

О.С. Карпенко, В.В. Лобанов, Н.Т. Картель

СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА ГЕКСАГОНАЛЬНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОКЛАСТЕРОВ $C_{95}N$ ГРАФЕНОПОДОБНОЙ СТРУКТУРЫ

Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины
ул. Генерала Наумова, 17, Киев, 03164, Украина, E-mail: karpenkooksa@ukr.net

Методом теории функционала плотности (B3LYP, 6-31 G**) выполнены расчеты равновесного пространственного строения, электронной структуры и плотности распределения одноэлектронных уровней энергии углеродных азотсодержащих нанокластеров состава $C_{95}N$ гексагональной формы. Показано, что сдвиг максимума линии N1s относительно его положения в метиламине в исследованных кластерах положителен. Величина химического сдвига тем больше, чем выше абсолютное значение отрицательного заряда на замещающем атоме азота, который, в свою очередь, увеличивается при его перемещении от периферии кластера к центральному гексагону.

Ключевые слова: теория функционала плотности, углеродные нанокластеры, нанокластеры гексагональной формы, азотсодержащие нанокластеры, графеноподобная структура, химические сдвиги.

Идеальный монослойный графен, состоящий из sp^2 -гибридизированных атомов углерода, обладает достаточно высокой химической инертностью с нулевой шириной запрещенной зоны [1]. Для целенаправленного 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 [2]; создают упорядоченную систему одно- [3] и многоатомных [4] вакансий; усложняют пространственное строение, формируя трехмерные структуры, так называемые риперы [5]; производят замещение одного или нескольких атомов углерода на электронодонорные или электроноакцепторные атомы [6, 7] с образованием частично допированных углеродных квантовых точек. Возможно совместное использование нескольких или всех перечисленных подходов. Комплексная модификация графена позволяет получить материал с весьма ценными свойствами. Так, например, допированные азотом УНК (УНК-N) проявляют достаточно высокую электрокаталитическую активность в реакции восстановления кислорода, которая при отношении N/C, равном 4.22 %, сравнима с активностью платиновых электродов [8].

В ряде теоретических [9, 10] и экспериментальных [11, 12] работ было показано, что особые электронные свойства УНК графеноподобного строения обусловлены наличием в них зигзагообразных краев, сформированных чередующимися двукратно и трехкратно координированными атомами углерода. Поэтому в наших предыдущих работах [13, 14], посвященных квантовохимическим расчетам методом теории функционала плотности (ТФП) строения и свойств УНК, основное внимание было уделено таким из них, которые обладают исключительно зигзагообразными краями. В частности, было показано, что:

– несмотря на четное число электронов в этих УНК, основное электронное состояние их не синглетное;

– π -сопряженная система краевой циклической цепи атомов углерода практически не участвует в сопряжении с π -системой остальной части кластера;

– в местах стыка зигзагообразных краев образуются почти тройные углерод-углеродные связи, длина которых составляет 1.236 Å (в ацетилене длина $C\equiv C$ связи равна 1.212 Å);

– из данных по энергии атомизации, приходящейся на одну углерод-углеродную связь, сделан вывод о пригодности УНК C_{96} для адекватного воспроизведения основных

физико-химических свойств подобного рода объектов.

Эти результаты дали основание при исследовании свойств допированных азотом УНК в качестве базового использовать гексагональный кластер состава C_{96} , форма и нумерация атомов которого представлена на рис. 1. Такой выбор также обусловлен

результатами нескольких различных методов экспериментального получения УНК-N графеноподобной структуры, согласно которым их форма почти круглая или эллиптическая, что обусловлено минимизацией энергии границ кластера. Средний размер УНК составляет 3.06 ± 0.78 нм [8].

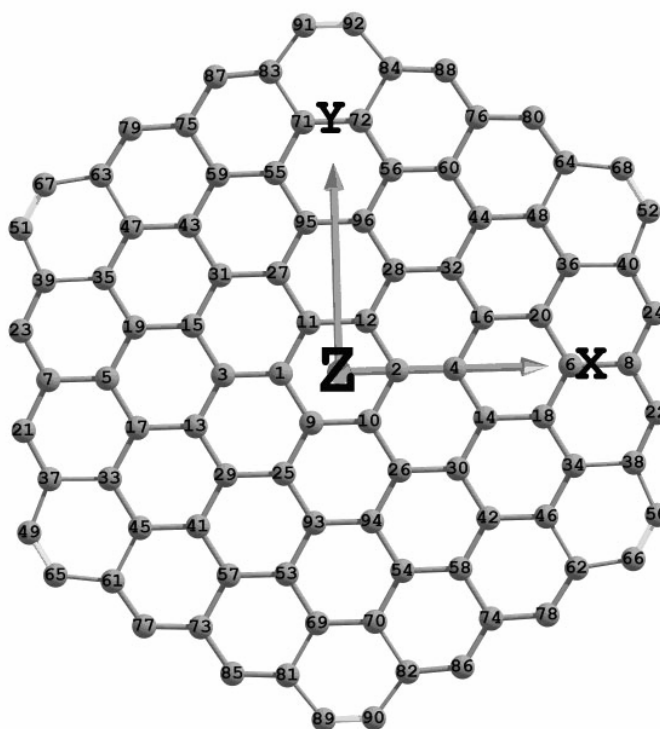


Рис. 1. Нумерация атомов в УНК C_{96}

В работе рассмотрен набор азотсодержащих кластеров состава $C_{95}N$ с различным расположением атомов азота. Все расчеты выполнены методом ТФП [15] с обменно-корреляционным функционалом B3LYP [16, 17] и базисным набором 6-31 G**.

В УНК C_{96} атом углерода занимает несколько неэквивалентных позиций, замещение в которых атома углерода атомом азота ведет к получению различных изомеров УНК-N. Так, например, из рис. 1 видно, что в УНК C_{96} краевая циклическая цепь содержит атомы углерода трех типов: двукратно координированные, трехкратно координированные и участвующие в образовании почти тройных $C \equiv C$ связей в местах стыка зигзагообразных краев. Неэквивалентность атомов углерода в остальной части УНК определяется их удалением от центра кластера.

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). Такой кластер в дальнейшем будем обозначать как 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. Несмотря на довольно существенный отрицательный заряд (-0.38 ат. ед.) на атоме азота, спиновая плотность в этом кластере (рис. 2) распределена в основном по двукратно

координированным атомам углерода краевой циклической цепи, как это имеет место в УНК C_{96} ($M=5$) [13]. На атоме азота спиновая плотность равна нулю.

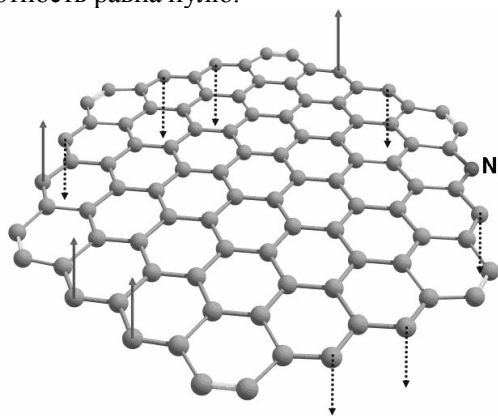


Рис. 2. Распределение спиновой плотности в УНК-N(24) ($M=4$)

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

Из табл. 1, в которой приведены относительные энергии кластеров $C_{95}N$ в зависимости от положения в них атома азота, 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 (см. табл. 2), достигая максимального значения при расположении

атома азота в центральном гексагоне (позиция 2). Атомы азота, замещающие трехкратно координированные атомы углерода во внутренней части графеноподобного УНК, обычно называют замещающими или графитоподобными [18]. Согласно результатам выполненных расчетов, в монодопированных кластерах $C_{95}N$ имеется несколько низших вакантных молекулярных орбиталей с отрицательной энергией как в α -, так и в β -подсистемах (рис. 3), 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 ~ 2 эВ.

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 π^* -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) и, 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. 4 и 2 из работы [13]. Сопоставление равновесных длин связей в этих кластерах показывает, что в местах стыка зигзагообразных краев в УНК-N(24) длина углерод-углеродных связей составляет $\sim 1.236 \text{ \AA}$, что дает основание говорить об их почти тройной природе, как и в случае УНК C_{96} .

Таблица 1. 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

Таблица 2. Распределение заряда на некоторых атомах УНК-N

| Поло- жение атома N | Заряды на атомах | | | | Сумма зарядов на атомах С | Положение максимума линии N1s в шкале энергии, эВ | | Δ , эВ |
|------------------------------|------------------|-------|-------|-------|------------------------------------|--|---------------|---------------|
| | N | C | C | C | | исходной | пересчитанной | |
| 2 | -1.082 | 0.345 | 0.345 | 0.342 | 1.032 | -393.77 | -403.89 | 4.76 |
| 4 | -1.077 | 0.320 | 0.350 | 0.357 | 1.021 | -393.72 | -403.84 | 4.71 |
| 16 | -1.066 | 0.327 | 0.332 | 0.352 | 1.011 | -393.65 | -403.76 | 4.64 |
| 20 | -1.036 | 0.367 | 0.320 | 0.320 | 1.007 | -393.60 | -403.71 | 4.59 |
| 6 | -0.970 | 0.256 | 0.367 | 0.366 | 0.989 | -393.58 | -403.69 | 4.56 |
| 36 | -0.930 | 0.236 | 0.347 | 0.356 | 0.939 | -393.53 | -403.64 | 4.52 |
| 40 | -0.766 | 0.236 | 0.247 | 0.298 | 0.781 | -393.42 | -403.53 | 4.41 |
| 8 | -0.146 | 0.186 | 0.288 | 0.289 | 0.763 | -393.33 | -403.44 | 4.32 |
| 24 | -0.380 | - | 0.070 | 0.098 | 0.168 | -390.75 | -400.79 | 1.74 |
| 52 | -0.362 | - | 0.094 | 0.196 | 0.280 | -391.20 | -401.25 | 2.19 |

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 [19] (выполненный нами расчет дает величину 1.352 Å) и в значительной степени определяет ее свойства.

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≡N равна 1.160 Å [20]. Такое удлинение связи с УНК-N(24) обусловлено двосвязанностью атома азота.

Из изложенного выше становится ясным, что даже для такого относительно несложного объекта как C₉₆ замена одного атома углерода на атом азота приводит к различному химическому окружению замещающего атома атомами углерода, из чего следует ожидать, что положение атома азота в УНК может найти свое отражение в данных рентгеноэлектронной спектроскопии (РЭС).

Если для УНК C₉₆, состоящего из атомов одного типа, распределение молекулярного электростатического потенциала (ρ) носило явный анизотропный характер, проявляющийся в наличии областей отрицательных значений ρ в окрестности почти тройных связей, то для

кластеров C₉₅N степень этой анизотропности выражена намного ярче. Так, из рис. 5, на котором приведено распределение ρ для УНК-N(24) (M=4), видно, что как в плоскости самого кластера (плоскость XY, рис. 5 а), так и в плоскости, перпендикулярной ей (плоскость ZX, рис. 5 б) имеется обширная область отрицательных значений потенциала, их минимум располагается в точке, отстоящей от атома N(24) на расстояние 1.143 Å, который намного глубже, чем в окрестности почти тройных связей C≡C. Следовательно, в УНК-N(24) имеется достаточно сильный основной центр, способный связывать протоны, катионы и небольшие протондонорные молекулы. Расчет сродства к протону как разности энергий УНК-N(24) и катиона [УНК-N(24)+H]⁺ дал величину 11.1 эВ, в то время как для молекулы пиридина рассчитанная величина сродства равна 10.4 эВ (экспериментальное значение равно 10.8 эВ [21]). Аналогичные расчеты для УНК-N(2) показывают, что энергия протонирования этого кластера составляет 8.6 эВ. Следует отметить, что для равновесного пространственного строения катиона [УНК-N(24)+H]⁺ атомы N(24) и H не выходят из плоскости молекулярной системы. В катионе [УНК-N(2)+H]⁺ атом азота «вытягивается» протоном из плоскости кластера и вокруг него устанавливается почти тетраэдрическая конфигурация трех азот-углеродных и одной азот-водородной связей.

При рассмотрении электронного строения молекулярных систем обычно выделяют внутренние (основные) и внешние (валентные) электроны. Внутренние электроны сильно связаны с ядром атома, поэтому требуется

значительная энергия (ее называют энергией связи или энергией ионизации внутренних электронов атома), чтобы удалить их из атома.

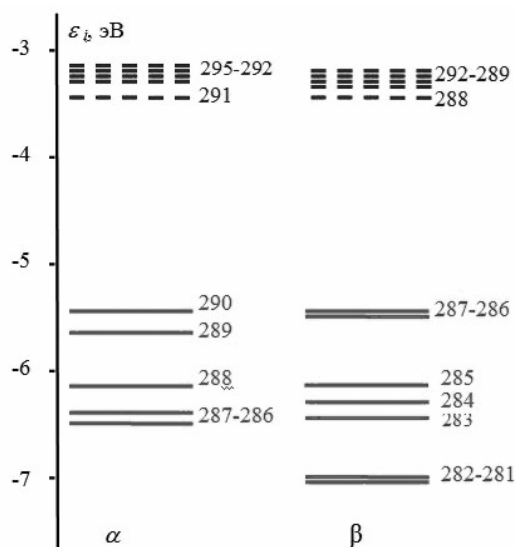


Рис. 3. Спектр одноэлектронных уровней энергии граничных орбиталей α - и β -подсистем УНК-N(24) ($M=4$)

Энергия основного электрона с определенным значением главного квантового числа (n) какого-либо типа атома сильно отличается от энергии основного электрона атома другого типа с этим же значением n . Поэтому эти энергии могут служить свидетельством наличия атома в рассматриваемой системе, а их отклонения от стандартных значений (химические сдвиги) дают важную информацию о его химическом окружении. В отношении атома азота основным следует считать $1s$ -уровень ($N1s$), энергия которого, согласно экспериментальным данным [22], составляет около 399 эВ в зависимости от строения молекулы, в которую он входит. Наши расчеты для энергии уровня $N1s$ в атоме азота дают две величины – 403.1 и 401.6 эВ. Наличие двух пиков в рассчитанном спектре энергии основного уровня $N1s$ можно объяснить тем, что в квантовой химии атомы или молекулы с нечетным числом электронов рассматриваются в рамках предположения о наличии в них двух различных α - и β -подсистем атомных орбиталей, различающихся по энергиям.

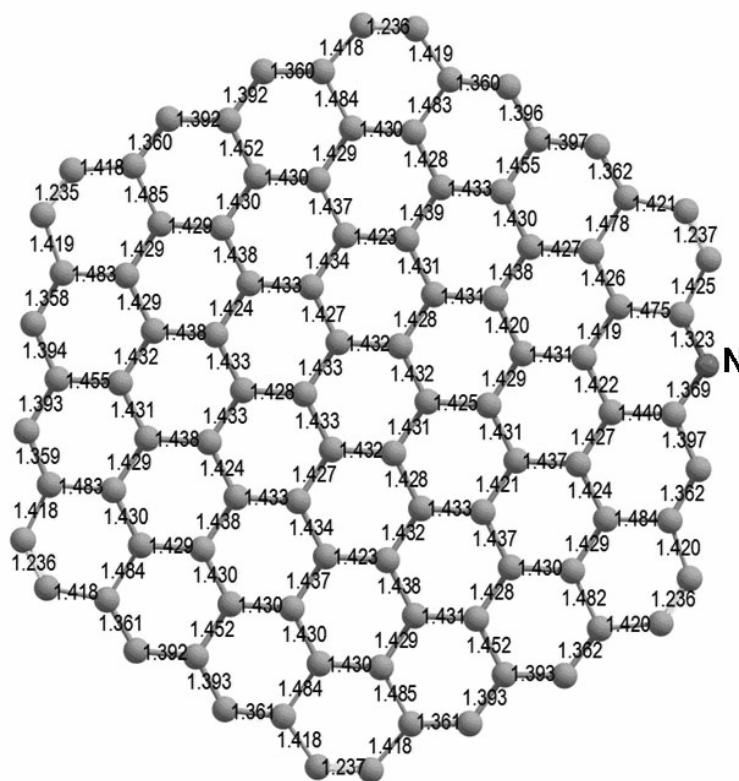


Рис. 4. Длины C–C связей (Å) равновесной конфигурации основного электронного состояния УНК-N(24) ($M=4$)

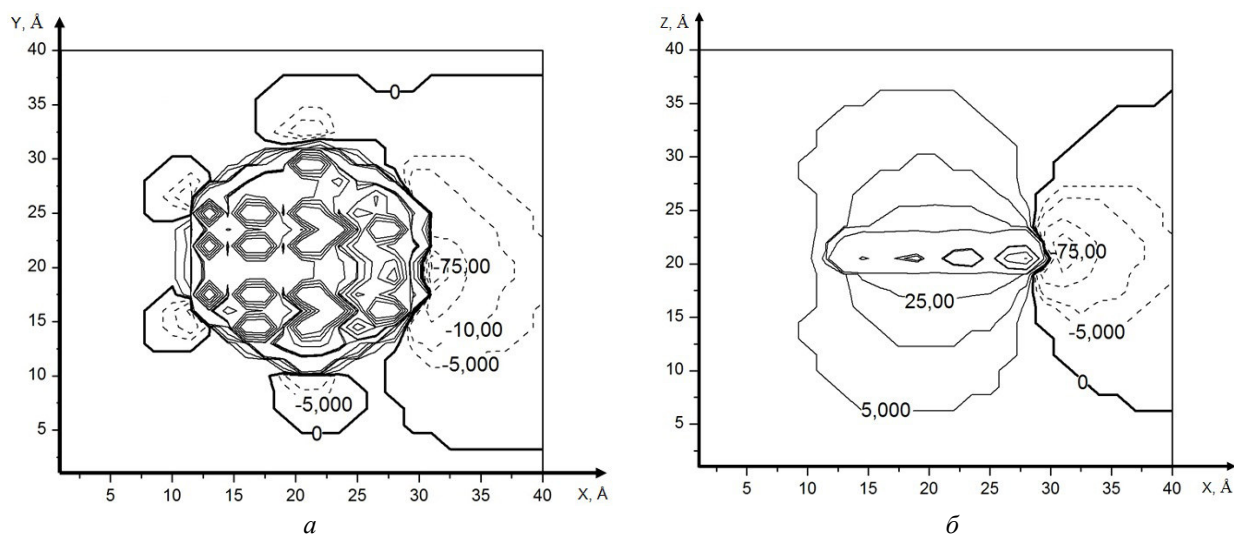


Рис. 5. Распределение молекулярного электростатического потенциала в окрестности азотсодержащей УНК-N(24): а – в плоскости атомов кластера; б – в плоскости, перпендикулярной плоскости кластера и содержащей атом N(24)

В литературе [23, 24], посвященной расчетам сдвигов уровней энергии остовных 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 энергии уровня N1s был использован коэффициент 1.026, который получается делением эмпирической величины для метиламина (399 эВ) [22, 23] на 389.01 эВ, вычисленную теоретически для этого же соединения. В работе [23] для этого коэффициента было приведено значение 1.024. Аналогичным образом был вычислен и коэффициент перерасчета шкалы энергии в окрестности остовного уровня C1s. Этот коэффициент рассчитан в результате деления полученной в эксперименте величины 284.3 эВ [24], свойственной для остовного 1s уровня sp^2 -гибридизованного атома углерода, на 277.6 эВ, которую дает расчет в использованном в работе приближении (ТФП, V3LYP, 6-31 G**), и оказался равным 1.024. Почти такое же значение (1.022) пересчетного коэффициента дано в [23].

Из рис. 6, на котором приведен спектр плотности одноэлектронных состояний

УНК-N(24) в пересчитанной шкале энергий, видно, что его условно можно разбить на три участка. Участок с максимумом -400.8 эВ отвечает распределению энергии остовного уровня N1s, а в интервале от -286.7 до -284.5 эВ распределению энергии остовного уровня C1s. Сложная структура спектра на этом участке обусловлена различным химическим окружением атомов углерода в УНК C₉N. Третий участок относится к одноэлектронным уровням энергии молекулярных орбиталей.

Энергия связи как валентных, так и остовных электронов определяется электростатическим потенциалом, создаваемым электронно-ядерной системой всего рассматриваемого кластера, и является сложной функцией его пространственного строения и распределения электронной плотности. Сопоставление экспериментальных данных по РЭС и результатов неэмпирических расчетов плотности одноэлектронных состояний дает основание для трактовки сдвигов последних использовать достаточно грубое, игнорирующее обменное взаимодействие электронов, приближение «электростатического потенциала», основанное на привычном для химии представлении о зарядах на атомах и переносе электронной плотности. Согласно этому приближению, энергия связи электрона остовного уровня рассматривается как функция эффективного заряда атома, к которому относится данный уровень, и

эффективных зарядов остальных атомов (кулоновское взаимодействие точечных зарядов). В рамках такого подхода можно объяснить сдвиги $N1s$ уровня в зависимости от положения атома азота в УНК-N, если принять во внимание сумму рассчитанных эффективных зарядов только на ближайших к атому N атомах углерода. Следовательно,

существует основная, преобладающая зависимость в изменении энергии связи основного электрона – она повышается при переносе электронной плотности на рассматриваемый атом от его ближайших соседей и понижается при переносе электронной плотности на соседние атомы от рассматриваемого.

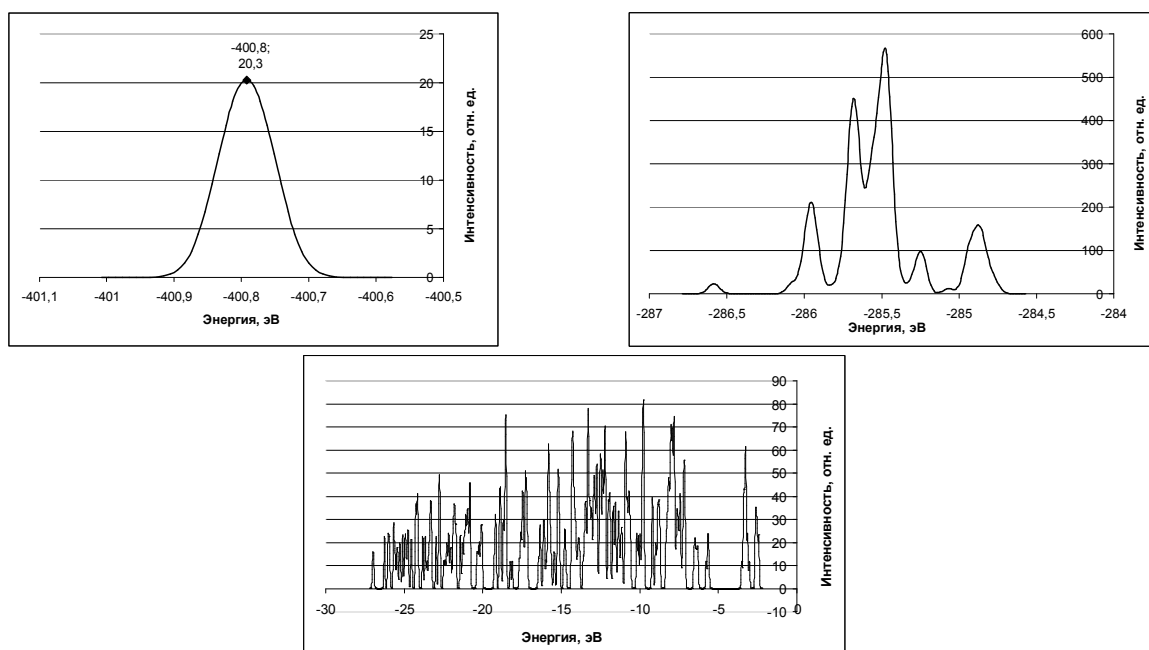


Рис. 6. Спектр плотности одноэлектронных состояний УНК-N(24) ($M=4$)

Согласно принятой схеме, энергия связи электрона основного уровня определяется в основном двумя факторами: формальным зарядом атома и относительными донорно-акцепторными свойствами этого атома и его соседей. Действительно, анализ экспериментальных данных РЭС показывает, что при заданном окружении атома (в нашем случае атом азота окружают два или три атома углерода) увеличение абсолютного значения отрицательного заряда или уменьшение положительного заряда всегда увеличивает энергию связи основного уровня. Такой сдвиг по шкале энергии принято называть положительным химическим сдвигом. Отрицательный химический сдвиг отвечает уменьшению энергии связывания основного электрона и возникает при уменьшении абсолютного значения отрицательного заряда или увеличении положительного заряда на атоме, к которому относится основной уровень.

В табл. 2, кроме эффективного заряда на атоме азота, приведены также эффективные заряды, рассчитанные на атомах углерода, непосредственно связанных с N, сумма зарядов на этих атомах C, положения максимумов плотности распределения основного уровня $N1s$ в исходной и пересчитанной шкалах энергии, а также сдвиги этих максимумов Δ относительно величины 389.01 эВ в зависимости от положения атома азота в УНК-N(24).

Анализ результатов табл. 2 показывает, что рассчитанные сдвиги положений максимума линии $N1s$ согласуются с опытно установленной закономерностью о связи эффективного заряда на атоме и сдвигом линии в РЭ спектре, обусловленным распределением заряда в системе.

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

– основное электронное состояние нечетноэлектронных изомеров УНК-N $C_{95}N$ в

некоторых случаях, в зависимости от положения в них атома азота, не дублетное;

– наиболее устойчивыми из кластеров $C_{95}N$ являются те, в которых атом азота занимает пиридиновую позицию в одном из зигзагообразных краев;

– равновесные конфигурации рассмотренных УНК-N $C_{95}N$ имеют характерные черты, свойственные равновесной конфигурации исходного кластера C_{96} ;

– наиболее высоким сродством к протону среди УНК-N $C_{95}N$ обладают те, у которых атом азота находится в пиридиновых позициях;

– максимум линии остоного уровня $N1s$ в кластерах $C_{95}N$ характеризуется положительным химическим сдвигом относительно положения этой линии в реперном для азотсодержащих соединений – метиламине;

– величина химического сдвига остоного 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.

Будова і властивості гексагональних вуглецевих нанокластерів $C_{95}N$ графеноподібної структури

О.С. Карпенко, В.В. Лобанов, М.Т. Картель

*Институт хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України
вул. Генерала Наумова, 17, Київ, 03164, Україна, karpenkooksana@ukr.net*

*Методом теорії функціоналу густини (B3LYP, 6-31 G**) розрахована рівноважна просторова будова, електронна структура і густина розподілу одноелектронних рівнів енергії вуглецевих азотовмісних нанокластерів $C_{95}N$ гексагональної форми. Показано, що зсув максимуму лінії $N1s$ щодо її положення в метиламіні в досліджених нанокластерах позитивний. Величина хімічного зсуву тим більша, чим вище абсолютне значення від'ємного заряду на атомі азоту, який, у свою чергу, збільшується при його переміщенні від периферії кластера до центрального гексагона.*

Ключові слова: теорія функціоналу густини, вуглецеві нанокластери, нанокластери гексагональної форми, азотовмісні нанокластери, графеноподібна структура, хімічні зсуви

Structure and properties of hexagonal carbon nanoclusters $C_{95}N$ of graphene-like structure

O.S. Karpenko, V.V. Lobanov, M.T. Kartel

*Chuiko Institute of Surface Chemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine
17 General Naumov Str., Kyiv, 03164, Ukraine, karpenkooksana@ukr.net*

The ideal multi-layered graphene, consisting of sp^2 -hybridized carbon atoms, has a sufficiently high chemical inertness with zero band gap. To change its physical and chemical properties, i.e. to increase reactivity and (or) to obtain a predetermined band gap, typically one has to transfer to carbon nanoclusters (CNC) with finite-size graphene structure; to create an ordered mono- or polyatomic vacancy system; to form so-called rippers; to produce substitution of one or more carbon atoms with electron donor or electron acceptor ones. You can combine several or all of these approaches.

It has been shown that the hexagon-shaped CNC C_{96} allows us to convey all the properties of objects of this kind. It has just been chosen as the base in the study on the properties of nitrogen doped CNC (CNC-N).

The equilibrium spatial structure, the electronic structure and the density distribution of single-electron energy levels of hexagon-shaped carbon nanoclusters $C_{95}N$ of grapheme-like structure have been calculated by means of density functional theory method (B3LYP, basis set 6-31 G**). It has been found as follows:

- the electronic ground states of odd electron isomers CNC-N $C_{95}N$, in some cases, depending on the position of the nitrogen atom, is not a doublet;
- the most stable $C_{95}N$ clusters are those where the nitrogen atom occupies the pyridinic position in zigzag edges;
- equilibrium configurations of considered CNC-N $C_{95}N$ have characteristic features inherent in those of the original cluster C_{96} ;
- the value of the chemical shift of core level N1s is the lowest for the pyridinic position of nitrogen atom and increases with distance of substituting nitrogen atom from the zigzag edge that corresponds to the experimentally found regularities of its connection with the effective charge on the nitrogen atom.

Keywords: density functional theory, carbon nanoclusters, hexagon-shaped carbon nanoclusters, nanoclusters $C_{95}N$, chemical shift

ЛИТЕРАТУРА

1. Abergel D.S.L., Apalkov V., Berashevich J., Ziegler K., Chakraborty T. Properties of graphene: a theoretical perspective // *Adv. Phys.* – 2010. – V. 59, N 4. – P. 261–482.
2. Barnarda Amanda S., Snook Ian K. Size- and shape-dependence of the graphene to graphane transformation in the absence of hydrogen // *J. Mater. Chem.* – 2010. – V. 20. – P. 10459–10464.
3. Lehtinen P.O., Foster A.S., Yuchen M. et al. Irradiation-Induced Magnetism in Graphite: A Density Functional Study // *Phys. Rev. Lett.* – 2004. – V. 93, N 18. – P. 187202-1–187202-4.
4. Amara H., Latil S., Meunier V. et al. Scanning tunneling microscopy fingerprints of point defects in graphene: A theoretical prediction // *Phys. Rev. B.* – 2007. – V. 76. – P. 115423-1–115423-10.
5. Barnarda Amanda S., Snook Ian K. Ripple induced changes in the wavefunction of graphene: an example of a fundamental symmetry breaking // *Nanoscale.* – 2012. – V. 4. – P. 1167–1170.
6. Dacheng W., Yunqi Liu, Yu Wang et al. Synthesis of N-Doped Graphene by Chemical Vapor Deposition and its Electrical Properties // *Nano Lett.* – 2009. – V. 9, N 5. – P. 1752–1758.
7. Sawada K., Ishii F., Saito M. et al. Phase Control of Graphene Nanoribbon by Carrier Doping: Appearance of Noncollinear Magnetism // *Nano Lett.* – 2009. – V. 9, N 1. – P. 269–272.
8. Dai Y., Long H., Wang X. et al. Versatile graphene quantum dots with tunable nitrogen doping // *Part. Part. Syst. Charact.* – 2014. – V. 31. – P. 597–604.
9. Nakada K., Fujita M., Dresselhaus G., Dresselhaus M.S. Edge state in graphene ribbons: Nanometer size effect and edge shape dependence // *Phys. Rev. B.* – 1996. – V. 54, N 24. – P. 17954–17961.
10. Brey L., Fertig H. Electronic states of graphene nanoribbons studied with the Dirac equation // *Phys. Rev. B.* – 2006. – V. 73. – P. 235411-1–235411-5.
11. Niimi Y., Matsui T., Kambara H. et al. Scanning tunneling microscopy and spectroscopy of the electronic local density of states of graphite surfaces near monoatomic step edges // *Phys. Rev. B.* – 2006. – V. 73. – P. 085421-1–085421-8.
12. Kobayashi Y., Fukui K., Enoki T., Kusakabe K. Edge state on hydrogen-terminated graphite edges investigated by scanning tunneling microscopy // *Phys. Rev. B.* – 2006. – V. 73. – P. 125415-1–125415-8.
13. 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.
14. Карпенко О.С., Лобанов В.В., Картель Н.Т. Строение и свойства углеродных нанокластеров гексагональной формы, содержащих одну и две моновакансии // *Сб. Поверхность.* – 2013. – Вып. 5(20). – С. 14–25.
15. Parr R.G., Yang W. Density-functional theory of atoms and molecules. – Oxford: Oxford Univ. Press., 1989. – 333 p.
16. Becke A.D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exchange // *J. Chem. Phys.* – 1993. – V. 98. – P. 5648–5652.
17. Lee C., Yang W., Parr R.G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density // *Phys. Rev. B.* – 1988. – V. 37, N 2. – P. 785–789.
18. Усачев Д.Ю., Федоров А.В., Вилков О.Ю. и др. Синтез и электронная структура графена, легированного атомами азота // *Физика твердого тела.* – 2013. – Т. 55, N 6. – P. 1231–1237.
19. Химическая энциклопедия / Редкол: Кнунянц И.Л. и др. – Москва: Советская энциклопедия, 1992. – Т. 3. – 639 с.

20. Нейланд О.Я. Органическая химия. – Москва: Высшая школа. 1990. – 751 с.
21. Drago R.S. *Physical Methods in Chemistry*. – Philadelphia, PA: W.B. Saunders Publishing Company, 1977. – 205 p.
22. Зигбан К., Нордлинг К., Фальман А. и др. Электронная спектроскопия. Москва: Мир, 1971. – 493 с.
23. Yamada Y., Kim J., Matsuo S., Sato S. Nitrogen-containing graphene analyzed by X-ray photoelectron spectroscopy // *Carbon*. – 2014. – V. 70. – P. 59–74.
24. Yamada Y., Yasuda H., Murota K. et al. Analysis of heat-treated graphite oxide by X-ray photoelectron spectroscopy // *J. Mater. Sci.* – 2013. – V. 48. – P. 8171–8198.

REFERENCES

1. Abergel D.S.L., Apalkov V., Berashevich J., Ziegler K., Chakraborty T. Properties of graphene: a theoretical perspective. *Adv. Phys.* 2010. **59**(4): 261.
2. Barnarda A.S., Snook I.K. Size- and shape-dependence of the graphene to graphane transformation in the absence of hydrogen. *J. Mater. Chem.* 2010. **20**: 10459.
3. Lehtinen P.O., Foster A.S., Yuchen Ma, Krashennnikov A.V., Nieminen R.M. Irradiation-Induced Magnetism in Graphite: A Density Functional Study. *Phys. Rev. Lett.* 2004. **93**(18): 187202.
4. Amara H., Latil S., Meunier V., Ph. Lambin, Charlier J.-C. Scanning tunneling microscopy fingerprints of point defects in graphene: A theoretical prediction. *Phys. Rev. B.* 2007. **76**: 115423.
5. Barnarda Amanda S., Snook Ian K. Ripple induced changes in the wavefunction of graphene: an example of a fundamental symmetry breaking. *Nanoscale.* 2012. **4**: 1167.
6. Dacheng Wei, Yunqi Liu, Yu Wang, Hongliang Zhang, Liping Huang, Gui Yu. Synthesis of N-Doped Graphene by Chemical Vapor Deposition and its Electrical Properties. *Nano Lett.* 2009. **9**(5): 1752.
7. Sawada K., Ishii F., Saito M., Okada S., Kawai T. Phase Control of Graphene Nanoribbon by Carrier Doping: Appearance of Noncollinear Magnetism. *Nano Lett.* 2009. **9**(1): 269.
8. 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. **31**: 597.
9. Nakada K., Fujita M., Dresselhaus G., Dresselhaus M.S. Edge state in graphene ribbons: Nanometer size effect and edge shape dependence. *Phys. Rev. B.* 1996. **54**(24): 17954.
10. Brey L., Fertig H. Electronic states of graphene nanoribbons studied with the Dirac equation. *Phys. Rev. B.* 2006. **73**: 235411.
11. Niimi Y., Matsui T., Kambara H., Tagami K., Tsukada M., Fukuyama Hiroshi. Scanning tunneling microscopy and spectroscopy of the electronic local density of states of graphite surfaces near monoatomic step edges. *Phys. Rev. B.* 2006. **73**: 085421.
12. Kobayashi Y., Fukui K., Enoki T., Kusakabe K. Edge state on hydrogen-terminated graphite edges investigated by scanning tunneling microscopy. *Phys. Rev. B.* 2006. **73**: 125415.
13. Karpenko O.S., Lobanov V.V., Kartel N.T. Properties of hexagon-shaped carbon nanoclusters. *Him. Fiz. Tehnol. Poverhni.* 2013. **4**(2): 123.
14. Karpenko O.S., Lobanov V.V., Kartel N.T. Structure and Properties Carbon Hexagonal Nanoclusters Containing One and Two Single Vacancies. *Poverkhnya (Surface)*. 2013. **5**: 5. [in Russian].
15. Parr R.G., Yang W. *Density-functional theory of atoms and molecules*. (Oxford: Oxford Univ. Press., 1989).
16. Becke A.D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exchange. *J. Chem. Phys.* 1993. **98**: 5648.
17. Lee C., Yang W., Parr R.G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys. Rev. B.* 1988. **37**(2): 785.
18. Usachov D.Y., Fedorov A.V., Vilkov O.Y., Senkovski B.V., Adamchik V.K. Synthesis and electronic structure of graphene doped with nitrogen atoms. *Solid State Phys.* 2013. **55**(6): 1231. [in Russian].
19. *Chemical encyclopedia*. V. 3. (Moscow: Sovetskaya encyclopedia, 1992).
20. Neiland O.Y. *Organic Chemistry*. (Moscow: Vishaya shkola, 1990). [in Russian].
21. Drago R.S. *Physical Methods in Chemistry*. (Philadelphia, PA: W.B. Saunders Publishing Company, 1977).
22. Zigban K., Nordling K., Falman A. *Electron Spectroscopy*. Band 2. (Moscow: Mir, 1971). [in Russian].
23. Yamada Y., Kim J., Matsuo S., Sato S. Nitrogen-containing graphene analyzed by X-ray photoelectron spectroscopy. *Carbon*. 2014. **70**: 59.
24. 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. **48**: 8171.

Поступила 16.11.2015, принята 31.03.2016