

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ХІМІЇ ПОВЕРХНІ ім. О.О. ЧУЙКА

КАРПЕНКО ОКСАНА СЕРГІЇВНА



УДК 544.18:546.26-162:544.723:544.43

**КВАНТОВО-ХІМІЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ
ГРАФЕНОПОДІБНИХ НАНОКЛАСТЕРІВ**

01.04.18 – фізика і хімія поверхні

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

КИЇВ – 2021

Дисертація є рукописом.

Роботу виконано в Інституті хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України.

Науковий керівник – доктор хімічних наук, професор
ЛОБАНОВ Віктор Васильович,
Інститут хімії поверхні ім. О.О.Чуйка НАН України,
завідувач відділу квантової хімії
та хімічної фізики наносистем.

Офіційні опоненти: доктор хімічних наук, професор,
член-кореспондент НАН України
СТРИЖАК Петро Євгенович,
Інститут фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського
НАН України,
завідувач відділу каталітичних синтезів на основі
одновуглецевих молекул;

доктор хімічних наук, професор
ІВАНОВ Володимир Венедиктович,
Харківський національний університет
ім. В.Н. Каразіна,
професор кафедри хімічного матеріалознавства.

Захист відбудеться «27» квітня 2021 року о 11:00 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д26.210.01 в Інституті хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України за адресою: 03164, Київ, вул. Генерала Наумова, 17.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Інституту хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України за адресою: 03164, Київ, вул. Генерала Наумова, 17.

Автореферат розіслано «25» березня 2021 року.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради Д26.210.01



А.М. Дацюк

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Обґрунтування вибору теми дослідження. Графен – двовимірна структура, складена з атомів Карбону, які розташовані у вузлах кристалічної ґратки типу «бджолині стільники» та з'єднані один із одним виключно ковалентними зв'язками. Найбільш поширена у природі форма вуглецю, графіт – розглядається як стос листків графену, зв'язаних між собою силами Ван-дер-Ваальса.

Синтезовані на тепер вуглецеві структури – нанотрубки та фулерени – можуть бути представлені згорнутими у трубку листами графену, або замоцунням сфери чи еліпсоїдів атомами С. Тому графен, як ключова квазідвовимірна вуглецева наноструктура, є основою тримірного графіту, одномірних нанотрубок і нульмірних фулеренів, що пояснює підвищений інтерес до вивчення його структури та фізико-хімічних властивостей.

Графеновим листам ідеальної структури властива нульова ширина забороненої зони та нульова густина одноелектронних станів на рівні Фермі. Реальні зразки графену мають кінцеві розміри та відрізняються, окрім розмірів, структурою країв, які обмежують лист графену та визначають його електронні властивості: ширину забороненої зони та рухливість носіїв струму. Другим фактором, який впливає на його властивості, є наявність точкових (вакансій) і топологічних дефектів.

Перераховані особливості графену актуалізують дослідження його фізико-хімічних властивостей методами сучасної квантової хімії при ретельній верифікації отриманих результатів даними відповідних експериментів.

Зв'язок роботи з науковими програмами. Дисертація виконана у рамках планових досліджень Інституту хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України є складовою науково-дослідних робіт:

1. «Моделювання рівноважних і нерівноважних процесів, які відбуваються при хімічному модифікуванні систем наночастинок різної природи, дії на них електромагнітного випромінювання та розробка нових методик одержання та дослідження властивостей нанорозмірних об'єктів, сформованих на поверхні кристалічних твердих тіл» (2013 – 2017) (№ держреєстрації 0113U001895);

2. «Моделювання процесів фізико-хімічного модифікування оксидних і вуглецевих наносистем різних розмірів та розмірності в умовах дії зовнішніх чинників» (2018 – 2020) (№ держреєстрації 0118U001427).

Мета і завдання дослідження. Мета роботи – встановлення структури та визначення властивостей вуглецевих нанокластерів (ВНК) графеноподібної будови методом теорії функціоналу густини та впливу на них розмірів, різних типів дефектів, допування атомами Нітрогену та Бору. Практичний інтерес представляють результати квантово-хімічних розрахунків фізичної та хімічної адсорбції молекули H_2 графеном та його допованими похідними. Важливим також є з'ясування причин каталітичної активності азотовмісних ВНК у реакції відновлення кисню (РВК).

Для досягнення цієї мети поставлені та вирішені такі завдання:

1) побудувати ряд ВНК $C_6 - C_{296}$ гексагональної форми, кожен із яких обмежений із шести боків краями типу «zigzag», визначити їх основний електронний стан (ОЕС), знайти рівноважну структуру, розподіли заряду, спінової густини та одноелектронних станів;

2) на прикладі ВНК C_{96} та поліароматичної молекули (ПАМ) $C_{96}H_{24}$ дослідити вплив уведення дефектів (моно- та бівакансій) на їх структурні та фізико-хімічні властивості;

3) знайти рівноважну структуру систем, у яких один чи декілька атомів C у ВНК C_{96} заміщені на атоми N , та розрахувати їхні фізико-хімічні властивості для встановлення кореляції між положенням атома N та енергією $N1s$ -стану;

4) побудувати адсорбційні комплекси молекули H_2 на моделях молекул пірену, коронену та їх аналогах, допованих атомами B й N ;

5) з'ясувати послідовність елементарних стадій РВК у кислому середовищі за участі допованого атомами N вуглецевого каталізатора.

Об'єкт дослідження – квантово-хімічне моделювання ВНК $C_6 - C_{296}$ гексагональної форми, обмежених із шести боків краями типу «zigzag», аналогічних їм ПАМ, систем отриманих із ВНК та ПАМ видаленням декількох атомів C та заміщенням одного, двох або трьох атомів C на атоми N , адсорбція молекули H_2 на графеноподібних кластерах, РВК.

Предмет дослідження – фізико-хімічні властивості ВНК $C_6 - C_{296}$ із дефектами різних типів: моно-, бівакансіями та із впровадженими у графенову сітку атомами N . Характеристики елементарних стадій адсорбції молекули H_2 та каталітичної РВК за участю азотовмісних вуглецевих матриць.

Методи дослідження. Розрахунки проведені спін-розширеним варіантом методу теорії функціоналу густини (ТФГ, *англ.* DFT) із залученням функціоналу U-B3LYP та базису 6-31G (d, p) за допомогою різних варіантів програмного модуля PC GAMESS (Firefly). Для урахування дисперсійних внесків у енергію утворення міжмолекулярних комплексів застосована дисперсійна поправка Грімме – D3.

Наукова новизна одержаних результатів.

1) показано, що ОЕС ВНК $C_{54} - C_{296}$ не є синглетним, а відповідає триплетам або квінтетам;

2) уперше встановлено, що $2p_z$ -атомні орбіталі (АО) атомів крайового циклічного ланцюжка (КЦЛ), утворюють спряжену систему, що не бере участі у кон'югованій системі ВНК;

3) для спектра одноелектронних енергій ВНК C_{96} уперше виявлено, що деякі молекулярні орбіталі (МО), розподілені по КЦЛ, залишаються вакантними, хоча відповідні їм енергії виявляються нижчими за енергії деяких зайнятих МО;

4) ОЕС ізомерів $C_{95}N$ у залежності від положення у них атома N – не є дублетним, а у найбільш стійкому із них ізомері – атом N займає піридинову позицію;

5) уперше з'ясовано, що величина хімічного зсуву рівня $N1s$ найменша для піридинового розташування атома N та зростає при віддаленні атома N від зигзагоподібного краю;

б) розраховані енергетичні параметри процесу хемосорбції молекули H_2 вказують на неефективність використання чистої вуглецевої матриці для хімічної адсорбції H_2 у порівнянні з азот- і боровмісними;

7) уперше розрахунками доведено, що каталітичну активність допованого атомами N графену в РВК можна пояснити збігом двох факторів, а саме – зменшенням ширини забороненої зони й активацією атомів C, які є сусідами атомів N.

Практичне значення одержаних результатів. Дані розрахунків щодо перемішування фронтальних зайнятих і вакантних МО гексагональних ВНК із зигзагоподібними краями по шкалі енергії можуть бути використані при конструюванні транзисторів на графенових нанострічках.

Розраховані енергії видалення атомів C із графену дозволяють оптимізувати експериментальні роботи щодо створення заданої системи дефектів у ВНК.

Встановлений висновок щодо активації атомів C атомами N в азотовмісних вуглецевих каталізаторах може стати у нагоді при синтезі каталізаторів РВК.

Особистий внесок здобувача. Дисертантом здійснено підбір та аналіз даних літератури, проведено розрахунки (у співпраці з к.х.н. Є.М. Дем'яненко). Постановка задач, узгодження проведення розрахунків, обговорення результатів, формулювання висновків, написання статей проводилося разом із науковим керівником – д.х.н., проф. В.В. Лобановим (за участі к.ф.-м.н., ст.н.с. В.С. Куця).

Апробація результатів дисертації. Матеріали роботи доповідались і обговорювались на семінарах і конференціях різного рівня: Хімія, фізика та технологія модифікування поверхні: Всеукраїнська конференція за участю іноземних учених (Київ, 20–22 травня, 2009); Прикладна фізична хімія і нанохімія: Міжнародна конференція (Судак, 10–14 жовтня, 2009); Сучасні проблеми теоретичної фізики: Конференція молодих вчених (Київ, 24–26 грудня, 2009); Хімічні проблеми сьогодення: Четверта Всеукраїнська наукова конференція студентів, аспірантів і молодих учених (Донецьк, 16–18 березня, 2010); Комп'ютерне моделювання в хімії та технологіях і сталий розвиток: тези доповідей Другої міжнародної науково-практичної конференції (Київ, 12–15 травня, 2010); Сборник тезисов симпозиума «Современные проблемы нанокатализа» с международным участием (Ужгород, 24–28 сентября, 2012); Third Inter. Conf. on Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials (Sorrento, Italy, 3–7 March, 2013); 2nd Ukrainian-French School-Seminar «Carbon Nanomaterials: Structure and Properties» (Ukraine, Beregove, 16–20 September, 2013); II Inter. Conf. «Applied Physico-Inorganic Chemistry» (Sevastopol, 23–26 September, 2013); Annual World Conference on Carbon (Copacabana, Rio de Janeiro, Brazil, 14–19 July, 2013); IV Международная научная конференция: Наноструктурные материалы – 2014: Беларусь – Россия – Украина (Минск, 7–10 октября, 2014);

XIV Polish-Ukrainian Symposium (Zakopane, Poland, September 9–13, 2014); XV Міжн. конф. з фізики і технології тонких плівок і наносистем (Івано-Франківськ, 11–16 травня, 2015); Всеукр. конф. «Хімія, фізика та технологія поверхні» (Київ, 13–15 травня 2015); Clusters and Nanostructured Materials (CNM-4) (Uzhgorod, 12–16 October, 2015); IX Inter. Conf. «Topical Problems of Semiconductor Physics» (Truskavets, 16–20 May, 2016); The World Conference on Carbon (State College, PA, USA, 10–15 July 2016); XXVII Межд. научная конф. «Дисперсные системы» (Одесса, 19–23 сентября, 2016); XVI Міжн. конф. з фізики і технології тонких плівок та наносистем (Івано-Франківськ, 15–20 травня, 2017); XVI Наукова конф. «Львівські хімічні читання – 2017» (Львів, 28–31 травня 2017); II Symposium «Modern problems of nanocatalysis» NANOCAT-2017 (Kyiv, September 24–29, 2017); 2nd Intern. Conf. on applied surface science (ICASS) (China, Dalian, 12–15 June, 2017); Сесія «Фундаментальні аспекти відновлювально-водневої енергетики і паливно-комірчанних технологій» (Київ, 7 грудня, 2017); Chemistry, Physics and Technology of Surface. Ukr. Conf. with Intern. part. (Kyiv, 23–24 May, 2018); X Intern. Conf. Topical problems of semicon. physics (Truskavets, June 25–28, 2018); XVII Міжнар. наук.-практ. конф. «Відновлювана енергетика та енергоефективність у XXI столітті» (Київ, 26–28 вересня, 2018); XVII Inter. Freik conf. ICPTTFN-XVII (Ivano-Frankivsk, 20–25 May, 2019); XII International Conference «Electronic Processes in Organic and Inorganic Materials» (ICEPOM-12) (Kamianets-Podilskyi, Ukraine, 1–5 June, 2020); Всеукр. Конф. з міжн. участю «Хімія, фізика та технологія поверхні» (Київ, 23–25 жовтня, 2020).

Публікації. Основні результати роботи викладені у 44 публікаціях: 6 статей (з них 5 – у фахових журналах України, 1 стаття входить до міжнародних наукометричних баз), 1 розділ у монографії та тези 37 доповідей на наукових конференціях.

Структура й обсяг дисертації. Дисертація складається із вступу, 6 розділів, висновків, списку використаних джерел із 275 найменувань (30 кирилицею та 245 латиницею) і викладена на 199 сторінках друкованого тексту, включає 7 таблиць та 100 рисунків.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі представлено загальну характеристику роботи, обґрунтовано актуальність дослідження, його мету й основні завдання, розкрита новизна та практичне значення роботи, показано основний внесок здобувача.

У першому розділі «Загальні фізичні, хімічні та фізико-хімічні властивості графену» наведено огляд літератури щодо властивостей графену та способів його модифікування.

У другому розділі «Структура та властивості вуглецевих нанокластерів гексагональної форми» розглянуто електронну та просторову будову ВНК $C_6 - C_{294}$, обмежених шістьма зигзагоподібними кряями. ОЕС кластерів C_6 і C_{24} є синглетним, для інших же найнижчими за енергією є триплетні та квінтетні стани (табл. 1).

Енергії (eV) ВНК C₆ – C₂₉₄ у різних спінових станах*

Мультиплетність електронного стану (M), (спінове квантове число, S)	Вуглецевий нанокластер						
	C ₆	C ₂₄	C ₅₄	C ₉₆	C ₁₅₀	C ₂₁₆	C ₂₉₄
1 (S=0)	0,00	0,00	5,60	7,66	12,18	13,56	17,42
3 (S=1)	1,17 (2,0)	2,74 (2,1)	0,00 (2,0)	1,65 (2,3)	0,00 (2,3)	0,39 (2,1)	0,00 (2,4)
5 (S=2)	2,14 (6,0)	2,96 (6,0)	0,70 (6,2)	0,00 (6,1)	1,57 (6,2)	0,00 (6,2)	2,95 (6,6)
7 (S=3)	–	7,64 (12,0)	2,12 (12,0)	1,05 (12,5)	2,81 (12,1)	0,80 (12,8)	27,03 (12,4)

Примітка * – За нульовий рівень енергії кожного ВНК прийнята енергія його ОЕС. У дужках подані власні значення оператора квадрату спінового моменту для хвильових функцій різної мультиплетності.

З рис. 1, на якому наведена залежність розрахованої енергії атомізації ($E_{ат}^{\#}$), що припадає на один зв'язок для ОЕС ВНК C₆ – C₂₉₄, видно, що для кластерів C₆ – C₅₄ вона майже експоненційно спадає зі збільшенням кількості атомів. Починаючи з C₉₆, $E_{ат}^{\#}$ лінійно змінюється з розміром кластера, а починаючи з C₂₁₆, ця величина виходить на плато. Тому за характеристику, що визначає розмір кластера, достатній для адекватної передачі властивостей всіх представників ряду, вибраний параметр $E_{ат}^{\#}$. Надалі (як типові ілюстрації) докладно розглянуто дані, отримані для ВНК C₉₆ в ОЕС (табл. 1).

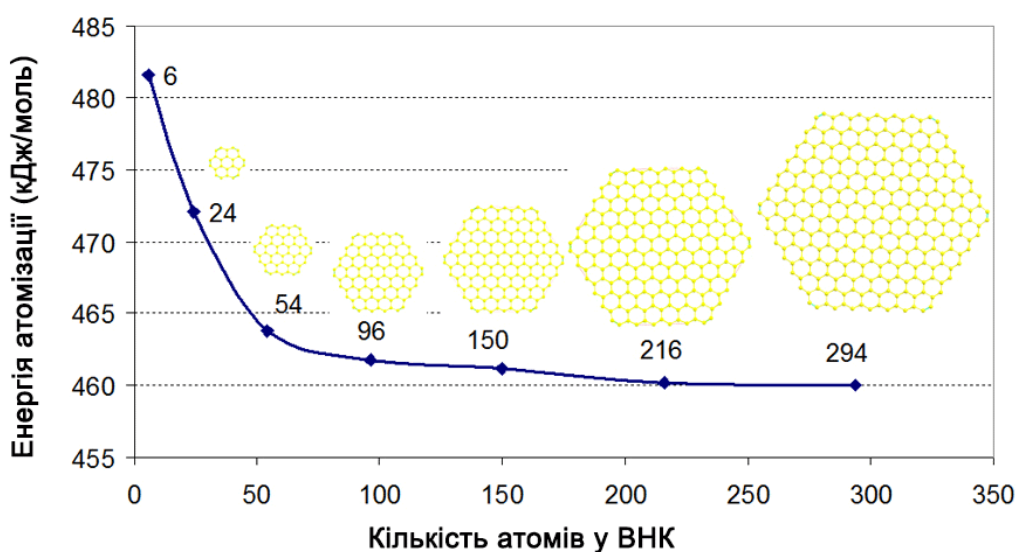


Рис. 1 Залежність енергії атомізації, усередненої по усім зв'язкам у ОЕС ВНК C₆ – C₂₉₄, від кількості у них атомів

Як видно з рис. 2, всі довжини зв'язків центрального гексагона (ЦГ) ВНК C_{96} становлять 1,433 – 1,434 Å (у молекулі бензену 1,399 Å), що характерно також для усіх розглянутих ВНК. Чітко простежується тенденція до укорочування зв'язків ОЕС зі збільшенням кількості атомів у них. У першому (I) циклічному ланцюжку вже помітно чергування довжин зв'язків від 1,424 до 1,434 Å, які потрапляють в інтервал між довжинами у етані (1,534 Å) й етилені (1,337 Å).

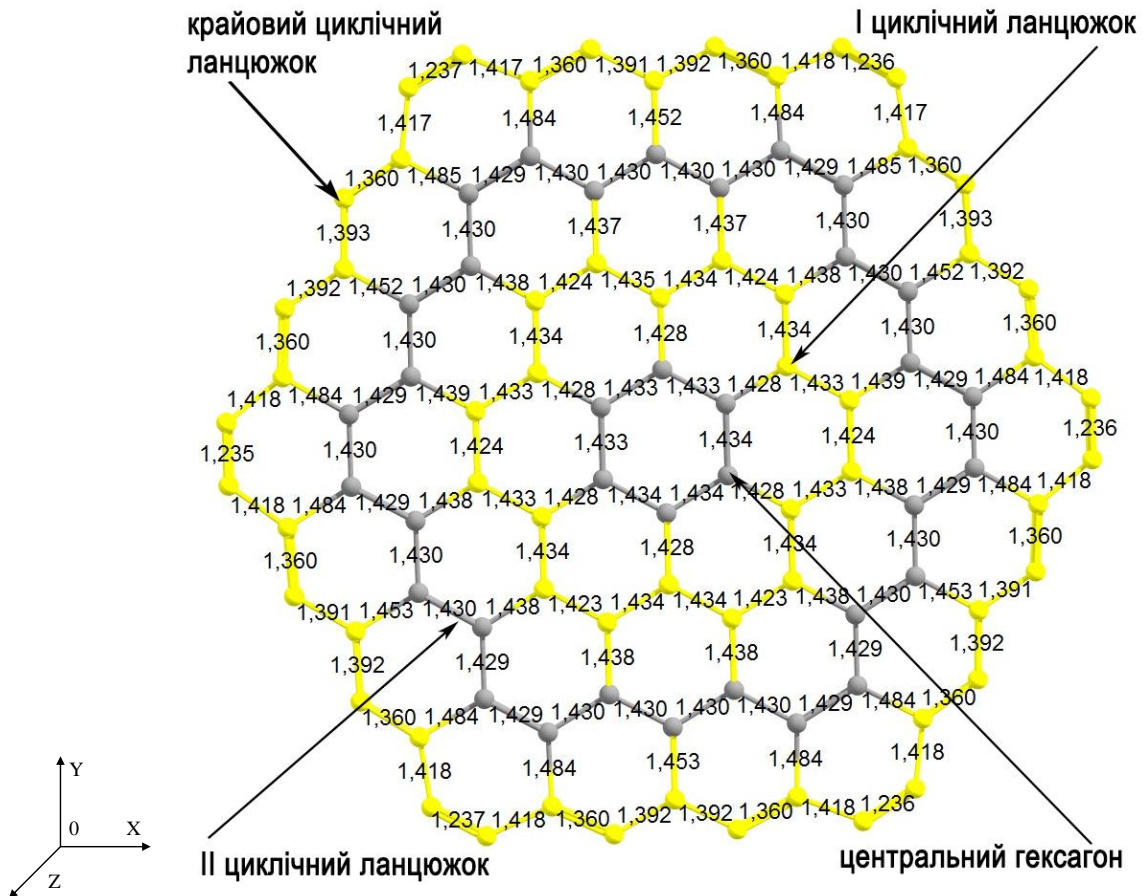


Рис. 2 Довжини зв'язків рівноважної конфігурації ОЕС ВНК C_{96}

Довжини зв'язків, які з'єднують атоми ЦГ та ланцюжка I, однакові й становлять 1,428 Å. У другому (II) циклічному ланцюжку довжини всіх зв'язків практично однакові (1,429 – 1,430 Å). Зв'язки між атомами ланцюжків I та II також мають майже однакову довжину (1,437 – 1,439 Å) і перевищують аналогічні зв'язки між ЦГ та ланцюжком I. Кожний із шести країв ВНК містить сім атомів, два з яких (на стиках з аналогічними краями) беруть участь в утворенні потрійних зв'язків, довжини яких становлять 1,236 Å (в ацетилені 1,212 Å). У кожному із шести країв помітне чергування довжин зв'язків. Атоми КЦЛ та ланцюжка II з'єднані досить довгими зв'язками (від 1,452 до 1,484 Å), які помітно перевищують довжини зв'язків у бензені (1,399 Å). Тому можна вважати, що $2p_z$ -АО атомів КЦЛ майже не беруть участі у спряженні з $2p_z$ -АО атомів ланцюжка II і π -систему КЦЛ слід розглядати як відносно ізольовану від π -системи кластера.

Наявність локалізованих (майже потрійних) зв'язків у ВНК C_{96} свідчить про можливість перебігу за їхньою участю реакцій електрофільного приєднання. Молекула реагенту, що атакує ненасичений зв'язок, значно поляризується. Одержати уявлення про ступінь поляризації можна з розподілів молекулярного електростатичного потенціалу (ρ). З рис. 3 а видно, що у площині ВНК C_{96} (XOY) біля кожного з потрійних зв'язків локалізована компактна область негативних значень ρ . Із розподілу ρ у площині XOZ , яка проходить через центри пари периферійних потрійних зв'язків (рис. 3 б), видно, що область негативних значень ρ поширюється на нескінченно велику відстань від них. Це обумовлює можливість безбар'єрного доступу катіонів і невеликих протонодонорних молекул до потрійних зв'язків.

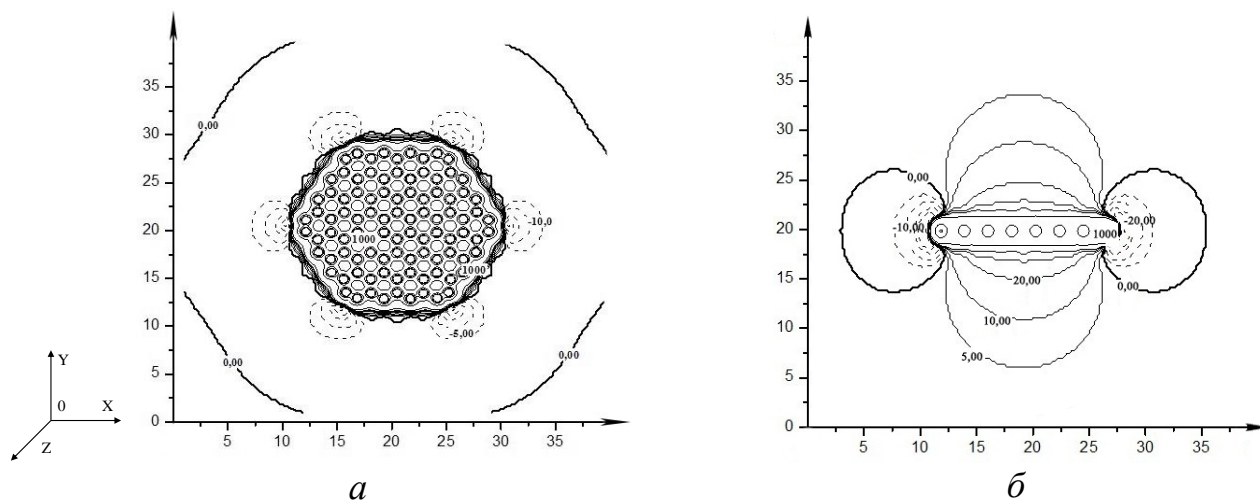


Рис. 3 Розподіл ρ у площині ВНК C_{96} (а) й у площині XOZ (б) (кДж/моль)

На рис. 4 наведений спектр одноелектронних рівнів енергії (ε_i) ОЕС ВНК C_{96} , із якого видно, що енергії декількох нижчих вакантних МО потрапляють в інтервал енергій верхніх зайнятих МО. Дві вимоги, що суперечать одна одній, необхідно задовольнити для реалізації подібної схеми. Перша з них очевидна – насамперед, заповнюються МО, які забезпечують мінімум енергії системи. Друга – обумовлена специфікою об'єкта, а саме наявністю у ньому двократно координуваних атомів ($C^{(2)}$), на кожному з яких локалізується одноелектронний стан.

Аналіз структури МО α -підсистеми свідчить, що нижчі вакантні МО, які розташовуються вище зайнятих, делокалізовані по усьому кластеру і мають (в основному) антизв'язуючий π^* -характер. Вакантні орбіталі, що потрапляють у діапазон енергій зайнятих МО, розподілені винятково по периферії кластера й зосереджені на потрійних і подвійних зв'язках КЦЛ. Тому, заповнення таких МО виключає можливість локалізації електронних станів на некомпенсованих зв'язках атомів $C^{(2)}$. Кожна із фронтальних зайнятих МО на 100 % зосереджена на одному із країв ВНК C_{96} і забезпечує реалізацію у системі станів, локалізованих на некомпенсованих зв'язках. Аналогічні висновки справедливі також і для β -підсистеми.

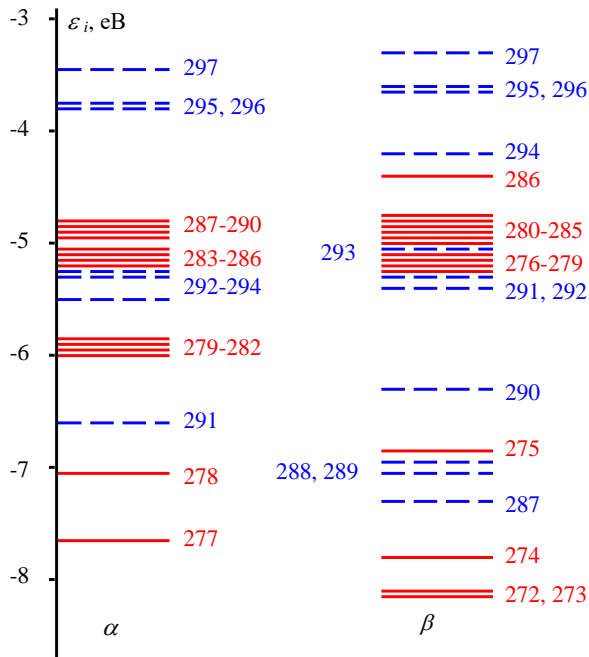


Рис. 4 Схема одноелектронних рівнів енергії фронтальних МО α - і β -підсистем ОЕС ВНК C_{96} (суцільними лініями зображені енергії зайнятих МО, пунктирними – вакантних)

Застосовуючи описану в дисертації процедуру визначення енергій МО, які локалізовані на певних атомах ВНК C_{96} , виконано віднесення піків теоретично розрахованого спектра густини ε_i в інтервалі енергії основного рівня $C1s$. Так, пік з енергією $-285,86$ еВ відноситься до $C1s$ (рис. 5) стану атомів типу 38 КЦЛ (нумерація атомів наведена на рис. 6). Усього атомів такого типу 12. Пік з енергією $-285,57$ еВ зумовлений внесками від $C1s$ -стану атомів $C^{(2)}$ (тип 22), кількість їх також становить 12. Максимум у спектрі густини ε_i з енергією $-285,38$ еВ сформований внесками від густини станів 12 атомів типу 34 (енергія $-285,42$ еВ) та внесками $C1s$ -станів 12 атомів типу 18 з енергією $-285,38$ еВ. Три максимуми у спектрі з найнижчими енергіями $-285,14$, $-284,83$ та $-284,77$ еВ обумовлені $1s$ -електронами атомів типів 6, 8 та 50 відповідно.

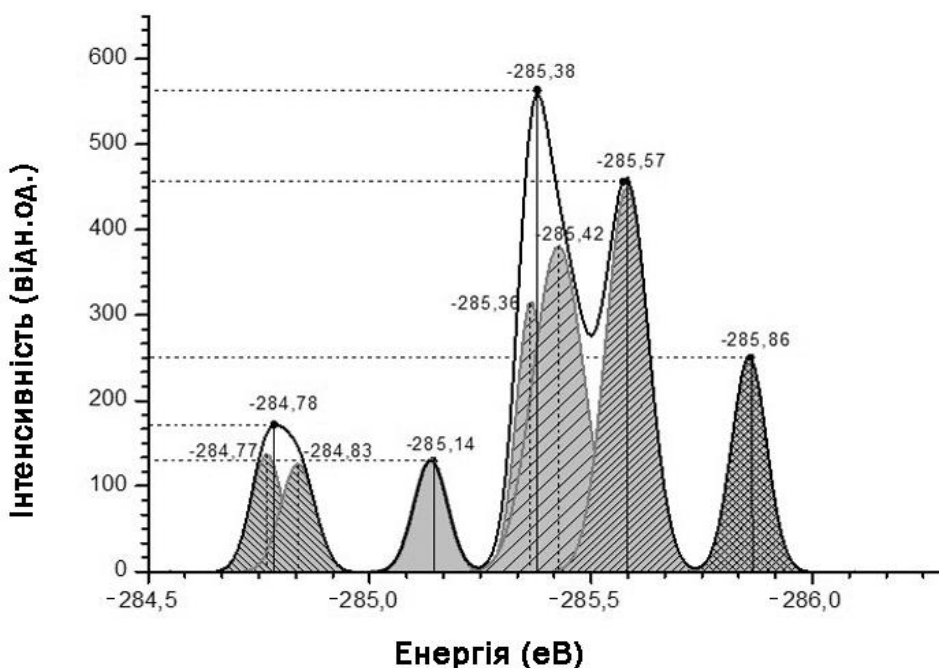


Рис. 5 Розкладання по гаусовим функціям спектра густини ε_i ВНК C_{96} в інтервалі енергії основного рівня $C1s$

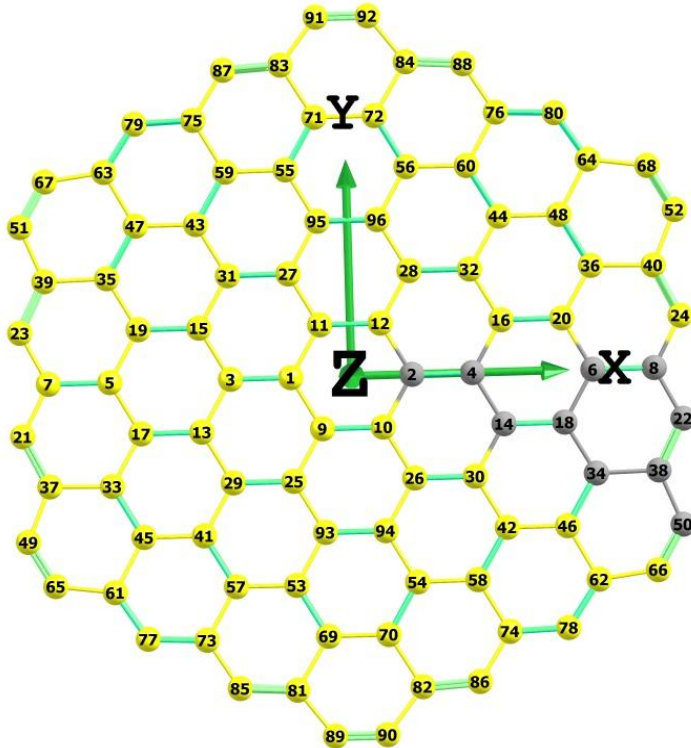


Рис. 6 Нумерація атомів ВНК C_{96} (сірим кольором відмічені атоми основних типів)

Результати дослідження дефектів кристалічної структури графену описані у розділі 3 «Структура, властивості ВНК та ПАМ з моно- та бівакансіями» на прикладі похідних ВНК C_{96} та ПАМ $C_{96}H_{24}$. Отримано рівноважні конфігурації та повні енергії ВНК, одержаних видаленням із ВНК C_{96} одного атома Карбону ($C_{96-1(1)}$), двох несуміжних атомів ($C_{96-2(1)}$), однієї пари суміжних ($C_{96-1(2)}$) або двох пар суміжних ($C_{96-2(2)}$) атомів. Для порівняння розглянуті аналогічні структури, утворені при вилученні з ПАМ $C_{96}H_{24}$ одного ($C_{96-1(1)}H_{24}$) або двох ($C_{96-2(1)}H_{24}$) несуміжних атомів С.

Таблиця 2

Енергії (еВ) розглянутих систем для різних спінових станів

Мультиплетність електронного стану (M), (спінове квантове число, S)	Система							
	C_{96}	$C_{96-1(1)}$	$C_{96-2(1)}$	$C_{96-1(2)}$	$C_{96-2(2)}$	$C_{96}H_{24}$	$C_{96-1(1)}H_{24}$	$C_{96-2(1)}H_{24}$
1 (S=0)	7,66	7,14	8,58	6,92	7,04	0,00	0,87	1,73
3 (S=1)	1,65 (2,2)	0,00 (2,1)	0,00 (2,1)	0,00 (2,05)	5,29 (2,2)	1,38 (2,2)	0,00 (2,1)	0,68 (2,3)
5 (S=2)	0,00 (6,1)	2,19 (6,3)	0,95 (6,2)	2,98 (6,3)	0,00 (6,2)	2,81 (6,2)	1,37 (6,3)	0,00 (6,1)
7(S=3)	1,05 (12,5)	–	–	–	0,91 (12,2)	4,32 (12,1)	–	1,47 (12,6)

Із табл. 2 видно, що ОЕС ВНК, які містять вакансії – не синглетний, тобто для них також спостерігається спінова поляризація. Довжини зв'язків рівноважної конфігурації ВНК $C_{96-1(1)}$ в ОЕС ($M=3$) наведено на рис. 7, який ілюструє, що видалення одного атома із ЦГ ВНК C_{96} практично не впливає на будову КЦЛ.

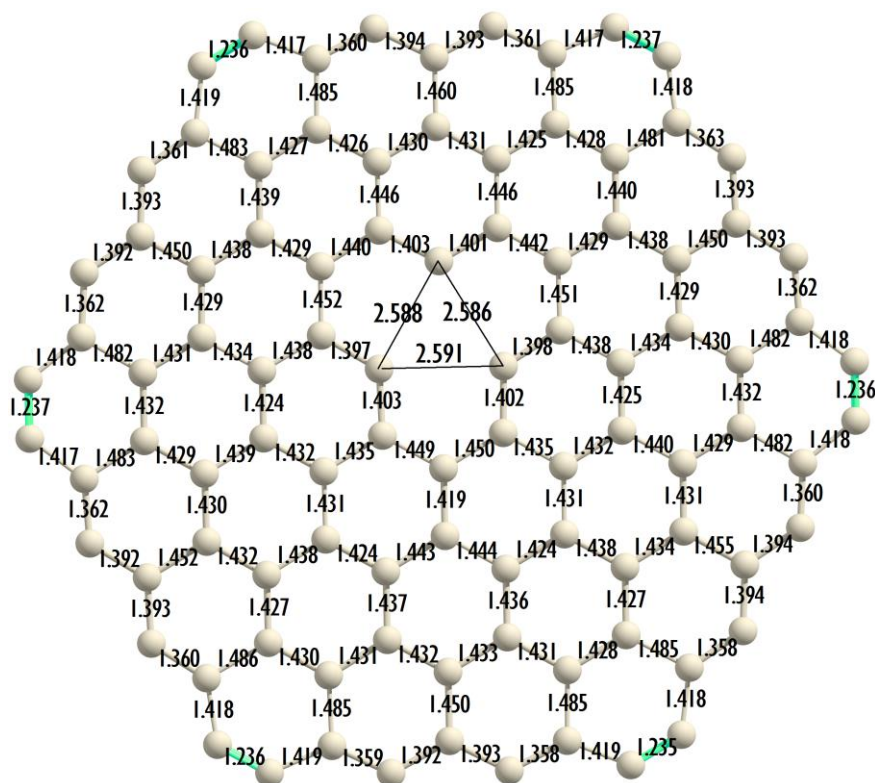


Рис. 7 Довжини зв'язків і відстані між атомами, що оточують вакансію, у ВНК $C_{96-1(1)}$

Як і у випадку C_{96} спряжена система КЦЛ кластера $C_{96-1(1)}$ відособлюється від аналогічної системи його центральної частини. Ще одна істотна особливість просторової будови ВНК $C_{96-1(1)}$ полягає у зростанні відстаней між атомами, що оточують вакансію: 2,588 – 2,591 Å для ВНК $C_{96-1(1)}$ порівняно з 2,478 – 2,486 Å для ВНК C_{96} . Збільшення $C \cdots C$ -відстаней у ВНК $C_{96-1(1)}$ навколо вакансії можна пояснити, взявши до уваги розподіл спінової густини (σ) у ньому (рис.8).

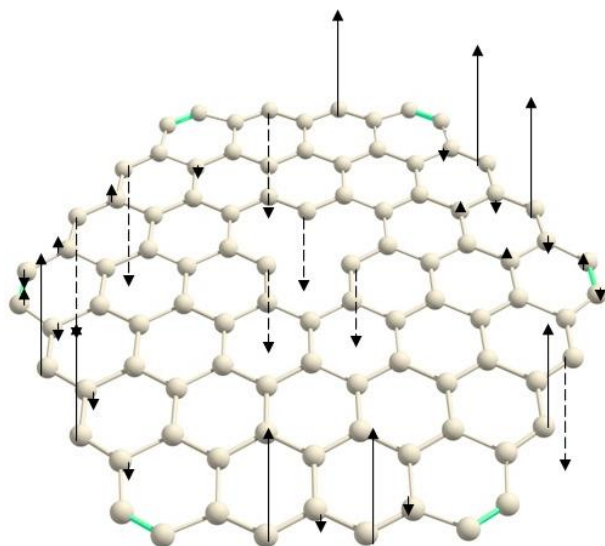


Рис. 8 Розподіл σ у ВНК $C_{96-1(1)}$. Суцільними стрілками показаний розподіл позитивних, а пунктирними – негативних значень σ . Довжини стрілок пропорційні величині σ

Дещо інша ситуація виникає при утворенні аналогічної моновакансії у ПАМ $C_{96}H_{24}$. Для ОЕС системи $C_{96-1(1)}H_{24}$ (рис. 9) між двома атомами, які оточують вакансію, виникає слабкий ковалентний зв'язок завдовжки 1,909 Å, що приводить до утворення пентагона. У цій системі видалення одного атома з центрального гексагона молекули не приводить до відокремлення спряженої π -системи КЦЛ від кон'югованої системи внутрішньої частини кластера.

Інакшим, у порівнянні з ВНК $C_{96-1(1)}$, є розподіл σ навколо вакансії в ПАМ $C_{96}H_{24}$. На одному з трьох атомів, які оточують вакансію, а саме на тому, який не бере участі в утворенні пентагона, величина σ складає 1,2 ат. од., тоді як на найближчих атомах має місце чергування її знаку (рис. 10).

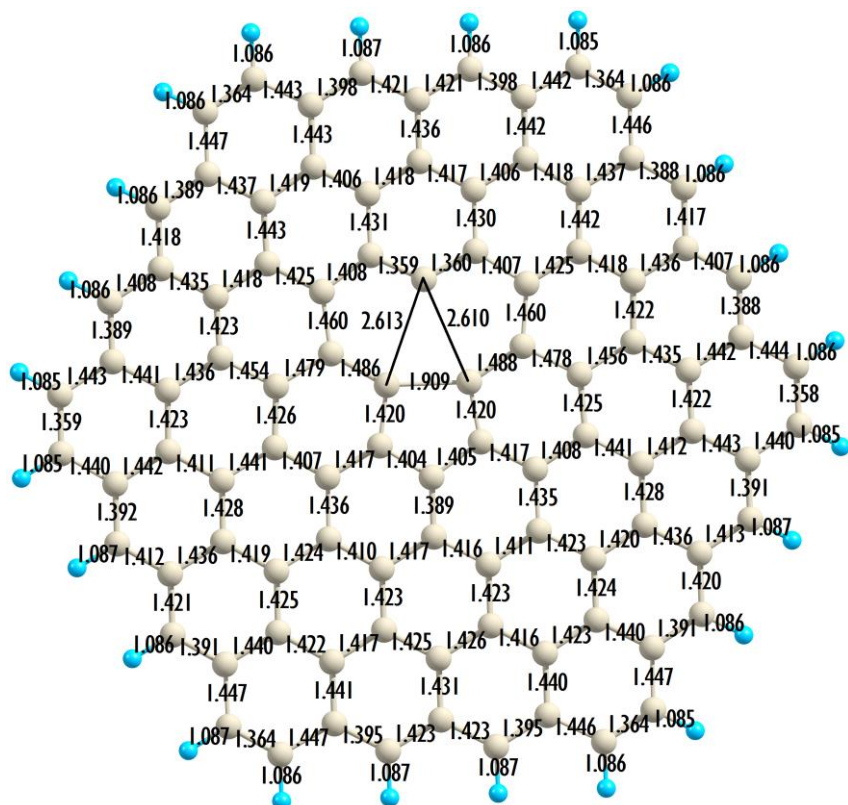


Рис. 9 Довжини зв'язків рівноважної конфігурації системи $C_{96-1(1)}H_{24}$

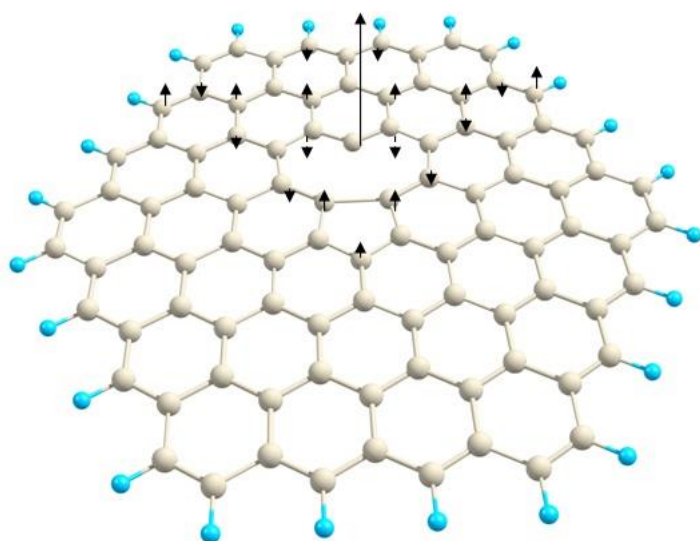


Рис. 10 Розподіл σ у системі $C_{96-1(1)}H_{24}$. Пояснення подані у підпису до рис. 8

Спектр густини одноелектронних станів (ε_i) кластера $C_{96-1(1)}$ в інтервалі енергій рівня $C1s$ (рис. 11) подібний до аналогічного спектра ВНК C_{96} . Пік із найвищою енергією (-286,32 eV) відноситься до найглибше розміщених МО, локалізованих на атомах КЦЛ. Наступні за енергією зв'язування (два піки з енергіями -285,96 та 285,86 eV) обумовлені внесками від атомів $C^{(2)}$ КЦЛ. Максимум найвищої інтенсивності (-285,57 eV) породжується $C1s$ -станом атомів ланцюга П. Як приклад, можна навести атоми типів 18 та 34 (рис. 6). Піки з нижчими енергіями (-285,38, -285,17 та -284,82) формуються внесками від $C1s$ -стану атомів типів 6, 8 та 50. Пік (-284,63 eV) виникає у спектрі як відображення появи у кластері $C_{96-1(1)}$ атомів $C^{(2)}$, які оточують моновакансію.

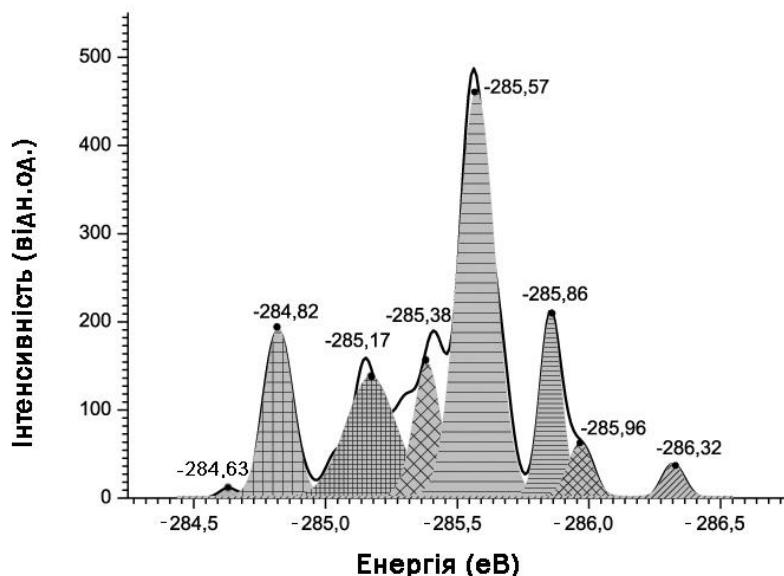


Рис. 11 Розкладання гаусовим функціям спектра густини ε_i ВНК $C_{96-1(1)}$ в інтервалі енергій основного рівня $C1s$

Четвертий розділ «**Структура та властивості азотовмісних кластерів графеноподібної структури**» описує властивості ВНК, у яких один, два або три атоми С заміщені на атоми N з утворенням ВНК $C_{95}N$, $C_{94}N_2$ та $C_{93}N_3$ відповідно. Серед $C_{95}N$ найбільш стійким виявляється кластер із двократно координуваним атомом N (піридиновий N), наприклад, у позиції 24 (ВНК-N(24)). На атомі N спінова густина дорівнює нулю. При реалізації піридинового розташування атома N два його p -електрони утворюють σ -зв'язки: один поставляється до спряженої системи КЦЛ, а два – утворюють неподілену електронну пару s -типу. Таким чином, піридинова конфігурація кластера $C_{95}N$, у якому атом N має два зв'язки, сприяє істотному легуванню усього ВНК.

П'ятий розділ «**Адсорбція молекулярного водню на допованих атомами Нітрогену чи Бору графеноподібних матрицях**» присвячено розрахункам енергетичних параметрів адсорбції молекули H_2 на бездефектних графеноподібних вуглецевих матрицях, та на допованих атомами N або B. За моделі наночастинок графену правлять ПАМ пірену (Pyr), коронену (Cor) та молекула більшого розміру – $C_{54}H_{18}$. Аналогічну будову мають бор- і азотовмісні аналоги пірену, в яких два атоми С замінені гетероатомами. Найнижча повна енергія отримана для молекули з атомами N у пара-положенні

(молекули NN(1-4)Pyr), у так званій піперазиновій конфігурації. Для боровмісного аналога ВВ(1-4)Pyr має місце аналогічна картина.

Для структури фізично-сорбційних комплексів молекули H_2 з молекулою пірену та її азот- і боровмісним аналогами перша розташовується перпендикулярно до графеноподібної матриці. Енергія фізичної адсорбції молекули H_2 для пірену та його азотовмісного аналога становить $-8,5$, а для боровмісного $-8,3$ кДж/моль. У подальшому відбувається хемосорбція молекули H_2 з утворенням зв'язків C–H і розривом зв'язку H–H (рис. 12).

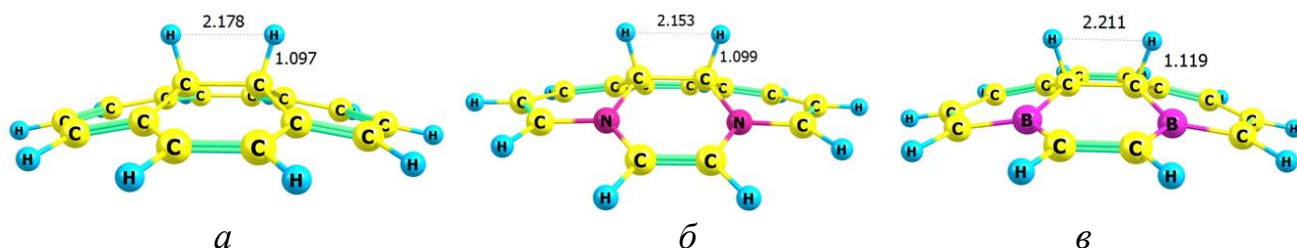


Рис. 12 Структура комплексів молекули пірену (а) та її азот- (б) та боропохідних (в) із хімічно сорбованою молекулою H_2

Енергії хімічної адсорбції для трьох структур суттєво різняться. Для молекули пірену вона є найвищою і становить $+154,1$, для NN(1-4)Pyr $-74,5$, а для ВВ(1-4)Pyr $-119,0$ кДж/моль.

Енергія активації (E_{act}) ($482,8$ кДж/моль) й енергетичний ефект реакції (ΔE_{react}) ($+158,4$ кДж/моль) є найвищими для хемосорбції молекули H_2 молекулою коронену. Найнижчі абсолютні значення E_{act} ($224,4$ кДж/моль) і ΔE_{react} ($-45,4$ кДж/моль) мають місце для боровмісного похідного ВВ(1-4)Cor. Енергія хемосорбції молекули H_2 залежить від розміру моделі та положення атомів N і B та має від'ємні значення, що свідчить про самочинність процесу.

У шостому розділі «**Реакція відновлення молекули O_2 на допованих атомами N графеноподібних матрицях**» наведені дані щодо елементарних стадій РВК на допованих графеноподібних матрицях. Використані моделі наведені у розділі 5. Вже при фізичній адсорбції молекули O_2 як на вуглецевій матриці, так і на азотовмісній, довжина зв'язку в молекулі O_2 збільшується у порівнянні з рівноважною до $1,227$ і $1,284$ Å відповідно, що свідчить про її активування.

Після переходу від фізичної до хімічної адсорбції на поверхні потенціальної енергії системи «молекула NN(1-4)Cor+ O_2 » локалізовано кілька стаціонарних точок, які відповідають стійким адсорбційним комплексам. Найнижчою за енергією виявляється структура з компланарним розташуванням зв'язків C–C і O–O; довжина останньої дорівнює $1,473$ Å.

Самочинне приєднання першого електрона до адсорбційного комплексу NN(1-4)Cor• O_2 приводить до утворення двох стійких інтермедіатів [NN(1-4)Cor•O•O] $^-$. У одному з них зв'язок O–O тільки подовжується $R(O-O) = 1,475$ Å, а у другому комплексі, який є на $0,86$ еВ більш стійким, – розривається. У ньому відстань O••O становить $2,100$ Å. Для аніон-радикала [NN(1-4)Cor•O•O] $^-$ спостерігається більш високий ступінь поділу заряду в

області приєднання молекули O_2 у порівнянні з хемосорбційним комплексом $NN(1-4)Co\bullet O_2$. Залежно від того, розривається або не розривається зв'язок $O-O$, визначається подальший маршрут РВК. У першому випадку реалізується чотириелектронне відновлення молекули O_2 до двох молекул води, а у другому – двохелектронне – з утворенням молекули пероксиду водню.

Аналогічно розглянуті усі стадії послідовного приєднання ще трьох електронів і протонів. На останній стадії чотириелектронного маршруту РВК до атому O гідроксильної групи аніона $[NN(1-4)Co\bullet OH\bullet OH_2]^-$ приєднується протон, розривається зв'язок $C-O$ і утворюється комплекс майже з незмінною (у порівнянні з вихідним станом) по своїй будові молекули $NN(1-4)Co$, і воднево-зв'язаного димера води (рис. 13). Енергія послідовного приєднання електрона і протона до інтермедіата $[NN(1-4)Co\bullet OH\bullet OH_2]^\bullet$ з утворенням кінцевих продуктів становить $-3,27$ еВ.

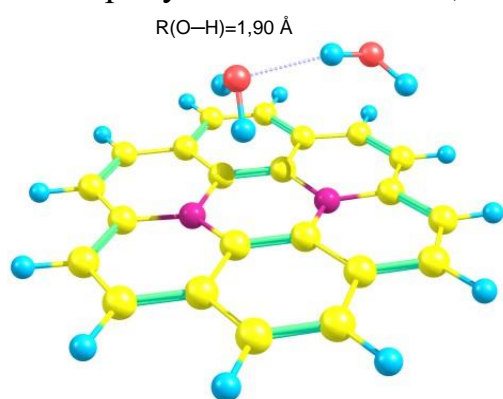


Рис. 13 Будова кінцевого адсорбційного комплексу РВК на азотовмісній вуглецевій матриці

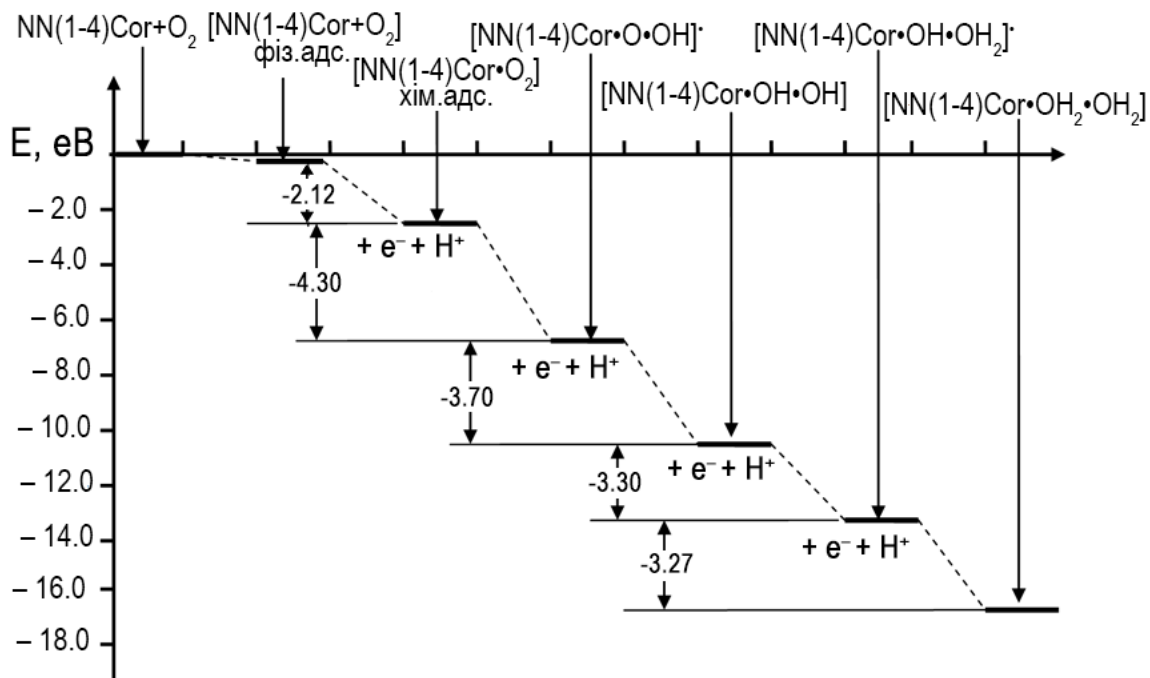


Рис. 14 Енергії, комплексів, які реалізуються при фізичній та хімічній адсорбції молекулою $NN(1-4)Co$ молекули O_2 , а також інтермедіатів і комплексу кінцевих продуктів, що утворюються при послідовному приєднанні чотирьох електронів і чотирьох протонів до адсорбційного комплексу $NN(1-4)Co\bullet O_2$ згідно чотириелектронного маршруту РВК

На рис. 14 наведені енергії всіх стійких структур, що утворюються з молекул NN(1-4)C₆₀ і O₂ в ході чотириелектронного маршруту РВК, з якого видно, що всі проміжні стадії екзотермічні, енергетичні ефекти яких закономірно зменшуються за абсолютною величиною в міру збільшення кількості приєднаних електронів і протонів.

ВИСНОВКИ

1. Основний електронний стан (ОЕС) як бездефектних вуглецевих нанокластерів (ВНК) C₅₄ – C₂₉₄, так і дефектовмісних (утворені із ВНК C₉₆ видаленням одного, двох, чи чотирьох атомів С) – не є синглетним, що стосується і систем, отриманих видаленням одного чи двох атомів С із поліароматичної молекули (ПAM) C₉₆H₂₄.

2. Уперше встановлено, що для ВНК C₅₄ – C₂₉₄ характерним є слабкий ступінь спряження між кон'югованими системами атомів крайового циклічного ланцюжка (КЦЛ) та атомів внутрішньої частини кластера, що дозволяє розглядати їх як відносно відокремлені. Ступінь відокремленості зростає при переході від бездефектного вуглецевого кластера C₉₆ до дефектовмісних. Для систем, отриманих з ПAM C₉₆H₂₄, утворення однієї або двох моновакансій не порушує єдиної системи спряження.

3. Уперше виявлено, що для спектра густини одноелектронних станів (ε_i) кластерів (як бездефектного, так і дефектовмісних) МО, розподілені по подвійним і потрійним зв'язкам КЦЛ, залишаються вакантними, хоча їх енергії є нижчими за енергії зайнятих МО, повністю локалізованих на атомах C⁽²⁾.

4. Уперше з'ясовано, що, виходячи з теоретично розрахованого спектра густини ε_i ВНК C₉₆, положення атомів визначається лише для атомів крайового та другого ланцюжків. Для першого ланцюжка та центрального гексагону положення атомів неможливо встановити, оскільки їхні 1s-орбіталі формують делокалізовані МО. Для дефектовмісних кластерів аналогічні спектри дозволяють провести ідентифікацію положення атомів, що обумовлено більшою кількістю їхніх різних типів.

5. Уперше розрахунками доведено, що ОЕС ВНК C₉₅N в залежності від положення в них атома N – не є дублетним. Максимум лінії рівня N1s у спектрах кластерів C₉₅N, C₉₄N₂ та C₉₃N₃ характеризується позитивним хімічним зсувом щодо положення цієї лінії у метиламіні. Величина хімічного зсуву рівня N1s найменша для піридинового розташування атома N та зростає у міру віддалення його від зигзагоподібного краю.

6. Реакція дисоціативної адсорбції молекули H₂ на азот- і боровмісних матрицях – екзотермічна. Енергія активації та енергія хемосорбції молекули H₂ найнижчі для борвомісної матриці. Енергетичні параметри хемосорбції вказують на неефективність використання чистого вуглецевого матеріалу для хімічної адсорбції молекули H₂ у порівнянні з азот- і боровмісним.

7. Доведено, що каталітичну активність допованого атомами N графену у РВК можна пояснити поєднанням двох факторів: зменшенням ширини

забороненої зони в азотовмісних кластерах та активацією атомів С, які є сусідами атомів N. Енергії окремих стадій приєднання кожного з чотирьох електронів і протонів свідчить про самочинність перебігу РВК на азотовмісному кластері.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. **Karpenko O.S.** Properties of hexagon-shaped carbon nanoclusters / **O.S. Karpenko**, V.V. Lobanov, N.T. Kartel // Хімія, фізика та технологія поверхні. – 2013. – Т.4, №2. – С. 123–131.

*Здобувачем побудовано набір моделей вуглецевих нанокластерів (ВНК) гексагональної форми із зигзагоподібними краями та моделі поліароматичних молекул (атоми С терміновані атомами Н), виконано серію квантово-хімічних розрахунків.**

2. **Карпенко О.С.** Строение и свойства углеродных нанокластеров гексагональной формы, содержащих одну и две моновакансии / **О.С. Карпенко**, В.В. Лобанов, М.Т. Картель // Поверхность: Сб. научных тр./Ин-т химии поверхности им. А.А. Чуйко НАН Украины; отв. ред. Н.Т. Картель. – Киев: ООО «Интерсервис», 2013. – Вып. 5(20). – С. 14–25.

Автором побудовано моделі ВНК та поліароматичних молекул із вакансіями (моно- та бівакансії), виконано оптимізацію їх просторової структури.

3. **Карпенко О.С.** Строение и свойства гексагональных углеродных нанокластеров $C_{95}N$ графеноподобной структуры / **О.С. Карпенко**, В.В. Лобанов, М.Т. Картель // Хімія, фізика та технологія поверхні. – 2016. – Т.7, №2. – С. 157–166.

Здобувачем побудовано 10 азотовмісних моделей-ізомерів ВНК-N. Визначені величини хімічних зсувів основних рівнів $C1s$ та $N1s$.

4. **Karpenko O.S.** Reactivity of defect-free and vacancy-containing hexagonal graphene nanoclusters according to quantum chemistry approach / М.Т. Kartel, **O.S. Karpenko**, V.V. Lobanov, Wang Bo // International Journal of Current Research (IJCR). – 2017. – V. 9, Iss. 8. – P. 55598–55605.

Здобувачем виконано узагальнення результатів квантово-хімічних розрахунків як бездефектних, так і дефектовмісних ВНК.

5. **Карпенко О.С.** Элементарные акты реакции восстановления молекулярного кислорода / Е.Н. Демьяненко, **О.С. Карпенко**, В.В. Лобанов, Н.Т. Картель // Поверхность: Сб. научных тр./Ин-т химии поверхности им. А.А. Чуйко НАН Украины; отв. ред. Н.Т. Картель. – Киев: ООО «Интерсервис». – 2017. – Вып. 9(24). – С. 14–27.

Здобувачем побудовано енергетичну діаграму по координаті чотириелектронної реакції перетворення молекули кисню.

6. **Карпенко О.С.** Квантовохімічне дослідження впливу атомів азоту, включених в структуру графеноподібного кластера, на адсорбцію

* У дужках курсивом указано особистий внесок здобувача.

молекулярного водню / Є.М. Дем'яненко, В.В. Лобанов, А.Г. Гребенюк, **О.С. Карпенко**, М.Т. Картель // *Фундаментальні аспекти відновлювано-водневої енергетики і паливно-комірчанних технологій за загальною редакцією Ю.М. Солоніна*. – К.: «КІМ» 2018. – С. 108–115.

Здобувачем побудовано молекулярну модель адсорбційної системи та розраховані енергії активації дисоціативної адсорбції молекули водню.

7. **Карпенко О.С.** Вплив атомів Нітрогену і Бору, впроваджених в графеноподібну матрицю, на адсорбцію молекулярного водню / Є.М. Дем'яненко, В.В. Лобанов, А.Г. Гребенюк, **О.С. Карпенко**, М.Т. Картель // *Поверхность*. – 2018. – Т. 10(25), – С. 19–36.

Здобувачем просканована поверхня потенціальної енергії системи «молекула пірену + молекула H₂» та дана характеристика критичним точкам.

8. **Кремень О.С.** Распределение электростатического потенциала графенового слоя с упорядоченной системой дефектов / **О.С. Кремень**, В.С. Куць, В.В. Лобанов // *Хімія, фізика та технологія модифікування поверхні: Всеукраїнська конференція за участю іноземних учених*. Київ, Україна, 20–22 травня, 2009. – С. 41–42.

9. **Кремень О.С.** Властивості моделей графенових шарів, які містять дефекти різної конфігурації / **О.С. Кремень**, В.С. Куць, В.В. Лобанов // *Прикладна фізична хімія і нанохімія: Міжнародна конференція*. Судак, Україна, 10–14 жовтня, 2009. – С. 75–76.

10. **Кремень О.С.** Спінова поляризація карбонових систем – моделей графенових шарів / **О.С. Кремень**, В.С. Куць, В.В. Лобанов // *Сучасні проблеми теоретичної фізики: Конференція молодих вчених*. Київ, Україна, 24–26 грудня, 2009. – С. 46.

11. **Карпенко О.С.** Властивості карбонових нанокластерів з вакансіями / **О.С. Карпенко**, В.В. Лобанов // *Хімічні проблеми сьогодення: Четверта Всеукраїнська наукова конференція студентів, аспірантів і молодих учених*. Донецьк, Україна, 16–18 березня, 2010. – С. 117.

12. **Карпенко О.С.** Магнитные свойства углеродных нанокластеров / **О.С. Карпенко**, В. С. Куць, В. В. Лобанов // *Комп'ютерне моделювання в хімії та технологіях і сталий розвиток: тези доповідей Другої міжнародної науково-практичної конференції*. Київ, Україна, 12–15 травня, 2010. – С. 49–50.

13. **Карпенко О.С.** Властивості карбонових нанокластерів з дефектами кристалічної структури / **О.С. Карпенко** // *Комп'ютерне моделювання в хімії та технологіях і сталий розвиток: тези доповідей Другої міжнародної науково-практичної конференції*. Київ, Україна, 12–15 травня, 2010. – С. 51–52.

14. **Карпенко О.С.** Реакционная способность графеновых нанокластеров / **О.С. Карпенко**, В.В. Лобанов, Н.Т. Картель // *Сборник тезисов симпозиума «Современные проблемы нанокатализа» с международным участием*. Ужгород, Украина, 24–28 сентября, 2012. – С. 62–63.

15. **Карпенко О.С.** Свойства углеродных наноточек с вакансиями / **О.С. Карпенко**, В.В. Лобанов, Н.Т. Картель // *Сборник тезисов симпозиума «Современные проблемы нанокатализа» с международным участием*. Ужгород, Украина, 24–28 сентября, 2012. – С. 87–88.

16. **Karpenko O.S.** Reactivity of defect-free and vacancy-containing hexagonal graphene nanoclusters according to quantum chemistry approach / **O.S. Karpenko**, V.V. Lobanov, N.T. Kartel // Third International Conference on Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials. Sorrento, Italy, 3–7 March, 2013. B.1.4.18. www.hybridmaterialsconference.com.

17. **Karpenko O.S.** Structure and properties of hexagon-shaped grapheme-like clusters with mono-, di- and polyatomic vacancies / M.T. Kartel, V.V. Lobanov, **O.S. Karpenko** // 2nd Ukrainian-French School-Seminar «Carbon Nanomaterials: Structure and Properties». Beregove, the Crimea, Ukraine, 16–20 September, 2013. – P. 17.

18. **Karpenko O.S.** Quantum chemistry and molecular dynamics methods for calculation of the structure and properties of carbon nanoclusters / V.V. Lobanov, A.A. Kravchenko, **O.S. Karpenko** // II international conference «Applied Physico-Inorganic Chemistry». Sevastopol, Ukraine, 23–26 September, 2013. – P. 45.

19. **Karpenko O.S.** Quantum chemical properties of graphene nanoflakes / M.T. Kartel, **O.S. Karpenko**, V.V. Lobanov // Annual World Conference on Carbon (Carbon 2013). Copacabana, Rio de Janeiro, Brazil, 14–19 July, 2013. – full paper. – 5 p.

20. **Karpenko O.S.** Quantum chemical properties of graphene nanoflakes / M.T. Kartel, **O.S. Karpenko**, V.V. Lobanov // Annual World Conference on Carbon (Carbon 2013). Copacabana, Rio de Janeiro, Brazil, 14–19 July, 2013. – N 280, short abstracts. – P. 102–103.

21. **Карпенко О.С.** Свойства допированных атомом азота углеродных нанокластеров с зигзагообразными краями / Н.Т. Картель, **О.С. Карпенко**, В.В. Лобанов // IV Международная научная конференция: Наноструктурные материалы – 2014: Беларусь – Россия – Украина. Минск, 7–10 октября. 2014. – С. 274–275.

22. **Karpenko O.S.** Reactivity of hexagon-shaped carbon nanoclusters with one and multi atom vacancies / N.T. Kartel, **O.S. Karpenko**, V.V. Lobanov // XIV Polish-Ukrainian Symposium. Theoretical and Experimental Studies of Interfacial Phenomena and Their Technological Applications and 1st NanoBioMat Conference. Nanostructured Biocompatible / Bioactive Materials. Zakopane, Poland, 9–13 September, 2014. – P. 54.

23. **Karpenko O.S.** The energy of formation hexagon-shaped N-doped clusters $C_{96-x}N_x$ / **O.S. Karpenko**, N.T. Kartel, V.V. Lobanov // XV Міжнародна конференція з фізики і технології тонких плівок і наносистем. Івано-Франківськ, Україна, 11–16 травня, 2015 р. – С. 132.

24. **Карпенко О.С.** Залежність електронного спектра від положення моновакансії у поліароматичній вуглеводневій молекулі / **О.С. Карпенко**, Є.М. Дем'яненко, В.В. Лобанов // Всеукр. конф. з міжнар. участю «Хімія, фізика та технологія поверхні» та сем. «Наноструктуровані біосумісні / біоакт. матеріали», NANOBIOMAT. Київ, Україна, 13–15 травня, 2015. – С. 8.

25. **Karpenko O.S.** Mutual influence of the nitrogen atoms in the N-doped graphene-like clusters / **O.S. Karpenko**, V.V. Lobanov, N.T. Kartel // Clusters

and Nanostructured Materials (CNM-4). Uzhgorod, Ukraine, 12–16 October, 2015. – P. 83.

26. **Karpenko O.S.** Quantum-chemical calculations of graphene and its derivatives / **O.S. Karpenko**, V.V. Lobanov // IX International Conference «Topical Problems of Semiconductor Physics». Truskavets, Ukraine, 16–20 May, 2016. – P. 12–13.

27. **Karpenko O.S.** The spectrum of single-electron states of hexagon-shaped carbon clusters $C_{95}N$ and $C_{94}N_2$ with graphene-like structure / **O.S. Karpenko**, V.V. Lobanov, N.T. Kartel // Carbon 2016. The World Conference on Carbon, State College, PA, USA, 10–15 July, 2016. – P. 2–89. – 2 p.

28. **Karpenko O.S.** Structure and properties of nitrogen-containing polycyclic molecules with hexatomic vacancy in the center / **O.S. Karpenko**, V.V. Lobanov, N.T. Kartel // Carbon 2016. The World Conference on Carbon, State College, PA, USA, 10–15 July, 2016. – P. 2–90. – 2 p.

29. **Karpenko O.S.** The polycyclic molecules with hexatomic vacancy in the center / **O.S. Karpenko**, V.V. Lobanov // XXVII Международная научная конференция «Дисперсные системы». Одесса, Украина, 19–23 сентября, 2016. – С. 16–17.

30. **Карпенко О.С.** Теоретичний пошук оптимізованих структур нановуглецевих систем, яким притаманна підвищена адсорбційна ємність щодо молекулярного водню / В.В. Лобанов, Є.М. Дем'яненко, **О.С. Карпенко**, М.Т. Картель // Фундаментальні аспекти відновлювано-водневої енергетики і паливно-комірчаних технологій. Наук. звітна сесія. Тези доповідей та програма сесії. Київ, Україна, 7 грудня, 2016. – С. 21.

31. **Карпенко О.С.** Спектр одноелектронних состояний углеродных кластеров гексагональной формы $C_{95}N$ и $C_{94}N_2$ графеноподобной структуры / **О.С. Карпенко**, В.В. Лобанов // Комп'ютерне моделювання в хімії і технологіях та системах сталого розвитку – КМХТ-2016: збірник наукових статей П'ятої міжнародної науково-практичної конференції, 18–20 травня 2016 року, м. Київ. – Київ : НТУУ «КПІ ім. Ігоря Сікорського», 2016. – С. 166–171.

32. **Karpenko O.S.** Physical and chemical properties of carbon nanoclusters with graphene-like structure – quantum chemical calculations / V.V. Lobanov, **O.S. Karpenko**, E.M. Demianenko, N.T. Kartel // XVI міжнародна конференція з фізики і технології тонких плівок та наносистем (присвячена пам'яті професора Дмитра Фреїка). Івано-Франківськ, 15–20 травня, 2017. – С. 72.

33. **Карпенко О.** Взаємодія молекулярного водню з моно- та диатомними вакансіями графеноподібних площин / Є. Дем'яненко, В. Лобанов, М. Картель, **О. Карпенко** // Збірник наукових праць: XVI наукова конференція «Львівські хімічні читання – 2017». Львів, Україна, 28–31 травня, 2017. – С. Ф23.

34. **Karpenko O.S.** Reactivity of defect-free and vacancy-containing hexagonal graphene nanoclusters according to quantum chemistry approach / М.Т. Kartel, **O.S. Karpenko**, V.V. Lobanov, W. Bo // 2nd International conference on applied surface science (ICASS). China, Dalian, 12–15 June, 2017. – P. 81–82.

35. **Karpenko O.S.** Influence of nitrogen atoms introduced to the graphite concrete carbon nanocluster on the O_2 recovery reaction / E.M. Demianenko,

O.S. Karpenko, V.V. Lobanov, N.T. Kartel, A.G. Grebenyuk // II Symposium «Modern problems of nanocatalysis» NANOCAT-2017. Kyiv, Ukraine, 24–29 September, 2017. – P. 44.

36. **Карпенко О.С.** Теоретичний пошук оптимізованих структур нановуглецевих систем, яким притаманна підвищена адсорбційна ємність щодо молекулярного водню / Є.М. Дем'яненко, **О.С. Карпенко**, В.В. Лобанов, М.Т. Картель // Тези доповідей та програма сесії Цільової комплексної програми наукових досліджень НАН України «Фундаментальні аспекти відновлювально-водневої енергетики і паливно-комірчаних технологій» Наукова звітна сесія. Київ, Україна, 7 грудня, 2017. – С. 21.

37. **Karpenko O.S.** Influence of nitrogen atoms introduced into the graphite-concrete carbon nanocluster on the H₂ adsorption / E.M. Demianenko, V.V. Lobanov, **O.S. Karpenko**, A.G. Grebenyuk, M.T. Kartel. // Chemistry, Physics and Technology of Surface. Ukr. Conf. with Intern. part. Ukraine, Kyiv, 23–24 May, 2018. – P. 41.

38. **Karpenko O.S.** Structure and physico-chemical properties of graphene-like nanodots / **O.S. Karpenko**, E.M. Demianenko, V.V. Lobanov, N.T. Kartel // X international conference. Topical problems of semiconductor physics. Truskavets, Ukraine, 25–28 June, 2018. – P. 74–77.

39. **Karpenko O.S.** Influence of nitrogen atoms introduced to the graphene-like carbon nanocluster on the H₂ adsorption / E. Demianenko, V. Lobanov, **O. Karpenko**, A. Grebenyuk, M. Kartel. // Матер. XVII міжнар. наук.-практ. конф. «Відновлювана енергетика та енергоефективність у XXI столітті». Київ, Україна, 26–28 вересня, 2018. – С. 86–88.

40. **Karpenko O.S.** Complexing properties of nitrogen-doped nanomesh graphene / **O.S. Karpenko**, E.M. Demianenko, V.V. Lobanov, N.T. Kartel // XVII International Freik conference on physics and technology of thin films and nanosystems (ICPTTFN-XVII). Ivano-Frankivsk, Ukraine, 20–25 May, 2019. – P. 52.

41. **Karpenko O.S.** Effect of nitrogen doping on the redox processes on the surface of graphen-clusters / E.M. Demianenko, A.G. Grebenyuk, V.V. Lobanov, **O.S. Karpenko**, N.T. Kartel // XII International Conference «Electronic Processes in Organic and Inorganic Materials» (ICEPOM-12). Kamianets-Podilskyi, Ukraine, 1–5 June, 2020. – P. 111.

42. **Karpenko O.S.** Electronic and magnetic properties of nitrogen/iron-doped graphene like hexagonal nanoclusters / **O.S. Karpenko**, E.M. Demianenko, V.V. Lobanov, Kartel M.T. // XII International Conference «Electronic Processes in Organic and Inorganic Materials» (ICEPOM-12). Kamianets-Podilskyi, Ukraine, 1–5 June, 2020. – С. 118.

43. **Karpenko O.S.** A theoretical study on the redox processes on the surface of graphene clusters / E.M. Demianenko, A.G. Grebenyuk, V.V. Lobanov, **O.S. Karpenko**, N.T. Kartel // Всеукраїнська конференція з міжнародною участю «Хімія, фізика та технологія поверхні», присвячена 90-річчю від дня народження академіка НАН України Олексія Олексійовича Чуйка. Київ, 21–22 жовтня, 2020. – С. 52.

44. **Karpenko O.S.** Electronic and magnetic properties of nitrogen- and iron-doped graphene-like nanoclusters / **O.S. Karpenko**, E.M. Demianenko, V.V. Lobanov, M.T. Kartel // Всеукраїнська конференція з міжнародною участю «Хімія, фізика та технологія поверхні», присвячена 90-річчю від дня народження академіка НАН України Олексія Олексійовича Чуйка. Київ, 21–22 жовтня, 2020. – С. 85.

АНОТАЦІЯ

Карпенко О.С. Квантово-хімічне моделювання графеноподібних нанокластерів. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 01.04.18–фізика і хімія поверхні. – Інститут хімії поверхні ім. О.О.Чуйка НАН України, Київ, 2020.

Методом DFT (U-B3LYP, 6-31G (d,p)) виконані розрахунки рівноважної будови вуглецевих нанокластерів (ВНК) гексагональної форми $C_6 - C_{294}$ та властивостей як бездефектних, так і таких, які містять вакансії або впроваджені у графенову сітку атоми N (розділи 2–4). Встановлено, що основний електронний стан (ОЕС) ВНК $C_{54} - C_{294}$ і дефектовмісних, а також систем, отриманих з ПАМ $C_{96}H_{24}$ видаленням з молекули одного чи двох атомів Карбону, – не є синглетним. У бездефектного та дефектовмісних кластерах молекулярні орбіталі (МО), розподілені по подвійним (і майже потрійним) зв'язкам крайового циклічного ланцюга, залишаються вакантними, хоча відповідні їм енергії виявляються нижчими енергії деяких зайнятих фронтальних МО. ОЕС ізомерів ВНК $C_{95}N$ у залежності від положення у них атома N – не дублетний. Максимум лінії рівня $N1s$ у спектрах кластерів $C_{95}N$, $C_{94}N_2$ та $C_{93}N_3$ характеризується позитивним хімічним зсувом щодо положення цієї лінії у молекулі метиламіну.

Реакція дисоціативної адсорбції молекули H_2 на азот- і боровмісних матрицях – екзотермічна, а для моделі чистої вуглецевої матриці – ендотермічна (розділ 5). Енергетичні параметри хемосорбції вказують на неефективність використання виключно вуглецевих матеріалів для хімічної адсорбції молекули H_2

Каталітичну активність допованого N графену в реакції відновлення кисню (РВК) можна пояснити двома факторами: малою шириною забороненої зони в азотовмісних кластерах і активацією атомів C атомами N (розділ 6).

Ключові слова: графен, ВНК, метод DFT, вакансії, дефектовмісні кластери, спінові стани, допування атомами N та B, РВК.

АННОТАЦІЯ

Карпенко О.С. Квантово-химическое моделирование графеноподобных нанокластеров. – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 01.04.18 – физика и химия поверхности. – Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко НАН Украины, Киев, 2021.

Методом DFT (U-B3LYP, 6-31G (d, p)) выполнены расчеты равновесной структуры углеродных нанокластеров (УНК) гексагональной формы и свойств бездефектных $C_6 - C_{294}$, а также таких, которые содержат вакансии или внедренные в графеновую сетку один, два или три атома N (главы 2 – 4). Установлено, что основное электронное состояние (ОЭС) УНК $C_{54} - C_{294}$ и дефектосодержащих не синглетный. ОЭС систем, полученных из ПАМ $C_{96}H_{24}$ удалением из нее одного, или двух атомов, – не синглетный. В бездефектных и дефектосодержащих кластерах молекулярные орбитали (МО), которые распределены по двойным (и почти тройным) связям краевой циклической цепи, остаются вакантными, хотя соответствующие им энергии оказываются ниже энергии некоторых занятых фронтальных МО. ОЭС изомеров ВНК $C_{95}N$ в зависимости от положения в них атома N – не дублетный. Максимум линии уровня $N1s$ в спектрах кластеров $C_{95}N$, $C_{94}N_2$ и $C_{93}N_3$ характеризуется положительным химическим сдвигом относительно положения этой линии в молекуле метиламина.

Реакция диссоциативной адсорбции молекулы H_2 на азот- и боросодержащих матрицах – экзотермическая, а для моделей чисто углеродной матрицы – эндотермическая (глава 5). Энергетические параметры хемосорбции указывают на неэффективность использования только углеродного материала для химической адсорбции молекулы H_2 по сравнению с азот- и боросодержащими.

Каталитическую активность допированного N графена в реакции восстановления кислорода (РВК) можно объяснить сочетанием двух факторов: малой шириной запрещенной зоны в азотсодержащих кластерах и активацией атомов C атомами N (глава 6).

Ключевые слова: графен, УНК, метод DFT, вакансии, дефектосодержащие кластеры, спиновые состояния, допирование атомами N и B, РВК.

ANNOTATION

Karpenko O.S. Quantum-chemical modeling of graphene-like nanoclusters. – Manuscript.

Thesis for the degree of Candidate of Chemical Sciences, speciality 01.04.18: Physics and Chemistry of Surface. Chuiko Institute of Surface Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, 2021.

Calculations by the quantum chemical method DFT using U-B3LYP, 6-31G (d, p) have shown that the electronic ground state (EGS) of ideal hexagon-shape carbon nanoclusters (CNC) $C_{54} - C_{294}$ is not singlet. Their equilibrium spatial structure is such that the $2p_z$ -orbitals of the atoms of the boundary cyclic chain (BCC)

form a conjugate system weakly bound to the π -system of the inner part of the cluster, which allows it to be considered relatively independent. The distributions of the molecular electrostatic potential for their EGS have significant anisotropy, determining their electron and proton donor properties. The spectrum of one-electron energy levels in them is such that the molecular orbitals (MO) distributed along the BCC bonds remain vacant, although the corresponding energies are lower than the energies of some occupied frontier MOs. For small CNC of high symmetry, the usual dependence of the band gap on the number of atoms is not realized, due to the presence in them of twice-coordinated carbon ($C^{(2)}$) atoms.

The properties of CNCs and similar in structure and gross composition of polyaromatic molecules (PAM) differ significantly. This is especially true for the high-spin states of CNCs and the presence of two loosely coupled systems.

For defect-containing clusters obtained from C_{96} CNC of ideal hexagonal shape by removing one ($C_{96-1(1)}$) or two non-adjacent ($C_{96-2(1)}$), or one ($C_{96-1(2)}$) or two ($C_{96-2(2)}$) non-adjacent pairs of carbon atoms, it is found that, despite the even number of electrons in them, the GES is not singlet. A similar conclusion is valid for systems that are obtained by removing from PAM $C_{96}H_{24}$ of one or two non-adjacent carbon atoms. The equilibrium spatial structure of CNC $C_{96-1(1)}$ and $C_{96-2(1)}$ is also characterized by the separation of the conjugate BCC system from the π -system of the central part of the cluster. The degree of its separation increases when transiting from CNC C_{96} to defective clusters $C_{96-1(1)}$ and $C_{96-2(1)}$. For $C_{96-1(1)}H_{24}$ and $C_{96-2(1)}H_{24}$ obtained from PAM $C_{96}H_{24}$, the formation of one or two monovacancies does not violate a single conjugate system. The formation of bivacancies in CNC C_{96} is energetically more likely to remove the C_2 molecule from it in comparison with the sequential removal of two adjacent carbon atoms (chapters 2, 3).

The EGS of $C_{95}N$ isomers obtained from C_{96} CNC by replacing one carbon atom with a nitrogen atom (CNC-N) is in some cases, dependent on the position of the N atom, not a doublet. The most stable of the $C_{95}N$ clusters are those in which the Nitrogen atom occupies a pyridine position at one of the zigzag edges. The maximum of the core level line $N1s$ in the calculated density spectra of single-electron states of CNC $C_{95}N$, $C_{94}N_2$ and $C_{93}N_3$ is characterized by a positive chemical shift relative to the position of this line in the reference nitrogen-containing compound – methylamine. The magnitude of the chemical shift of the core level $N1s$ is the smallest for the pyridine arrangement of the nitrogen atom and increases as the distance of the N atom embedded in the graphene matrix from the zigzag edge is removed. The electrostatic potential distributions for $C_{95}N$, $C_{94}N_2$, and $C_{93}N_3$, CNCs are characterized by significant anisotropy, suggesting that these clusters can bind both electron-donor and proton-donor molecules (chapter 4).

The reaction of dissociative adsorption of molecular hydrogen on nitrogen- and boron-containing graphene-like matrices is exothermic, and for models of pure carbon graphene-like matrix, the calculated data indicate a low probability of chemical adsorption of the H_2 molecule on normal conditions (chapter 5).

Dissociative chemisorption of a hydrogen molecule, regardless of the nature of the heteroatom in the polyaromatic molecule, is thermodynamically more likely at the periphery of the model molecules than at their center. The calculated activation

energy and chemisorption energy of the hydrogen molecule, regardless of the size of the polyaromatic molecule, is the lowest for its boron-containing analogue. The chemisorption energy of the H₂ molecule, which depends on the size of the model and the positions of the boron and nitrogen atoms, has negative values, which indicates the spontaneity of the corresponding process.

Regardless of the size of the polyaromatic molecule, for a pure carbon analogue, the energy value of the lower vacant molecular orbital has the lowest absolute value and the highest for boron-containing, indicating the highest electron acceptor capacity and therefore oxidative capacity relative to the hydrogen molecule as a reducing agent.

The catalytic activity of nitrogen-doped graphene in the oxygen reduction reaction (ORR) can be explained by a combination of several factors, namely the reduction of the band gap in nitrogen-containing clusters compared to the original, purely carbon, cluster and the activation of carbon atoms by the neighbor nitrogen atoms. The calculation of the energy of the individual stages of attachment of each of the four electrons and protons testifies to the spontaneous course of the ORR on the nitrogen-containing cluster according to the four electronic mechanism (chapter 6).

In the proposed consideration of ORR, there was used one of the possible structures that are formed by doping the original pure carbon graphene matrix. At other mutual arrangements of nitrogen atoms other types of activation of carbon atoms which are neighbors of the N atoms embedded in a matrix are possible dependent on the microstructure of the active sites formed during the chemical production of nitrogen-doped samples of graphene.

Keywords: graphene, CNC, DFT method, vacancies, defectcontaining clusters, spin states, doping with N and B atoms, ORR.

Підписано до друку 23.03.2021 р. Формат 60x90/16.

Ум. друк. арк. 0,72. Обл.-вид. арк. 0,72.

Гарнітура Times New Roman.

Тираж 100 прим. Цифровий лазерний друк. Замовлення № 3085.

Друк: ФОП Братасюк Світлана Олександрівна, ПІН 3101408066.

02100, м. Київ, вул. Бажова, 8, кв. 20.

тел: +38 044 221-60-01

E-mail: info@vivario.com.ua

Сайт: www.vivario.com.ua

