

УДК 546.26 (620.3) : 544.18

**СПЕКТР ОДНОЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЙ УГЛЕРОДНЫХ КЛАСТЕРОВ ГЕКСАГОНАЛЬНОЙ ФОРМЫ  $C_{95}N$  И  $C_{94}N_2$  ГРАФЕНОПОДОБНОЙ СТРУКТУРЫ**

**Карпенко О.С., Лобанов В.В.**

**СПЕКТР ОДНОЕЛЕКТРОННИХ СТАНІВ ВУГЛЕЦЕВИХ КЛАСТЕРІВ ГЕКСАГОНАЛЬНОЇ ФОРМИ  $C_{95}N$  І  $C_{94}N_2$  ГРАФЕНОПОДІБНОЇ СТРУКТУРИ**

**Карпенко О.С., Лобанов В.В.**

**THE SPECTRUM OF SINGLE-ELECTRON STATES OF HEXAGON-SHAPED CARBON CLUSTERS  $C_{95}N$  AND  $C_{94}N_2$  GRAPHENE LIKE STRUCTURE**

**Karpenko O., Lobanov V.**

**Інститут хімії поверхні ім. О.О.Чуйка Національної академії наук України**

**Київ, Україна**

**[lobanov@isc.gov.ua](mailto:lobanov@isc.gov.ua)**

*Методом теории функционала плотности (B3LYP, 6-31 G\*\*) рассчитаны строение, электронная структура и плотность распределения одноэлектронных уровней энергии углеродных азотсодержащих нанокластеров состава  $C_{95}N$  и  $C_{94}N_2$ . Сдвиг максимума линии N1s исследованных кластеров относительно его положения в метиламине положителен, величина которого тем больше, чем выше абсолютное значение отрицательного заряда на замещающем атоме азота.*

**Ключевые слова:** электронная плотность, углеродные нанокластеры, теория функционала плотности, сдвиг максимуму линии N1s

*Методом функціонала густини (B3LYP, 6-31 G\*\*) розраховані будова, електронна структура та густина розподілу одноелектронних рівнів енергії вуглецевих азотовмісних нанокластерів складу  $C_{95}N$  і  $C_{94}N_2$ . Зсув максимуму лінії N1s досліджених кластерів відносно його положення в метиламіні додатний, величина якого тим більша, чим вище абсолютне значення негативного заряду на атомі азоту, що заміщує атом вуглецю.*

**Ключові слова:** електронна структура, вуглецеві нанокластери, теорія функціонала густини, зсув максимуму лінії N1s

*The structure, the electronic structure and the density distribution of single-electron energy levels of hexagon-shaped carbon nanoclusters  $C_{95}N$  and  $C_{94}N_2$  graphene like structure have been calculated by means of density functional theory method (B3LYP, 6-31 G\*\*). The shift of maximum N1s line in comparison with its position in methylamine is depending on the rounding the nitrogen atom. The value of the chemical shift is the greater the higher absolute value of the negative charge on the nitrogen atom.*

**Keywords:** electronic structure, carbon nanoclusters, density functional theory, shift of maximum N1s line

Идеальный монослойный графен, состоящий из  $sp^2$ -гибридизированных атомов углерода, обладает достаточно высокой химической инертностью с нулевой шириной запрещенной зоны. Для изменения его физических и химических свойств, т.е. для повышения реакционной способности и(или) получения заранее заданной ширины запретной зоны, обычно: переходят к углеродным нанокластерам (УНК) конечных размеров графеноподобной структуры; создают упорядоченную систему одно- и многоатомных вакансий; формируют так называемые рипперы; производят замещение одного или нескольких атомов углерода на электронодонорные или электроноакцепторные атомы. Возможно совместное использование нескольких или всех перечисленных подходов. Комплексная модификация графена позволяет получить углеродные материал с весьма ценными свойствами. Так, например, допированные азотом УНК (УНК-N) проявляют высокую электрокаталитическую активность в реакции восстановления кислорода, которая при отношении N/C равным 4,22 % сравнима с активностью платиновых электродов [1].

В [2, 3] было показано, что кластер состава  $C_{96}$ , форма и нумерация атомов которого представлена на рис. 1, позволяет полностью передать свойства объектов подобного рода. Именно он был выбран в качестве базового при исследовании свойств допированных азотом УНК.

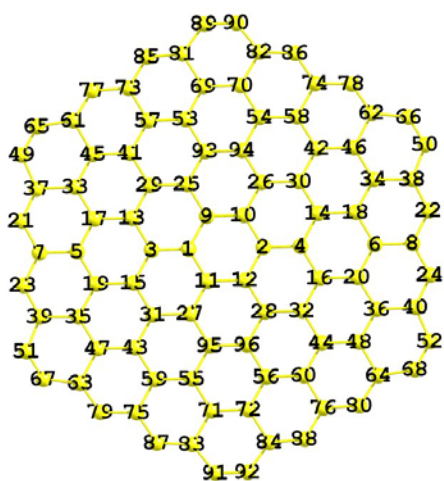


Рис. 1. Нумерация атомов в УНК  $C_{96}$

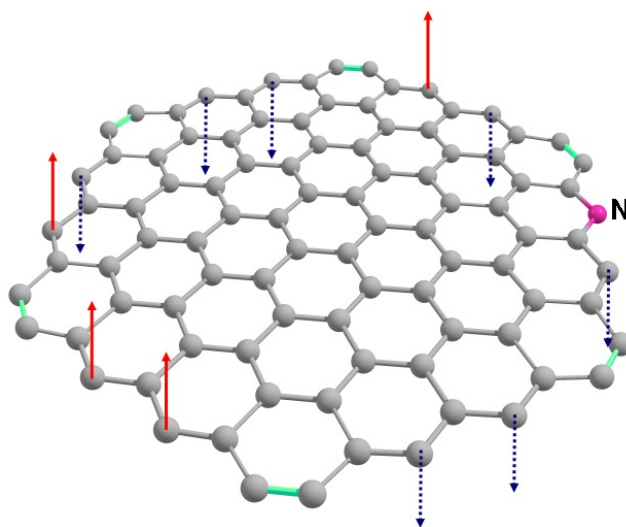


Рис. 2. Распределение спиновой плотности в УНК-N(24) ( $M=4$ )

Среди кластеров  $C_{95}N$  рассмотрены те, которые получаются из гексагонального УНК  $C_{96}$  заменой одного из атомов  $C$  на атом  $N$ , последовательно переходя от центрального гексагона к одному из шести зигзагообразных краев. Наиболее устойчивым среди них оказался кластер с двукратно координированным атомом азота (пиридиновый азот), расположенным в одном из зигзагообразных краев, например, в позиции 24 (УНК-N(24)). Энергия его образования, согласно модельной реакции  $C_{96} + N \rightarrow C_{95}N + C$  для основного электронного состояния с мультиплетностью ( $M$ ) равной четырем, составила +79,8 кДж/моль а для кластера  $C_{94}N_2$  – +151,5 кДж/моль.

Несмотря на довольно существенный отрицательный заряд (-0,38 ат. ед.) на атоме азота, спиновая плотность в этом кластере распределена в основном по двукратно координированным атомам углерода краевой циклической цепи, как это имеет место в УНК  $C_{96}$  ( $M=5$ ) [2]. На атоме азота спиновая плотность равна нулю (см. рис. 2).

При реализации пиридинового расположения атома азота два его  $p$ -электрона образуют  $\sigma$ -связи, один поставляется в сопряженную систему краевой циклической цепи, а два оставшихся электрона формируют неподеленную электронную пару  $s$ -типа. Таким образом, можно считать, что пиридиновая конфигурация, т.е. двоевязность атома азота, не способствует существенному легированию всего УНК.

Из таблицы видно, что при локализации атома азота в других позициях, отличных от 24 и эквивалентных ей, их энергии выше энергии УНК-N(24). По мере удаления внедренного атома азота от края кластера отрицательный заряд на нем возрастает, достигая максимального значения при расположении атома азота в центральном гексагоне (позиция 2). Согласно результатам выполненных расчетов, в монодопированных кластерах  $C_{95}N$  имеется несколько низших вакантных молекулярных орбиталей с отрицательной энергией как в  $\alpha$ -, так и в  $\beta$ -подсистемах, что свидетельствует о превращении УНК  $C_{96}$  ( $M=5$ ) при допировании в полупроводник  $n$ -типа с разностью энергий высшей занятой и низшей вакантной молекулярных орбиталей  $\sim 2$  эВ.

Таблица

Относительные энергии кластеров  $C_{95}N$  в зависимости от положения в них атома азота

Положение атома N	Мультиплетность основного электронного состояния	Относительная энергия, эВ
2	2	3,66
4	2	3,56
16	4	3,69
20	4	3,36
6	4	3,20
36	4	3,06
40	2	2,77
24	4	0,00
8	2	2,46
52	4	0,81

\*За нулевой уровень принята энергия УНК с атомом азота в позиции 24

В пользу такого превращения свидетельствует то, что при наличии в УНК-N графитоподобного атома азота лишний, по сравнению с атомом С, электрон атома N заполняет уровень в нижней свободной  $\pi^*$ -зоне проводимости, приводя к сильному легирующему эффекту из-за повышения концентрации носителей заряда  $n$ -типа. Кроме того, в этом случае практически не нарушается структура кластера (рис. 4), следовательно, не изменяется эффективность рассеяния электронов и сохраняется высокая подвижность носителей заряда, характерная для бесконечной в двух измерениях сетки атомов углерода. Схожесть равновесных конфигураций УНК  $C_{96}$  и УНК-N(24) видна из сравнения рис. 3 и рис. 2 из работы [2]. Сопоставление равновесных длин связей в этих кластерах показывает, что в местах стыка зигзагообразных краев в УНК-N(24) длины углерод-углеродных связей составляют  $\sim 1,236$  Å, что дает основание говорить об их почти тройной природе, как и в случае УНК  $C_{96}$ . Также видно, что атомы краевой циклической цепи, находясь в сопряжении между собой, связаны с ближайшими атомами внутренней части кластера связями, длина которых достигает в некоторых случаях  $1,485$  Å, что значительно превышает

усредненную длину связи в графене (1,42 Å) и сопоставимо с длиной одинарной углерод-углеродной связи. Длина связи N(24)–C(8) равна 1,367 Å, что почти совпадает с экспериментально измеренной длиной аналогичной связи в пиридине 1,370 Å (выполненный нами расчет дает величину 1,352 Å) и в значительной степени определяет ее свойства.

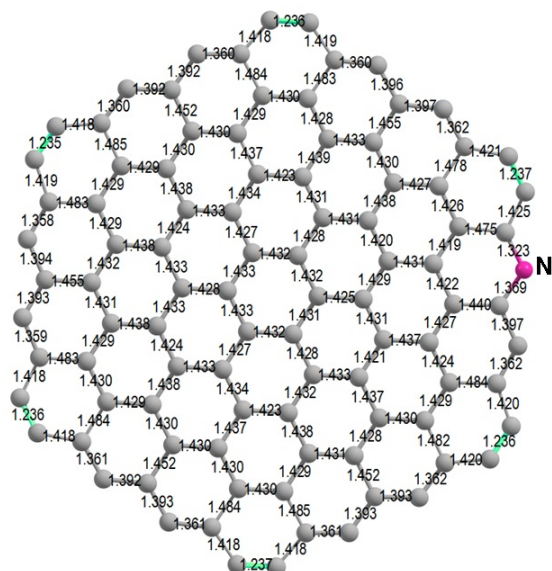


Рис. 3. Длины С–С связей (Å) равновесной конфигурации основного электронного состояния УНК-N(24) (M=4)

При нахождении атома азота в позиции 52 длина связи N(52)–C(68) составляет 1,260 Å, что заметно выше, чем например, в ацетонитриле, в котором длина связи  $C\equiv N$  равна 1,160 Å. Такое удлинение связи с УНК-N(24) обусловлено двоевязанностью атома азота.

Если для УНК  $C_{96}$ , состоящего из атомов одного типа, распределение молекулярного электростатического потенциала ( $\rho$ ) носило явный анизотропный характер, проявляющийся в наличии областей отрицательных значений  $\rho$  в окрестности почти тройных связей, то для кластеров  $C_{95}N$  степень этой анизотропности выражена намного ярче. Так, из рис. 4, на котором приведено распределение  $\rho$  для УНК-N(24) (M=4), видно, что как в плоскости самого кластера (плоскость XY, рис. 4 а), так и в плоскости перпендикулярной ей (плоскость ZX, рис. 4 б) имеется обширная область отрицательных значений потенциала, минимум которого располагается в точке, отстоящей от атома N(24) на расстояние 1,143 Å, и он намного глубже, чем в окрестности почти тройных связей  $C\equiv C$ . Следовательно, в УНК-N(24) имеется достаточно сильный основной центр, способный связывать протоны, катионы и небольшие протонодонорные молекулы.

В литературе [4], посвященной расчетам сдвигов уровней энергии основных электронов атомов в зависимости от их химического окружения, при сопоставлении теоретически полученных величин с экспериментально измеренными, обычно для компенсации различного вида погрешностей квантовохимических методов вводят поправочные коэффициенты для каждого типа атомов и орбиталей в отдельности. В нашем случае для воспроизведения плотности состояний в области энергий уровня  $N1s$  был использован коэффициент 1,026, который получается делением эмпирического значения для метиламина (399 эВ) [4] на 389,01 эВ, вычисленную теоретически для этого же соединения. В работе [4] для этого коэффициента было приведено значение 1,024.

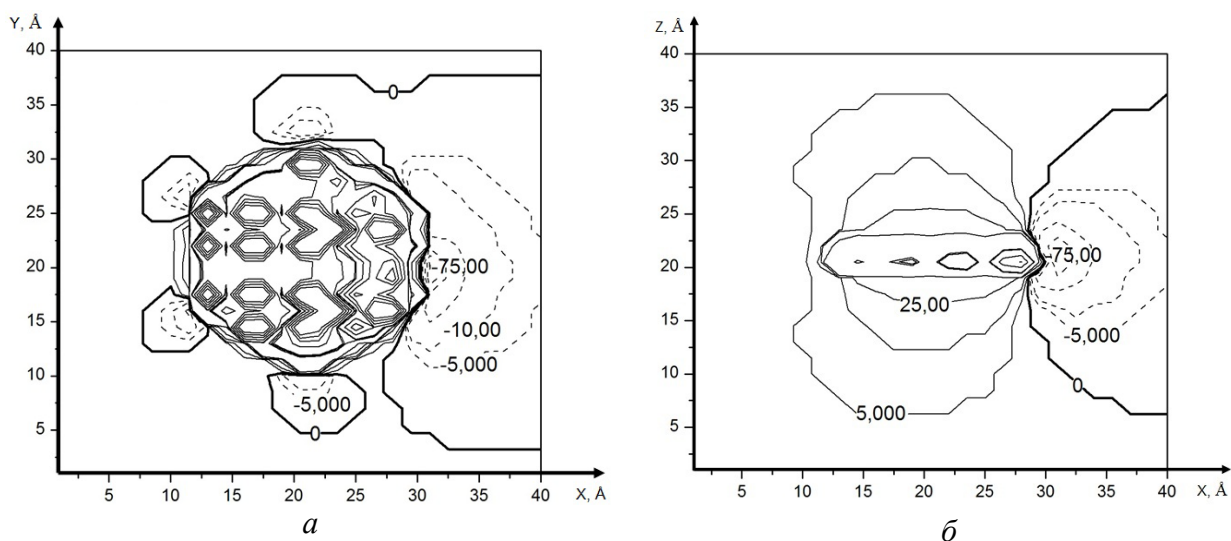


Рис. 4. Распределение молекулярного электростатического потенциала в окрестности азотсодержащей УНК-N(24)

Аналогичным образом был вычислен и коэффициент перерасчета шкалы энергии в окрестности основного уровня  $1s$ . Этот коэффициент рассчитан в результате деления, полученной в эксперименте величины 284,3 эВ [5], свойственной для основного  $1s$  уровня  $sp^2$ -гибридизированного атома углерода, на 277,6 эВ, которую дает расчет в использованном в работе приближении (ТФП, ВЗЛР, 6-31 G\*\*), и оказался равным 1,024. Почти такое же значение (1,022) пересчетного коэффициента дано в [5].

Из рис. 5, на котором приведен разбитый на два участка спектр плотности одноэлектронных состояний УНК-N(24) в пересчитанной шкале энергий, видно, что участок с максимумом -400,8 эВ отвечает распределению энергии основного уровня  $N1s$ , а в интервале от -286,7 до -284,5 распределению энергии основного уровня  $C1s$ . Сложная структура спектра на этом участке обусловлена различным химическим окружением атомов углерода в УНК  $C_{95}N$ .

Анализ полученных результатов показывает, что теоретически рассчитанные сдвиги положений максимума линии  $N1s$  согласуются с опытно установленной закономерностью о связи эффективного заряда на атоме и сдвигом линии в рентгено-фотоэлектронных спектрах.

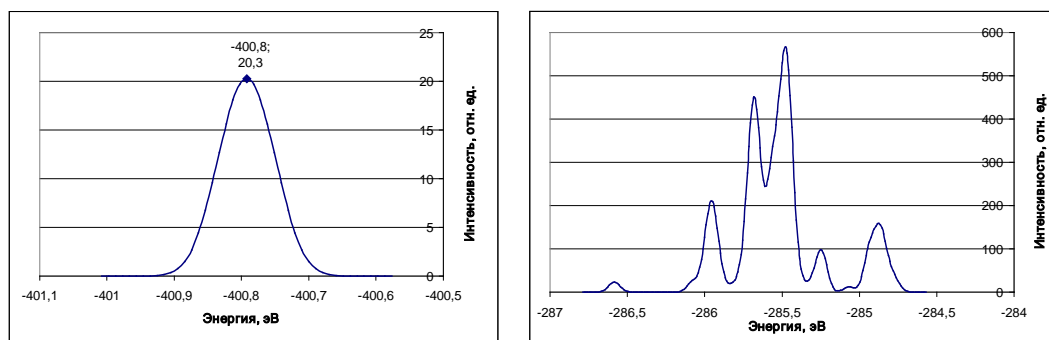


Рис. 4 Спектр плотности одноэлектронных состояний УНК-N(24) (M=4)

Таким образом, полученные методом теории функционала расчетные данные позволяют сделать следующие выводы:

- основное электронное состояние нечетноэлектронных изомеров УНК-N C<sub>95</sub>N в некоторых случаях, в зависимости от положения в них атома азота, не дублетное;
- наиболее устойчивыми из кластеров C<sub>95</sub>N являются те, в которых атом азота занимает пиридиновую позицию в одном из зигзагообразных краев;
- величина химического сдвига основного уровня N1s наименьшая для пиридинового расположения атома азота и возрастает по мере удаления замещающего атома азота от зигзагообразного края, что отвечает экспериментально установленной закономерности о ее связи с эффективным зарядом на атоме азота.

### Литература

1. Dai Y., Long H., Wang X., Wang Y., Gu Q., Jiang W., Wang Y., Li C., Zeng T.H., Sun Y., Zeng J. Versatile graphene quantum dots with tunable nitrogen doping // Part. Part. Syst. Charact. – 2014. – V. 31. – P. 597–604.
2. Karpenko O.S., Lobanov V.V., Kartel N.T. Properties of hexagon-shaped carbon nanoclusters // Хімія, фізика та технологія поверхні. – 2013. – Т.4, №2. – С. 123–131.
3. Карпенко О.С., Лобанов В.В., Картель Н.Т. Структура и свойства углеродных нанокластеров гексагональной формы, содержащих одну и две моновакансии // Поверхность. – 2013. – Вып. 5(20). – С. 14–25.
4. Yamada Y., Kim J., Matsuo S., Sato S. Nitrogen-containing graphene analyzed by X-ray photoelectron spectroscopy // Carbon. – 2014. – V. 70. – P. 59–74.
5. Yamada Y., Yasuda H., Murota K., Nakamura M., Sodesawa T., Sato S. Analysis of heat-treated graphite oxide by X-ray photoelectron spectroscopy // J. Mater. Sci. – 2013. – V. 48. – P. 8171–8198.

УДК 54118:544:72

### ПОЛОЖЕНИЕ ОСТОВНОГО УРОВНЯ Ge(3d<sub>5/2</sub>) В ЗАВИСИМОСТИ ОТ КОНФИГУРАЦИИ АДсорбЦИОННЫХ КОМПЛЕКСОВ Ge НА ГРАНИ Si(001)(4×2)

Ткачук О.И., Тереминская М.И., Лобанов В.В.

### ПОЛОЖЕННЯ ОСТОВНОГО РІВНЯ Ge(3d<sub>5/2</sub>) В ЗАЛЕЖНОСТІ ВІД КОНФІГУРАЦІЇ АДсорбЦІЙНИХ КОМПЛЕКСІВ Ge НА ГРАНІ Si(001)(4×2)

Ткачук О.І., Теремінська М.І., Лобанов В.В.

### CORE LEVEL POSITION Ge(3d<sub>5/2</sub>) IN DEPENDENCE OF THE CONFIGURATION ADSORPTION Ge COMPLEXES ON THE FACE OF Si(001)(4×2)

Tkachuk O., Terebinska M., Lobanov V.

Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України,  
Україна, Київ,  
[tkachuk\\_olya@bigmir.net](mailto:tkachuk_olya@bigmir.net)