

## СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА УГЛЕРОДНЫХ НАНОКЛАСТЕРОВ ГЕКСАГОНАЛЬНОЙ ФОРМЫ, СОДЕРЖАЩИХ ОДНУ И ДВЕ МОНОВАКАНСИИ

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

*Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины,  
ул. Генерала Наумова, 17, Киев, 03164, Украина*

*Методом теории функционала плотности (B3LYP, базис 6-31 G\*\*) рассчитаны равновесные пространственные структуры и электронное строение углеродных нанокластеров (УНК), получаемых из нанокластера  $C_{96}$  гексагональной формы удалением из него одного или двух атомов. Для сравнения проведены расчеты аналогичных структур, образуемых при изъятии из полиароматической молекулы (ПАМ)  $C_{96}H_{24}$  также соответствующих одного или двух атомов углерода.*

*Показано:*

*- основное электронное состояние углеродных нанокластеров, содержащих одну  $C_{96-1(1)}$  и две изолированные моновакансии  $C_{96-2(1)}$ , а также системы  $C_{96-1(1)}H_{24}$ , – триплетное, в то время как системы  $C_{96-2(1)}H_{24}$  – квинтетное;*

*- локализация моновакансии в центральном гексагоне углеродного нанокластера не нарушает обособленности сопряженной цепи периферийных атомов углерода, как это имеет место для бездефектного УНК  $C_{96}$  гексагонального строения;*

*- спектр одноэлектронных уровней энергии кластеров, содержащих вакансии, характеризуется тем, что энергии нескольких фронтальных вакантных МО, распределенных по связям краевой циклической цепи, попадают в интервал энергий высших занятых МО;*

*- удаление атома из центрального гексагона УНК  $C_{96}$  приводит к «разрыхлению» структуры образованного кластера УНК  $C_{96-1(1)}$ , что находит свое отражение в уменьшении энергии образования второй моновакансии в УНК  $C_{96}$ ;*

*- удаление атома углерода из ПАМ  $C_{96}H_{24}$  стабилизирует образованную структуру, доказательством чего есть увеличение энергии образования моновакансии в системе  $C_{96-1(1)}H_{24}$  по сравнению с энергией образования моновакансии в ПАМ  $C_{96}H_{24}$ ;*

*- свойства углеродных нанокластеров, содержащих вакансии, отличаются от аналогичных свойств систем, получаемых из ПАМ удалением из нее атомов углерода.*

Сразу после разработки метода получения двухмерной однослойной сетки атомов углерода, находящихся в состоянии  $sp^2$ -гибридизации (графена) [1], было высказано достаточно обоснованное предположение о возможности замены кремния углеродом в элементной базе микроэлектроники и о переходе к молекулярной электронике [2]. Предпосылками к этому служили чрезвычайно большая скорость электронного транспорта, проявление эффекта Холла при комнатной температуре и ряд других электронных свойств графена [3]. Однако сам по себе графен, как бесконечная в двух измерениях система атомов углерода, находящихся в углах правильных шестиугольников, мало пригоден для нужд электроники, что связано с нулевой плотностью состояний на уровне Ферми и отсутствием запрещенной зоны.

Избавиться от этих недостатков, в принципе, можно несколькими методами, а именно: переходом к графеноподобной системе ограниченных размеров, т.е. введением границ определенного типа; созданием набора одно- и многоатомных вакансий; внедрением в сетку атомов углерода гетероатомов; нарушением периодической

структуры. Не исключается и комбинация нескольких или всех перечисленных способов.

Так, в ряде экспериментальных [4, 5] и теоретических [6, 7] работ было показано, что углеродные кластеры нанометрового размера графеноподобного строения обладают рядом уникальных свойств, которые не присущи массивным образцам углерода различной аллотропии. Прежде всего это относится к проявлению магнетизма в полимеризованных фуллеренах [8] и облученном графите [9], что стимулировало исследования физических и химических свойств различных наносистем, содержащих только атомы углерода, с целью создания легких немагнитических магнитов с точкой Кюри в диапазоне комнатных температур. Как оказалось, определяющую роль при этом, наряду с формой и видом границ, ограничивающих углеродный кластер, играют различного рода дефекты кристаллической структуры, в особенности одноатомные вакансии. Интерес к исследованию свойств графита, содержащего вакансии, возник в связи с использованием его в ядерных реакторах в качестве замедлителя нейтронов задолго до создания методов получения воспроизводимых образцов графена. Как модели, при этом рассматривались однослойные углеродные нанокластеры (УНК) графитоподобного строения. Особенно бурное развитие эти работы получили после осознания того, что одноатомный слой гексагонов из атомов углерода может рассматриваться как единственный структурный элемент многих  $sp^2$ -гибридизированных углеродных структур. Результаты, полученные как опытным путем, так и различными методами моделирования, в том числе и квантовохимическими, позволили выявить влияние наличия дефектов (вакансий) различных типов на электронные [10], термические [11], механические [12] свойства графеноподобных кластеров, а также на их реакционную способность и каталитическую активность [13].

В нашей предыдущей работе [14], посвященной квантовохимическому исследованию свойств идеальных (не содержащих дефекты) углеродных нанокластеров гексагональной формы, было показано, что, ограничиваясь кластером состава  $C_{96}$ , можно адекватно передать свойства углеродных нанокластеров конечных размеров с границами типа *zig-zag*. Также установлено, что основное электронное состояние (ОЭС) идеальных УНК  $C_{54}$ – $C_{216}$  гексагональной формы, несмотря на четное количество электронов в них, не синглетное, а именно триплетное или квинтетное, и определяется четным или нечетным количеством двукратно координированных атомов углерода ( $C^{(2)}$ ) в каждой из тождественных границ соответственно. Также расчеты свидетельствовали, что спектр одноэлектронных уровней энергии такой, что некоторые из них, отвечающие низшим вакантным молекулярным орбиталям (НВМО), попадают в диапазон энергий высших занятых молекулярных орбиталей (ВЗМО). Это относится к фронтальным НВМО, распределенным по химическим связям как всего кластера, так и граничной цепочки атомов. Размещение электронов на них не обеспечивает реализацию локализованных состояний на периферийных, т.е. расположенных на границах, двукратно координированных атомах углерода.

В связи с этим целью настоящей статьи есть выяснение влияния различного рода вакансий на мультиплетность ОЭС, на спектр одноэлектронных уровней энергии и на структурные свойства углеродных нанокластеров гексагональной формы, ограниченных только зигзагообразными краями.

В работе методом теории функционала плотности (ТФП) [15, 16] (обменно-корреляционный функционал B3LYP, базис 6-31 G\*\*) рассчитаны равновесные конфигурации и соответствующие полные энергии углеродных кластеров, которые можно считать также наноточками, получаемых удалением из УНК  $C_{96}$  идеальной

гексагональной формы одного ( $C_{96-1(1)}$ ) или двух несмежных ( $C_{96-2(1)}$ ) атомов углерода. Для сравнения рассмотрены аналогичные структуры, образуемые при изъятии из полиароматической молекулы (ПАМ)  $C_{96}H_{24}$  одного ( $C_{96-1(1)}H_{24}$ ) или двух ( $C_{96-2(1)}H_{24}$ ) атомов углерода. Именно этим методом были получены большинство присутствующих в литературе данных о строении и свойствах подобного типа систем [6, 7].

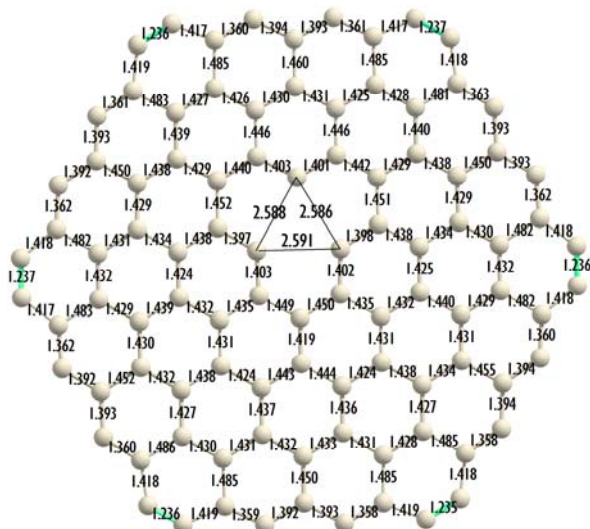
Все системы исследованы в состояниях с мультиплетностями  $M=1, 3, 5$ , а в некоторых случаях и в состоянии с  $M=7$ . Результаты расчетов отражены в таблице 1, из которой видно, что ОЭС УНК, содержащих вакансии различных типов, не синглетное, т. е. для них, как и для идеального УНК  $C_{96}$ , наблюдается спиновая поляризация. За нулевой уровень энергии для каждой из рассмотренных систем была выбрана энергия основного электронного состояния.

**Таблица 1.** Энергии (эВ) рассмотренных систем в различных спиновых состояниях\*

Мультиплетность (M)	Система				
	$C_{96}$	$C_{96-1(1)}$	$C_{96-2(1)}$	$C_{96-1(1)}H_{24}$	$C_{96-2(1)}H_{24}$
1	7,66	8,01	8,95	0,87	1,73
3	1,65	0	0	0	0,68
5	0	0,63	0,93	1,37	0
7	1,05	--	--	--	1,47

\* Прочерки в строке, относящейся к септетным состояниям, означают, что в этом состоянии системы не рассматривались, ибо их основное электронное состояние триплетное.

Длины связей равновесной конфигурации УНК  $C_{96-1(1)}$  в ОЭС ( $M=3$ ) приведены на рис. 1, который иллюстрирует, что удаление одного атома углерода из центрального гексагона идеального УНК  $C_{96}$  практически не влияет на строение краевой циклической цепи.

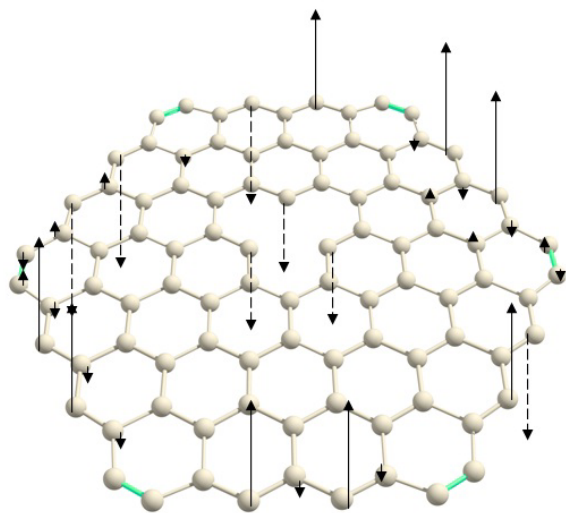


**Рис. 1.** Длины С–С связей и расстояния между атомами углерода, расположенными вокруг вакансии, в УНК  $C_{96-1(1)}$  ( $M=3$ ).

Как и в случае  $C_{96}$  ( $M=5$ ), в местах контактов зигзагообразных концов краевой циклической цепи длины углерод-углеродных связей составляют 1,235–1,237 Å, что сопоставимо с длиной связи в ацетилене (1,212 Å), а в каждом из семиатомных краевых фрагментах заметно альтернирование длин связей. Длины связей между атомами краевой циклической цепи и соседними атомами внутренней части кластера находятся в интервале от 1,450 до 1,485 Å. Это приводит к обособленности сопряженной  $\pi$ -системы краевой цепи от аналогичной системы центральной части УНК, что

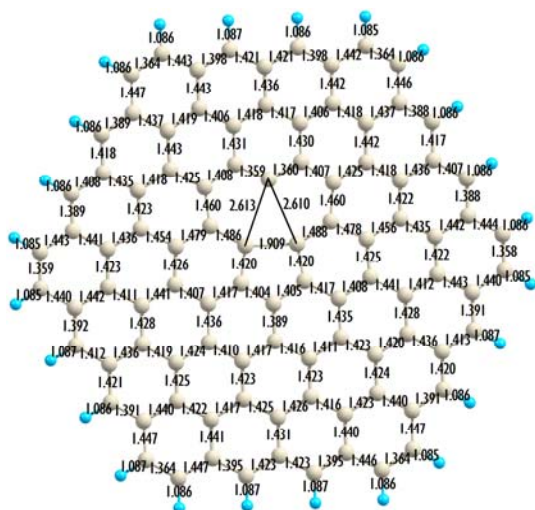
позволяет рассматривать первую как относительно самостоятельную. Существенная особенность пространственного строения УНК  $C_{96-1(1)}$  в триплетном состоянии состоит в возрастании расстояний между атомами углерода, окружающих вакансию, до 2,588–2,591 Å по сравнению с УНК  $C_{96}$ , в которой они составляют 2,478–2,486 Å. Этот результат противоречит данным, приведенным в некоторых работах. Так, в [17] в приближении ТФП для ПАМ  $C_{120}H_{27}$  в синглетном ОЭС получено, что после образования вакансии происходит сближение двух смежных с ней атомов углерода до расстояния 2,1 Å с образованием пентагона. Однако, как видно из табл. 1, в случае УНК  $C_{96-1(1)}$  синглетное состояние находится на 8,01 эВ выше триплетного. Аналогичный результат (приближение ТФП) с наложением периодических условий получен в работе [7], согласно которой в районе вакансии также образуется пентагон, длина одной из связей в котором составляет 2,2 Å. В этой работе ОЭС также предполагалось синглетным.

Увеличение  $C\cdots C$  расстояний в УНК  $C_{96-1(1)}$  ( $M=3$ ) вокруг вакансии очевидно можно объяснить, приняв во внимание распределение спиновой плотности ( $\sigma$ ) в нем. Из рис. 2 видно, что на всех двукратно координированных атомах углерода, окружающих вакансию, спиновая плотность одинакового знака. К тому же заряды на этих атомах положительны и имеют, как для системы, состоящей только из атомов одного типа, достаточно высокую величину, равную 0,2 ат.ед.



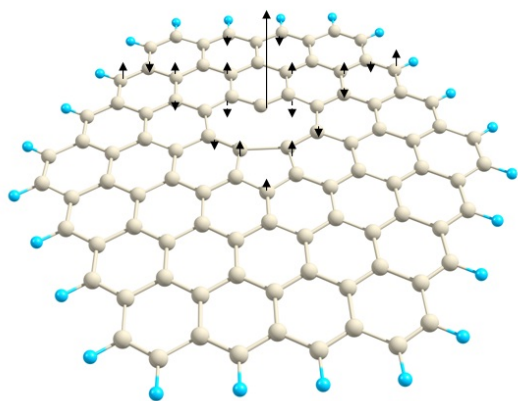
**Рис. 2.** Распределение спиновой плотности  $\sigma$  в УНК  $C_{96-1(1)}$  ( $M=3$ ). Сплошными стрелками показано распределение  $\sigma$   $\alpha$ -подсистемы, пунктирными –  $\beta$ -подсистемы. Длины стрелок пропорциональны спиновой плотности.

Несколько иная ситуация возникает при образовании аналогичной вакансии в ПАМ  $C_{96}H_{24}$ . Прежде всего, следует обратить внимание на то, что для системы  $C_{96-1(1)}H_{24}$  основное электронное состояние также триплетное ( $M=3$ ), однако энергетический зазор между триплетным и синглетным состояниями почти в десять раз меньше, чем в случае УНК  $C_{96}$  (см. табл. 1). В равновесной конфигурации системы  $C_{96-1(1)}H_{24}$  ( $M=3$ ) (см. рис. 3) между двумя атомами углерода, окружающими вакансию, возникает слабая ковалентная связь длиной 1,909 Å, что приводит к образованию пентагона. В этой системе длины  $C-C$  связей на стыках зигзагообразных краев составляют 1,358–1,364 Å, что позволяет отнести их к двойным связям. Длины связей между периферийными атомами углерода и атомами внутренней части системы значительно ниже, чем в кластере  $C_{96-1(1)}$  и находятся в интервале 1,431–1,443 Å. Это дает основание полагать, что удаление одного атома из центрального гексагона молекулы  $C_{96}H_{24}$  не приводит к обособлению сопряженной  $\pi$ -системы краевой цепочки атомов от аналогичным образом конъюгированной  $\pi$ -системы центральной ее части.



**Рис. 3.** Длины С–С и С–Н связей равновесной конфигурации системы  $C_{96-1(1)}H_{24}$  ( $M=3$ ).

Иначе, по сравнению с УНК  $C_{96-1(1)}$ , распределена спиновая плотность вокруг вакансии, созданной в ПАМ  $C_{96}H_{24}$ , т.е. в системе  $C_{96-1(1)}H_{24}$ . Так, на одном из трех атомов, окружающих вакансию, а именно на том, который не участвует в образовании пентагона, величина спиновой плотности составляет 1,2 ат. ед., в то время как на ближайших атомах имеет место альтернирование ее знака (рис. 4).



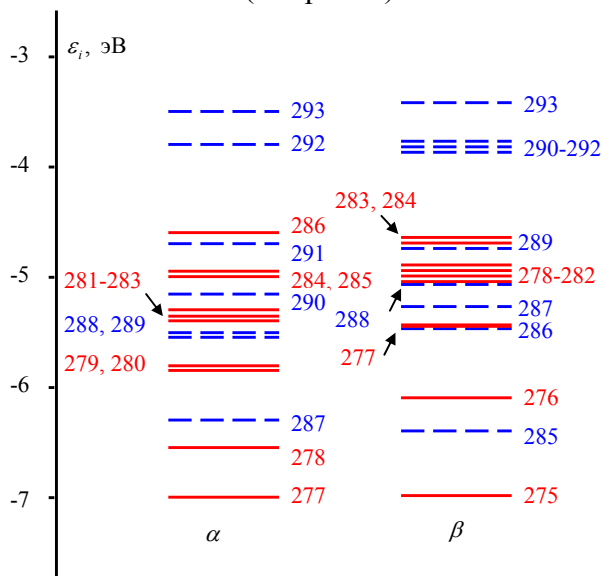
**Рис. 4.** Распределение  $\sigma$  в системе  $C_{96-1(1)}H_{24}$  ( $M=3$ ). Стрелками, направленными вверх, показано распределение  $\sigma$   $\alpha$ -подсистемы; направленными вниз –  $\beta$ -подсистемы. Длины стрелок пропорциональны спиновой плотности.

Очевидно такое отличие по сравнению с распределением  $\sigma$  в УНК  $C_{96-1(1)}$  обусловлено отсутствием двукратно координированных атомов по периферии системы  $C_{96-1(1)}H_{24}$ , на которых, в основном, и сосредоточивается спиновая плотность.

Для УНК  $C_{96-1(1)}$ , как и для бездефектного кластера  $C_{96}$ , на порядок заполнения одноэлектронных уровней энергии ( $\varepsilon_i$ ) электронами влияет присутствие в системе двукратно координированных атомов углерода по периферии кластера и вокруг вакансии. Это проявляется в том, что в части спектра, относящейся к фронтальным молекулярным орбиталям (МО), некоторые МО, энергия которых ниже энергии ВЗМО, оказываются незаполненными (см. рис. 5). Это относится к МО, которые распределены по химическим связям циклической граничной цепи. Одна из таких МО  $\alpha$ -подсистемы ( $\alpha$  287) изображена на рис. 6 а; энергия ее ниже энергии занятых МО ( $\alpha$  279– $\alpha$  286), имеющих однотипную структуру. Однотипность структуры проявляется в их преимущественной локализации на одном из  $C^{(2)}$  краевой цепи (рис. 6 б). Аналогичные выводы справедливы и в отношении МО  $\beta$ -подсистемы.

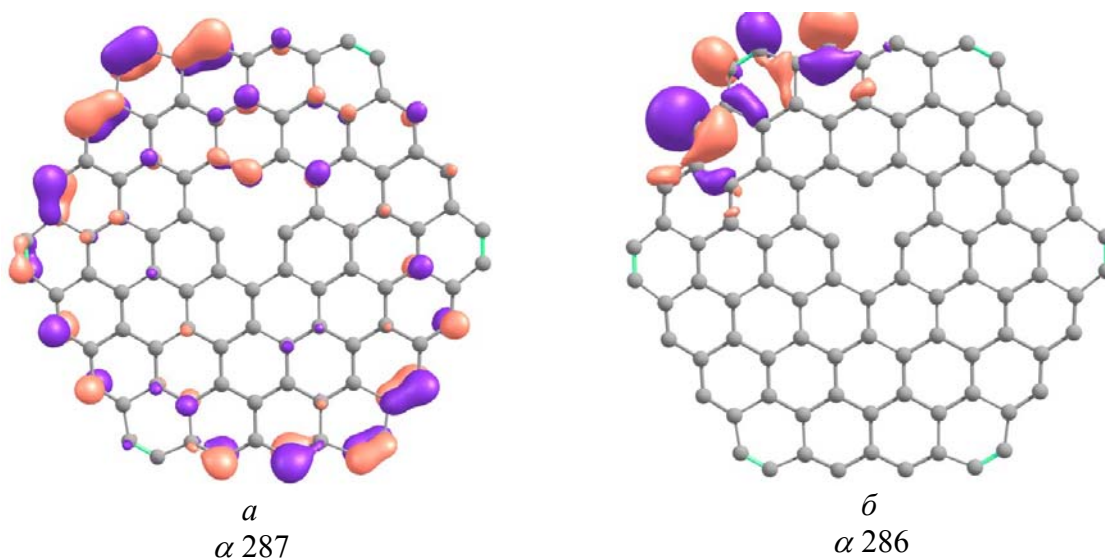
Влияние наличия неполностью координированных атомов углерода в системе, а, следовательно, локализованных на них электронных состояний на характер заполнения одноэлектронных уровней энергии четко проявляется при сравнении между собой спектров  $\varepsilon_i$  УНК  $C_{96-1(1)}$  и кластеров, получаемых удалением из него одного электрона

(кластер  $[C_{96-1(1)}]^+$ ) или присоединением к нему одного электрона (кластер  $[C_{96-1(1)}]^-$ ). Сравнивая рис. 5 и 7, можно заключить, что в результате ионизации УНК  $C_{96-1(1)}$  электрон покидает ВЗМО  $\alpha$  286, которая в исходном кластере была локализована на одном из  $C^{(2)}$  (рис. 6 б). В ОЭС ионизированного кластера  $[C_{96-1(1)}]^+$  ( $M=2$ ) структура этой орбитали уже иная и она оказывается распределенной по периферийным химическим связям (рис. 8 а). Такая ее делокализация не согласуется с наличием в системе  $[C_{96-1(1)}]^+$  атомов типа  $C^{(2)}$ , для которых характерна локализация на них одноэлектронных состояний. Поэтому, несмотря на ее незаполненность, соответствующий ей уровень энергии попадает в интервал энергий высших заполненных МО (см. рис. 7).

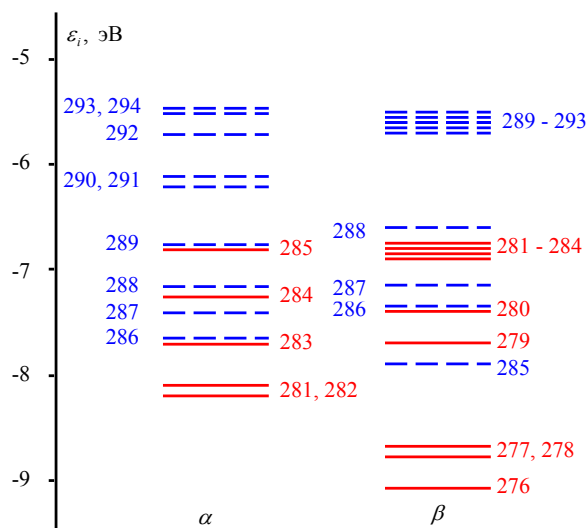


**Рис. 5.** Схема одноэлектронных уровней энергии  $\alpha$ - и  $\beta$ -подсистем ОЭС УНК  $C_{96-1(1)}$  (сплошными линиями изображены уровни энергии занятых МО, пунктирными – вакантных).

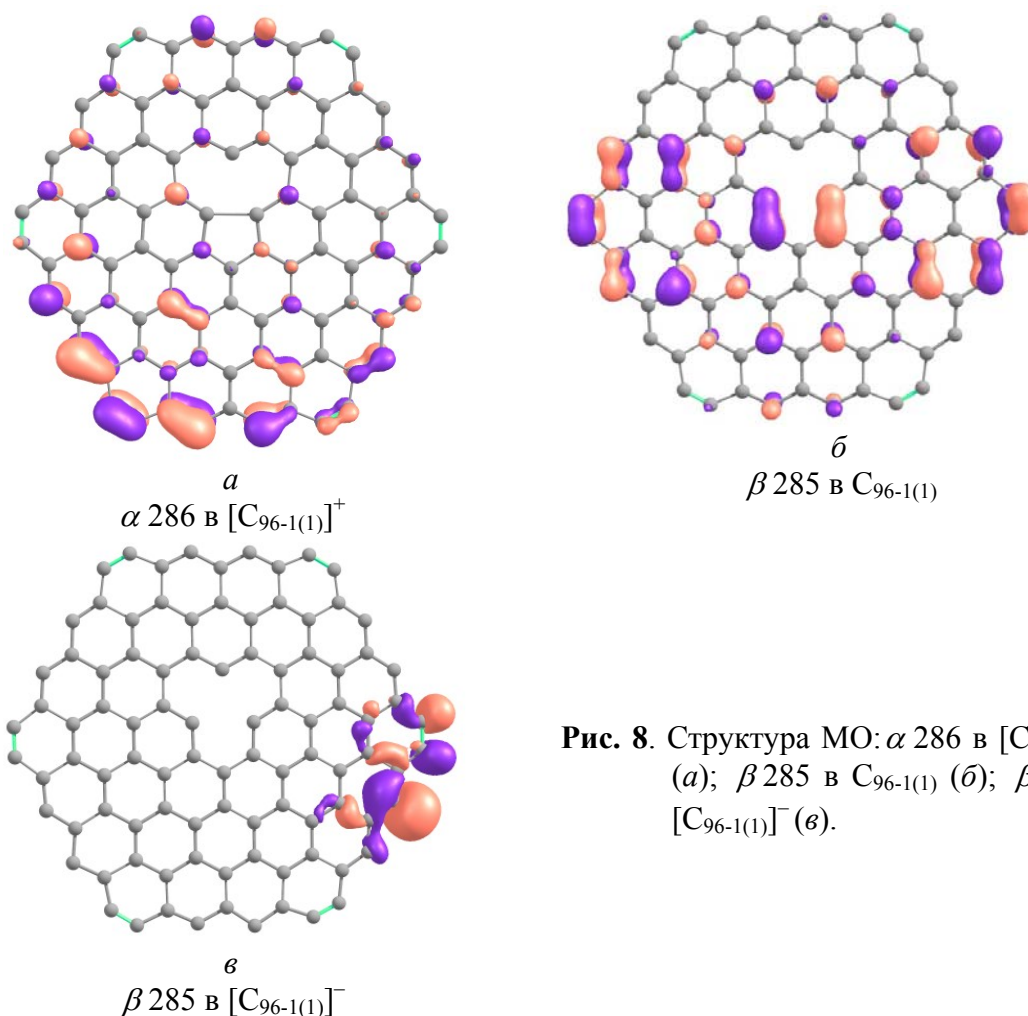
Иная картина наблюдается при присоединении электрона к кластеру  $C_{96-1(1)}$ , в котором наиболее низко лежащая вакантная МО  $\beta$  285 (рис. 7) распределена по восьми химическим связям (см. рис. 8 б). Размещение на этой орбитали электрона приводит к тому, что в анионе  $[C_{96-1(1)}]^-$  она оказывается уже занятой (рис. 9) и локализованной, а ее структура (рис. 8 в) согласуется с наличием по периферии системы атомов с сосредоточенными на них электронными состояниями.



**Рис. 6.** Структура нижней вакантной ( $\alpha$  287) и верхней занятой ( $\alpha$  286) МО УНК  $C_{96-1(1)}$ .



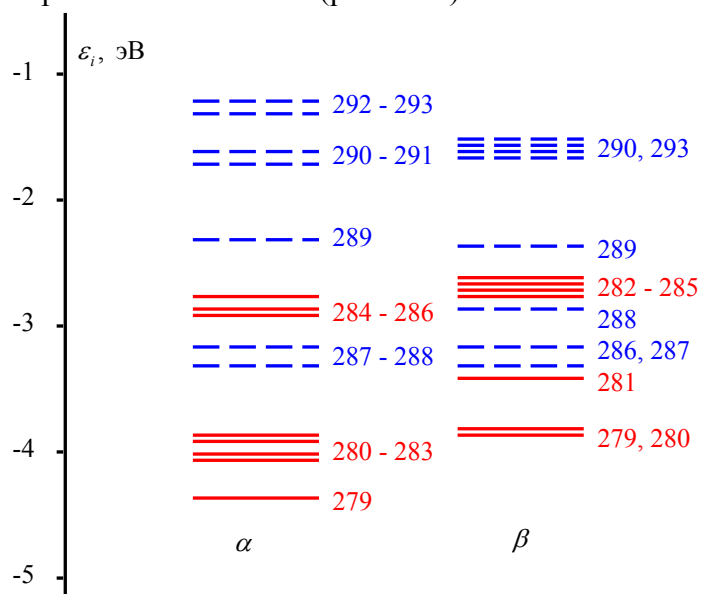
**Рис. 7.** Схема одноэлектронных уровней энергии  $\alpha$ - и  $\beta$ -подсистем ОЭС УНК  $[C_{96-1(1)}]^+$  (сплошными линиями изображены уровни энергии занятых МО, пунктирными – вакантных).



**Рис. 8.** Структура МО:  $\alpha$  286 в  $[C_{96-1(1)}]^+$  (*a*);  $\beta$  285 в  $C_{96-1(1)}$  (*б*);  $\beta$  285 в  $[C_{96-1(1)}]^-$  (*в*).

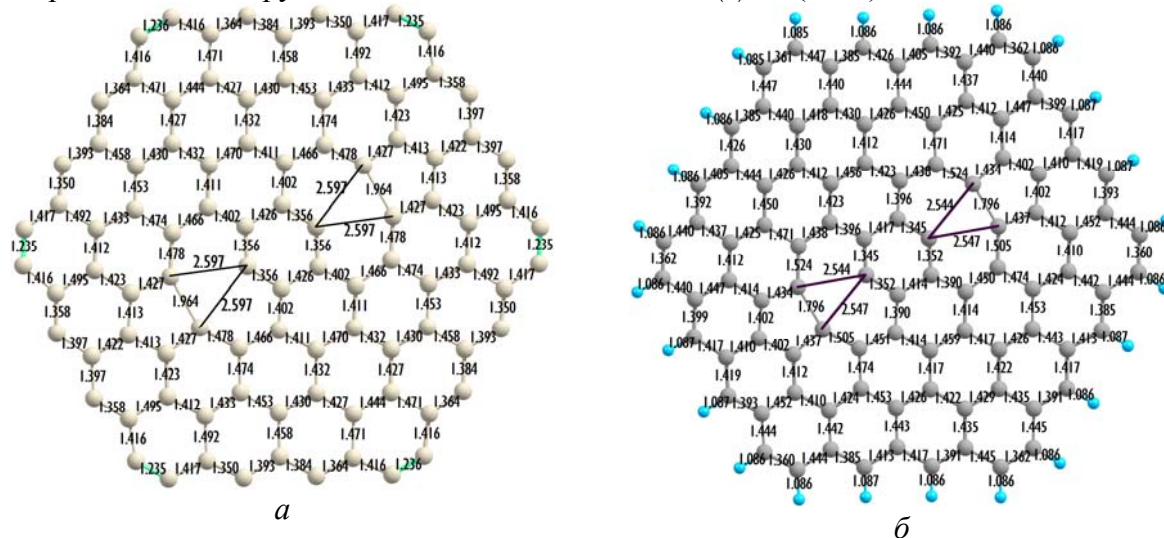
При удалении двух атомов углерода из первой циклической цепи УНК  $C_{96}$  образуется кластер (рис. 10 *a*), основное электронное состояние которого триплетное (см. табл. 1), а равновесная структура, в отличие от структуры кластера  $C_{96-1(1)}$  с моновакансией, характеризуется наличием двух пентагонов. Длины связей между парами атомов углерода, которые образуют каждый из пентагонов, составляет 1,964 Å.

Это позволяют отнести их к достаточно слабой, что обусловлено положительными зарядами (0,24 ат.ед.) на этих атомах. Спиновые плотности на каждом из трех атомов углерода, как и в случае одной моновакансии, имеют одинаковый знак с преимущественной локализацией на двукратно координированных атомах в окрестности вакансий (рис. 11 а).



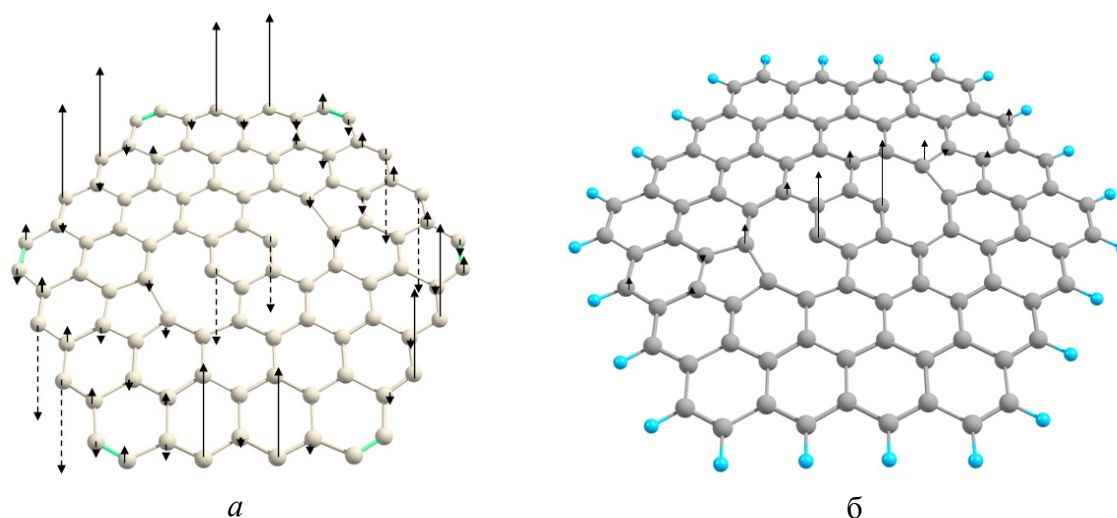
**Рис. 9.** Схема одноэлектронных уровней энергии  $\alpha$ - и  $\beta$ -подсистем ОЭС УНК  $[C_{96-1(1)}]^-$  (сплошными линиями изображены уровни энергии занятых МО, пунктирными – вакантных).

Для аналогичной по структуре системы  $C_{96-2(1)}H_{24}$ , образующейся при удалении из нее двух атомов углерода, ОЭС – квинтетное ( $M=5$ ) (см. табл. 1). В этом случае также характерно образование двух пентагонов, однако расстояние между сближенными атомами углерода почти на 0,2 Å меньше, чем в кластере  $C_{96-2(1)}$  ( $M=3$ ). Распределение спиновой плотности на атомах (рис. 11 б), окружающих каждую из вакансий, в системе  $C_{96-2(1)}H_{24}$  ( $M=5$ ) в общих чертах совпадает с аналогичным распределением вокруг моновакансии в системе  $C_{96-1(1)}H_{24}$  ( $M=3$ ).



**Рис. 10.** Равновесное пространственное строение УНК  $C_{96-2(1)}$  ( $M=3$ ) (а) и системы  $C_{96-2(1)}H_{24}$  ( $M=5$ ), получаемой из ПАМ  $C_{96}H_{24}$  удалением из нее двух атомов углерода (б).





**Рис. 11.** Распределение спиновой плотности в УНК  $C_{96-2(1)}$  ( $M=3$ ) (а) и системе  $C_{96-2(1)}H_{24}$  ( $M=5$ ) (б), получаемой из ПАМ  $C_{96}H_{24}$  удалением из нее двух атомов углерода.

В табл. 2 приведены полные энергии рассмотренных систем в их основных электронных состояниях, из которых можно получить оценочные сведения об энергиях удаления из УНК  $C_{96}$  и ПАМ  $C_{96}H_{24}$  атомов углерода. (При расчетах полная энергия атома углерода в изолированном состоянии была взята для триплетного состояния равной 37,843662 ат.ед.). Удаление из УНК  $C_{96}$  одного атома связано с затратой энергии 1572,4 кДж/моль (16,3 эВ), что в перерасчете на одну из трех разрываемых при этом связей составляет 524,1 кДж/моль. Образование УНК  $C_{96-2(1)}$  ( $M=3$ ) из кластера  $C_{96-1(1)}$  ( $M=3$ ) происходит с энергетическим эффектом 1342,6 кДж/моль (13,9 эВ), что при перерасчете на одну разрываемую связь дает величину 320,9 кДж/моль. Такое уменьшение энергии, затрачиваемой на удаление второго атома углерода, свидетельствует о дестабилизации кластера  $C_{96-1(1)}$  по отношению к исходному УНК  $C_{96}$ , т.е. второй из них можно считать более «рыхлым». Дополнительным аргументом в пользу высказанного предположения может служить увеличение расстояния ( $D$ ) между двумя наиболее удаленными друг от друга атомами углерода до 17,34 Å в УНК с моновакансией по сравнению с 17,14 Å в УНК  $C_{96}$ .

**Таблица 2.** Полные энергии (ат.ед.) УНК  $C_{96}$ , ПАМ  $C_{96}H_{24}$  и систем, получаемых из них при удалении одного или двух атомов углерода

	Энергия системы		
	Отсутствие вакансий	Одна вакансия	Две вакансии
УНК $C_{96}$	-3656,225213	-3617,781952	-3579,426596
ПАМ $C_{96}H_{24}$	-3672,550987	-3634,149517	-3595,680933

При удалении из ПАМ  $C_{96}H_{24}$  атома углерода на разрыв одной С–С связи затрачивается энергия 447,8 кДж/моль, при образовании второй моновакансии эта величина возрастает до 490,5 кДж/моль. Увеличение усредненной энергии С–С связи в системе  $C_{96-1(1)}$  ( $M=3$ ) по сравнению с исходной ПАМ  $C_{96}H_{24}$  коррелирует с уменьшением величины  $D$  при переходе от  $C_{96}H_{24}$  к  $C_{96-1(1)}H_{24}$ .

В связи с этим важно отметить, что приведенные численные значения энергий образования моновакансий в УНК и ПАМ не следует считать абсолютными, так как

они зависят от мест, из которых удаляются атомы углерода и взаимного размещения вакансий.

## Выводы

1. Из результатов выполненных расчетов следует, что ОЭС углеродных нанокластеров, полученных из УНК  $C_{96}$  идеальной гексагональной формы или ПАМ  $C_{96}H_{24}$  образованием в них одной или двух моновакансий, несмотря на четное количество электронов в рассматриваемых системах, не синглетное.

2. Пространственное строение УНК  $C_{96-1(1)}$  и  $C_{96-2(1)}$  таково, что  $2p_z$ -орбитали краевой циклической цепи образуют сопряженную систему, слабо связанную с  $\pi$ -системой центральной части кластера. Это позволяет считать эту цепь относительно изолированной, не участвующей в образовании единой сопряженной системы кластера. Для  $C_{96-1(1)}H_{24}$  и  $C_{96-2(1)}H_{24}$ , полученных из ПАМ  $C_{96}H_{24}$ , введение одной или двух моновакансий не нарушает единую сопряженную систему

3. Для спектра одноэлектронных уровней энергии УНК  $C_{96-1(1)}$  и  $C_{96-2(1)}$ , как и для УНК  $C_{96}$ , характерно то, что некоторые МО, распределенные по связям краевой циклической цепи, остаются вакантными, хотя соответствующие им энергии оказываются ниже энергии некоторых занятых МО.

4. Рассчитанные энергии образования одной и двух вакансий в УНК  $C_{96}$  и  $C_{96}H_{24}$  свидетельствуют о «разрыхлении» структуры при переходе от  $C_{96}$  к  $C_{96-1(1)}$ , в то время как для ПАМ  $C_{96}H_{24}$  введение вакансий «уплотняет» структуру.

5. Моделирование УНК, имеющих периферийные двукратно координированные атомы углерода, полиароматическими молекулами с атомами водорода, насыщающими оборванные связи периферийных атомов углерода, не позволяет адекватно передать их строение и свойства, что справедливо как для идеальных нанокластеров гексагональной формы, так и для кластеров, содержащих вакансии.

## Литература

1. Novoselov K.S., Geim A.K., Morozov S., Jiang D., Zhang Y., Duborov S., Grigorieva I., Firsov A. Electric field effect in atomically thin carbon films // *Science*. – 2004. – V. 306, N 5696. – P. 666–669.
2. Van Noorden R. Moving towards a grapheme world // *Nature*. – 2006. – V. 442, N 7170. – P. 228–229.
3. Aberger D., Apalkov V., Berashevich J., Zieler K., Chakraborty T. // *Properties of graphene: a theoretical perspective* // *Adv. Phys.* – 2010. – V. 59, N 4. – P. 261–482.
4. Ponomarenko L.A., Schedin F., Katsnelson M.I., Yang R., Hill E.W., Novoselov K.S., Geim A.K. Chaotic dirac billiard in graphene quantum dots // *Science*. – 2008. – V. 320, N 5874. – P. 356–358.
5. Katsnelson M.I., Novoselov K.S., Geim A.K. Chiral tunnelling and the klein paradox in graphene // *Nature Physics*. – 2006. – V. 2. – P. 620–625.
6. Viana-Gomes J., Pereira V.M., Peres N.M.R. Magnetism in strained graphene dots // *Phys. Rev. B*. – V. 80, N 24. – 2009. – P. 245436–245446.
7. Ma Y., Lehtinen P.O., Foster A.S., Nieminen R.M. Magnetic properties of vacancies in graphene and single-walled carbon nanotubes // *New J. Phys.* – 2004. – V. 6, N 68. – P. 1–15.
8. Makarova T.L., Sundqvist B, Höhne R., Esquinazi P., Kopelevich Y., Scharff P., Davydov V.A., Kashevarov L.S., Rakhmanina A.V.. Magnetic carbon // *Nature*. – 2001. – V. 413. – P. 716–718.

9. Esquinazi P., Setzer A., Höhne R., Semmelhack C., Spemann D., Butz T., Kohlstrunk B., Lösche M. Ferromagnetism in oriented graphite samples // Phys. Rev. B. – 2002. – V. 66, N 2. – P. 024429–024438.
10. Viana-Gomes J., Pereira V.M., Peres N.M.R. Magnetism in strained graphene dots // Phys. Rev. B. – 2009. – V. 80, N 24. – P. 245436–245446.
11. Chernozatonskii L.A., Sorokin P.B., Brüning J.W. Two-dimensional semiconducting nanostructures based on single graphene sheets with lines of adsorbed hydrogen atoms // Appl. Phys. Lett. – 2007. – V. 91. – P. 183103–183105.
12. Coronado E., Galán-Mascarós J.R., Gómez-García C.J., Laukhin V. Coexistence of ferromagnetism and metallic conductivity in a molecule-based layered compound // Nature. – 2001. – V. 408, N 681. – P. 447–449.
13. Jiang D., Sumpter B.G., Dai S. The unique chemical reactivity of a graphene nanoribbon's zigzag edge // J. Chem. Phys. – 2007. – V. 126. – P. 134701–134711.
14. Karpenko O.S., Lobanov V.V., Kartel N.T. Properties of hexagon-shaped carbon nanoclusters // Chem. Phys. Technol. Surf. – 2013. – V. 4, N 2. – P. 123–131.
15. Kohn W., Sham L.S. Self-consistent equation including exchange and correlation effect // Phys. Rev. A. – 1965. – V. 140, N 4. – P. 1133–1138.
16. Parr R.G., Yang W. Density-functional theory of atoms and molecules // Oxford: Oxford Univ. Press. – 1989. – 333 p.
17. El-Barbary A.A., Telling R.H., Ewels C.P., Heggie M.I., Briddon P.R. Structure and energetics of the vacancy in graphite // Phys. Rev. B. – 2003. – V. 68, N 14. – P. 144107–144113.

## **БУДОВА ТА ВЛАСТИВОСТІ ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОКЛАСТЕРІВ ГЕКСАГОНАЛЬНОЇ ФОРМИ, ЯКІ МІСТЯТЬ ОДНУ І ДВІ МОНОВАКАНСІЇ**

**О.С. Карпенко, В.В. Лобанов, М.Т. Каргель**

*Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України,  
вул. Генерала Наумова, 17, Київ, 03164, Україна*

*Методом теорії функціонала густини (B3LYP, базис 6-31G\*\*) розраховані рівноважні просторові структури та електронна будова вуглецевих нанокластерів (ВНК), які одержуються з нанокластера  $C_{96}$  гексагональної форми видаленням з нього одного або двох атомів. Для порівняння проведені розрахунки аналогічних структур, утворених при вилученні з ПАМ  $C_{96}H_{24}$ , також відповідно одного або двох атомів вуглецю.*

*Показано:*

*- основний електронний стан ВНК  $C_{96-1(1)}$  та  $C_{96-2(1)}$ , а також системи  $C_{96-1(1)}H_{24}$  – триплетний, в той час як системи  $C_{96-2(1)}$  – квінтетний;*

*- створення моновакансії в центральному гексагоні ВНК  $C_{96}$  не порушує відособленості спряженої системи ланцюга периферійних атомів вуглецю, як це має місце для бездефектного вуглецевого нанокластера  $C_{96}$  гексагональної будови;*

*- спектр одноелектронних рівнів енергії кластерів, що містять вакансії, характеризується тим, що енергії декількох фронтальних вакантних МО, локалізованих по зв'язках крайового циклічного ланцюга, потрапляють в інтервал енергій вищих зайнятих МО;*

- видалення атома з центрального гексагона ВНК  $C_{96}$  приводить до «розривлення» структури утвореного кластера  $C_{96-1(1)}$ , що знаходить своє відображення в зменшенні енергії видалення другого атома вуглецю з  $C_{96-1(1)}$ ;
- видалення атома вуглецю з ПАМ  $C_{96}H_{24}$  стабілізує утворену систему, доказом чого є зростання енергії утворення другої моновакансії в порівнянні з енергією створення першої моновакансії;
- властивості ВНК, що містять вакансії, відрізняються від аналогічних властивостей систем, одержаних з ПАМ видаленням з неї атомів вуглецю.

## STRUCTURE AND PROPERTIES OF HEXAGON-SHAPED CARBON NANOCCLUSERS CONTAINING ONE AND TWO SINGLE VACANCIES

**O.S. Karpenko, V.V. Lobanov, N.T. Kartel**

*Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine,  
17 General Naumov Str. Kyiv, 03164, Ukraine*

*The equilibrium spatial and electronic structures of carbon nanoclusters (CNC) derived from the hexagon-shaped nanocluster  $C_{96}$  due to removing one or two atoms have been calculated by density functional theory method (B3LYP, basis set 6-31 G\*\*). For comparison, calculations have been carried out of similar structures derived from polyaromatic molecule (PAM)  $C_{96}H_{24}$ .*

*It has been shown that:*

- *the electronic ground states of CNC  $C_{96-1(1)}$  and  $C_{96-2(1)}$  as well as that of  $C_{96-1(1)}H_{24}$  system are triplets while system  $C_{96-2(1)}$  is quintet;*
- *localization of monovacancy at the central hexagon of carbon CTC does not violate the isolation of peripheral conjugated chain of carbon atoms, as it is the case for a defect-free CNC  $C_{96}$  with hexagonal structure;*
- *the spectrum of one-electron energy levels of the clusters containing vacancies is characterized by the fact that the energies of some frontier vacant MOs distributed over bonds of edge cyclic chain fall into the energy range of the highest occupied MOs;*
- *removal of an atom from the central hexagon of CNC  $C_{96}$  leads to a "loosening" of the structure formed by the cluster of CNC  $C_{96-1(1)}$  what is reflected in the reduction of the formation energy of the second monovacancy of CNC  $C_{96}$ ;*
- *removal of a carbon atom from PAM  $C_{96}H_{24}$  stabilizes the structure formed, what is proved by an increase in the formation energy of monovacancy in  $C_{96-1(1)}H_{24}$  compared with that in PAM  $C_{96}H_{24}$ ;*
- *properties of carbon nanoclusters containing vacancies differ from those of the systems derived from PAM by removing carbon atoms.*