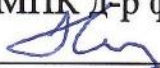



Министерство науки и высшего образования Российской Федерации  
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего образования  
«Уральский федеральный университет  
имени первого Президента России Б. Н. Ельцина»  
Физико-технологический институт  
Кафедра физических методов и приборов контроля качества

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ В ГЭК

Зав. кафедрой ФМПК д-р физ.-мат. наук, доцент

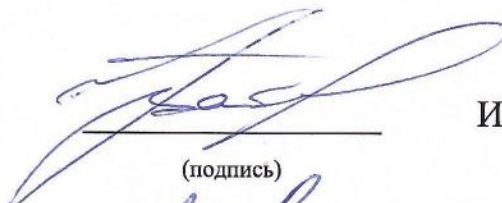
  
С.В. Никифоров  
«13»  2023 г.

**СТРУКТУРНЫЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА  
ГРАФИТОПОДОБНОГО НИТРИДА УГЛЕРОДА  
МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ**

Пояснительная записка

11.04.04 08103601 ПЗ

Руководитель  
проф., д-р физ.-мат. наук

  
\_\_\_\_\_

И.А. Вайнштейн

(подпись)

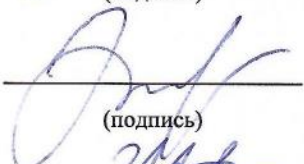
Консультант  
зав. лаб.

  
\_\_\_\_\_

Н.А. Мартемьянов

(подпись)


Нормоконтролер

  
\_\_\_\_\_

Д.М. Спиридонов

(подпись)

Студент гр. ФТМ-210604

  
\_\_\_\_\_

И.Н. Ильяшенко

(подпись)

Екатеринбург 2023

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации  
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования  
«Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

Институт физико-технологический  
Кафедра физических методов и приборов контроля качества  
Направление подготовки «11.04.04 Электроника и нанoeлектроника»  
Образовательная программа «Материалы микро- и нанoeлектроники»

УТВЕРЖДАЮ

Зав. кафедрой С.В. Никифоров

«05» 06 2023 г.

**ЗАДАНИЕ**

на выполнение выпускной квалификационной работы

студента Ильяшенко Ивана Николаевича группы ФтМ-210604  
(фамилия, имя, отчество)

1. Тема выпускной квалификационной работы «Структурные и оптические свойства графитоподобного нитрида углерода»

Утверждена распоряжением по институту от «04» марта 2023 г. № 33-05-05/01-22

2. Руководитель Вайнштейн И.А., профессор, проф., д-р физ.-мат. наук  
(Ф.И.О., должность, ученое звание, ученая степень)

3. Исходные данные к работе образцы g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, данные измерений

4. Перечень демонстрационных материалов пояснительная записка, раздаточный материал, презентация PowerPoint.

5. Календарный план

№ п/п	Наименование этапов выполнения работы	Срок выполнения этапов работы	Отметка о выполнении
1.	<i>Подготовка презентации результатов ВКР</i>	05.06.2023–13.06.2023 г.	<i>выполнено</i>
2.	<i>Оформление пояснительной записки</i>	05.06.2023–13.06.2023 г.	<i>выполнено</i>

Руководитель

Задание принял к исполнению 05.06.2023  
дата

(подпись)

(подпись)

Вайнштейн И.А.  
Ф.И.О.

Ильяшенко И.Н.  
Ф.И.О.

6. Выпускная квалификационная работа закончена «13» июня 2023 г., считаю возможным допустить Ильяшенко Ивана Николаевича к защите выпускной квалификационной работы в Государственной экзаменационной комиссии.

Руководитель

(подпись)

Вайнштейн И.А.  
Ф.И.О.

7. Допустить Ильяшенко Ивана Николаевича к защите магистерской диссертации в Государственной экзаменационной комиссии (протокол заседания кафедры № 10/1 от «08» 06 2023 г.).

Зав. кафедрой

(подпись)

Никифоров С.В.  
Ф.И.О.

## РЕФЕРАТ

Пояснительная записка 82 с., 38 рис., 4 табл., 78 источников.

### ГРАФИТОПОДОБНЫЙ НИТРИД УГЛЕРОДА, РЕНТГЕНОВСКАЯ ДИФРАКЦИЯ, ИК СПЕКТРОСКОПИЯ, ОПТИЧЕСКОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ, ТЕОРИЯ ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ, ЭЛЕКТРОННАЯ ЗОННАЯ СТРУКТУРА

В работе проведено исследование структурных, оптических и электронных свойств графитоподобного нитрида углерода ( $g\text{-C}_3\text{N}_4$ ), синтезированных методом пиролиза мочевины при температурах 450–600°C. Метод функционала плотности использован для подтверждения выводов, основанных на экспериментальных данных.

Был выполнен анализ литературных данных по  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ , были рассмотрены структурные особенности получаемого материала и их оптическое поглощение. Также приведено описание используемых экспериментальных методов и математическое описание используемого метода моделирования – теории функционала плотности.

Структура синтезированных образцов  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  определена по спектрам рентгеновской дифракции и ИК поглощения. Оптическое поглощение образцов исследованы по спектрам диффузного отражения, преобразованным в соответствии с теорией Кубелки-Мунка, оценка ширины энергетической щели для прямых и непрямых оптических переходов проводилась по методу Тауца. Была установлена линейная зависимость параметров кристаллической решетки и ширины щели от температуры синтеза.

Для подтверждения экспериментальных результатов было проведено моделирование возможных структур  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  методом функционала плотности в пакете Quantum ESPRESSO. Была проведена оптимизация положений атомов для различных модельных структур, рассчитаны ИК спектры и зонные структуры электронных состояний.

## ABSTRACT

Explanatory note 82 pages, 38 figures, 4 tables, 78 references.

GRAPHITIC CARBON NITRIDE, X-RAY DIFFRACTION, IR-SPECTROSCOPY, OPTICAL ABSORPTION, DENSITY FUNCTIONAL THEORY, ELECTRON BAND STRUCTURE

In this work we investigated structural, optical and electrical properties of graphitic carbon nitride ( $g\text{-C}_3\text{N}_4$ ) synthesized by thermal treatment of urea at 450–600°C. Density functional theory calculations were performed to support suggestions based on experimental data.

Available research data for  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  was studied, with interest in structural and absorption properties of the material. Additionally, the experimental methods and theory behind DFT-calculations were described.

We determined the structure of  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  samples based on XRD and IR spectra. Optical absorption was investigated using diffuse reflectance spectra transformed with Kubelka-Munk function. Energy band gap was evaluated with Tauc plot for direct and indirect optical transitions. We show that crystal lattice parameters and band gap linearly depend on the synthesis temperature.

To further prove our assumptions based on experimental data we also performed DFT-calculations for  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  in Quantum ESPRESSO software package. We calculated IR spectra and electronic band structures for models of each sample.

## СОДЕРЖАНИЕ

ЗАДАНИЕ НА ВЫПОЛНЕНИЕ МАГИСТЕРСКОЙ ДИССЕРТАЦИИ.....	2
РЕФЕРАТ .....	3
ПРИНЯТЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ .....	7
ВВЕДЕНИЕ.....	8
1 Литературный обзор .....	10
1.1 Структура g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> .....	10
1.1.1 Гетероциклы CN.....	10
1.1.2 Гибридизация молекулярных орбиталей.....	12
1.1.3 Кристаллографическое описание структуры .....	13
1.1.4 Дефекты синтезируемых структур.....	15
1.1.5 Полимерный нитрид углерода.....	17
1.2 Методы синтеза g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> .....	18
1.3 Оптические характеристики g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> .....	21
1.4 Выводы и постановка задач .....	26
2 Экспериментальные и расчетные методы исследования.....	29
2.1 Синтез g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> методом термической поликонденсации .....	29
2.2 Рентгеновская дифракция .....	29
2.3 ИК спектроскопия.....	30
2.4 Спектроскопия диффузного отражения.....	32
2.5 Расчеты методом функционала плотности.....	34
2.5.1 Теория функционала плотности .....	35
2.5.2 Решение уравнений Кона-Шэма.....	39
2.5.3 Приближения обменно-корреляционного функционала .....	42
2.5.4 Теория возмущений для функционала плотности.....	45
2.5.5 Концепция и типы псевдопотенциал .....	48
2.5.6 Параметры DFT-расчетов.....	49
2.6 Выводы .....	53
3 Исследование структурных и оптических свойств g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> .....	54
3.1 Структура синтезированных образцов .....	54

3.1.1	Определение кристаллической структуры методом рентгеновской дифракции.....	54
3.1.2	Изучение структурных и колебательных свойств методом ИК спектроскопии.....	55
3.1.3	Оптимизация геометрии модельных структур .....	58
3.1.4	Моделирование ИК спектров.....	61
3.2	Параметры оптического поглощения .....	63
3.2.1	Оценка ширины энергетической щели методом Тауца .....	63
3.2.2	Расчет параметров электронных состояний.....	65
3.2.3	Вклад различных групп атомов в энергетические уровни .....	68
3.3	Выводы.....	71
	ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	73
	СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ .....	75

## ПРИНЯТЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

В настоящей диссертации применяют следующие сокращения и обозначения:

$g\text{-C}_3\text{N}_4$  – графитоподобный нитрид углерода;

TGCN – модель графитоподобного нитрида углерода на основе триазиновых гетероциклов;

HGCN – модель графитоподобного нитрида углерода на основе гептазиновых гетероциклов;

PCN – модель полимерного нитрида углерода;

ИК – инфракрасный (спектр);

DFT – теория функционала плотности;

LDA – приближение локальной плотности;

GGA – обобщенное градиентное приближение;

ВЗМО – верхняя занятая молекулярная орбиталь;

НСМО – нижняя свободная молекулярная орбиталь

## ВВЕДЕНИЕ

Графитоподобный нитрид углерода ( $g\text{-C}_3\text{N}_4$ ) в общем случае представляет собой семейство соединений нитрида углерода со слоистой структурой и химической формулой, близкой к  $\text{C}_3\text{N}_4$  (зачастую с заметным содержанием водорода). Исследования  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  начались в 1922 г. с публикацией работ [1–3], где была описана ароматическая структура слоистого нитрида углерода. Начиная с 90-х гг. были обнаружены различные аллотропные модификации нитрида углерода. Помимо  $\alpha$ - и  $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$  с высоким показателем твердости, сравнимым с алмазом, были исследованы графитоподобные модификации  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  с повышенной стабильностью. Структура  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  может быть построена на основе гетероциклических колец триазина и гептазина [4–6]. В идеальном случае эти кольца полимеризуются через атом азота в непрерывные плоские, удерживаемые вместе благодаря  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействию делокализованных электронов  $p_z$ -орбиталей. Наличие водорода указывает на неполную полимеризацию слоев, из-за чего для описания получаемого материала были предложены структуры в виде полимеров или олигомеров [7, 8].

Типичный  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  является органическим полупроводником с шириной запрещенной зоны около 2.7 эВ и привлекает внимание исследователей из-за выраженных фотокаталитических и люминесцентных свойств, термической и химической стабильности. Благодаря этому  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  находит применение в таких областях, как катализ и фотокатализ химических реакций [9, 10], изготовление катодов для устройств хранения энергии [11, 12], устройств оптоэлектроники [13–15], и потенциально в устройствах микроэлектроники [16, 17]. Для получения  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  используются азотсодержащие органические прекурсоры с простой процедурой пиролиза. Свойства  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  в сильной мере определяются условиями синтеза, в частности температурой нагрева.

Для моделирования полимерных структур графитоподобного нитрида углерода может быть использована теория функционала плотности (DFT),



которая применяется для расчета свойств многоатомных систем и основывается на переходе от многоэлектронной волновой функции при решении уравнения Шредингера к соответствующей электронной плотности. Данный подход существенно упрощает задачу описания системы, так как многоэлектронная волновая функция зависит от  $3N$  переменных ( $N$  – число электронов), в то время как электронная плотность зависит только от трех координат [18–20].

Целью данной магистерской диссертации является исследование структурных, оптических и электронных свойств образцов графитоподобного нитрида углерода, синтезированных методом термической поликонденсации.

В рамках представленной магистерской диссертации были проведены следующие исследования:

1. синтезированы образцы  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  методом пиролиза мочевины при различных температурах;
2. идентифицированы структуры синтезированных образцов  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  по данным рентгеновской дифракции;
3. проанализированы структурные особенности полученных образцов по данным ИК спектроскопии, рассчитаны модельные ИК спектры с расшифровкой соответствующих колебательных мод;
4. выполнены оценки энергетической щели для синтезированных образцов по измеренным данным диффузного отражения, а также на основе сравнения с результатами расчета электронной структуры.

## 1 Литературный обзор

### 1.1 Структура g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

В широком смысле нитрид углерода представляет собой семейство различных материалов с формулой C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Первое упоминание нитрида углерода можно обнаружить в 1922 г. в работе Franklin E., посвященной цианамиду, дициандиамиду, меламину и их производным. Он показал, что нитрид углерода является конечной стадией полимеризации мелона [1]. Позже в 1937 г. Pauling L. и Sturdivant J.H. предложили структуру, состоящую из ароматических колец гептазина [2], а в 1940 г. Redemann C.E. и Lucas H.J. установили слоистый характер мелонового нитрида углерода, отметив сходство с графитом [3]. После долгой паузы в 1990–2000 гг. был проведен ряд теоретических исследований для различных аллотропных форм нитрида углерода, в которых были рассмотрены кубические α- и β-модификации с высоким показателем твердости (пространственные группы P3<sub>1m</sub> и P6<sub>3/m</sub>). Интерес к нитридам углерода возник благодаря их выраженным механическим характеристикам, а именно высоким показателем соотношения твердости к модулю упругости, превышающем значения таких материалов как сапфир, вольфрам, кварц и даже алмаз [4–6].

В дальнейшем было рассмотрено множество других модификаций C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, одной из которых является графитоподобный нитрид углерода (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>). Материалы g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> отличаются выраженными каталитическими и люминесцентными свойствами, возникающими из их двумерной структуры – плоских слоев углерод-азотных гетероциклов [7–9].

#### 1.1.1 Гетероциклы CN

Гетероциклическими соединениями называются органические соединения их двух и более различных элементов, образующих кольцо. Основными структурными единицами g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> являются гетероциклы углерода и азота – триазин C<sub>3</sub>N<sub>3</sub> и производный от него гептазин C<sub>6</sub>N<sub>7</sub> (три-s-триазин), сформированный из трех колец триазина (Рисунок 1.1). В

зависимости от наличия триазина или гептазина выделяют два варианта структуры  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  – TGCN и HGCN соответственно.

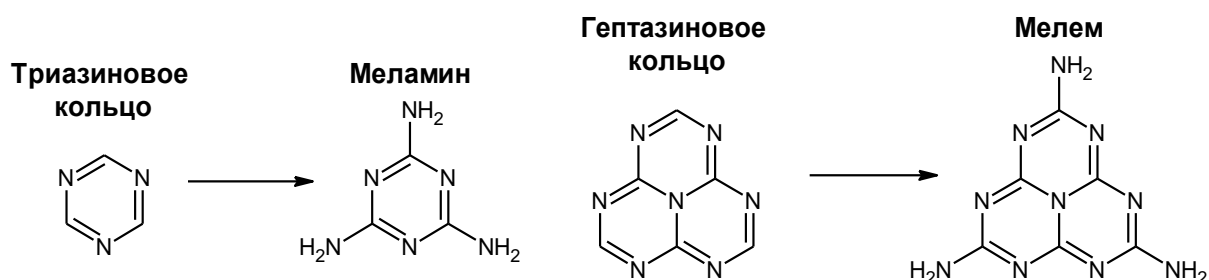


Рисунок 1.1 – Кольца триазина и гептазина и их молекулы

В  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  кольца гетероциклов соединены между собой трехкоординированным атомом азота (также называемым «мостовым»), обеспечивающим также соотношение  $C/N = 0.75$  в формуле  $C_3N_4$ . В результате полимеризации этих молекул через мостовой N формируются продолжительные слои  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  (Рисунок 1.2). В отличие от графита структура слоев  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  содержит пустоты, по периметру которых располагаются атомы азота с неподеленными электронными парами. Эти пустоты могут способствовать легированию  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ .

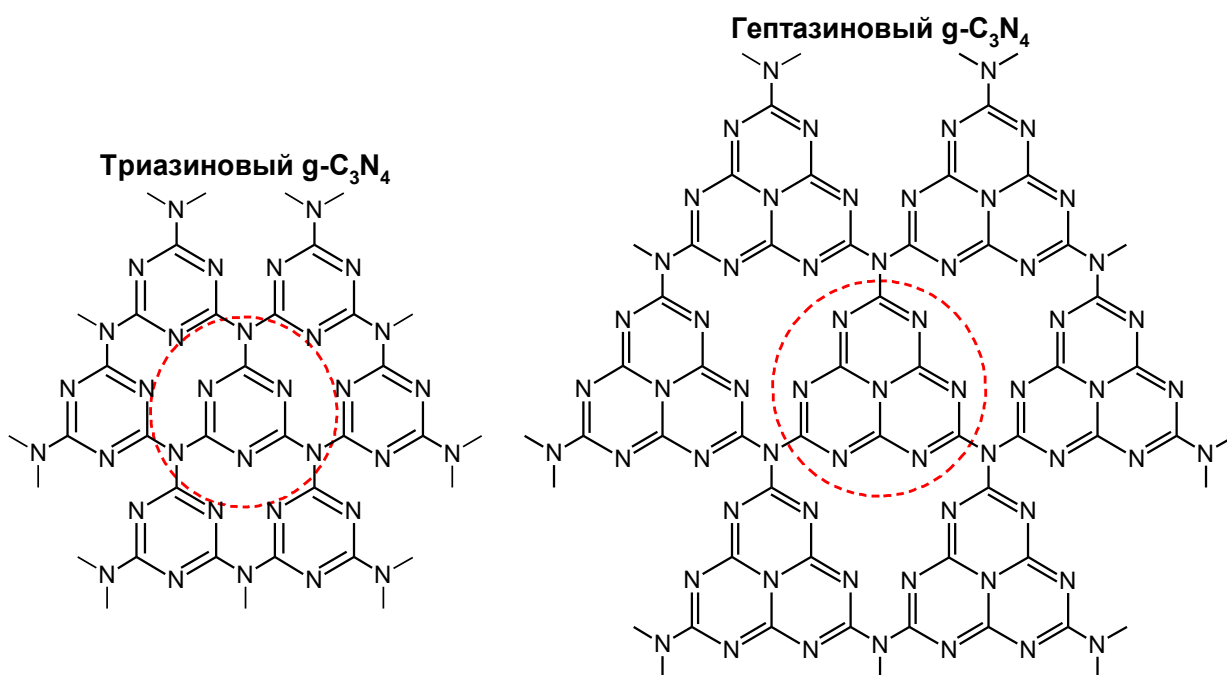


Рисунок 1.2 – Основные варианты структур  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ : TGCN (слева) и HGNCN (справа)

Подобно графиту слои  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  могут иметь различные варианты упаковки в зависимости от взаимного расположения отдельных слоев. При прямом наложении (А–А) гетероциклы расположены друг над другом, без смещения. При непрямом наложении (А–В) слои смещены относительно друг друга, например с расположением над пустотами структурных единиц или мостовых атомов азота. При такой конфигурации атомы одного сорта располагаются друг над другом. Также возможно наложение А–В–С с несколькими типами смещения.

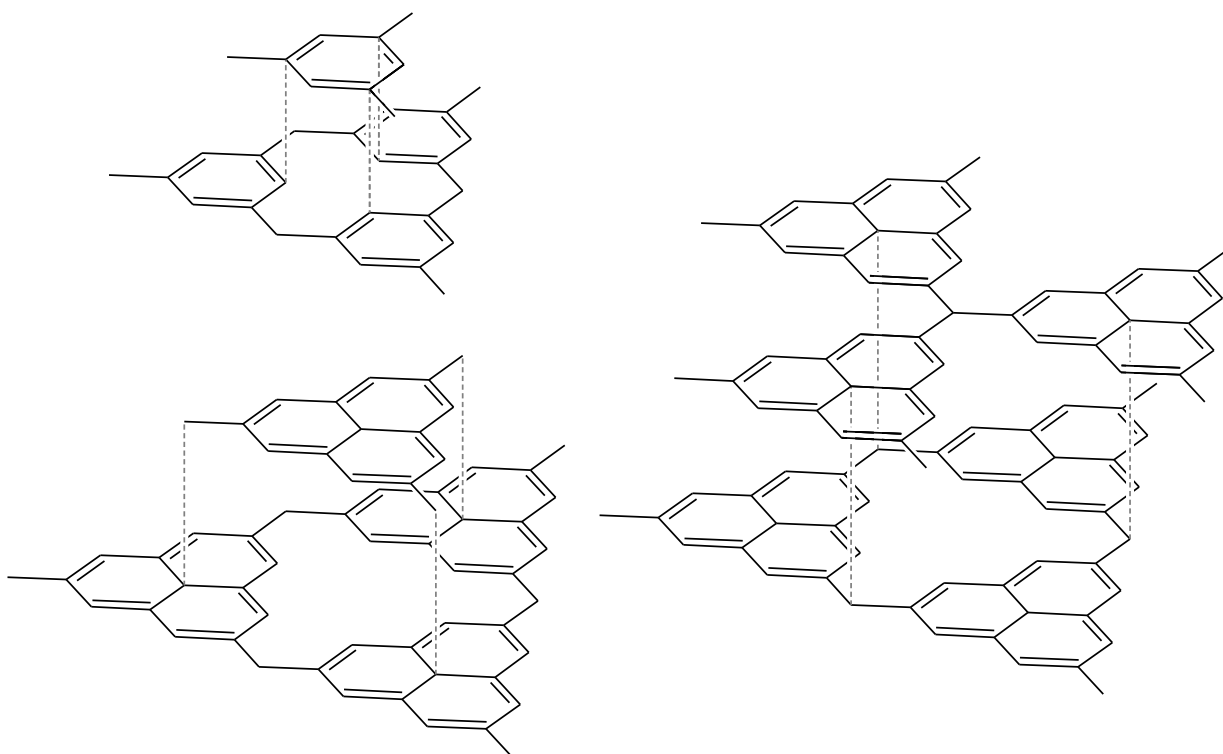


Рисунок 1.3 – Типы упаковки А–В слоев  $g\text{-C}_3\text{N}_4$

### 1.1.2 Гибридизация молекулярных орбиталей

Атомы  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  характеризуются гибридизацией молекулярных орбиталей. Структура электронных оболочек углерода и азота очень близки:  $^{14}\text{C} [\text{He}] 2s^2 2p^2$ ,  $^{15}\text{N} [\text{He}] 2s^2 2p^3$ . Одна s-орбиталь и две p-орбитали образуют три  $sp^2$ -гибридизованных атомных орбитали, расположенные в плоскости слоя под углом  $120^\circ$ . Негибридизованная  $p_z$ -орбиталь имеет вертикальную ориентацию по отношению к плоскости слоя.

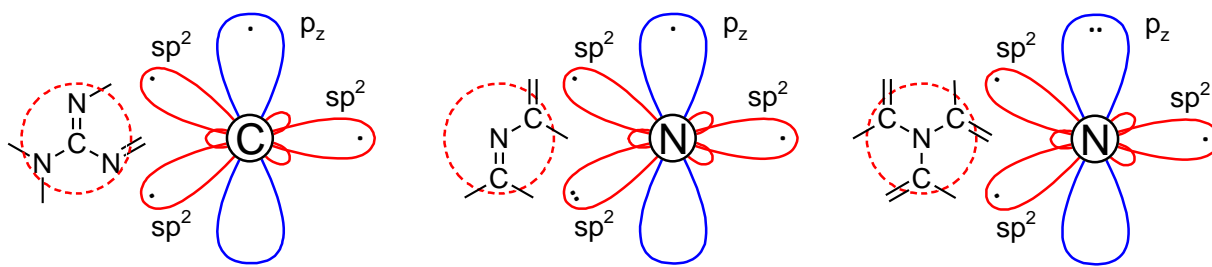


Рисунок 1.4 – Орбитали атомов гетероциклов CN

Атомы С и N связаны ковалентными  $\sigma$ -связями через  $sp^2$ -орбитали,  $p_z$ -орбитали имеют по одному электрону и дополнительно формируют  $\pi$ -связи. При этом каждый атом N также имеет неподеленную электронную пару на орбитали, ориентированную вне гетероцикла. Мостовой атом N и центральный атом гептазина N формируют  $\sigma$ -связи всеми  $sp^2$ -орбиталями, а неподеленная пара расположена на  $p_z$ -орбитали. При такой конфигурации электроны  $\pi$ -связей образуют делокализованное облако. Это повышает стабильность гетероцикла и позволяет формировать двумерную структуру g- $C_3N_4$  путем  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействия облаков.

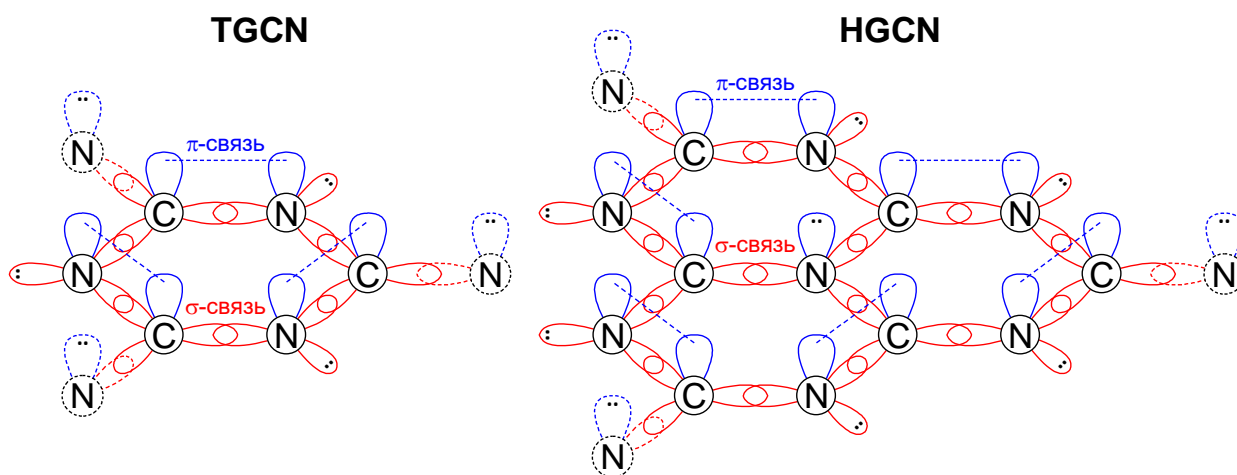


Рисунок 1.5 – Молекулярные орбитали структурных единиц g- $C_3N_4$  (б)

### 1.1.3 Кристаллографическое описание структуры

Первое кристаллографическое описание TGCN было предложено в работе [5], где проводилось теоретическое исследование различных модификаций  $C_3N_4$  с использованием расчетов методом функционала плотности. Предложенная структура характеризуется гексагональной пространственной группой  $R\bar{6}m2$  (№187) с параметрами кристаллической

решетки  $a = b = 4.742 \text{ \AA}$ ,  $c = 6.7205 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = \beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 120^\circ$ . При их подходе элементарная ячейка включает два слоя со смещением  $(2/3; 1/3)$  и содержит два триазиновых кольца соседних слоев с наложением типа А–В.

Позже TGCN был синтезирован в работе [21], его структура была определена методом рентгеноструктурного анализа. На представленной дифрактограмме (Рисунок 1.6) наблюдаются два основных пика, характерных для триазиновой структуры. Рефлекс  $27.1^\circ$  (002) соответствует расстоянию между триазиновыми слоями  $3.288 \text{ \AA}$ , соразмерному с расстоянием между слоями графита, а рефлекс  $24.5^\circ$  характеризует размер элементарной ячейки и соответствует расстоянию между плоскостями семейств (101) и (011)  $3.637 \text{ \AA}$ . На основе рентгеноструктурного анализа было сделано уточнение параметров решетки TGCN:  $a = b = 5.042 \text{ \AA}$ ,  $c = 6.576 \text{ \AA}$ .

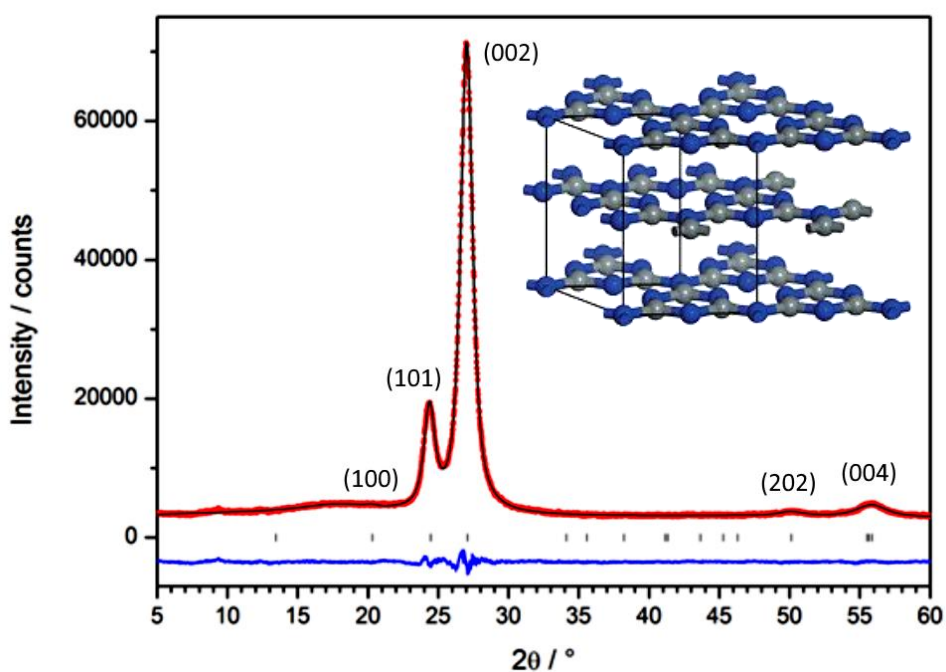


Рисунок 1.6 – Кристаллическая структура триазинового g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (слева), справа показано сравнение экспериментальной и расчетной дифрактограмм [21]

Схожим образом строится структура HGCN, при этом гексагональная решетка имеет более широкую элементарную ячейку из-за размера гептазинового кольца, однако ее высота (расстояние между слоями) остается близкой TGCN. В работе [22] были синтезированы непрерывные слои HGCN,

по измеренным дифрактограммам определена их структура с параметрами решетки  $a = b = 8.434 \text{ \AA}$ ,  $c = 6.722 \text{ \AA}$  (Рисунок 1.7). Основной рефлекс  $26.5^\circ$  (002) также соответствует расстоянию между слоями  $3.36 \text{ \AA}$ , также выделяют  $12.1^\circ$  (100) характеризующий расстояние между гептазиновыми центрами ( $7.3 \text{ \AA}$ ).

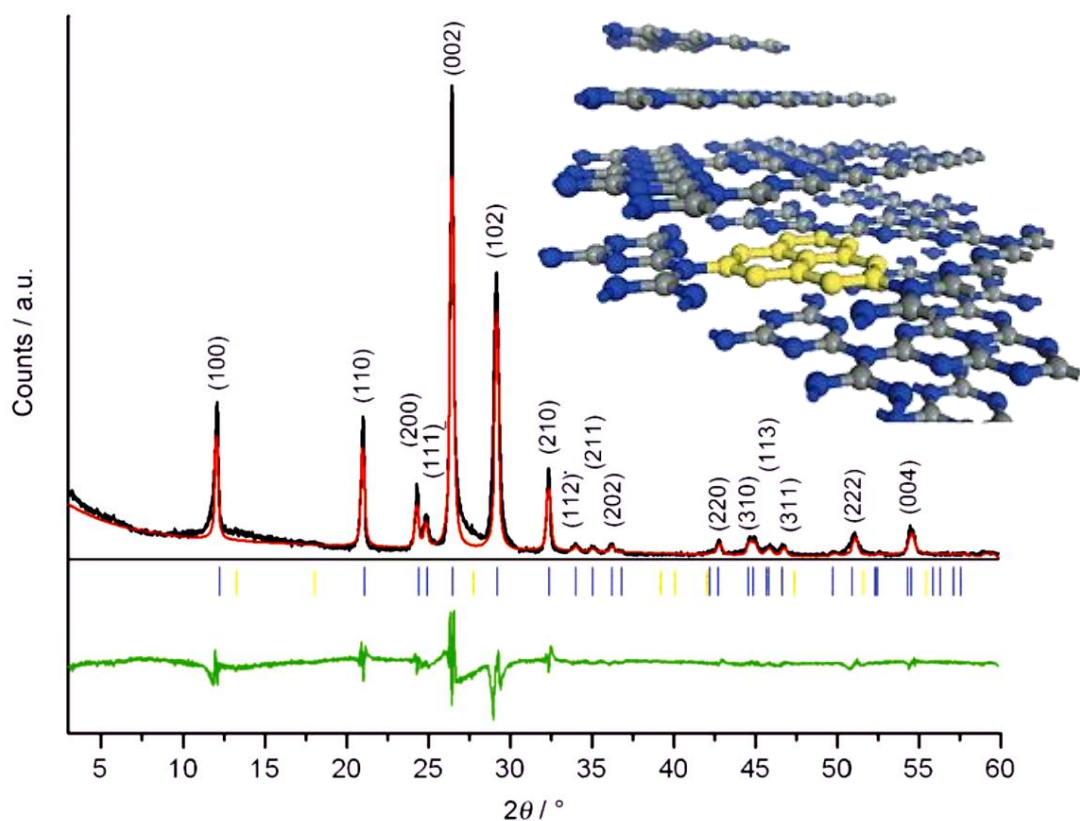


Рисунок 1.7 – Кристаллическая структура гептазинового  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  (слева), дифрактограммы образца триазинового  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  и модели (справа) [22]

#### 1.1.4 Дефекты синтезируемых структур

Описанные структуры TGCN и HGCN строго говоря являются идеализированными моделями. Образцы  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  синтезируются как правило с использованием органических прекурсоров, содержащих углерод и азот. В результате неполной конденсации могут формироваться гетероциклы с оборванными связями, а непрерывность слоев нарушается при неполной полимеризации. Образующиеся дефекты присоединяют в ходе синтеза атомы водорода различные фрагменты.

Для определения структуры синтезированных образцов  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  зачастую прибегают к методу рентгеноструктурного анализа. Изучение

рентгеновских дифрактограмм позволяет определять кристаллическую структуру веществ. Сложность применения данного метода возникает из-за высокой степени неупорядоченности образцов. Анализируя дифрактограммы из различных источников [9, 24–29], можно отметить небольшое количество широких пиков (Рисунок 1.8). Основной пик находится вблизи  $27.4^\circ$  и характеризует расстояние между слоями  $\sim 3.25 \text{ \AA}$ , близкое к описанным TGCN и HGCN, однако другие пики не обнаруживаются. Можно также обнаружить вблизи  $13.1^\circ$  малый пик, ему соответствует некое расстояние  $6.75 \text{ \AA}$ . Низкая интенсивность этого пика свидетельствует о высокой степени упорядоченности структуры между слоями по сравнению с самим слоем. Кроме того, ширина этих пиков указывает на отсутствие дальнего порядка в частицах, характерное для наноразмерных частиц.

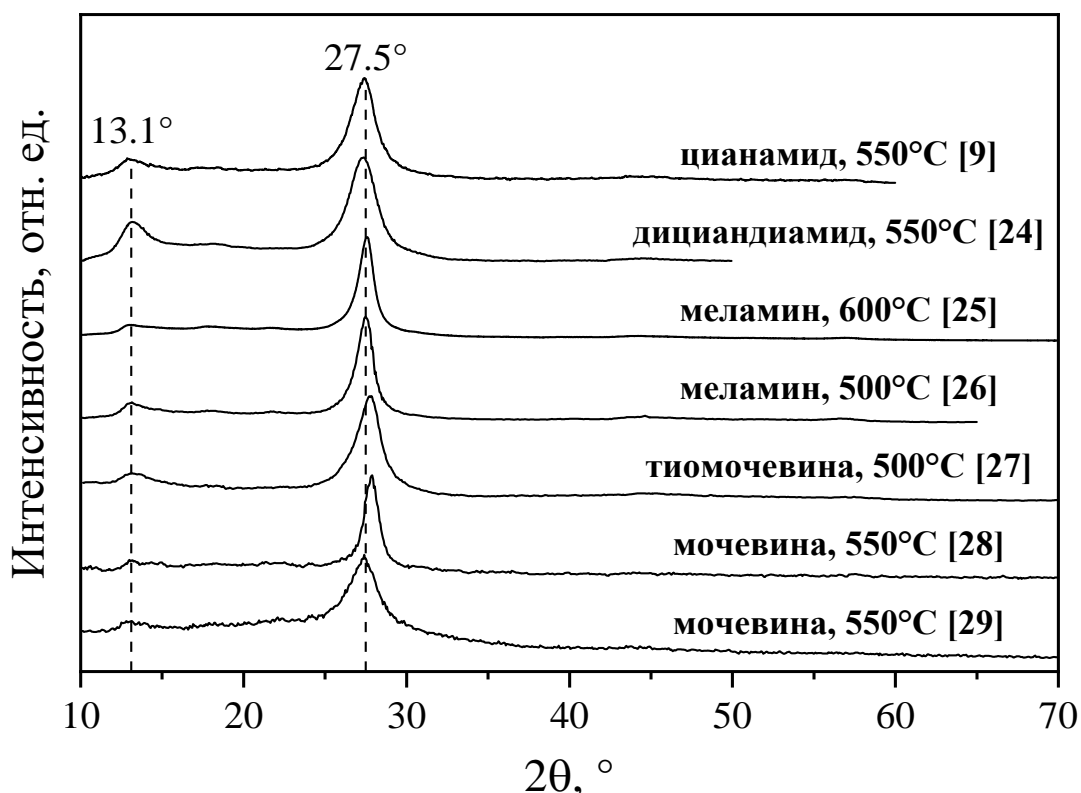


Рисунок 1.8 – Рентгеновские дифрактограммы образцов g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, синтезированных путем конденсации органических азотсодержащих прекурсоров [9, 24–29]

В пункте 1.1.3 были приведены работы, в которых указаны триазиновая и гептазиновая структура образцов g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, синтезированных методом ионотермального синтеза из расплавленных солей LiBr/KBr [21] и LiCl/KCl



[22]. Представленные для них дифрактограммы содержат отчетливые дифракционные пики сравнительно малой ширины, что указывает на наличие дальнего порядка в их частицах, то есть сформированы непрерывные слои. Несмотря это образцы содержат остаточные количества элементов, использованных в ходе синтеза. Так в [22] элементный анализ показал наличие ионов  $\text{Li}^+$ ,  $\text{K}^+$  и  $\text{Cl}^-$  использованного растворителя – эвтектической смеси  $\text{LiCl-KCl}$ .

Также стоит отметить, что исследования синтезируемых образцов методом ИК спектроскопии показывают наличие функциональных групп, отсутствующих в триазиновой или гептазиновой структурах. Например, нитрильные группы  $-\text{C}\equiv\text{N}$  (пик ИК поглощения  $2170\text{ см}^{-1}$ ) свидетельствуют о только частичном формировании гетероциклов при конденсации мономеров прекурсора. Аминогруппы  $-\text{NH}-$  и  $-\text{NH}_2$  возникают при недостаточной полимеризации слоев, что отражается на ИК спектре в виде широкой полосы поглощения  $3000\text{--}3400\text{ см}^{-1}$ . При этом пики характеристической области ( $1000\text{--}1700\text{ см}^{-1}$ ) соответствуют типичным продольным модам CN-гетероциклов [30–35].

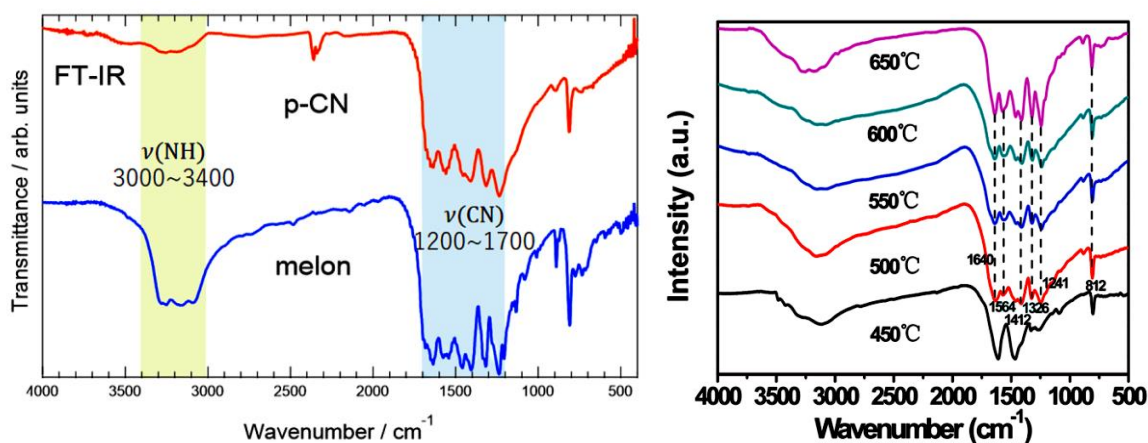


Рисунок 1.9 – ИК спектры: мелона и наноразмерного  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  (слева) [30]; образцов  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ , синтезированных из меламина при разных температурах (справа) [33]

### 1.1.5 Полимерный нитрид углерода

Присутствие значительного количества побочных групп в продуктах синтеза указывает на неполное формирование слоев  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ , при этом вид

дифрактограмм указывает на наличие двумерной кристаллической структуры. В работе [23] структура синтезированного  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  сравнивается с различными кристаллическими структурами. Помимо полностью полимеризованных TGCN и HGCN рассматривается полимерная структура поли(аминоимино)гептазина, также называемого мелоном, в качестве полимерной структуры  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  (PCN). Мелон впервые был описан в работах [2, 3]. Структура мелона в кристаллическом виде была выведена в [7], она представляет собой цепочки гептазиновых единиц. Нереализованные связи, в ином случае формировавшие бы неразрывный слой  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ , замещены атомами водорода. Цепочки соединены друг с другом не через ковалентные, а водородные связи аминогрупп с атомами азота гептазинового кольца с неподеленной электронной парой ( $\text{NH}\cdots\text{N}$ ). В результате цепочки выстраиваются в одну плоскость и формируют множество слоев двумерной структуры PCN.

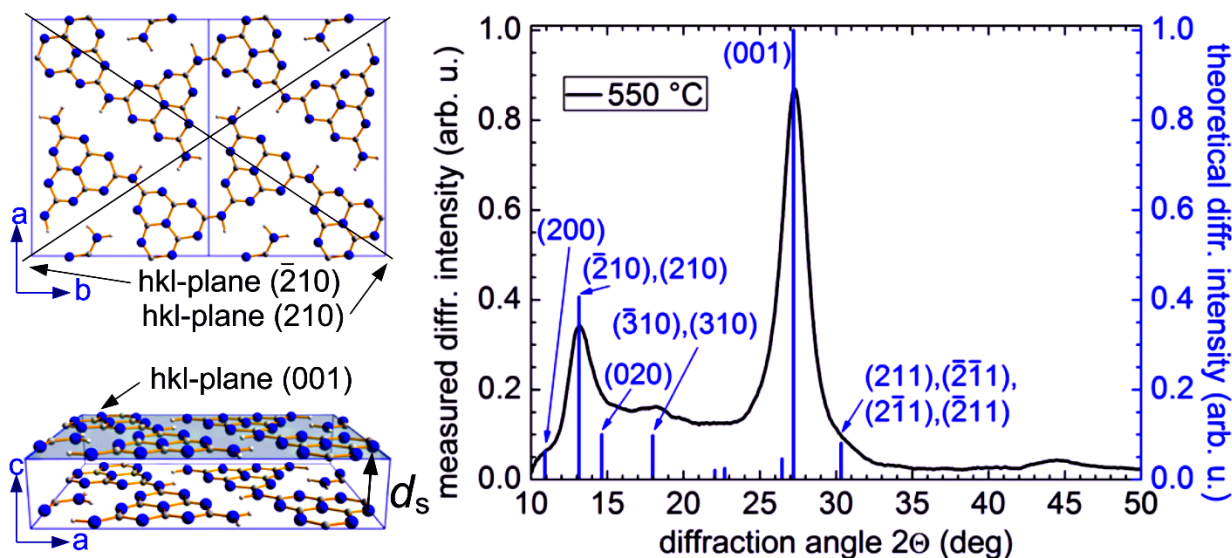


Рисунок 1.10 – Вид элементарной ячейки кристаллической структуры мелона (слева) и сравнение смоделированной для нее дифрактограммы с образцом  $g\text{-C}_3\text{N}_4$

## 1.2 Методы синтеза $g\text{-C}_3\text{N}_4$

Для синтеза  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  используются органические прекурсоры, содержащие достаточное количество азота, зачастую при повышенной температуре. Основным методом получения  $g\text{-C}_3\text{N}$  зачастую является термообработка прекурсоров, при которой происходят процессы

поликонденсации и полимеризации. В ходе конденсации молекулы прекурсора распадаются на фрагменты и в дальнейшем формируют более сложные структурные единицы, которые формируют слои  $g-C_3N_4$  в результате полимеризации. В ходе синтеза выделяется большое количество аммиака и других газов из неконденсированных фрагментов.

Меламин является органическим соединением с формулой  $C_3H_6N_6$  и представляет собой тример цианамиды с 1,3,5-триазиновой структурой. Его можно описать триазиновым кольцом  $C_3N_3$  с тремя аминогруппами  $-NH_2$ . Меламин наиболее часто используется при синтезе  $g-C_3N_4$ , вследствие наличия в его структуре триазинового гетероцикла, что делает его хорошим потенциальным кандидатом для формирования структур  $g-C_3N_4$ . В ходе синтеза возможно образование как TGCN, так и HGCN (Рисунок 1.11).

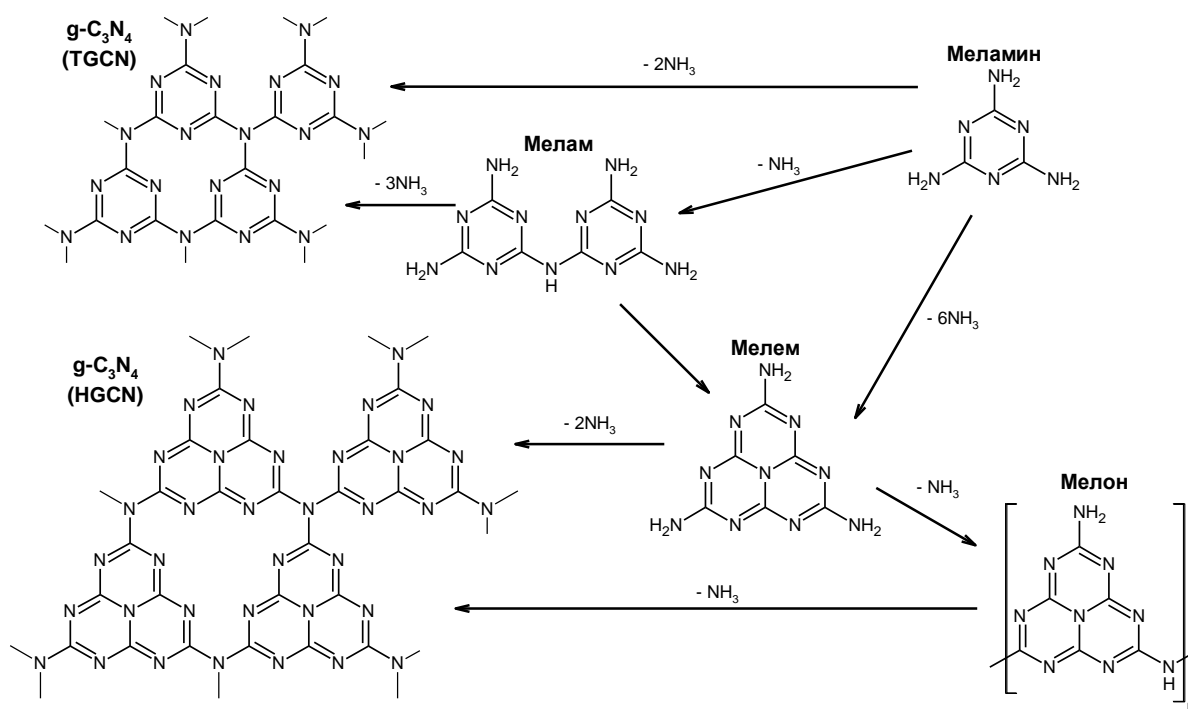


Рисунок 1.11 – Стадии полимеризации меламин в TGCN и HGCN

Структура TGCN формируется при полимеризации меламин через мелам с потерей аминогрупп  $-NH_2$  и далее в непрерывные слои. При температурах выше  $350^\circ C$  меламин начинает конденсироваться в молекулы мелема со структурой гептазиновых колец  $C_6N_7$ , полная конденсация при  $390^\circ C$ . Дальнейший нагрев приводит к удалению аминогрупп  $-NH_2$  мелема и

их полимеризации в мелон. При достижении 500°C мелоновые цепочки начинают образовывать слоистую структуру благодаря водородным связям  $-\text{NH}-$  и  $-\text{NH}_2$  с неподеленной электронной парой азота в гептазиновом кольце ( $\text{NH}\cdots\text{N}$ ). Это позволяет отдельным цепочкам оставаться сцепленными друг с другом и оставаться в одной плоскости, формируя структуру полимерного  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  (PCN). Повышение температуры приводит к полимеризации цепочек в непрерывные слои HGCN [35]. Стоит отметить, что структура HGCN энергетически выгоднее по сравнению с TGCN [36]. При температурах выше 700°C  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  становится нестабильным и разлагается на углерод-азотные фрагменты.

Меламин является промежуточной стадией при синтезе  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  из таких прекурсоров, как цианамид, дициандиамида или мочевины. Такие прекурсоры при нагреве подвергаются поликонденсации с образованием меламина. При этом выбор прекурсора по-разному влияет на характеристики продуктов синтеза.

Синтез  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  методом термической поликонденсации был впервые описан в [9], где в качестве прекурсора использовался цианамид. При температуре 203°C проходили процессы полиприсоединения и поликонденсации молекул цианамидов с образованием дициандиамида, который далее при 234°C конденсировался в молекулы меламина.

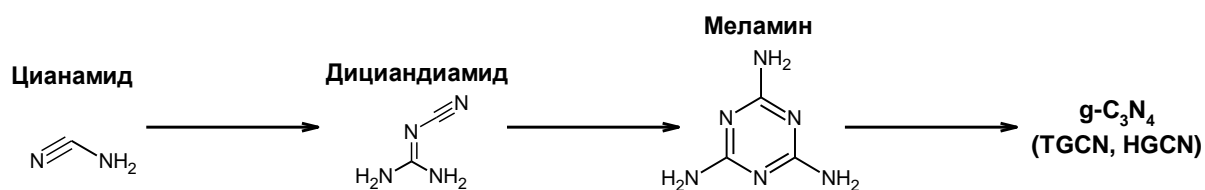


Рисунок 1.12 – Конденсация цианамидов в меламин при синтезе  $g\text{-C}_3\text{N}_4$

Для синтеза  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  также могут использоваться мочевина или тиомочевина –  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$  и  $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ , диамида угольной и тиоугольной кислоты соответственно. Эти соединения довольно похожи по своей структуре, однако качественно различны, в том числе и в отношении продукта синтеза. При нагреве от 190°C в результате полиприсоединения и

поликонденсации из мочевины образуется биурет и затем меламин. Похожий путь реакции прослеживается и для тиомочевины.

В [37, 38] отмечается более высокая степень полимеризации слоев  $g-C_3N_4$  синтезированных из тиомочевины по сравнению с образцами из цианамиды, наличие серы позволило повысить температуру синтеза без разложения структуры и увеличить кристалличность. Сравнение  $g-C_3N_4$ , синтезированных из дициандиамида, мочевины и тиомочевины показало похожий эффект для образцов из мочевины [39, 40]. Кроме того, использование мочевины и тиомочевины увеличивает удельную поверхность получаемых порошков, в большей степени для образцов из мочевины, что объясняется выделением  $CO_2$  в дополнение к  $NH_3$  и формированием более пористой структуры. Образцы из мочевины также проявляли более высокую фотокаталитическую активность при выделении водорода, однако непосредственная зависимость от удельной поверхности не была установлена.

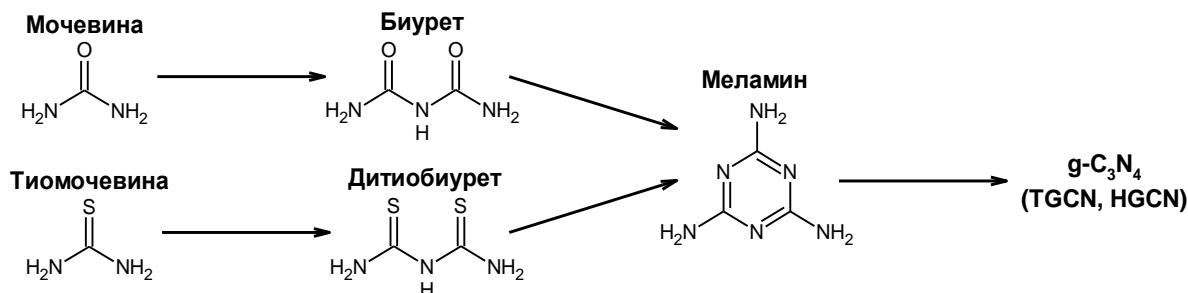


Рисунок 1.13 – Конденсация мочевины и тиомочевины при синтезе  $g-C_3N_4$

### 1.3 Оптические характеристики $g-C_3N_4$

Основным фактором, определяющим оптические свойства  $g-C_3N_4$ , является его электронная структура, формируемая молекулярными орбиталями. Гибридизация орбиталей была описана в пункте 1.1.2. В сопряженном кольце триазина или гептазина  $p_z$ -орбитали формируют  $\pi$ -связи, благодаря сопряженности гетероцикла эти орбитали образуют делокализованное облако  $\pi$ -электронов.

Для установления природы связей в материале в исследованиях применяется метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). На получаемых спектрах в положения пиков указывают на характер связей, в которых участвует данный атом. Например, в работе [41] исследуются оптические свойства образцов  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ , синтезированных из меламина при разных температурах. Положения пиков РФЭ спектров (Рисунок 1.14) показывают энергию связи электронов, для их идентификации проводится сравнение со справочными данными. Пик C1 спектра C 1s говорит о наличии  $sp^2$ -гибризованного атома C в ароматическом кольце меламина, связанном с аминогруппой  $-\text{NH}_2$ . Пик C1 пропадает с повышением температуры, вместо него появляется пик C2, указывающий на  $sp^2$ -связь атома с атомом N в ароматическом кольце (C=N). Появление C3 относят к возбужденному переходу  $\pi-\pi^*$  при карбонизации вещества. Для спектра N 1s пик N2 говорит о наличии  $sp^2$ -атомов N. После нагрева появляется пик N3, указывающий на  $sp^3$ -атом, участвующий в образовании N-(C)<sub>3</sub> моста между структурными единицами. Появление пика N1 указывает на наличие пиридинового атома N в ароматическом кольце (связь C-N=C) [42].

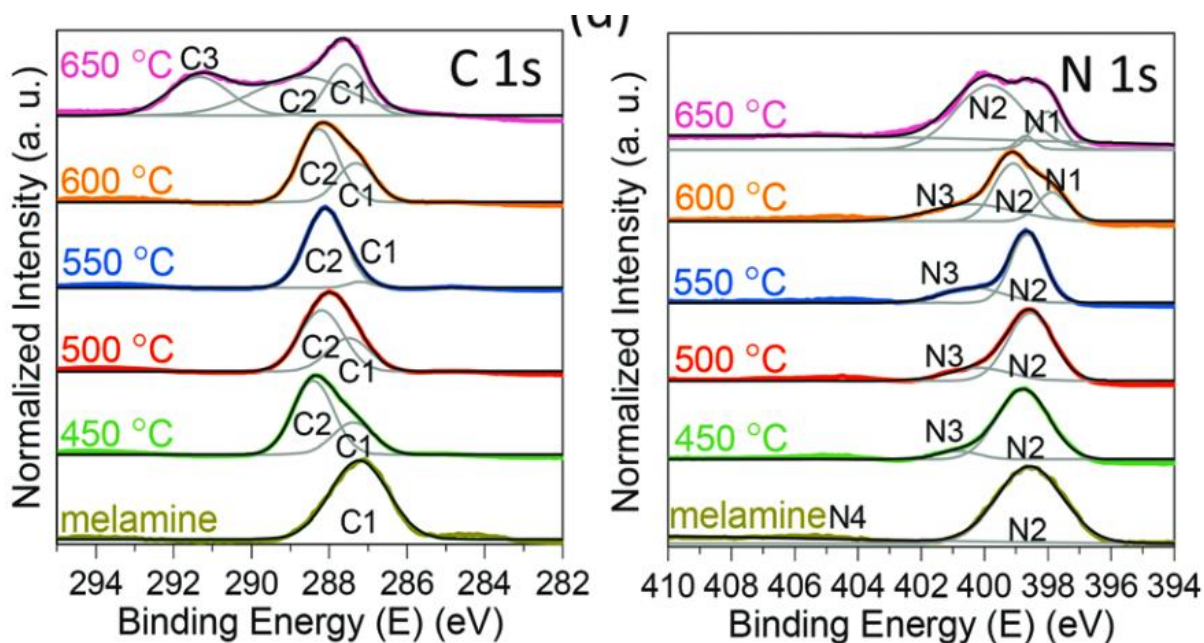


Рисунок 1.14 – РФЭ спектры продуктов  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  состояний C 1s и N 1s [41]

Важной характеристикой каталитических свойств материала является его способность поглощать излучение. В случае фотокатализатора важным

оказывается поглощение в ультрафиолетовом и видимом диапазоне. Например, диоксид титана  $\text{TiO}_2$  является одним из наиболее распространенных фотокатализаторов благодаря его дешевизне, химической инертности и отсутствию токсичных элементов в составе. Однако ширина его энергетической щели имеет типичное значение 3.2 эВ, что соответствует УФ-диапазону и не позволяет поглощать видимое излучение. Разработка способов снизить ширину энергетической щели поглощения существующих, а также поиск новых материалов остается важной задачей в области фотокатализа. В связи с этим  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  представляет интерес как материал с шириной энергетической щели около 2.7 эВ, что позволяет поглощать излучение в видимом диапазоне. Это дает возможность использовать энергию солнечного света при фотокатализе более эффективно [43].

В работе [44] проводится исследование затухания  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ , синтезированного из дициандиамида. Авторы указывают на некорректность применения термина поглощения  $\alpha(\omega)$  по отношению к  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ , так как на практике  $\alpha(\omega)$  не поддается количественному измерению в случае нитрида углерода и схожих порошковых материалов. В этом случае рассматривается оптическое затухание  $A$ , для определения которого применяются методы спектроскопии отражения и пропускания ( $R$  и  $T$  соответственно) с учетом соотношения  $A = 1 - T - R$ .

В зонной теории полупроводников известны два типа переходов между валентной зоной и зоной проводимости – прямой и непрямой. Затухание  $A$  в этом случае зависит от энергии фотонов

$$A_{dir} \sim \sqrt{E_{ph}}, \quad A_{indir} \sim E_{ph}^2. \quad (1.1)$$

Для оценки ширины перехода между зонами (запрещенной зоны или энергетической щели) в зависимости от энергии фотонов строится квадрат затухания для прямых переходов или корень затухания для непрямых (Рисунок 1.15). Экстраполяция линейных участков зависимостей и установление точки пересечения с осью абсцисс позволяет оценить ширину

переходов. Можно заметить, что при низких значениях энергии затухание для не исчезает, что объясняется рассеянием образцом излучения. Чтобы это скорректировать проводится линия, параллельная оси абсцисс, пересечение которой с экстраполированным линейным участком рассматривается как ширина энергетической щели [44].

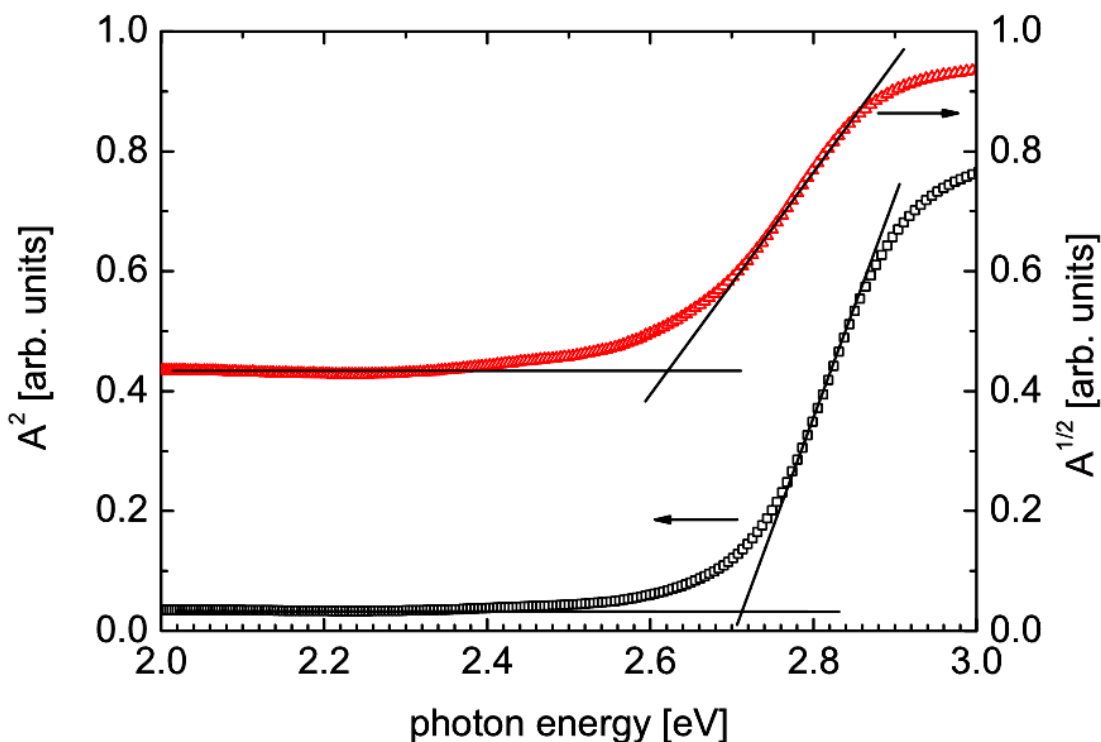


Рисунок 1.15 – Определение ширины энергетической щели для прямых и непрямых переходов [44]

Оценка энергетической щели для  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ , синтезированных при температурах в диапазоне  $400\text{--}610^\circ\text{C}$ , показала уменьшение ширины для обоих типов переходов. Для непрямых переходов с ростом температуры ширина снижается с  $2.89$  до  $2.35$  эВ, а для прямых – с  $2.96$  до  $2.58$  эВ. Для температуры выше  $500^\circ\text{C}$  наблюдается линейная зависимость для обоих типов переходов. Это сопровождается снижением расстояния между слоями  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ , показанное по результатам анализа рентгеновских дифрактограмм. В связи с этим делается вывод о прямой зависимости между температурой синтеза, структурными и оптическими свойствами: высокие температуры приводят к сближению слоев материала и усилению перекрытия  $\pi$ -орбиталей и красному сдвигу спектра [44].



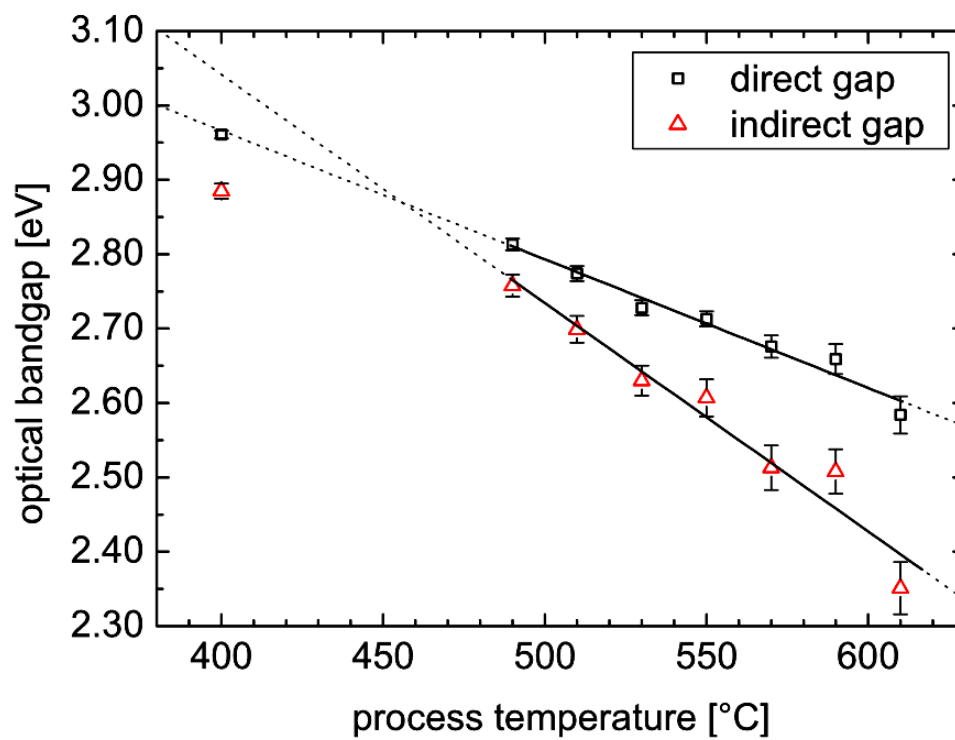


Рисунок 1.16 – Изменение энергетической щели прямых и непрямых переходов g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> в зависимости от температуры синтеза образцов [44]

#### 1.4 Выводы и постановка задач

1) Показано, что графитоподобный нитрид углерода является двумерным материалом, слои которого построены из двух возможных структурных единиц – колец триазина  $C_3N_4$  или гептазина  $C_6N_7$  (три-*s*-триазина). Эти единицы представляют собой гетероциклы атомов азота и углерода. Непрерывный слой можно сформировать, добавив «мостовой» атом азота, связывающий три гетероцикла и приводящий соотношение C/N ко значению 3/4.

2) Рассмотрен характер гибридизации молекулярных орбиталей в кольцах триазина и гептазина. Благодаря  $sp^2$ -гибридизации гетероциклы наделены свойством ароматичности, что проявляется в повышенной устойчивости и плоскости кольца и формировании делокализованного облака  $\pi$ -электронов. Благодаря взаимодействию облаков слои  $g-C_3N_4$  удерживаются вместе ван-дер-ваальсовыми силами.

3) Представлено кристаллографическое описание структур  $g-C_3N_4$  на основе полностью полимеризованных слоев из триазиновых и гептазиновых колец. Обзор литературы показал, что получение таких идеальных слоев методом ионотермального синтеза требует специального оборудования и в продуктах синтеза присутствуют остаточные ионы прекурсоров.

4) Термическая полимеризация азотсодержащих органических прекурсоров является простым и дешевым методом синтеза  $g-C_3N_4$ , однако получаемый материал имеет структуру, мало похожую на описанные триазиновые или гептазиновые слои. Рентгеноструктурный анализ показывает неупорядоченную структуру с отсутствием характерных черт описанных идеальных слоев, а ИК спектроскопия говорит о наличии посторонних функциональных групп.

5) Мелон является полимером, цепочки которого основаны на гептазиновых кольцах. Мелон служит промежуточной стадией между гептазиновыми кольцами в виде мономера и полностью полимеризованными гептазиновыми слоями в процессе синтеза  $g-C_3N_4$  методом термической

полимеризации. Синтезируемые таким методом образцы не достигают стадии полной полимеризации и остаются в виде мелона, что можно наблюдать на измеряемых рентгеновских дифрактограммах и ИК спектрах.

б) Для образцов  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  при исследовании оптического поглощения можно наблюдать как прямые, так и непрямые оптические переходы. Типичная энергетическая щель для них составляет 2.7 и 2.6 эВ соответственно. Рост температуры синтеза как правило снижает ширину переходов обоих типов, непрямого в большей степени.

Проведя обзор литературы, можно заключить, что  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  является перспективным материалом для применения, например, при добыче водорода или очистки воды в качестве фотокатализатора, при создании светодиодов без использования редкоземельных металлов, при разработке бескремниевой электроники как полупроводник наряду с другими двухмерными материалами. Также важным преимуществом  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  является возможность регулирования электронных и оптических свойств путем изменения условий синтеза.

Однако вопрос о структуре  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  получаемого при синтезе остается недостаточно изученным. При синтезе пиролитическим методом материал далеко не полностью полимеризуется в непрерывные слои и проявляет кристаллическую структуры с высокой степенью аморфности. Несмотря на это, при исследовании свойств материала, в том числе с выполнением расчетов *ab-initio* методами, часто предполагается идеальная структура TGCN или HGCN.

В связи с этим была поставлена цель исследовать структурные, электронные и оптические свойства структур  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ , синтезированных методом пиролиза.

Для достижения цели были определены следующие задачи:

1) Синтезировать образцы  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  методом карбамидного пиролиза при температурах 450–600°C, исследовать их методом рентгеноструктурного анализа;

2) Проанализировать колебательные особенности полученных образцов методом ИК спектроскопии;

3) Исследовать оптические свойства с использованием спектров диффузного отражения синтезированных структур, оценить ширину энергетической щели;

4) Провести расчеты электронного строения модельных структур g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> методом функционала плотности и выполнить сравнение полученных результатов с известными экспериментальными данными.

## 2 Экспериментальные и расчетные методы исследования

### 2.1 Синтез g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> методом термической поликонденсации

Образцы g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> были синтезированы методом термической поликонденсации порошка мочевины. Навески прекурсора массой 10 г. в тигле помещались в муфельную печь SNOL 8.2/1100 для проведения термообработки. Нагрев проводился до температур в диапазоне 450–600°C со скоростью 15°C/мин, температура удерживалась постоянной в течение 120 мин, после отключения нагрева остывание проходило естественным образом. В ходе синтеза большая часть мочевины превращалась в аммиак и улетучивалась, масса продукта синтеза составляла 3–10% (в обратной зависимости от температуры) от изначальной массы прекурсора. Частицы порошков представляли собой агломераты, субмикронного размера, состоящие из слоистых структур в виде листов, со средним размером 200 нм и толщиной порядка нанометра. Порошки желтого цвета изменяют оттенок от ярко-желтого до бледно-бурого с увеличением температуры синтеза образца [45].

### 2.2 Рентгеновская дифракция

Одним из двух применяемых в этой работе методов определения структуры образцов является традиционный метод рентгеновской дифракции. Метод основан на взаимодействии рентгеновского излучения с кристаллической решеткой вещества. При падении пучка монохроматического рентгеновского излучения на кристаллографические плоскости под углом  $\theta$  может происходить его отражение с тем же углом от атома или проникание излучения вглубь до второй и далее плоскости. При совпадении фаз нескольких пучков будет происходить конструктивная интерференция волн с увеличением интенсивности отраженного излучения.

Рентгеновские дифрактограммы были получены с помощью дифрактометра Rigaku Miniflex 600 (Рисунок 2.1), медный катод был использован в качестве источника излучения: линия CuK $\alpha$ , длина волны

$\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ . Измерения интенсивности отраженного излучения проводились в диапазоне углов  $2\theta = 10\text{--}105^\circ$  с шагом  $0.02^\circ$ .

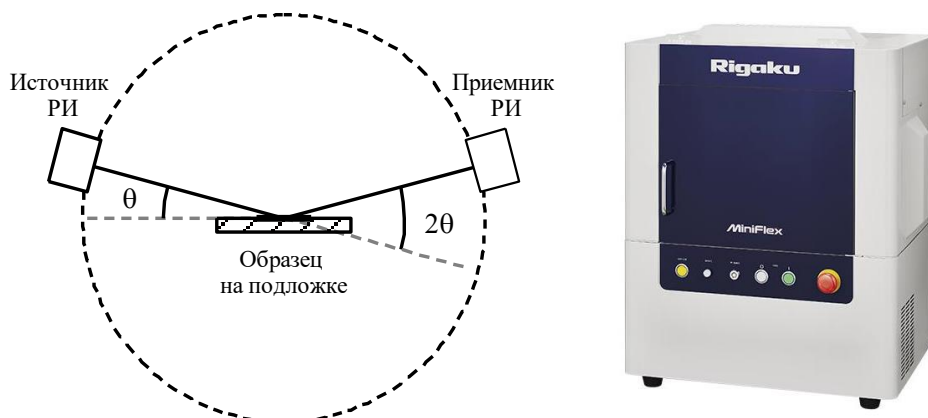


Рисунок 2.1 – Схематическое устройство рентгеновского диффрактометра (слева), рентгеновский диффрактометр Rigaku Miniflex 600 (справа)

Для описания структуры образцов был проведен расчет диффрактограмм различных моделей по методу Ритвельда [46] с использованием пакета ПО VESTA 3.5.8 [47]. Положения и интенсивности рефлексов, рассчитанных для этих моделей, использовались при симуляции диффрактограмм в виде суммы соответствующих функций псевдо-Фойгта:

$$V(\theta) = ca \left( 1 + \frac{(\theta - \theta_0)^2}{b^2} \right)^{-1} + (1 - c)a \exp \left( -\frac{(\theta - \theta_0)^2}{2b^2} \right), \quad (2.1)$$

где  $c$  – вклад функции Лоренца в общую интенсивность;  $b$  – параметр распределений Лоренца и Гаусса (дисперсия  $\sigma$ );  $a$  – нормирующий множитель интенсивности;  $\theta_0$  – положение рефлекса и максимума функции.

### 2.3 ИК спектроскопия

Для уточнения особенностей структуры синтезированных  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  наряду с рентгеновской дифракцией был применен метод ИК спектроскопии. Метод позволяет делать достоверные прогнозы о молекулярном строении анализируемого вещества. ИК спектроскопия может быть использована не только для простой и вполне заурядной идентификации или контроля чистоты вещества, но и для качественного и количественного анализа реакционных смесей, и для определения структуры неизвестных соединений.

Многоатомная молекула обладает большим числом всевозможных колебаний, связанных с одиночными связями либо функциональными группами (Рисунок 2.2). Когда ИК излучение с широким спектром частот проходит через пробу, то некоторые частоты поглощаются, в то время как прочие пропускаются без поглощения. Поглощенные частоты соответствуют собственным частотам молекулы, следовательно, длины волн, при которых наблюдается значительное поглощение ИК излучения, могут свидетельствовать о наличии в молекулах образца тех или иных функциональных групп и других фрагментов. Сравнивая спектр образца с известными спектрами из литературы или баз данных, можно идентифицировать вещество [48].

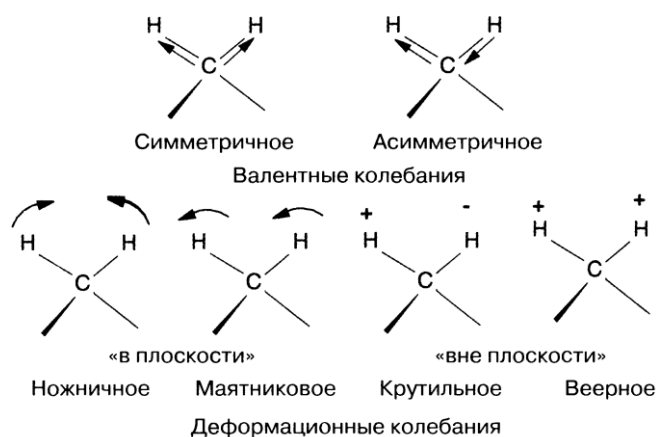


Рисунок 2.2 – Примеры колебаний метиленовой группы [48]

Метод нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) позволяет исследовать образцы методом ИК спектроскопии вне зависимости от его толщины, упрощая процедуру пробоподготовки. Луч излучения направляется через кристалл НПВО с высоким показателем преломления на границу раздела со средой с меньшим показателем (образец). При угле падения меньше критического значения излучение отражается от границы практически полностью. При этом часть излучения проникает в образец на небольшую глубину, процесс повторяется при многократном отражении внутри кристалла НПВО. Интенсивность отраженного света изменяется в зависимости от поглощения света образцом, полученный спектр отражения подобен спектру пропускания [48].

ИК спектры пропускания были получены с использованием ИК Фурье-спектрометра Bruker Vertex 70 (Кафедра редких металлов, ФТИ УрФУ) с использованием приставки НПВО с алмазным кристаллом. Измерения спектров проводились в диапазон  $500\text{--}4000\text{ см}^{-1}$  с шагом  $0.24\text{ см}^{-1}$ .

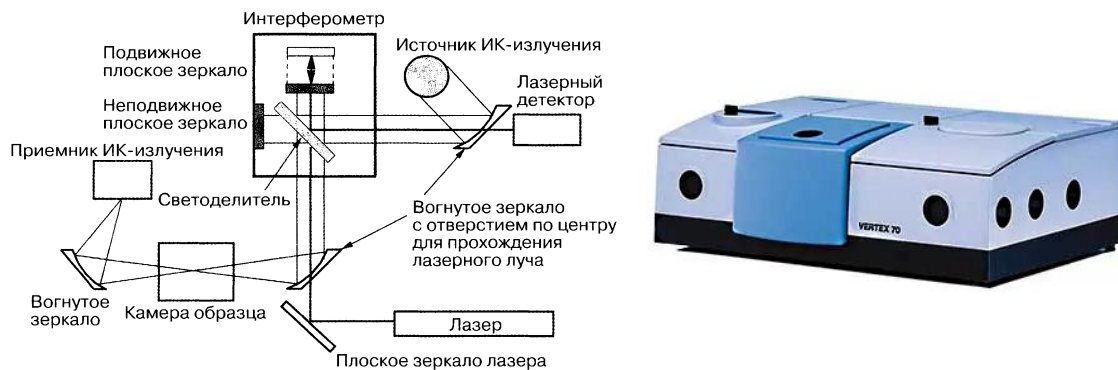


Рисунок 2.3 – Схематическое устройство ИК спектрометра (слева) [48], внешний вид ИК спектрометра Bruker Vertex 70 (справа)

## 2.4 Спектроскопия диффузного отражения

Оптическое поглощение является важным свойством для фотокаталитических и фотолюминесцирующих материалов. Энергия поглощаемого излучения определяется шириной энергетической щели между высшим занятым и низшим вакантным уровнями энергии электронов. При поглощении фотона электрон переходит в возбужденное состояние с более высокой энергией. Оптический переход называется прямым, если при поглощении электрон не изменяет своего волнового вектора (основное и возбужденное состояния соответствуют одной точке зоны Бриллюэна). Если возбужденное состояние электрона требует изменения волнового вектора (разные точки зоны Бриллюэна), то для совершения такого непрямого перехода требуется дополнительный процесс рассеяния волнового вектора с участием рассеивающего центра или квазичастицы (фонона) может проходить без изменения [48].

По спектру поглощения можно определить величину энергетической щели между энергетическими уровнями. Традиционно для определения энергетической щели неупорядоченных и аморфных полупроводников применяется построение Тауца [49]:



$$(\alpha h\nu)^{1/n} = B(h\nu - E_g), \quad (2.2)$$

где  $h\nu$  – энергия фотонов,  $B$  – размерная константа,  $n$  – постоянная, зависящая от типа межзонного перехода,  $\alpha$  – показатель поглощения,  $\text{см}^{-1}$ . Для получения спектров поглощения  $\alpha$  используется преобразование спектра диффузного отражения  $R_\infty$  с использованием функции Кубелки-Мунка [50]:

$$\alpha \sim F(R_\infty) = \frac{K}{S} = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty}, \quad (2.3)$$

где  $K$  и  $S$  – коэффициенты поглощения и рассеяния. Построив зависимость  $(\alpha h\nu)^{1/n}$  от  $h\nu$  получим построение Тауца. Линейный участок спада полученной кривой экстраполируется до оси абсцисс, точка пересечения с осью соответствует значению оптической ширины запрещенной зоны.

Оценка энергетической щели образцов была проведена с применением метода спектроскопии диффузного отражения. Измерения проводились в диапазоне 210–850 нм с использованием двухлучевого спектрофотометра Shimadzu UV-2450 и интегрирующей сферы ISR-2200 (Рисунок 2.5).

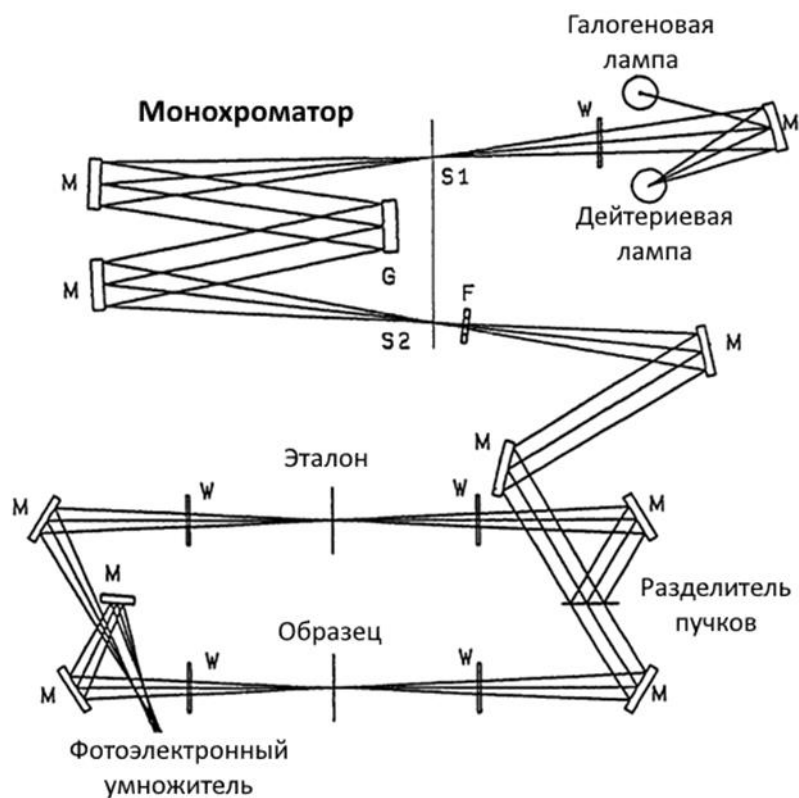


Рисунок 2.4 – Оптическая схема спектрофотометра UV-2450: М – зеркала; W – кварцевые окна; S1, S2 – входная и выходная щели монохроматора; G – дифракционная решетка



Рисунок 2.5 – Внешний вид спектрофотометра Shimadzu UV-2450 (слева) и интегрирующей сферы ISR-2200 (справа)

## 2.5 Расчеты методом функционала плотности

Расчет физических свойств систем может быть осуществлен путем решения уравнения Шредингера [51, 52, 53]:

$$H\Psi = (K + U)\Psi = E\Psi, \quad (2.4)$$

$$K = K_i + K_k = -\frac{\hbar^2}{2m_i} \sum_i \nabla_i^2 - \frac{\hbar^2}{2M_k} \sum_k \nabla_k^2, \quad (2.5)$$

$$U = U_{ij} + U_{kl} + U_{ik} = \sum_{i>j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \sum_{k>l} \frac{Z_k Z_l e^2}{|\mathbf{R}_k - \mathbf{R}_l|} - \sum_{i,k} \frac{Z_k e}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_k|}, \quad (2.6)$$

где  $H$  – гамильтониан,  $K$  и  $U$  – операторы кинетической и потенциальной энергий,  $i, j$  – номер электрона,  $m_i$  – масса электрона  $k, l$  – номер ядра,  $M_k, Z_k$  – масса и заряд ядра. Точное описание системы требует найти основное состояние, при котором гамильтониан обеспечивает наименьшее собственное значение энергии  $E$ .

Для решения уравнения Шредингера применяются следующие приближения [51, 52, 53]:

1 адиабатическое приближение (Борна-Оппенгеймера) учитывает значительные различия в массах и скоростях электронов и ядер, что позволяет пренебречь движением последних;

2 валентная аппроксимация – уравнение Шредингера записывается только для валентных электронов, движущихся в поле неподвижных ионов;

3 одноэлектронное приближение – метод Хартри-Фока позволил свести задачу взаимодействия множества электронов друг с другом к

взаимодействию каждого электрона с усредненным полем ядра и остальных электронов.

Благодаря этим приближениям можно переписать гамильтониан в виде:

$$H = T + U + V_{ext} = -\frac{\hbar^2}{2m_i} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_{i>j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \sum_{i,k} \frac{Z_k e}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_k|}, \quad (2.7)$$

где  $T$  – оператор кинетической энергии электронов,  $V_{ext}$  – потенциальная энергия электрона в поле ядер в точке  $\mathbf{r}_i$ ,  $U$  – потенциальная энергия отталкивания электронов [51, 52, 53].

### 2.5.1 Теория функционала плотности

Метод функционала плотности (*density functional theory*, DFT) основан на переходе от волновой функции к электронной плотности при расчете основного состояния. Предшественником современной теории функционала плотности считается теория Томаса-Ферми [18], описывающая свойства взаимодействующих частиц через электронную плотность вместо волновой функции. Энергия атома  $E$  рассчитывается как сумма его кинетической энергии  $T$ , представленной в виде функционала электронной плотности, и потенциальной энергии взаимодействия электронов с ядром  $U_{eN}$  и друг с другом  $U_{ee}$ , которая также выражается через электронную плотность:

$$E[n] = T[n] + U_{eN}[n] + U_{ee}[n], \quad (2.8)$$

$$T[n] = \frac{3\hbar^2}{10m_e} \left(\frac{3}{8\pi}\right)^{2/3} \int [n(\mathbf{r})]^{5/3} d\mathbf{r}, \quad (2.9)$$

$$U_{eN}[n] = \int n(\mathbf{r}) v_{ext}(\mathbf{r}) d^3r, \quad v_{ext}(\mathbf{r}) = \frac{-Ze^2}{|\mathbf{r}|}, \quad (2.10)$$

$$U_{ee}[n] = \frac{1}{2} \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r d^3r', \quad (2.11)$$

где  $n(\mathbf{r})$  – электронная плотность,  $v_{ext}(\mathbf{r})$  – потенциальная энергия электрона в поле ядра в точке  $\mathbf{r}$ . Для минимизации энергии  $E$  при постоянном числе электронов  $N$  составляется функционал с множителем Лагранжа  $\mu$ :

$$\Omega_{TF}[n] = E_{TF}[n] - \mu \left( \int n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - N \right), \quad N = \int n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.12)$$

Варьирование функционала позволяет найти полный потенциал, в котором движется электрон, и выражение для электронной плотности:

$$v(\mathbf{r}) = v_{ext}(\mathbf{r}) + e^2 \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r', \quad (2.13)$$

$$n(\mathbf{r}) = \frac{2}{(3\pi^2)^{2/3}} (\mu - v(\mathbf{r}))^{3/2}. \quad (2.14)$$

Таким образом, задав внешний потенциал  $v_{ext}(\mathbf{r})$  и найдя электронную плотность  $n(\mathbf{r})$  можно рассчитать энергию электронного облака и другие характеристики. На основе теории Томаса-Ферми были выведены две теоремы Кона-Хюэнберга [19], дающие теоретическое обоснование связи электронной плотности и внешнего потенциала с волновой функцией.

Первая теорема сформулирована следующим образом: для системы взаимодействующих электронов, находящихся во внешнем потенциале  $v_{ext}(\mathbf{r})$ , такой потенциал определяется однозначно с точностью до константы электронной плотностью основного состояния  $n(\mathbf{r})$ . Энергию системы можно выразить через электронную плотность как:

$$E_{HK}[n] = T[n] + U[n] + V[n]. \quad (2.15)$$

Кинетическая энергия электрона  $T[n]$  и энергия взаимодействия электрона друг с другом  $U[n]$  универсальны и одинаково определены для всех систем, в то время как  $V[n]$  зависит от рассматриваемой системы. Если система задана с помощью  $V[n]$  и имеются выражения для  $T[n]$  и  $U[n]$ , то минимизация функционала  $E_{HK}[n]$  относительно плотности позволяет получить электронную плотность основного состояния  $n_0$  и следовательно все другие характеристики. Эта теорема позволяет свести задачу о многоэлектронной системе из  $N$  электронов с  $3N$  координатами к задаче об описании функционала электронной плотности с тремя координатами.

Вторая теорема Хоэнберга-Кона утверждает, что для некоторого внешнего потенциала  $v_{ext}(\mathbf{r})$  минимум энергии  $E_0[n]$  достигается для электронной плотности основного состояния  $n_0$ . Также вводится функционал Хоэнберга-Кона  $F_{HK}[n] = T[n] + U[n]$ , определяемый всеми внутренними свойствами системы: кинетической энергией и взаимодействием электронов.

Основное уравнение теории функционала плотности можно вывести путем минимизации  $E[n]$  при условии  $N = \int n(\mathbf{r})d\mathbf{r}$ , для чего составляется функционал Лагранжа:

$$L[n] = E_0[n] - \mu \left[ \int n(\mathbf{r})d\mathbf{r} - N \right], \quad (2.16)$$

$$0 = \frac{dL[n]}{dn(\mathbf{r})} = \frac{dE_0[n]}{dn(\mathbf{r})} - \mu = \frac{dF_{HK}[n]}{dn(\mathbf{r})} + v_{ext}(\mathbf{r}) - \mu. \quad (2.17)$$

Коном и Шэмом был предложен практический метод вычисления функционала электронной плотности, основанный на предположении, что электронная плотность основного состояния может быть заменена на плотность свободных частиц вспомогательной системы. Вспомогательный гамильтониан имеет кинетическую энергию и эффективный локальный потенциал, ответственный за кулоновское взаимодействие, корреляцию и обмен [20]. Как было показано в (2.10) и (2.13) электрон движется во внешнем потенциале ядер с зарядом  $Z$  и потенциалом Хартри, описывающим кулоновское взаимодействие электронов с плотностью  $n(\mathbf{r})$ :

$$v_H(\mathbf{r}) = \frac{-Ze^2}{|\mathbf{r}|} + e^2 \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r'. \quad (2.18)$$

Волновая функция каждого  $j$ -го электрона подчиняется уравнению

$$\left( \frac{-\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + v_H(\mathbf{r}) \right) \psi_j(\mathbf{r}) = \varepsilon_j \psi_j(\mathbf{r}), \quad n(\mathbf{r}) = \sum_j |\psi_j(\mathbf{r})|^2 \quad (2.19)$$

где  $n(\mathbf{r})$  – средняя электронная плотность,  $j$  изменяется в соответствии с состояниями, заполненными электронами. Уравнение (2.19) является

одночастичным уравнением Шредингера для невзаимодействующих электронов в поле  $v(\mathbf{r})$ . Для такой системы можно записать функционал Хоэнберга-Кона:

$$E_{HK}[n] = T_S[n] + \frac{1}{2} \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r d^3r' + \int v_{ext}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d^3r, \quad (2.20)$$

где  $T_S[n]$  – кинетическая энергия свободных электронов с плотностью  $n(\mathbf{r})$ , соответствующей энергии основного состояния. Варьирование по плотности дает:

$$\frac{dT_S[n]}{dn(\mathbf{r})} + \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r' + v_{ext}(\mathbf{r}) - \varepsilon = 0. \quad (2.21)$$

Для вывода уравнения Кона-Шэма необходимо переписать функционал средней энергии:

$$E[n] = T + U + V_{ext} = T_S + V_H + V_{ext} + (T - T_S) + (U - V_H), \quad (2.22)$$

$$V_{xc} = T - T_S + U - V_H, \quad (2.23)$$

где  $V_{xc}$  – обменно-корреляционная энергия, первое слагаемое это разность кинетической энергии взаимодействующих и энергии свободных частиц, второе слагаемое – разность энергии кулоновского взаимодействия и энергии Хартри. Это уравнение можно переписать в виде функционала:

$$E_{KS}[n] = T_S[n] + V_H[n] + V_{ext}[n] + V_{xc}[n]. \quad (2.24)$$

Для варьирования функционала вводятся следующие соотношения:

$$\frac{dE_{KS}}{d\psi_{i\sigma}(\mathbf{r})} = \frac{dT_S}{d\psi_{i\sigma}(\mathbf{r})} + \left[ \frac{dV_H}{dn(\mathbf{r})} + \frac{dV_{ext}}{dn(\mathbf{r})} + \frac{dV_{xc}}{dn(\mathbf{r})} \right] \frac{dn(\mathbf{r})}{d\psi_{i\sigma}(\mathbf{r})} = 0, \quad (2.25)$$

$$\frac{dT_S}{d\psi_{i\sigma}(\mathbf{r})} = \frac{-\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 \psi_{i\sigma}(\mathbf{r}), \quad \frac{dn(\mathbf{r})}{d\psi_{i\sigma}(\mathbf{r})} = \psi_{i\sigma}(\mathbf{r}). \quad (2.26)$$

Теперь можно записать уравнение Кона-Шэма:

$$\frac{-\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 \psi_{i\sigma}(\mathbf{r}) + v_{KS}(\mathbf{r}) \psi_{i\sigma}(\mathbf{r}) = \varepsilon_{i\sigma} \psi_{i\sigma}(\mathbf{r}), \quad (2.27)$$

где потенциал Кона-Шэма определяется выражениями:

$$v_{KS}(\mathbf{r}) = v_H(\mathbf{r}) + v_{xc}(\mathbf{r}), \quad v_H(\mathbf{r}) = \frac{-Ze^2}{|\mathbf{r}|} + e^2 \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r', \quad (2.28)$$

$$v_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{dV_{xc}}{dn(\mathbf{r})}, \quad n(\mathbf{r}) = \sum_{j,\sigma} |\psi_{j\sigma}(\mathbf{r})|^2. \quad (2.29)$$

### 2.5.2 Решение уравнений Кона-Шэма

Уравнение Кона-Шэма имеет вид одночастичного уравнения Шредингера для частицы, движущейся в самосогласованном поле  $v_{KS}(\mathbf{r})$  и представляет собой систему уравнений. Отличие данного уравнения от уравнения Хартри (2.7) состоит в наличии обменно-корреляционного потенциала  $v_{xc}(\mathbf{r})$  и собственном значении  $\varepsilon_{i\sigma}$ . Если известно точное выражение для обменно-корреляционного потенциала становится возможным точное описание многоэлектронной системы. Уравнение Кона-Шэма решается методом самосогласованного поля, основанном на итерационном определении плотности (Рисунок 2.6). Задается начальная приближенная плотность  $n(\mathbf{r})$ . Далее вычисляются внешний потенциал  $v_{ext}(\mathbf{r})$  (исходя из положений атомов), потенциал кулоновского взаимодействия  $v_c(\mathbf{r})$  и обменно-корреляционный потенциал  $v_{xc}(\mathbf{r})$ . В результате решения уравнения Кона-Шэма (2.27) рассчитываются собственные значения волновой функции  $\psi_{i\sigma}$  и энергии  $\varepsilon_{i\sigma}$ , а также уточненное значение плотности  $n(\mathbf{r})$  (2.29). Процедура повторяется для нового значения плотности до тех пор, это значение не перестанет изменяться.

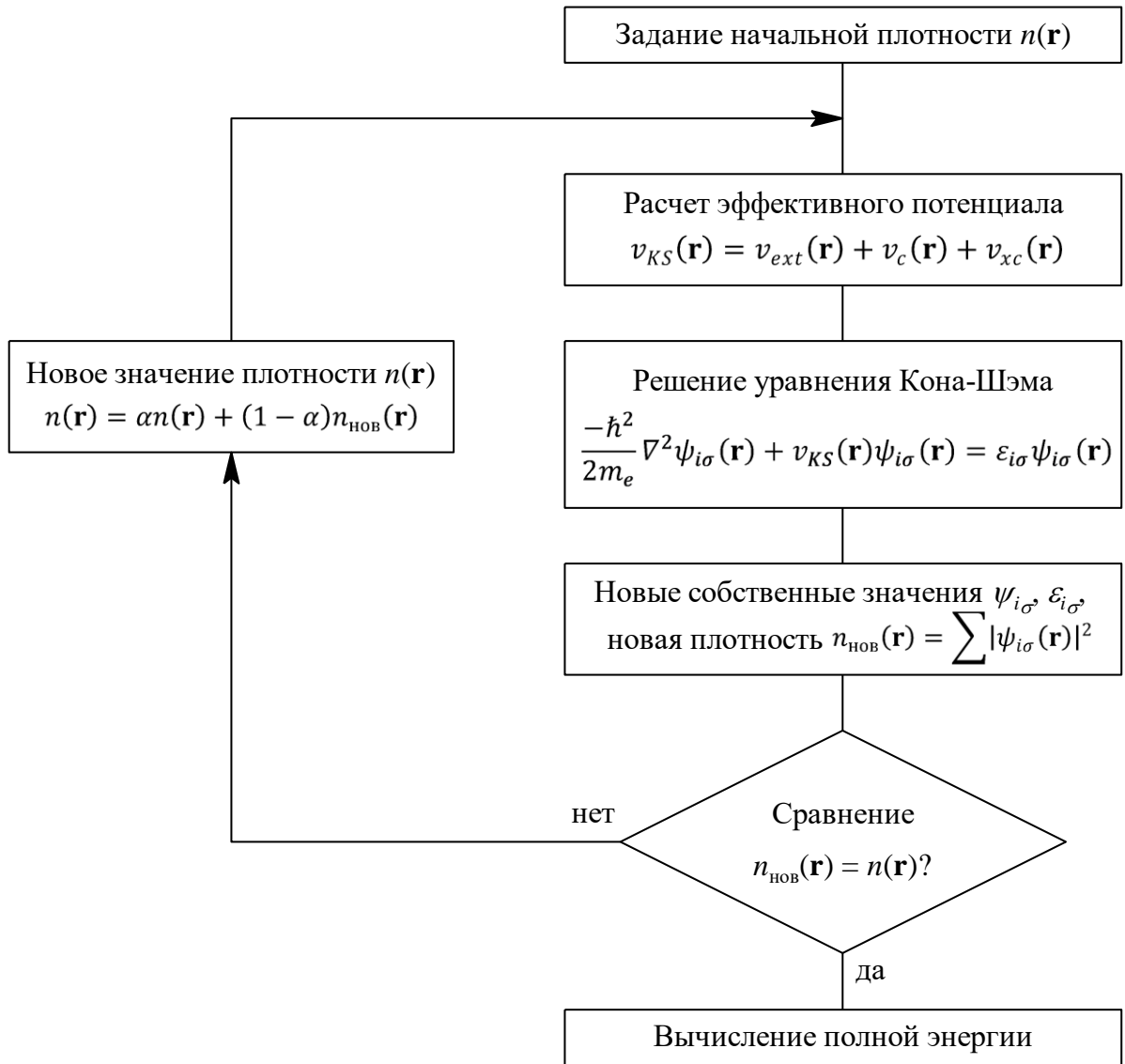


Рисунок 2.6 – Блок-схема, описывающая вычислительную процедуру решения уравнения Кона-Шэма [53]

При расчете периодических систем твердых тел возникает трудность: вычисление волновой функции для огромного числа электронов в системе. Поэтому для расчетов твердых тел применяется теорема Блоха для электронных волновых функций в периодической системе. Согласно теореме, Блоха волновая функция электрона в кристалле может быть записана в виде:

$$\begin{aligned} \psi_{nk}(\mathbf{r}) &= e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{nk}(\mathbf{r}), \quad u_{nk}(\mathbf{r}) = u_{nk}(\mathbf{r} + \mathbf{R}), \\ \psi_{nk}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) &= e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \psi_{nk}(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (2.30)$$



где  $\mathbf{k}$  – волновой вектор,  $n$  – индекс зоны,  $u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  – функция, периодическая по векторам решетки  $\mathbf{R}$ . Для эквивалентного волнового вектора  $\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{G}$  ( $\mathbf{G}$  – вектор обратной решетки) можно также показать, что

$$\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}'\cdot\mathbf{r}}u_{n\mathbf{k}'}(\mathbf{r}), \quad E_{n\mathbf{k}'} = E_{n\mathbf{k}}. \quad (2.31)$$

Периодическая функция  $u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  раскладывается в ряд Фурье, тогда волновая функция может быть разложена по дискретному бесконечному базисному набору, составленному из плоских волн

$$\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \sum_{\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} c_{n\mathbf{k}+\mathbf{G}}, \quad (2.32)$$

На практике базисный набор ограничивают, учитываются только функции, описывающие состояния электронов с кинетической энергией меньше граничной энергии  $E_{cutoff}$ . Оптимальное значение выбирается на с учетом сходимости полной энергии и сложности расчета [53].

$$E_{cutoff} = |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2/2. \quad (2.33)$$

Электроны, описываемыми блоховскими волновыми функциями, делокализованы по периодической решетке. Однако существуют и другие представления, в частности можно представить электрон в локализованном в элементарной ячейке виде. Примером являются так называемые Ванье функции, которые можно получить в результате унитарного преобразования рассчитанных волновых функции Блоха. Этот процесс, называемый ваннеризацией, представлен в работах [54, 55]. Волновая функция Ванье, локализованная на узле решетки  $\mathbf{R}$ , определяется через блоховские функции

$$w_{n\mathbf{R}}(\mathbf{r}) = \frac{V}{(2\pi)^3} \int_{BZ} \left[ \sum_m U_{mn}^{(\mathbf{k})} \psi_{m\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \right] e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} d\mathbf{k}, \quad (2.34)$$

где  $V$  – объем элементарной ячейки,  $BZ$  – объем зоны Бриллюэна для интегрирования,  $U_{mn}$  – единичная матрица, смешивающая блоховские

состояния при каждом  $\mathbf{k}$ .  $U_{mn}$  определяет калибровочную свободу, существующую для блоховских состояний, и наследуется функциями Ванье. Максимально локализованные функции Ванье получаются путем выбора такой матрицы  $U_{nm}$ , при которой сумма квадратичных расхождений функций  $w_{n0}$  около их центра минимальна. Эта сумма определена функционалом расхождения  $\Omega$ , который раскладывается на две составляющие

$$\Omega = \sum_n [\langle w_{n0}^* | \mathbf{r} \cdot \mathbf{r} | w_{n0} \rangle - |\langle w_{n0}^* | \mathbf{r} | w_{n0} \rangle|^2] = \Omega_I + \tilde{\Omega}, \quad (2.35)$$

$$\Omega_I = \sum_n \left[ \langle w_{n0}^* | \mathbf{r} \cdot \mathbf{r} | w_{n0} \rangle - \sum_{m\mathbf{R}} |\langle w_{m\mathbf{R}}^* | \mathbf{r} | w_{n0} \rangle|^2 \right], \quad \tilde{\Omega} = \sum_n \sum_{m\mathbf{R} \neq n0} |\langle w_{m\mathbf{R}}^* | \mathbf{r} | w_{n0} \rangle|^2 \quad (2.36)$$

где  $\Omega_I$  не зависит от выбора  $U_{mn}$ . Ваньеризация волновых функций достигается путем минимизации калибровочно-зависимой составляющей функционала расхождения.

### 2.5.3 Приближения обменно-корреляционного функционала

Для обменно-корреляционной энергии можно найти приближения, обеспечивающие успех теории Кона-Шэма на практике. Одним из простейших является приближение локальной плотности (*local density approximation*, LDA), в котором функционал в некоторой точке зависит только от плотности в этой точке, выражение для обменно-корреляционной энергии имеет вид:

$$E_{xc}^{LDA}[n] = \int \varepsilon_{xc}(n(\mathbf{r}))n(\mathbf{r})d^3r, \quad (2.37)$$

где  $\varepsilon_{xc}$  определяется как обменно-корреляционная энергия на одну частицу однородного электронного газа с плотностью заряда  $n$ . Обменно-корреляционная энергия  $E_{xc}$  состоит из двух слагаемых  $E_x$  и  $E_c$ , что позволяет рассчитывать их по отдельности. Вклад обменной энергии чаще всего представляется в виде слэтеровского определителя [56]:

$$E_x^{LDA}[n] = -c_x \int n^{4/3}(\mathbf{r}) d^3r, \quad c_x = \frac{3}{2} \left( \frac{3}{4\pi} \right)^{1/3} \quad (2.38)$$

Энергия корреляции, в отличие от обмена, не может быть представлена в аналитической форме. во множестве форм: Существуют различные параметризации на основе интерполяции результата моделирования корреляции электронов методом Монте-Карло – Воско-Вилка-Нусаира [57], Пердью-Зунгера [58] и Ли-Янга-Парра [59], а также более современная форма Пердью-Ванга [60].

Приближение локальной плотности получило широкое распространение, однако оно предполагает однородность плотности во всем пространстве. В результате LDA-приближение недооценивает вклад обменной и переоценивает вклад корреляционной частей. Для корректировки этой ошибки часто учитывают неоднородность плотности в виде градиента, такое приближение называют обобщенным градиентным (*generalized gradient approximation* – GGA):

$$E_{xc}^{GGA}[n] = E_{xc}^{LDA} + \int f(n(\mathbf{r}), \nabla|n(\mathbf{r})|) n(\mathbf{r}) d^3r, \quad (2.39)$$

где  $f(n(\mathbf{r}), \nabla|n(\mathbf{r})|)$  – некоторая функция, для которой получено приближенное выражение.

Функционалы плотности дают достаточно точное описание химических связей (ковалентной, металлической и ионной), однако не подходят для нелокальных дисперсионных взаимодействий. В слабосвязанных системах значительную роль играют ван-дер-ваальсовы силы, что требует учета дополнительных функционалов. Такой функционал впервые был представлен в работе [61], к типичному функционалу корреляции добавляется нелокальная коррелирующая функция:

$$E_c[n] = E_c^0[n] + E_c^{nl}[n], \quad E_c^{nl} = \frac{1}{2} \int n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')\varphi(\mathbf{r},\mathbf{r}')d^3rd^3r', \quad (2.40)$$

где  $\varphi(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  – некоторая функция, зависящая от  $\mathbf{r}-\mathbf{r}'$  и от плотности  $n$  вблизи  $\mathbf{r}$  и  $\mathbf{r}'$ .

Одним из недостатков LDA и GGA функционалов является значительное занижение ширины энергетической щели. Под энергетической щелью понимается диапазон энергий, в котором отсутствуют разрешенные электронные состояния. Аналогом для твердых кристаллов в зонной теории является «запрещенная зона» (ЗЗ). Границами ЗЗ являются дно зоны проводимости (ЗП) и потолок валентной зоны (ВЗ). В теории молекулярных орбиталей применяются термины «нижней свободной молекулярной орбитали» (НСМО) и «верхней занятой молекулярной орбитали» (ВЗМО) соответственно.

Недооценка методом DFT ширины энергетической щели ограничивает применение метода функционала плотности в области исследования оптических и люминесцентных свойств материалов, в особенности при сравнении с экспериментальными оценками. С другой стороны метод Хартри-Фока сильно ее переоценивает. Гибридные функционалы используют линейную комбинацию точного обмена теории Хартри-Фока и обмена теории функционала плотности:

$$E_{xc} = (1 - a)E_{xc}^{DFT} + aE_{xc}^{HF}. \quad (2.41)$$

Один из первых таких функционалов был выведен Бэком [62, 63] на основе приближения локальной спиновой плотности:

$$E_{xc}^{B3PW91} = (1 - a_0)E_x^{LSDA} + a_0E_x^{HF} + a_x\Delta E_x^{B88} + E_c^{LSDA} + a_c\Delta E_c^{PW91}, \quad (2.42)$$

где  $a_0 = 0.2$ ,  $a_x = 0.72$ ,  $a_c = 0.81$  – полуэмпирические параметры,  $\Delta E_x^{B88}$  – градиентная коррекция обмена Бэка [62],  $\Delta E_c^{PW91}$  – градиентная коррекция корреляции Пердью-Ванга [64]. Позже этот функционал был модифицирован Стивенсом [65] путем замены PW91 на LYP с сохранением значений

параметров. Так как схема LYP включает корреляцию вместе с градиентной коррекцией, то вместо LSDA используется VNW-корреляция:

$$E_{xc}^{B3LYP} = (1 - a_0)E_x^{LSDA} + a_{0x}E_x^{HF} + a_x\Delta E_x^{B88} + (1 - a_c)E_c^{LYP} + a_cE_c^{VNW}. \quad (2.43)$$

#### 2.5.4 Теория возмущений для функционала плотности

Метод DFT позволяет определить электронную плотность и полную энергию системы в основном состоянии, но не дает хорошего представления о возбужденных состояниях. Если внести слабое возмущение в систему таким образом, что система остается близкой к основному состоянию, можно применить формализм теории возмущений. Внесение слабых возмущений, таких как атомные смещения или внешние электрические и магнитные поля, позволяет определить множество различных свойств системы. Эти свойства связаны с производными от полной энергии [66]:

1-го порядка – межатомные силы, напряжения, дипольные моменты;

2-го порядка – динамическая матрица фононов, модуль упругости, внутренние деформации, диэлектрическая восприимчивость, пьезоэлектрический эффект;

3-го порядка – нелинейная диэлектрическая восприимчивость, фонон-фононные взаимодействия, ангармонический модуль упругости.

В теории возмущений гамильтониан возмущенной системы можно представить в виде

$$H(\lambda) = H^{(0)} + V(\lambda), \quad (2.44)$$

где  $\lambda$  – малое возмущение,  $H^{(0)}$  – гамильтониан невозмущенной системы (в основном состоянии),  $V(\lambda)$  – потенциал возмущения. При этом считается, что уравнение Шредингера для невозмущенной системы имеет точное решение, и выполняется условие нормировки:

$$H^{(0)}\psi_i^{(0)} = \varepsilon_i^{(0)}\psi_i^{(0)}, \quad \psi_i^{(0)*}\psi_i^{(0)} = 1, \quad (2.45)$$

где  $\psi_i^{(0)}$ ,  $\varepsilon_i^{(0)}$  – собственные функции и значения гамильтониана  $H^{(0)}$ . Задачей теории возмущения является решение уравнения Шредингера для системы с возмущением  $\lambda$  с выполнением условия нормировки:

$$H(\lambda)\psi_i(\lambda) = \varepsilon_i(\lambda)\psi_i(\lambda), \quad \psi_i^*(\lambda)\psi_i(\lambda) = 1. \quad (2.46)$$

Характеристики системы можно разложить в ряд Тейлора по  $\lambda$ , так что ряд определен и сходится. Для гамильтониана  $H(\lambda)$  разложенного в ряд можно получить собственные функции  $\psi_i(\lambda)$  и значения  $\varepsilon_i(\lambda)$ :

$$H(\lambda) = H^{(0)} + \lambda H^{(1)} + \lambda^2 H^{(2)} + \dots, \quad (2.47)$$

$$\psi_i(\lambda) = \psi_i^{(0)} + \lambda \psi_i^{(1)} + \lambda^2 \psi_i^{(2)} + \dots, \quad (2.48)$$

$$\varepsilon_i(\lambda) = \varepsilon_i^{(0)} + \lambda \varepsilon_i^{(1)} + \lambda^2 \varepsilon_i^{(2)} + \dots. \quad (2.49)$$

Слагаемые 1-го и более порядка определены как производные этого порядка, рассчитанные при  $\lambda = 0$ :

$$H^{(n)} = \left. \frac{d^n H(\lambda)}{d\lambda^n} \right|_{\lambda=0}, \quad \psi_i^{(1)} = \left. \frac{d\psi_i(\lambda)}{d\lambda} \right|_{\lambda=0}, \quad \varepsilon_i^{(1)} = \left. \frac{d\varepsilon_i(\lambda)}{d\lambda} \right|_{\lambda=0}. \quad (2.50)$$

В представленной в пунктах 2.5.1–2.5.3 теория функционала плотности представлена с учетом уравнения Шредингера в адиабатическом, валентном и одноэлектронном приближениях. Для описания возмущений необходимо добавить электростатическое межъядерное взаимодействие, то есть учитывать только адиабатическое приближение (Борна-Оппенгеймера). Такой подход получил название теории возмущений функционала плотности (*density functional perturbation theory* – DFPT). Гамильтониан, описывающий движение ядер, можно записать в следующем виде [66]:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2M_k} \sum_k \frac{\partial^2}{\partial^2 \mathbf{R}_k} + E(\{\mathbf{R}\}), \quad (2.51)$$

где  $\mathbf{R}_k$ ,  $M_k$  – координата и масса  $k$ -го ядра,  $E(\{\mathbf{R}\})$  – полная энергия основного состояния системы взаимодействующих электронов, движущихся в поле ядер

с набором координат  $\{\mathbf{R}\}$ . Для  $E(\{\mathbf{R}\})$  гамильтониан Борна-Оппенгеймера записывается в виде:

$$H_{\{\mathbf{R}\}} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \frac{\partial^2}{\partial^2 \mathbf{r}_i} + \sum_{i>j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \sum_{i,k} v_k(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_k) + E_N(\{\mathbf{R}\}), \quad (2.52)$$

$$v_k(\mathbf{r}) = -\frac{Z_k e^2}{|\mathbf{r}|}, \quad E_N(\{\mathbf{R}\}) = \sum_{k>l} \frac{Z_k Z_l e^2}{|\mathbf{R}_k - \mathbf{R}_l|}, \quad (2.53)$$

где  $v_k$  – кулоновское взаимодействие электрона и ядра,  $E_N(\{\mathbf{R}\})$  – электростатическая энергия ядер. Геометрия системы в равновесном состоянии определена условием уравнивания сил межъядерного взаимодействия. Применив теорему Гельмана-Фейнмана на гамильтониан  $H_{\{\mathbf{R}\}}$  можно рассчитать эти силы:

$$\mathbf{F}_k \equiv -\frac{\partial E(\{\mathbf{R}\})}{\partial \mathbf{R}_k} = -\left\langle \Psi_{\{\mathbf{R}\}}^* \left| \frac{dH_{\{\mathbf{R}\}}}{d\mathbf{R}_k} \right| \Psi_{\{\mathbf{R}\}} \right\rangle, \quad (2.54)$$

$$\mathbf{F}_k = -\int n(\mathbf{r}) \frac{\partial v_k(\mathbf{r} - \mathbf{R}_k)}{\partial \mathbf{R}_k} d\mathbf{r} - \frac{\partial E_N(\{\mathbf{R}\})}{\partial \mathbf{R}_k}, \quad (2.55)$$

$$n(\mathbf{r}) = N \int |\Psi_{\{\mathbf{R}\}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)|^2 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N, \quad (2.56)$$

где  $\Psi_{\{\mathbf{R}\}}$  – волновая функция гамильтониана  $H_{\{\mathbf{R}\}}$  в основном состоянии,  $n(\mathbf{r})$  – плотность электронного заряда для набора ядер  $\{\mathbf{R}\}$ ,  $d\mathbf{R}$  – элемент интегрирования по всем собственным состояниям.

Для системы, близкой к равновесному положению, в гармоническом приближении ядерный гамильтониан преобразуется в гамильтониан системы гармонических осцилляторов (нормальных мод). Частоты мод  $\omega$  и распределения смещений  $U_k^\alpha$  для  $\alpha$ -й составляющей в декартовой системе координат  $k$ -го атома определены характеристическим уравнением:

$$\sum_{k,\beta} (C_{kl}^{\alpha\beta} - M_k \omega^2 \delta_{KL} \delta_{\alpha\beta}) U_k^\beta = 0, \quad C_{kl}^{\alpha\beta} = \frac{\partial^2 E(\{\mathbf{R}\})}{\partial R_k^\alpha \partial R_l^\beta} = -\frac{\partial F_k^\alpha}{\partial \mathbf{R}_l^\beta}, \quad (2.57)$$

где  $C_{kl}^{\alpha\beta}$  – матрица констант сил межатомного взаимодействия.

### 2.5.5 Концепция и типы псевдопотенциалов

Использование псевдопотенциалов обосновано тем, что проведение расчетов с учетом всех электронов невозможно, поскольку это потребовало бы решение уравнения огромной размерности. Так как физико-химические свойства систем определяются главным образом валентными электронами и в меньшей степени электронами остова, интерес представляет рассмотрение только валентных электронов. Псевдопотенциал валентных электронов повторяет кулоновский потенциал всех электронов за пределами области ядра  $r_c$  (Рисунок 2.7). Для псевдопотенциалов вводится понятие мягкости, отражающее число компонент в базисе плоских волн, необходимых для описания псевдоволновой функции [53].

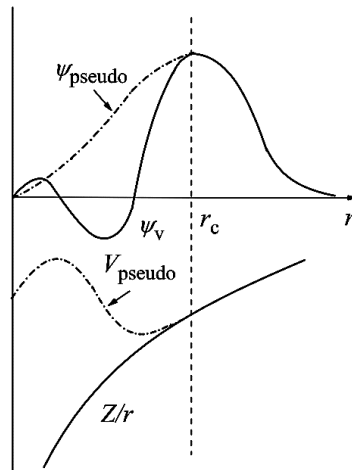


Рисунок 2.7 – Сравнение кулоновского потенциала  $V = Z/r$  с псевдопотенциалом  $V_{pseudo}$  и соответствующих волновых функций  $\psi_V$  и  $\psi_{pseudo}$  [53]

Псевдопотенциалы подразделяются на следующие типы: сохраняющие норму (*norm-conserving*, NC), ультрамягкие (*ultrasoft*, US) и в приближении проекционных присоединенных волн (*projected augmented waves*, PAW).

NC псевдопотенциалы используют псевдоволновую функцию за пределами области ядра  $r_c$ , равную истинной волновой функции валентного электрона, а внутри области ядра псевдоволновая функция гладкая, но ее норма совпадает и нормой истинной функции:

$$\psi_{pseudo}(\mathbf{r}) = \psi_V(\mathbf{r}), \quad r > r_c, \quad (2.58)$$



$$\int_{r < r_c} \psi_{pseudo}^*(\mathbf{r}) \psi_{pseudo}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \int_{r < r_c} \psi_V^*(\mathbf{r}) \psi_V(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (2.59)$$

Для US псевдопотенциалов сохраняется равенство псевдо- и истинной волновых функций за пределами области ядра, но внутри области псевдоволновая функция устанавливается максимально возможно гладкой.

Методика вышеописанных псевдопотенциалов приводит к потере информации о волновых функциях вблизи ядер, которые могут быть необходимы для проверки корректности приближения. Метод проецированных присоединенных волн PAW учитывает вклад всех электронов, но использует разложение волновой функции всех электронов в виде гладкой псевдоволновой функции и быстро меняющегося вклада вблизи ядра.

#### 2.5.6 Параметры DFT-расчетов

DFT-расчеты проводились с использованием программного пакета *Quantum ESPRESSO* с открытым исходным кодом [67, 68, 69]. В коде `pw.x` волновые функции электронов представлены в базисе плоских волн, псевдопотенциалы могут быть сгенерированы самостоятельно с нужными параметрами или выбраны из одной из библиотек псевдопотенциалов в открытом доступе (*SSSP*, *PSlibrary*, *ONCV* и другие). Пакет предоставляет широкий набор инструментов для квантово-химического моделирования многоэлектронных систем, среди которых можно выделить следующие [67]:

1 решение уравнений Кона-Шэма, расчет электронных орбиталей энергии основного состояния периодических систем;

2 структурная оптимизация в микро- и макроскопическом масштабе (координаты атомов и параметры решетки) с использованием сил и напряжений Гельмана-Фейнмана;

3 расчет основного состояния магнитных и спин-поляризованных систем, в том числе с учетом спин-орбитального взаимодействия и неколлинеарного магнетизма;

4 молекулярная динамика из первых принципов с использованием лагранжиана Кара-Парринелло или сил Гельмана-Фейнмана;

5 реализация теории DFPT – расчет вторых и третьих производных полной энергии с получением фононной дисперсии, электрон-фононное и фонон-фононное взаимодействие, функции отклика (диэлектрические тензоры, эффективные заряды Бора, ИК спектры, тензоры комбинационного рассеяния).

В первую очередь для модельных структур, для которых параметры решетки были определены в соответствии с экспериментальными данными синтезированных образцов. Была проведена оптимизация геометрии атомной структуры моделей методом минимизации BFGS. Расчеты проводились в GGA-приближении с применением NC псевдопотенциала Бэка-Ли-Янга-Парра, сгенерированном на основе работ Hartwigsen et al [70, 71]. Обменное взаимодействие описывается через детерминант Слэтера (SLA) [56] с градиентной коррекцией Бэка (B88) [62], корреляционное взаимодействие и его градиентная коррекция реализованы по схеме Ли-Янга-Парра (LYP) [59]. Функционал определен в следующем виде:

$$E_{xc}^{BLYP}[n] = E_x^{SLA} + E_{xg}^{B88} + E_c^{LYP}. \quad (2.60)$$

Самосогласованные расчеты были выполнены с заданной граничной энергией волновых функций  $E_{cutwfc} = 50 \text{ Ry} \approx 680 \text{ эВ}$ , граничной энергией плотности заряда и потенциала  $E_{cutrho} = 4 \cdot E_{cutwfc} = 200 \text{ Ry}$ . Их выбор основан на выведенной зависимости полной энергии от граничной энергии, более высокие значения привели только к незначительному снижению полной энергии ( $\Delta E_{ecut} < 10^{-3}$ ). Таким же образом был задан порог сходимости scf-расчета  $conv\_thr = 10^{-8}$ . Интегрирование в зоне Бриллюэна проводилось по критическим точкам сетки, определенной для каждой модели по схеме Монхорста-Пака [72].

При расчете двухмерных систем необходимо учитывать нелокальные дисперсионные взаимодействия, в частности присутствующие в системах

$g\text{-C}_3\text{N}_4$  силы Ван-дер-Ваальса. Это особенно важно при расчетах матриц силовых постоянных, например при оптимизации геометрии системы или расчете фононных состояний. Для этого применяется метод DFT-D2, описание которого представлено в работах [73, 74].

Для моделирования ИК спектров проводились расчеты фононных частот в рамках теории возмущения функционала плотности (пункт 2.5.4) [66]. Частота поглощаемого ИК излучения соответствует частоте тех или иных нормальных мод, в то время как интенсивность зависит от поперечного сечения для ИК поглощения. Поперечные сечения для ИК определены следующим образом:

$$I_{IR}(\nu) = \sum_{\alpha} \left| \sum_{k\beta} Z_k^{*\alpha\beta} U_k^{\beta}(\nu) \right|^2, \quad Z_k^{*\alpha\beta} = \frac{\Omega}{e} \frac{\partial P_{\alpha}}{\partial u_k^{\beta}(\mathbf{q} = 0)}. \quad (2.61)$$

где  $Z_k^{*\alpha\beta}$  – тензор эффективного заряда, определенный при  $\mathbf{q} = 0$  (центр зоны Бриллюэна),  $U_k^{\beta}$  – распределение атомных смещений,  $P_{\alpha}$  – индуцированная поляризация.

Зонная структура электронных состояний была рассчитана для сравнения с экспериментальными оценками энергетической щели. Как уже было сказано традиционные функционалы LDA и GGA сильно недооценивают щель между энергетическими уровнями НСМО и ВЗМО. Для расчета зонной структуры электронных состояний, более близкой к эксперименту, в данной работе также применяется гибридный функционал B3LYP (2.43), схожий с используемым в основных расчетах BLYP (оптимизация геометрии, расчет фононных состояний). Код Quantum ESPRESSO не позволяет напрямую получить зонную структуру электронных состояний, рассчитанных гибридными функционалами. Составляющая точного обмена (Хартри-Фока) может быть рассчитана только итеративно (scf-расчет), из-за чего невозможно использовать ее при nscf-расчетах, в частности при интерполяции между точками зоны Бриллюэна. Пакет Quantum ESPRESSO позволяет преобразовать рассчитанные волновые

функции Блоха в волновые функции Ванье, процедура ваньеризации реализована с помощью модуля Wannier90 [75], методы расчета которого описаны в работах [54, 55]. При расчете точного обмена (Хартри-Фока) граничная энергия была выбрана  $E_{cutfock} = 2 \cdot E_{cutwfc} = 100 \text{ Ry}$ , что ниже, чем значение по умолчанию  $E_{cutfock} = 4 \cdot E_{cutwfc}$ , для значительного снижения используемых ресурсов за счет точности. Размерность сетки интегрирования была снижена вдвое.

Таблица 2.1 – Параметры модельных структур

Модель	Описание	Параметры решетки		Сетка Монхорста-Пака
TGCN	Полимеризованный g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> на основе триазина	a = b = 4.645 Å, c = 6.5 Å, a = b = 90°, g = 120°		6×6×4
HGCN	Полимеризованный g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> на основе гептазина	a = b = 6.976 Å, c = 6.5 Å, a = b = 90°, g = 120°		4×4×4
PCN	Цепочки полимерного мелона	450°C	a = 15.8 Å, c = 3.2875 Å	b = 12.1 Å, α = β = γ = 90°
		500°C	a = 16.0 Å, c = 3.2750 Å	
		550°C	a = 16.2 Å, c = 3.2625 Å	
		600°C	a = 16.4 Å, c = 3.2500 Å	
2×2×10				

## 2.6 Выводы

1) Образцы  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  были синтезированы методом пиролиза порошков мочевины в диапазоне температур 450–600°C в течение 2 часов. Показано, что в ходе синтеза проходит конденсация мочевины в молекулы меламина и затем в молекулы мелема, формирующие после полимеризации плоские слои  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ .

2) Представлено описание экспериментальных методов изучения свойств образцов  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ . Для определения структуры образцов были применены методы рентгеновской дифракции и ИК спектроскопии. Оптические свойства были исследованы методом спектроскопии диффузного отражения, ширина энергетической щели была оценена с применением преобразования Кубелки-Мунка и построения Тауца.

3) Представлено математическое описание теории функционала плотности (DFT), моделирование с помощью которой позволило исследовать электронные свойства  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ . Показаны основные уравнения, используемые при расчетах, алгоритм расчета методом самосогласованного поля, рассмотрены типы приближений обменно-корреляционного потенциала и типы псевдопотенциальных приближений.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей магистерской диссертации исследованы структурные, оптические и электронные свойства графитоподобного нитрида углерода в зависимости от температуры синтеза.

1. Проведен обзор литературных данных по  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ . Показано, что графитоподобный нитрид углерода – это двумерный материал, состоящий из CN-гетероциклов – триазина или гептазина. Повышенная устойчивость колец и удержание слоев достигается благодаря  $sp^2$ -гибридизации гетероциклов и формировании делокализованного облака  $\pi$ -электронов. Структура  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  описывается моделями полностью полимеризованных слоев триазина или гептазина или частично полимеризованных слоев.

2. Изучены области применимости и принципы использования различных экспериментальных методик для исследования структурных и оптических свойств образцов  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ : рентгеновской дифракция, ИК спектроскопия и спектроскопия диффузного отражения. Приведено описание математического аппарата теории функционала плотности, применяемой для моделирования электронной структуры, а также указаны параметры расчетов.

3. Синтезированы образцы  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  методом пиролиза мочевины при температурах 450-600°C. Цвет полученных порошков характеризуется переходом от ярко-желтого (450°C) к более бледно-бурому оттенку (600°C). Частицы порошков состоят из слоистых структур в виде листов с размером порядка 200 нм и нанометровой толщиной. Показано, что в синтезированных образцах  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  слои только частично полимеризованы, их структура состоит из гептазиновых колец, соединенных в цепочки (структура полимерного мелона). Повышение температуры синтеза 450-600°C приводит к сближению слоев материала и удалению полимерных цепочек друг от друга. Уменьшение полуширины пиков свидетельствует о повышении упорядоченности структуры.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1 Franklin E. The ammono carbonic acids / E. Franklin // Journal of the American Chemical Society. – 1922. – Vol. 44, № 3. – С. 486–509;

2 Pauling L. The structure of cyameluric acid, hydromelonic acid, and related substances / L. Pauling, J. Sturdivant // Proceedings of National Academy of Sciences of the United States of America. – 1937. – Vol. 23, № 12. – P. 615–620;

3 Redemann C.E. Some Derivatives of Cyameluric Acid and Probable Structures of Melam, Melem and Melon / C.E. Redemann, H.J. Lucas // Journal of the American Chemical Society. – 1940. – Vol. 62, № 4. – P. 842–846;

4 Cohen M.L. Predicting Useful Materials / M.L. Cohen // Science. – 1993. – Vol. 261, № 5119. – P. 307–308;

5 Teter D.M. Low-Compressibility Carbon Nitrides / D.M. Teter, R.J. Hemley // Science. – 1996. – Vol. 271, № 5245. – P. 53–55;

6 Kroke E. Novel group 14 nitrides / E. Kroke, M. Schwarz // Coordination Chemistry Reviews. – 2004. – Vol. 248, № 5. – P.493-532;

7 Unmasking Melon by a Complementary Approach Employing Electron Diffraction, Solid-State NMR Spectroscopy, and Theoretical Calculations – Structural Characterization of a Carbon Nitride Polymer / B.V. Lotsch [et al.] // Chemistry – A European Journal. – 2007. – Vol. 13, № 7. – P. 4969-4980;

8 Structure elucidation of polyheptazine imide by electron diffraction – a templated 2D carbon nitride network / M. Döblinger [et al.] // Chemical Communications. – 2009. – № 12. – P. 1541-1543;

9 A metal-free polymeric photocatalyst for hydrogen production from water under visible light / X. Wang X. [et al.] // Nature Materials. – 2009. – Vol. 8, № 1. – P. 76–80;

10 Solar hydrogen evolution using metal-free photocatalytic polymeric carbon nitride/CuInS<sub>2</sub> composites as photocathodes / F. Yang [et al.] // Journal of Materials Chemistry. A. – 2013. – Vol. 1 № 21. – P. 6407–6415;

11 Photoassisted Charging of Li-Ion Oxygen Batteries Using g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/rGO Nanocomposite Photocatalysts / E. Lökçü [et al.] // ACS Applied Materials & Interfaces. – 2022. – Vol. 14, № 30. – P. 34583–34592;

12 A Review of Carbon-Composited Materials as Air-Electrode Bifunctional Electrocatalysts for Metal–Air Batteries / Y.J. Wang [et al.] // Electrochemical Energy Reviews. – 2018. – Vol. 1, № 1. – P. 1–34;

13 Room-temperature low-voltage electroluminescence in amorphous carbon nitride thin films / R. Reyes [et al.] // Applied Physics Letters. – 2003. – Vol. 82, № 23. – P. 4017–4019;

14 A fluorescent sensor for selective detection of cyanide using mesoporous graphitic carbon(IV) nitride / E.Z. Lee [et al.] // Chemical Communications. – 2012. – Vol. 48, № 33. – P. 3942–3944;

15 A fantastic graphitic carbon nitride (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) material: Electronic structure, photocatalytic and photoelectronic properties / G. Dong [et al.] // Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews. – 2014. – Vol. 20. – P. 33–50;

16 Functionalized Graphitic Carbon Nitride for Metal-free, Flexible and Rewritable Nonvolatile Memory Device via Direct Laser-Writing / F. Zhao [et al.] // Sci Rep. – 2014. – Vol. 4, № 1. – P. 5882;

17 Directional Charge Transport in Layered Two-Dimensional Triazine-Based Graphitic Carbon Nitride / Y. Noda [et al.] // Angewandte Chemie International Edition. – 2019. – Vol. 58, № 28. – P. 9394–9398;

18 Thomas L.H. The calculation of atomic fields / L.H. Thomas // Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society. – 1927. – Vol. 23, № 5. – P. 542–548;

19 Hohenberg P. Inhomogeneous Electron Gas / P. Hohenberg, W. Kohn // Physical Review. – 1964. – Vol. 136, № 3B. – P. B864–B871;

20 Kohn W. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects / W. Kohn, L.J. Sham // Physical Review. – 1965. – Vol. 140, № 4A. – P. A1133–A1138;



21 Tri-s-triazine derivatives. Part I. From trichloro-tri-s-triazine to graphitic  $C_3N_4$  structures / E. Kroke [et al.] // *New Journal of Chemistry*. – 2002. – Vol. 26, № 5. – P. 508–512;

22 Triazine-Based Graphitic Carbon Nitride: a Two-Dimensional Semiconductor / G. Algara-Siller [et al.] // *Angewandte Chemie International Edition* – 2014. – Vol. 53, № 29. – P. 7450–7455;

23 Bojdys M.J. Ionothermal Synthesis of Crystalline, Condensed, Graphitic Carbon Nitride / M.J. Bojdys, J.-O. Muller, M. Antonietti, A. Thomas // *Chemistry A European Journal*. – 2008. – Vol. 14, № 27. – P. 8177–8182;

24 Crystal structure of polymeric carbon nitride and the determination of its process-temperature-induced modifications / T. Tyborski [et al.] // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2013. – Vol. 25, № 39. – P. 395402;

25 Synthesis of graphitic carbon nitride-based photocatalysts for hydrogen evolution under visible light / A.V. Zhurenok [et al.] // *Mendeleev Communications*. – 2021. – Vol. 31, № 2. – P. 157–159;

26 Structural Investigation of Graphitic Carbon Nitride via XRD and Neutron Diffraction / F. Fina [et al.] // *Chemistry of Materials*. – 2015. – Vol. 27, № 7. – P. 2612–2618;

27 Структурные и фотолюминесцентные свойства графитоподобного нитрида углерода / А.В. Баглов [et al.] // *Физика и техника полупроводников*. – 2020. – Т. 54, № 2. – С. 176;

28 Chidhambaram N. Single step transformation of urea into metal-free g- $C_3N_4$  nanoflakes for visible light photocatalytic applications / N. Chidhambaram, K. Ravichandran // *Materials Letters*. – 2017. – Vol. 207. – P. 44–48;

29 Чебаненко М.И. Получение нанопорошков графитоподобного нитрида углерода и их фотокаталитическая активность под действием видимого света / М.И. Чебаненко, Н.В. Захарова, В.И. Попков // *Журнал прикладной химии*. – 2020. – Т. 93, № 4. – С. 490–498;

30 Efficient Emission Facilitated by Multiple Energy Level Transitions in Uniform Graphitic Carbon Nitride Films Deposited by Thermal Vapor

Condensation / J. Bian [et al.] // ChemPhysChem. – 2015. – Vol. 16, № 5. – P. 954–959;

31 Inoki H. Synthesis of graphitic carbon nitride under low ammonia partial pressure / H. Inoki, G. Seo, K. Kanai // Applied Surface Science. – 2020. – Vol. 534. – P. 147569;

32 From Triazine to Heptazine: Origin of Graphitic Carbon Nitride as a Photocatalyst / N. Liu [et al.] // ACS Omega. – 2020. – Vol. 5, № 21. – P. 12557–12567;

33 Graphitic carbon nitride prepared from urea as a photocatalyst for visible-light carbon dioxide reduction with the aid of a mononuclear ruthenium(II) complex / K. Maeda [et al.] // Beilstein Journal of Organic Chemistry. – 2018. – Vol. 14. – P. 1806–1812;

34 Synthesis of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> at different temperatures for superior visible/UV photocatalytic performance and photoelectrochemical sensing of MB solution / Z. Mo [et al.] // RSC Advances. – 2015. – Vol. 5, № 123. – P. 101552–101562;

35 Cluster-model DFT simulations of the infrared spectra of triazine-based molecular crystals / X. Yuan [et al.] // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2018. – Vol. 20, № 32. – P. 20779–20784;

36 Graphitic carbon nitride materials: variation of structure and morphology and their use as metal-free catalysts / A. Thomas [et al.] // Journal of Materials Chemistry. – 2008. – Vol. 18, № 41. – P. 4893;

37 Efficient and Durable Visible Light Photocatalytic Performance of Porous Carbon Nitride Nanosheets for Air Purification / F. Dong [et al.] // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2014. – Vol. 53, № 6. – P. 2318–2330;

38 Polycondensation of thiourea into carbon nitride semiconductors as visible light photocatalysts / G. Zhang [et al.] // Journal of Materials Chemistry. – 2012. – Vol. 22, № 16. – P. 8083;

39 Highly Efficient Photocatalytic H<sub>2</sub> Evolution from Water using Visible Light and Structure-Controlled Graphitic Carbon Nitride / D.J. Martin [et al.] //

Angewandte Chemie International Edition. – 2014. – Vol. 53, № 35. – P. 9240–9245;

40 Porous graphitic carbon nitride synthesized via direct polymerization of urea for efficient sunlight-driven photocatalytic hydrogen production / Y. Zhang [et al.] // *Nanoscale*. – 2012. – Vol. 4, № 17. – P. 5300;

41 High-yield synthesis and optical properties of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> / Y. Yuan [et al.] // *Nanoscale*. – 2015. – Vol. 7, № 29. – P. 12343–12350;

42 Synthesis and luminescence mechanism of multicolor-emitting g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanopowders by low temperature thermal condensation of melamine / Y. Zhang [et al.] // *Scientific Reports*. – 2013. – Vol. 3, № 1. – P. 1943;

43 Graphitic carbon nitride (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)-based metal-free photocatalysts for water splitting: A review / A. Mishra [et al.] // *Carbon*. – 2019. – Vol. 149. – P. 693–721;

44 Tunable optical transition in polymeric carbon nitrides synthesized via bulk thermal condensation / T. Tyborski [et al.] // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2012. – Vol. 24, № 16. – P. 162201;

45 Влияние температуры синтеза на собственную люминесценцию g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> / Н.А. Мартемьянов [и др.] // *Известия Российской академии наук. Серия физическая*. – 2022. – Т. 86, № 10. – С. 1435–1440;

46 Rietveld H.M. Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement / H.M. Rietveld // *Acta Crystallographica*. – 1967. – Vol. 22, № 1. – P. 151–152;

47 Momma K. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data / K. Momma, F. Izumi // *Journal of Applied Crystallography*. – 2011. – Vol. 44, № 6. – P. 1272–1276;

48 Бёккер Ю. Спектроскопия: учебник / Ю. Бёккер. – Москва: Техносфера. – 2009. – 528 с;

49 Tauc J. Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium / J. Tauc, R. Grigorovici, A. Vancu // *Physica Status Solidi (b)*. – 1966. – Vol. 15, № 2. – P. 627–637;

50 Kubelka P. An Article on Optics of Paint Layers / P. Kubelka, F. Munk // Zeitschrift fur vergleichende. – 1931. – Vol. 12. – P. 593–601;

51 Основы и приложения теории функционала плотности: учебное пособие / С. Лэй, Д.В. Бухвалов, А.Ф. Зацепин, Т.В. Штанг. – Екатеринбург: Издательство Уральского университета, 2021. – 128 с.;

52 Сатанин А.М. Введение в теорию функционала плотности. / А.М. Сатанин. – Нижний Новгород: Федеральное агентство по образованию Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского Национальный исследовательский университет. – 2009. – 64 с.;

53 Клековкина В.В. Ab initio расчеты структурных и электронных свойств кристаллических ТТ в приближении функц-ла плотности и ПП в импульсном пространстве: детали и примеры / В.В. Клековкина, Р.М. Аминова. // Ученые записки Казанского Государственного Университета. Физико-математические науки. – 2009. – Т. 151, № 3. – 5–30;

54 Marzari N. Maximally localized generalized Wannier functions for composite energy bands / N. Marzari, D. Vanderbilt // Physical Review B. – 1997. – Vol. 56, № 20. – P. 12847–12865;

55 Maximally localized Wannier functions: Theory and applications / N. Marzari [et al.] // Reviews of Modern Physics. – 2012. – Vol. 84, № 4. – P. 1419–1475;

56 Slater J.C. A Simplification of the Hartree-Fock Method / J.C. Slater // Physical Review. – 1951. – Vol. 81, № 3. – P. 385–390;

57 Vosko S.H. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis / S.H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair // Canadian Journal of Physics. – 1980. – Vol. 58, № 8. – P. 1200–1211;

58 Perdew J.P. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems / J.P. Perdew, A. Zunger // Physical Review B. – 1981. – Vol. 23, № 10. – P. 5048–5079;

59 Lee C. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density / C. Lee, W. Yang, R.G. Parr // *Physical Review B*. – 1988. – Vol. 37, № 2. – P. 785–789;

60 Perdew J.P. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy / J.P. Perdew, Y. Wang // *Physical Review B*. – 1992. – Vol. 45, № 23. – P. 13244–13249;

61 Van der Waals Density Functional for General Geometries / M. Dion [et al.] // *Physical Review Letters*. – 2004. – Vol. 92, № 24. – P. 246401;

62 Becke A.D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior / A.D. Becke // *Physical Review A*. – 1988. – Vol. 38, № 6. – P. 3098–3100;

63 Becke A.D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange / A.D. Becke // *The Journal of Chemical Physics*. – 1993. – Vol. 98, № 7. – P. 5648–5652;

64 Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation / J.P. Perdew [et al.] // *Physical Review B*. – 1992. – Vol. 46, № 11. – P. 6671–6687;

65 Ab Initio Calculation of Vibrational Absorption and Circular Dichroism Spectra Using Density Functional Force Fields / P.J. Stephens [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1994. – Vol. 98, № 45. – P. 11623–11627;

66 Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory / S. Baroni [et al.] // *Reviews of Modern Physics*. – 2001. – Vol. 73, № 2. – P. 515–562;

67 Quantum ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials / P. Giannozzi [et al.] // *J. Phys.: Condens. Matter*. – 2009. – Vol. 21, № 39. – P. 395502;

68 Advanced capabilities for materials modelling with Quantum ESPRESSO / P. Giannozzi [et al.] // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2017. – Vol. 29, № 46. – P. 465901;

69 Quantum ESPRESSO toward the exascale / P. Giannozzi [et al.] // The Journal of Chemical Physics. – 2020. – Vol. 152, № 15. – P. 154105;

70 Goedecker S. Separable dual-space Gaussian pseudopotentials / S. Goedecker, M. Teter, J. Hutter // Physical Review B. – 1996. – Vol. 54, № 3. – P. 1703–1710;

71 Hartwigsen C. Relativistic separable dual-space Gaussian pseudopotentials from H to Rn / C. Hartwigsen, S. Goedecker, Y. Hutter // Physical Review B. – Vol. 58, № 7. – P. 3641–3662;

72 Monkhorst H.J. Special points for Brillouin-zone integrations / H.J. Monkhorst, J.D. Pack // Physical Review B. – 1976. – Vol. 13, № 12. – P. 5188–5192;

73 Role and effective treatment of dispersive forces in materials: Polyethylene and graphite crystals as test cases / V. Barone [et al.] // Journal of Computational Chemistry. – 2009. – Vol. 30, № 6. – P. 934–939;

74 Grimme S. Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction / S. Grimme // Journal of Computational Chemistry. – 2006. – Vol. 27, № 15. – P. 1787–1799;

75 Wannier90 as a community code: new features and applications / Pizzi G. и др. // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2020. – Vol. 32, № 16. – P. 165902;

76 Butchosa C. Carbon Nitride Photocatalysts for Water Splitting: A Computational Perspective / C. Butchosa, P. Guiglion, M.A. Zwijnenburg // The Journal of Physical Chemistry C. – 2014. – Vol. 118, № 43. – P. 24833–24842;

77 Makuła P. How To Correctly Determine the Band Gap Energy of Modified Semiconductor Photocatalysts Based on UV–Vis Spectra / P. Makuła, M. Pacia, W. Macyk. // The Journal of Physical Chemistry Letters. – 2018. – Vol. 9, № 23. – P. 6814–6817;

78 Setyawan W. High-throughput electronic band structure calculations: Challenges and tools / W. Setyawan, S. Curtarolo // Computational Materials Science. – 2010. – Vol. 49, № 2. – P. 299–312.