деформация и динамические свойства

Как уже отмечалось, принято считать, что деформация ковалентных сред осуществляется в результате вовлечения колебательного движения атомов [153], вследствие чего должна прослеживаться чёткая связь между механическими свойствами объекта и его колебательным и/или фононным спектром. Так, в случае полимеров упругая область деформации растяжения, которая обеспечивается растяжением химических связей, определяется валентными колебаниями атомов, образующих эти связи. Соответственно параметры теории упругости, такие как модуль Юнга и жёсткость, должны быть пропорциональны силовым постоянным или квадратам частот основных гармонических колебаний. В отличие от упругой деформации, состояние сверхэластичной резины обычно обусловлено высокой конформационной изменчивостью полимеров, обеспечиваемой низкочастотными торсионными и деформационными колебаниями [204].

В случае как молекул бензола и циклогексана, так и графена/графана деформация определяется двойными (C=C) и одиночными (C–C) связями соответственно. Частота собственных валентных колебаний C=C-связей бензола составляет  $v_{C=C}^{CHXN} = 1599 \text{ см}^{-1}$  [220]. Принимая  $v_{C=C}^{BNZ}$  за опорную точку отсчёта, можно вычислить соответствующую частоту колебаний циклогексана  $v_{C=C}^{CHXN}$ , которая должна обеспечить уменьшение его модуля Юнга, значения которого приведены в табл. 2. Используем соотношение

$$v_{C=C}^{CHXN} = \eta v_{C=C}^{BNZ}, \quad (18)$$

где

$$\eta = \sqrt{\frac{E_{CHXN}}{E_{BNZ}}}. \quad (19)$$

Здесь  $E_{CHXN}$  и  $E_{BNZ}$  — модули Юнга молекул, представленные в табл. 2. Отношение модулей Юнга  $E_{CHXN}/E_{BNZ}$  вместе со значениями  $\eta$  и полученными значениями

**Таблица 3.** Модули Юнга и частоты валентных колебаний C–C-связей

Объекты	Деформационные моды	$E_\sigma$	$\eta$	$v_{C=C}^{CHXN}, \text{см}^{-1}$	$v_{C=C}, \text{см}^{-1}$	$\eta_{exp}$	$v_{C=C}^{graphane}, \text{см}^{-1}$	Литература
Бензол	ach	0,76			1599			[220]
	zg	0,99						
Циклогексан	ach	0,40	0,72	1159–1378	1070–1388	0,82–0,93		[221]
	zg	0,74	0,86					
Графен	ach	1,09		1564				[223]
	zg	1,15						
Графан	ach	0,61	0,75	1000–1330	0,41–0,73	1095–1170		[224]
	zg	0,57	0,70					

частот  $\nu_{\text{C-C}}^{\text{CHXN}}$  приведены в табл. 3. Видно, что последние хорошо согласуются с двумя молекулярными частотами, относящимися к валентным С–С-колебаниям циклогексана, вычислительно предсказанным в [221]. Форма этих колебаний различна, что может служить причиной того, что упругая деформация циклогексана определяется различными колебательными процессами в случае двух различных деформационных мод. В столбце  $\eta_{\text{exp}}$  представлены ожидаемые значения отношения  $\eta$ , определённые в соответствии с уравнением (19) при использовании рассчитанных значений частот колебаний (столбец  $\nu_{\text{C-C}}$ ).

Рассчитанные фононные спектры и графена [222, 223], и графана [224] являются широкополосными, вследствие чего выделение в них областей, отвечающих оптическим фононам на основе валентных колебаний С–С-связей, затруднительно. Однако в случае графена определённое указание на оптические фононы, отвечающие растяжению С–С-связей, получено для точки Г зоны Бриллюэна. Этим фононам соответствует характерная Г-полоса с частотой 1564  $\text{cm}^{-1}$ , наблюдаемая в спектре комбинационного рассеяния (Рамана) [225]. Используя эту частоту  $\nu_{\text{C-C}}^{\text{graphene}}$ , можно оценить с помощью уравнения (18) соответствующую частоту для графана  $\nu_{\text{C-C}}^{\text{graphane}}$ , которая должна обеспечить полученное уменьшение значения модуля Юнга, приведённого в табл. 2. Соответствующие частоты должны лежать в области 1095–1170  $\text{cm}^{-1}$ . Для рассчитанного фононного спектра графана [224] характерны чистые и смешанные (связанные с атомами углерода) внутренние фононы, лежащие в области 1000–1330  $\text{cm}^{-1}$ , тем самым определяя ожидаемый диапазон значений для  $\eta_{\text{exp}}$  от 0,41 до 0,73, которые находятся в хорошем согласии с данными табл. 3. Таким образом, уменьшение модуля Юнга графана по сравнению с таковым для графена носит динамический характер и связано со смягчением внутренних фононов при переходе от  $\text{sp}^2$ -конфигурации к  $\text{sp}^3$ . Смягчение фононов связано с ослаблением соответствующих С–С-связей, которое было подтверждено экспериментально [225].

Помимо валентных колебаний гидрирование как молекулы бензола, так и графена сопровождается появлением низкочастотных торсионных и деформационных колебаний [221, 224]. Эти колебания не влияют на деформацию отдельной молекулы, но могут существенно повлиять на поведение связанных цепочек таких молекул. Вполне логично предположить, что состояние сверхэластичной резины на начальном этапе деформации графана обусловлено хорошо выявленным смягчением низкочастотной части фононного спектра графана [224] по сравнению с графеном.

Динамическое происхождение снижения модуля Юнга даёт возможность обратить внимание на упругие параметры фторграфена ( $\text{C}_1\text{F}_1)_n$  [154], фононный спектр которого был рассчитан в [224]. Согласно расчётам, внутренние фононы, отвечающие валентным колебаниям С–С-связей, занимают область 1100–1330  $\text{cm}^{-1}$ , вследствие чего можно ожидать уменьшения модуля Юнга фторида графена от 0,71 до 0,50, подобно графану. Первые наблюдения [154] показали, что модуль Юнга фторграфена составляет  $\sim 0,3$  от модуля Юнга графена. Данные находятся в разумном согласии с предсказанными, учитывая трудности в технологии получения этого материала.

#### 4.6. Эмерджентная механика графена: её настоящее и будущее

Приведённые выше результаты вычислительного и эмпирического исследования механических свойств графена убедительно показывают, что на атомном уровне деформация графена и его производных представляет собой сложное эмерджентное явление, зависящее от многих факторов, среди которых наиболее отчётливо проявляемыми эмпирически являются химический состав и ориентация нагружения по отношению к направленности химических связей. Естественно ожидать, что размер и форма образца также оказывают заметное влияние. Тем не менее самосогласованная, концептуально устойчивая эмерджентная механика графена является делом будущего, а в настоящее время приходится ограничиваться лишь её слабыми зачатками.

Выявить эти зачатки в современной механике графена позволяет то обстоятельство, что сформированные на сегодня представления о деформации графена имеют два аспекта. Первый — доминирующий, макроскопический континуальный аспект — является формальным следствием твердотельного характера графена, реализованным как результат распространения теории сплошных сред на двумерный кристалл. Второй аспект, микроскопический и/или атомистический, представляет деформацию графена как топологическую механохимическую реакцию, центральной частью которой является изменение длин ковалентных С–С-связей базовых единиц структуры пчелиных сот. Связь между этими аспектами проявляется в том, что макроскопический аспект деформации касается совокупности микроскопических реакций, происходящих одновременно в разных частях образца. Эти два аспекта являются естественным отражением молекулярно-кристаллического дуализма графена и, взятые вместе, способны усиливать друг друга, что, возможно, вскоре проявится в новом ярком механическом свойстве графена — его ауксетизме, недавно предсказанном теоретически [226].

Макроскопические континуальные подходы физики твёрдого тела, использующие эмпирические энергетические параметры межатомного взаимодействия, удовлетворительно воспроизводят твердотельные параметры прочности графена. Однако подобные подходы ограничены рамками упрощённой теории упругости. В этих рамках деформация графена и его производных вынужденно рассматривается как упругая, при этом теряется основная гамма механических свойств пластического графена, а, значит, и возможность предсказания его механического поведения в разных условиях. Это же ограничение не позволяет пока увидеть развитие твердотельного аспекта эмерджентной механики графена, в то время как в рамках атомистического подхода её будущие вехи хорошо видны. Действительно, атомистические подходы, особенно подход, имеющий наиболее полное выражение через алгоритм QMCRC-приближения, позволяют выявить следующие особенности:

- 1) высокую прочность химических связей С–С (двойных и одиночных);

- 2) механическую анизотропию гексагональных структурных единиц сотовой структуры (бензоидные циклы графена и циклогексаноидные циклы его производных), обусловленную различной ориентацией приложения нагрузки по отношению к системе направленных химических связей.

Эти факторы являются определяющими для реакции графена и его производных на любое механическое воздействие. Отклик этих объектов на внешнее воздействие регулируется изменением длин составляющих их ковалентных связей, что и объясняет, почему деформация графена и его производных является, в основном, пластической. При обращении к стандартной механике сплошных сред становится очевидным, что непрерывное и нерегулярное изменение длин  $C \sim C$ -связей в теле этих объектов при деформации может быть представлено как движение дислокаций в твёрдых телах, определяющих их высокую пластичность. В дополнение к этому образование новых химических связей  $C \sim X$  ( $X = H, O, F, N$  и т.д.), непосредственно не вовлечённых в процесс натяжения  $C \sim C$ -связей углеродного остова, но совершающих торсионные движения вокруг этих связей, обуславливает появление состояния сверхэластичной резины, проявляющейся на первых шагах деформации химически модифицированного графена.

Однако, помимо описанных выше очевидных следствий атомистического приближения, изменение длин ковалентных связей и их дисперсии под механическим воздействием влияет на корреляцию лишних  $p_z$ -электронов, а также связанные с ней спиновые эффекты, подробно обсуждаемые во всех разделах представленного обзора. Очевидно, что эти эффекты лежат в основе эмерджентной механики графена и требуют дальнейшего самого детального рассмотрения как сами по себе, так и в совокупности с нарушениями спиновой и временной симметрии, вызванными механической деформацией.

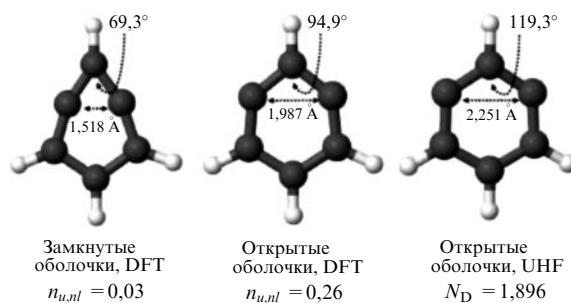
## 5. Заключение

Завершая историю об эмерджентных свойствах графена, мы не можем не остановиться на ещё одном необычном проявлении эмерджентности. Речь пойдет о новых квазичастицах и их связи с графеном. Впервые вопрос об эмерджентности понятия "квазичастица" был поднят Лафлином [3]. Утверждая, что "*одна из вещей, которую могут делать эмерджентные явления, — это создавать квазичастицы*", автор, обращаясь к фононам, отмечает, что они являются наследственным свойством кристаллического состояния и теряют свой смысл, когда кристалл исчезает. Таким же образом автор расправляет с солитонами и, основываясь на объяснённом им дробном квантовом эффекте Холла (FQHE) [227], за что и был удостоен Нобелевской премии по физике в 1998 г., предсказывает рождение новой квазичастицы с дробным зарядом, получившей в дальнейшем название энион (anyon) [228]. Существование энионов возможно лишь в 2D кристаллах, в которых наблюдается FQHE. К 2010 г., когда в повестке дня появляется отмеченный Нобелевской премией по физике графен, об энионах практически забыли, так как все попытки их обнаружения не увенчались успехом. Но уже в 2014 г. появляется первое сообщение [229], а за ним через два года следует подтверждение [230] наблюдения FQHE в двухслойном графене. Следует ли удивляться, что спустя ещё два года, совсем недавно, появляется статья, в которой предлагается именно в графене визуализировать взаимодействие энионов, отвечающих за FQHE [231], и тем самым подтвердить их происхождение как топологической квантовой фазы вещества, что, другими словами,

означает существование нового эмерджентного явления. Не вызывает сомнения, что уникальность графена сумеет себя проявить и в этом случае и список его кристаллических эмерджентов дополнится новой квазичастицей — энионом, а список возможных Нобелевских премий по физике — удивительным объединением FQHE и графена.

Помимо квазичастиц, проблема реальных частиц и полей также оказалась в сфере интересов графеники. Фотоны, плазмоны, электроны и позитроны — все эти частицы взаимодействуют или существуют в графене особым образом, чему посвящены многочисленные обзоры и монографии. Эксклюзивными, с этой точки зрения, являются новые частицы — бондоны [6], которые позиционируются как кванты химических полей. Возможность их наблюдения связана со спонтанным нарушением симметрии и тем самым аппелирует к эмерджентным явлениям. И в связи с этим совершенно не случайным является обращение к графену [10] с целью установления условий надёжного наблюдения бондонон.

Представленные последние новости эмпирической графеники следуют дополнить событиями, имеющими отношение к виртуальной графенике. Как уже отмечалось во введении, сегодняшняя виртуальная DFT-ТВ-графеника следует редукционистской концепции и является неэмержентной. Как видно из представленного обзора, это противоречит физической реальности, убедительно свидетельствующей об эмерджентности электронной системы графена. Однако сегодня, как и полвека тому назад, существует устойчивое мнение, что ключевой вопрос о возможности восстановления непрерывной симметрии имеет заведомо положительный ответ, который можно получить на теоретическом уровне просто за счёт некоторого усложнения ОКХ-решения путём использования либо голоморфного RHF с привлечением теории катастроф [232], либо спин-проекционного HF [233]. Правда, положительный ответ в этих случаях, как и много лет тому назад [1–5], был получен лишь для двух- и трёхатомных молекул  $O_2$  и  $H_3$ . Что касается DFT-программ, то наблюдается определённый сдвиг в понимании того, что "*использование методов, которые не могут правильно описать характер открытых оболочек, приводит к катастрофически неправильным структурам*" [234]. Недавно появившаяся работа Каплана [235] в очередной раз заставляет обратить внимание на принципиальную ограниченность применимости DFT-приближения к электронным системам с вырожденными состояниями и с учётом спина. Наблюдаются также определённые шаги в направлении преобразования современных



**Рис. 50.** Числа эффективно неспаренных электронов в мета-бензине, рассчитанные в приближении Конна–Шэма DFT, SF-TDDFT (оба расчёта в [236]) и UHF.

DFT-алгоритмов Кона–Шэма в более сложные, такие как, например, времязависимые (Spin-Flip, SF) алгоритмы SF-TDDFT [236]. Однако возможность восстановления непрерывной симметрии в случае открыто-оболочечных молекул при этом молчаливо подразумевается.

Результаты авторов работы [236] дают нам возможность вернуться ещё раз к принципиальным недостаткам применения метода DFT, даже в улучшенном варианте, к описанию таких молекул. На рисунке 50 приведены данные расчёта одного из эмерджентных параметров порядка — полного числа эффективно неспаренных электронов этих молекул — двумя DFT-методами и UHF. Нулевое значение  $n_{u,nl}$  в случае алгоритма Кона–Шэма очевидно из-за его закрыто-оболочечного неэмержентного характера. Переход к алгоритму SF-TDDFT заметно улучшает ситуацию, убедительно демонстрируя открыто-оболочечный характер молекулы. Однако при этом величина  $n_{u,nl}$  почти на порядок меньше величины  $N_D$ , рассчитанной в UHF-приближении. Частично это различие может быть объяснено тем, что величины  $n_{u,nl}$  и  $N_D$  рассчитываются по разным формулам [237]. Тем не менее, как показано, их отличие не может превышать двукратное. Остающаяся разница показывает слабость метода DFT в этом случае.

Признание нарушения симметрии как ведущего фактора по отношению к его универсальности и понимание эмерджентного характера свойств графена открывают новую парадигму применения графена. Не графен сам по себе, но графен — "умный" партнёрский материал — может быть более привлекательным и легче реализованным в различных устройствах, приближая, таким образом, время реализации высокопроизводительных приложений. Этот вывод хорошо подтверждается исклучительными интерфейсными явлениями, связанными с ферромагнетизмом, спиновой фильтрацией и сверхпроводимостью, рассмотренными в обзоре. Впервые выявленные в физике, интерфейсные эмерджентные явления, естественно, имеют общий мотив и могут быть найдены в разных разделах графеники. Так, в последнее время установлено усиление транспорта зарядов через интерфейс органический полупроводник/графен [238]. Совсем недавно привлекло внимание создание органического спинового интерфейса, обладающего магнитной коэрцитивной силой при комнатной температуре; интерфейс изготовлен на основе молекул фталоцианинов, расположенных на слое кобальта с графеновым покрытием [239].

Ещё более интересное проявление роли интерфейса обнаружено в геологии. Речь идёт об уникальной структуре наноразмерных кварцевых включений, встроенных в шунгитовый углерод (последний представляет собой природный технический графен). Как оказалось, окружённый шунгитовым углеродом нанокварц (в отличие от обычного кварца, сильно варьируемого по химическому составу, дефектной структуре и размеру при переходе от одного месторождения к другому) имеет уникальную совершенную кристаллическую структуру и практически одинаковый размер ( $\sim 80$  нм) в разных месторождениях шунгита [240]. По-видимому, интерфейс кварц/шунгит, подчинённый эмерджентным закономерностям химии графена, играет решающую роль в процессе образования этого сложного минерала. Есть основания полагать, что подобные явления могут иметь место в

графеновой биомедицине, где часто встречаются интерфейсы с участием графена.

История графена активно развивается и создаётся на наших глазах. Время ускоряет свой бег, и в ближайшем будущем нас ожидает много новых открытий, интересных и разных, способных не только выявить ещё скрытые тайны графена, но и существенно повлиять на общее мировоззрение в области естественных наук.

Авторы выражают глубокую благодарность И.С. Бурмистрову и М.Ф. Будыке за плодотворные и полезные дискуссии. Публикация подготовлена при поддержке Программы РУДН 5-100.

Идея обзора принадлежит Е.Ф. Шека и ею же написаны разделы 2 и 3 и выполнена редактура раздела 4. Н.А. Попова и В.А. Попова участвовали в составлении текста, подборе и обработке материалов для раздела 4.

### Список используемых сокращений

- MXB — механохимические внутренние (координаты)
- OKX — ограниченное квантово-химическое (приближение)
- PAУ — полиароматические углеводороды
- ACS — атомная химическая восприимчивость
- NC-AFM — бесконтактная атомно-силовая микроскопия
- AFMI — антиферромагнитный изолятор Мотта
- ARPES — фотоэлектронная спектроскопия с угловым разрешением
- CI — конфигурационное взаимодействие
- DFT — теория функционала плотности
- DMRG — метод ренормализованной группы матрицы плотности
- EELS — спектр энергетических потерь электронов
- FQHE — дробный квантовый эффект Холла
- GCN — графитовый нитрид углерода
- GCHF — обобщённое комплексное приближение Хартри–Фока
- GHF — обобщённое приближение Хартри–Фока
- KRHF — ограниченное приближение Крамерса–Хартри–Фока
- KUHF — неограниченное приближение Крамерса–Хартри–Фока
- MCS — молекулярная химическая восприимчивость
- NRQCh — нерелятивистская квантовая химия
- PT — теория возмущений
- QCh — квантово-химический
- QMRC — квантово-механохимический-координатный (подход)
- QSHI — квантовый спин-холловский изолятор
- QSL — квантовая спиновая жидкость
- RHF — ограниченный метод Хартри–Фока
- RQCh — релятивистская квантовая химия
- ROHF — ограниченное приближение Хартри–Фока для молекул с открытыми оболочками
- RSD — ограниченный одиночный детерминант
- SEM — растровый электронный микроскоп
- SF-TDDFT — времязависимые алгоритмы DFT с переворотом спина
- SM — полуметалл
- SOC — спин-орбитальное взаимодействие
- STEM — сканирующий просвечивающий электронный микроскоп
- STM — сканирующий тунNELНЫЙ микроскоп
- TB — (приближение) сильной связи

TEM — просвечивающий электронный микроскоп  
 TI — топологический изолятор  
 UDFT — неограниченное приближение теории функционала плотности  
 UHF — неограниченный метод Хартри — Фока

## Список литературы

1. Anderson P W *Science* **177** 393 (1972)
2. Laughlin R B *Rev. Mod. Phys.* **71** 863 (1999); Лафлин Р Б УФН **170** 292 (2000)
3. Laughlin R B, Pines D *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **97** 28 (2000)
4. Yannouleas C, Landman U *Rep. Prog. Phys.* **70** 2067 (2007)
5. Pavarini E, Koch E, Schollwöck U (Eds) *Emergent Phenomena in Correlated Matter, Autumn School, Jülich, 23–27 September 2013* Vol. 3 (Eds E Pavarini, E Koch, U Schollwöck) (Jülich: Forschungszentrum Jülich and the German Research School for Simulation Sciences, 2013)
6. Putz M V et al., in *Distance, Symmetry, and Topology in Carbon Nanomaterials* Carbon Materials: Chemistry and Physics, Voil. 9, Eds A R Ashrafi, M V Diudea (New York: Springer, 2016) p. 345
7. Hempel C, Oppenheim P, in *Emergence: Contemporary Readings in Philosophy and Science* (Eds M A Bedau, P Humphreys) (Cambridge, Mass.: MIT Press, 2008) p. 61; originally published in Hempel C G *Aspects of Scientific Explanation, and Other Essays in the Philosophy of Science* (New York: Free Press, 1965)
8. Earman J, in *Symmetries in Physics: Philosophical Reflections* (Eds K Brading, E Castellani) (Cambridge: Cambridge Univ. Press, 2003) p. 335
9. Butterfield J *Found. Phys.* **41** 1065 (2011)
10. Putz M V, Ori O *Chem. Phys. Lett.* **548** 95 (2012)
11. Jalbout A F, Ortiz Y P, Seligman T H *Chem. Phys. Lett.* **564** 69 (2013)
12. Löwdin P-O *Adv. Chem. Phys.* **2** 207 (1959)
13. Kitagawa Y et al. *J. Phys. Chem. A* **113** 15041 (2009)
14. Coe J P, Paterson M J *Int. J. Quantum Chem.* **116** 1772 (2016)
15. Cui Y et al. *J. Chem. Phys.* **139** 154107 (2013)
16. Novoselov K S et al. *Nature* **490** 192 (2012)
17. Sheka E *Adv. Quantum Chem.* **70** 111 (2015)
18. Sheka E *Fullerenes: Nanochemistry, Nanomagnetism, Nanomedicine, Nanophotonics* (Boca Raton, FL: CRC Press, 2011)
19. Sheka E *Spin Chemical Physics of Graphene* (Singapore: Pan Stanford, 2017)
20. Blanquart G *Int. J. Quantum Chem.* **115** 796 (2015)
21. Kaplan I G *Int. J. Quantum Chem.* **107** 2595 (2007)
22. Jacob C R, Reiher M *Int. J. Quantum Chem.* **112** 3661 (2012)
23. Fucutome H *Int. J. Quantum Chem.* **20** 5955 (1981)
24. Takatsuka K, Fueno T, Yamaguchi K *Theor. Chim. Acta* **48** 175 (1978)
25. Staroverov V N, Davidson E R *Chem. Phys. Lett.* **330** 161 (2000)
26. Шека Е Ф, Заец В А *Журн. физ. хим.* **79** 2250 (2005); Sheka E F, Zayets V A *Russ. J. Phys. Chem.* **79** 2009 (2005)
27. NWChem. Release66, [http://www.nwchem-sw.org/index.php/Release66/Density\\_Functional\\_Theory\\_for\\_Molecules#ODFT\\_and\\_MULT\\_](http://www.nwchem-sw.org/index.php/Release66/Density_Functional_Theory_for_Molecules#ODFT_and_MULT_)
28. Gaussian 03 Online Manual. Stable, [http://www.lct.jussieu.fr/manuels/Gaussian03/g\\_ur/k\\_stable.htm](http://www.lct.jussieu.fr/manuels/Gaussian03/g_ur/k_stable.htm)
29. Sheka E F *Int. J. Quantum Chem.* **114** 1079 (2014)
30. Gross L et al. *Science* **337** 1326 (2012)
31. Pavliček N et al. *Nature Nanotechnol.* **12** 308 (2017)
32. Mönig H et al. *Nature Nanotechnol.* **13** 371 (2018)
33. Sheka E F, unpublished UHF data (2018)
34. Van der Lit J et al. *Nature Commun.* **4** 2023 (2013)
35. Sheka E F *Int. J. Quantum Chem.* **112** 3076 (2012)
36. Sheka E F *Int. J. Quantum Chem.* **107** 2803 (2007)
37. Шека Е Ф *Журн. структ. хим.* **47** 613 (2006); Sheka E F *J. Struct. Chem.* **47** 593 (2006)
38. Warner J H et al. *Nano Lett.* **14** 6155 (2014)
39. Nakada K et al. *Phys. Rev. B* **54** 17954 (1996)
40. Barnard A S, Snook I K *Modelling Simulat. Mater. Sci. Eng.* **19** 054001 (2011)
41. Acik M, Chabal Y J *Jpn. J. Appl. Phys.* **50** 070101 (2011)
42. Mishra P C, Yadav A *Chem. Phys.* **402** 56 (2012)
43. Ang L S, Sulaiman S, Mohamed-Ibrahim M I *Monatsh. Chem. Chem. Monthly* **144** 1271 (2013)
44. Hoffmann R *Angew. Chem. Int. Ed.* **52** 93 (2013)
45. Mayer I *Int. J. Quantum Chem.* **29** 73 (1986)
46. Sheka E F, Popova N A *J. Mol. Model.* **18** 3751 (2012)
47. Sheka E F, Popova N A *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15** 5304 (2013)
48. Elias D C et al. *Science* **323** 610 (2009)
49. Sofo J O, Chaudhari A S, Barber G D *Phys. Rev. B* **75** 153401 (2007)
50. Chuo C K, Pumera M *Chem. Soc. Rev.* **43** 291 (2014)
51. Liu W *Mol. Phys.* **108** 1679 (2010)
52. Dyall K, Faegri K *Introduction to Relativistic Quantum Chemistry* (New York: Oxford Univ. Press, 2007)
53. Reiher M, Wolf A *Relativistic Quantum Chemistry: The Fundamental Theory of Molecular Science* (New York: John Wiley and Sons, 2014)
54. Löwdin P-O, Mayer I *Adv. Quantum Chem.* **24** 79 (1992)
55. Marian C M, in *Reviews in Computational Chemistry* Vol. 17 (Eds K B Lipkowitz, D B Boyd) (New York: John Wiley and Sons, 2001), p. 99
56. Kim Y S et al. *Int. J. Quantum Chem.* **66** 98 (1996)
57. Nakano M, Seino J, Nakai H *Int. J. Quantum Chem.* **117** e25356 (2017)
58. Bučinský L et al. *Comput. Theor. Chem.* **1065** 27 (2015)
59. Wallace P R *Phys. Rev.* **71** 622 (1947)
60. Slonczewski J C, Weiss P R *Phys. Rev.* **109** 272 (1958)
61. Kane C L, Mele E J *Phys. Rev. Lett.* **95** 226801 (2005)
62. Katsnelson M I *Mater. Today* **10** (1–2) 20 (2007)
63. Geim A K, Novoselov K S *Nature Mater.* **6** 183 (2007)
64. Kim P "Graphene and relativistic quantum physics", in *Matière de Dirac, Séminaire Poincaré XVIII* (Paris: Institut Henri Poincaré, 2014) p. 1
65. Hwang C et al. *Sci. Rep.* **2** 590 (2012)
66. Kara A et al. *Surf. Sci. Rep.* **67** 1 (2012)
67. Sheka E F *Nanosyst. Phys. Chem. Math.* **7** 983 (2016)
68. Zhang R et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18** 28134 (2016)
69. Gomes K K et al. *Nature* **483** 306 (2012)
70. Bhimanapati G R et al. *ACS Nano* **9** 11509 (2015)
71. Xu L-C, Du A, Kou L *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18** 27284 (2016)
72. Wang C et al. *AIP Adv.* **6** 035204 (2016)
73. Li W et al. *Sci. Bull.* **63** 282 (2018)
74. Shao Y et al. *Nano Lett.* **18** 2133 (2018)
75. Wang A, Zhang X, Zhao M *Nanoscale* **6** 11157 (2014)
76. Zhang X, Wang A, Zhao M *Carbon* **84** 1 (2015)
77. Wei L, Zhang X, Zhao M *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18** 8059 (2016)
78. Zhang H et al. *Nano Lett.* **16** 6124 (2016)
79. Si C et al. *Nano Lett.* **16** 6584 (2016)
80. Wang J et al. *Natl. Sci. Rev.* **2** 22 (2015)
81. Tsipas P et al. *ACS Nano* **12** 1696 (2018)
82. Kochat V et al. *Sci. Adv.* **4** e1701373 (2018)
83. Mounet N et al. *Nature Nanotechnol.* **13** 246 (2018)
84. Sheka E F, Orlenko E V *Fullerenes Nanotubes Carbon Nanostruct.* **25** 289 (2017)
85. Hohenadler M, Assaad F F *J. Phys. Condens. Matter* **25** 143201 (2013)
86. Mayorov A S et al. *Nano Lett.* **12** 4629 (2012)
87. Ortmann F et al. (Eds) *Topological Insulators: Fundamentals and Perspectives* (Chichester: Wiley, 2015)
88. Schüler M et al. *Phys. Rev. Lett.* **111** 036601 (2013)
89. Bach V, Lieb E H, Solovej J P *J. Stat. Phys.* **76** 3 (1994)
90. Zheng D, Zhang G-M, Wu C *Phys. Rev. B* **84** 205121 (2011)
91. Lu G et al. *Nanoscale* **5** 1353 (2013)
92. Чернозатонский Л А и др. *Письма в ЖЭТФ* **85** 84 (2007); Chernozatonskii L A et al. *JETP Lett.* **85** 77 (2007)
93. Lu N et al. *J. Chem. Phys.* **133** 034502 (2010)
94. Pan S, Aksay I A *ACS Nano* **5** 4073 (2011)
95. Nebogatikova N A et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17** 13257 (2015)
96. Wang X, Bai H, Shi G J *Am. Chem. Soc.* **133** 6338 (2011)
97. Kang J H et al. *Chem. Mater.* **28** 756 (2016)
98. Balog R et al. *Nature Mater.* **9** 315 (2010)
99. Jørgensen J H et al. *ACS Nano* **10** 10798 (2016)

100. Batzill M *Surf. Sci. Rep.* **67** 83 (2012)
101. Vlassiuk I V et al. *Nature Mater.* **17** 318 (2018)
102. Edmonds M T et al. *Science Adv.* **3** eaao6661 (2017)
103. Sepkhanov R A et al. *Phys. Rev. A* **75** 063813 (2007)
104. Haldane F D M, Raghu S *Phys. Rev. Lett.* **100** 013904 (2008)
105. Ling L, Joannopoulos J D, Soljačić M *Nature Photon.* **8** 821 (2014)
106. Tarruell L et al. *Nature* **483** 302 (2012)
107. Graß T et al. *2D Mater.* **4** 015039 (2016)
108. Jacqmin T et al. *Phys. Rev. Lett.* **112** 116402 (2014)
109. Wang S et al. *Nature Nanotechnol.* **13** 29 (2018)
110. Hubač I, Čársky P *Int. J. Quantum Chem.* **24** 141 (1983)
111. Yazyev O V *Rep. Prog. Phys.* **73** 056501 (2010)
112. Esquinazi P et al. *Phys. Rev. Lett.* **91** 227201 (2003)
113. Seponi M et al. *Phys. Rev. Lett.* **105** 207205 (2010)
114. Nair R R et al. *Nature Phys.* **8** 199 (2012)
115. Eng A Y S et al. *ACS Nano* **7** 5930 (2013)
116. Nair R R et al. *Nature Commun.* **4** 2010 (2013)
117. Wang Y et al. *Nano Lett.* **9** 220 (2009)
118. Шека Е Ф, Голубев Е А *ЖТФ* **86** (7) 74 (2016); Sheka E F, Golubev E A *Tech. Phys.* **61** 1032 (2016)
119. Tada K et al. *Phys. Rev. Lett.* **107** 217203 (2011)
120. Ning G et al. *Carbon* **51** 390 (2013)
121. Magda G Z et al. *Nature* **514** 608 (2014)
122. Звездин А К и др. *Редкоземельные ионы в магнитноупорядоченных кристаллах* (М.: Наука, 1985)
123. Van Vleck J H *The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities* (Oxford: The Clarendon Press, 1932)
124. Adamo C et al. *J. Chem. Phys.* **124** 107101 (2006)
125. Noddeman L J. *Chem. Phys.* **74** 5737 (1981)
126. Kahn O *Molecular Magnetism* (New York: VCH, 1993)
127. Gao X et al. *J. Phys. Chem. C* **112** 12677 (2008)
128. Enoki T, Kobayashi Y *J. Mater. Chem.* **15** 3999 (2005)
129. Шека Е Ф, Заец В А, Гинзбург И Я *ЖЭТФ* **130** 840 (2006); Sheka E F, Zaets V A, Ginzburg I Ya *JETP* **103** 728 (2006)
130. Nai C T et al. *ACS Nano* **10** 1681 (2016)
131. Hasan M Z, Kane C L *Rev. Mod. Phys.* **82** 3045 (2010)
132. Боровик Е С, Еременко В В, Мильнер А С *Лекции по магнетизму* (М.: Физматлит, 2005)
133. Fu L, Kane C L *Phys. Rev. Lett.* **102** 216403 (2009)
134. Akhmerov A R, Nilsson J, Beenakker C W J *Phys. Rev. Lett.* **102** 216404 (2009)
135. Abanin D A, Pesin D A *Phys. Rev. Lett.* **106** 136802 (2011)
136. Dreiser J et al. *ACS Nano* **10** 2887 (2016)
137. Liu Q et al. *Phys. Rev. Lett.* **102** 156603 (2009)
138. Efimkin D K, Galitski V *Phys. Rev. B* **89** 115431 (2014)
139. Checkelsky J G et al. *Nature Phys.* **8** 729 (2012)
140. Katmis F et al. *Nature* **533** 513 (2016)
141. Cobas E D et al. *ACS Nano* **10** 10357 (2016)
142. Khoo K H et al. *ACS Nano* **10** 11219 (2016)
143. Valli A et al. *Nano Lett.* **18** 2158 (2018)
144. Zhang L et al. *ACS Nano* **10** 3816 (2016)
145. Zhang L et al. *ACS Nano* **11** 6277 (2017)
146. Song K et al. *Nano Lett.* **18** 2033 (2018)
147. Heersche H B et al. *Nature* **446** 56 (2007)
148. Tan Z B et al. *Phys. Rev. Lett.* **114** 096602 (2015)
149. Di Bernardo A et al. *Nature Commun.* **8** 14024 (2017)
150. Cao Y et al. *Nature* **555** 151 (2018)
151. Akinwande D et al. *Extreme Mech. Lett.* **13** 42 (2017)
152. Liu M et al. *ACS Nano* **7** 10075 (2013)
153. Tashiro K, Kobayashi M, Tadacoro H *Polymer J.* **24** 899 (1992)
154. Nair R R et al. *Small* **6** 2877 (2010)
155. Tobolsky A, Eyring H *J. Chem. Phys.* **11** 125 (1943)
156. Georgiou T et al. *Appl. Phys. Lett.* **99** 093103 (2011)
157. Ritter S K, Bryson R, Blair T K *Chem. Eng. News* **88** 13 (2010)
158. Kane C L, Mele E J *Phys. Rev. Lett.* **78** 1932 (1997)
159. Sasaki K, Saito R *Prog. Theor. Phys. Suppl.* **176** 253 (2008)
160. Levy N et al. *Science* **329** 544 (2010)
161. Georgi A et al. *Nano Lett.* **17** 2240 (2017)
162. Cervetti C et al. *Nature Mater.* **15** 164 (2016)
163. Osváth Z et al. *Nanoscale* **7** 5503 (2015)
164. Osváth Z et al. *Nanoscale* **6** 6030 (2014)
165. Gill S T et al. *ACS Nano* **9** 5799 (2015)
166. Vinogradov N A et al. *J. Phys. Chem. C* **115** 9568 (2011)
167. Li G et al. *Appl. Phys. Lett.* **100** 013304 (2012)
168. Sheka E F, Shaymardanova L Kh *J. Mater. Chem.* **21** 17128 (2011)
169. Sheka E F, in *Topological Modelling of Nanostructures and Extended Systems* (Carbon Materials: Chemistry and Physics, Vol. 7, Eds A R Ashrafi et al.) (Berlin: Springer, 2013) p. 137
170. Zhang Y et al. *Nano Lett.* **18** 2098 (2018)
171. Wu Q et al. *Chem. Commun.* **49** 677 (2013)
172. Bissett M A et al. *ACS Nano* **7** 10335 (2013)
173. Rossi A et al. *J. Phys. Chem. C* **119** 7900 (2015)
174. Moritz W et al. *Phys. Rev. Lett.* **104** 136102 (2010)
175. Boukhvalov D W, Katsnelson M I *J. Phys. Chem. C* **113** 14176 (2009)
176. Goler S et al. *J. Phys. Chem. C* **117** 11506 (2013)
177. Castellanos-Gomez A et al. *Nano Res.* **5** 8 550 (2012)
178. Galiotis C et al. *Annu Rev. Chem. Biomol. Eng.* **6** 121 (2015)
179. Young R J et al. *Composit. Sci. Technol.* **72** 1459 (2012)
180. Suk J W et al. *Phys. Status Sol. RRL* **9** 564 (2015)
181. Shioya H et al. *Nano Lett.* **15** 7943 (2016)
182. Griep M et al. *Nano Lett.* **16** 1657 (2016)
183. Chen P-Y et al. *Adv. Mater.* **28** 3564 (2016)
184. Kudin K, Scuseria G E, Yakobson B I *Phys. Rev. B* **64** 235406 (2001)
185. Liu F, Ming P, Li J *Phys. Rev. B* **76** 064120 (2007)
186. Hemmasizadeh A et al. *Thin Solid Films* **516** 7636 (2008)
187. Wei X et al. *Phys. Rev. B* **80** 205407 (2009)
188. Shokrieh M M, Rafiee R *Mater. Design* **31** 790 (2010)
189. Li C, Chou T-W *Int. J. Solids Struct.* **40** 2487 (2003)
190. Sakhaee-Pour A *Solid State Commun.* **149** 91 (2009)
191. Hashemnia K, Farid M, Vatankhah R *Comput. Mater. Sci.* **47** 79 (2009)
192. Tsai J-L, Tu J-F *Mater. Design* **31** 194 (2010)
193. Bu H et al. *Phys. Lett. A* **373** 3359 (2009)
194. Van Lier G et al. *Chem. Phys. Lett.* **326** 181 (2000)
195. Gao Y, Hao P *Physica E* **41** 1561 (2009)
196. Topsakal M, Ciraci S *Phys. Rev. B* **81** 024107 (2010)
197. Sheka E F et al. *ЖЭТФ* **139** 695 (2011); *JETP* **112** 602 (2011)
198. Sheka E F et al. *J. Mol. Model.* **17** 1121 (2011)
199. Попова Н А, "Гидрирование и деформация графена в приближении молекуларной теории", Дисс.... канд. физ.-мат. наук (М.: РУДН, 2011)
200. Sheka E F, Popova V A, Popova N A, in *Advances in Quantum Methods and Applications in Chemistry, Physics, and Biology* (Progress in Theoretical Chemistry and Physics, Vol. 27, Eds-in-Chief J Maruani, S Wilson) (Berlin: Springer, 2013) p. 285
201. Maeda S et al. *Int. J. Quantum Chem.* **115** 258 (2015)
202. Dewar M J S *Fortschr. Chem. Forsch.* **23** 1 (1971)
203. Khavryutchenko V et al. *Phys. Low-Dim. Struct.* **6** 65 (1995)
204. Nikitina E A et al. *J. Phys. Chem. A* **103** 11355 (1999)
205. Lee C et al. *Science* **321** 385 (2008)
206. Jin C et al. *Phys. Rev. Lett.* **102** 205501 (2009)
207. Jhon Y I et al. *Carbon* **66** 619 (2014)
208. Zhou C et al. *Nanoscale Res. Lett.* **9** 26 (2007)
209. Sahin H et al. *WIREs Comput. Mol. Sci.* **5** 255 (2015)
210. Savchenko A *Science* **323** 589 (2009)
211. Munos E et al. *Diam. Rel. Mat.* **19** 368 (2010)
212. Topsakal V, Cahangirov S, Ciraci S *Appl. Phys. Lett.* **96** 091912 (2010)
213. Leenaerts O et al. *Phys. Rev. B* **82** 195436 (2010)
214. Cadelano E et al. *Phys. Rev. B* **82** 235414 (2010)
215. Scarpa F, Chowdhury R, Adhikari S *Phys. Lett.* **375** 2071 (2011)
216. Pei Q X, Zhang Y W, Shenoy V B *Carbon* **48** 898 (2010)
217. Popova N A, Sheka E F *J. Phys. Chem. C* **115** 23745 (2011)
218. Colombo L, Giordano S *Rep. Prog. Phys.* **74** 116501 (2011)
219. Ishigaki et al. *Chem* **4** 795 (2018)
220. Грибов Л А, Дементьев В А, Тодоровский А Т *Интерпретированные колебательные спектры алканов, алкенов и производных бензола* (М.: Наука, 1986)
221. Элиашберг М Е и др. *Интерпретированные колебательные спектры углеводородов — производных циклогексана и циклонептана* (М.: Наука, 1988)
222. Mohr M et al. *Phys. Rev. B* **76** 035439 (2007)

223. Adamyan V, Zavalniuk V *J. Phys. Condens. Matter.* **23** 015402 (2011)
224. Peelaers H et al. *Appl. Phys. Lett.* **98** 051914 (2011)
225. Sun C Q et al. *J. Phys. Chem. C* **113** 16464 (2009)
226. Burmistrov I S et al. *Phys. Rev. B* **97** 125402 (2018)
227. Laughlin R B *Phys. Rev. Lett.* **50** 1395 (1983)
228. Arovas D, Schrieffer J R, Wilczek F *Phys. Rev. Lett.* **53** 722 (1984)
229. Ki D-K et al. *Nano Lett.* **14** 2135 (2014)
230. Diankov G et al. *Nature Commun.* **7** 13908 (2016)
231. Papic Z et al. *Phys. Rev. X* **8** 011037 (2018)
232. Burton H G A, Gross M, Thom A J W *J. Chem. Theory Comput.* **14** 607 (2018)
233. Lestrange P J et al. *J. Chem. Theory Comput.* **14** 588 (2018)
234. Krylov A I, in *Reviews in Computational Chemistry* Vol. 30 (Eds A L Parrill, K B Lipkowitz) (New York: John Wiley and Sons, 2017) p. 151
235. Kaplan I *Mol. Phys.* **116** 658 (2018)
236. Orms N et al. *J. Chem. Theory Comput.* **14** 638 (2018)
237. Head-Gordon M *Chem. Phys. Lett.* **372** 508 (2003)
238. Boulanger N et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20** 4422 (2018)
239. Avvisati G et al. *Nano Lett.* **18** 2268 (2018)
240. Садовничий Р В и др. *Тр. Карельского научного центра РАН Сер. Геология докембрая* (2) 73 (2016)

## Physics and chemistry of graphene. Emergentness, magnetism, mechanophysics and mechanochemistry

**E.F. Sheka, N.A. Popova, V.A. Popova**

*Peoples Friendship University of Russia (RUDN),  
ul. Miklukho-Maklaya 6, 117198 Moscow, Russian Federation  
E-mail: sheka@icp.ac.ru*

Graphene is considered as a specific object whose electronic structural features are presented in the light of the general concept of emergent phenomena that arise as a result of a quantum phase transition caused by the breaking of a continuous symmetry. This review starts by examining the spin symmetry breaking of the graphene electronic system caused by the correlation of its odd  $p_z$  electrons that depends on the distance between these electrons and becomes noticeable when the shortest distance, determined by the C=C bond length, exceeds the critical value  $R_{\text{cr}} = 1,395 \text{ \AA}$ . The symmetry breaking is reliably predicted by universal Hartree–Fock (UHF) formalism that provides a sufficient level of quantitative self-consistent description for the problem. Empirical support has been given to and reliable certification obtained for UHF emergents such as (i) open-shell electron spin-orbitals; (ii) splitting and/or spin polarization of electron spectra; (iii) spin-mixed ground state and, as a consequence, violation of the exact spin multiplicity of electronic states; (iv) existence of local spins at zero total spin density. Using this approach greatly expands our understanding of the ground state of graphene and other  $\text{sp}^2$  nanocarbons and not only gives a clear insight into the spin features of graphene chemistry, accentuating its emergent character, but also expectedly predicts the occurrence of new graphene physics related emergents. In the latter case, symmetry breaking is relevant not only for spin systems but also for time reversal and imposes to graphene special physical properties such as ferromagnetism, superconductivity and topological nontriviality. This review shows, for the first time, that not only the ferromagnetism but also the mechanical properties of graphene are essentially emergent, extending this feature to the entire physics of graphene.

**Keywords:** graphene, graphane, open-shell molecules, emergent phenomena, spin symmetry breaking, universal Hartree–Fock (UHF) quantum-chemical approach, Dirac quasi-relativistic approach, hexagonal honeycomb structure, Dirac fermions, spin-orbital coupling, local spins, time reversal symmetry breaking, topological nontriviality, high temperature ferromagnetism, interfacial superconductivity, mechanical properties, static deformation, dynamic deformation, covalent bonds

PACS number: **62.25.-g, 68.65.Pq, 73.22.Pr**

Bibliography — 240 references

*Received 16 May, revised 6 November 2017*

*Uspekhi Fizicheskikh Nauk* **188** (7) 720–772 (2018)

*Physics – Uspekhi* **61** (7) (2018)

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNr.2017.11.038233>

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNe.2017.11.038233>