

Journal of Materials Chemistry C

Принятая рукопись

Эту статью можно процитировать до того, как будут опубликованы номера страниц, для этого, пожалуйста, используйте: J. Feng, H. Dong, Л. Ю и Л. Донг, *J. Mater. Chem. C*, 2017, DOI: 10.1039/C7TC00631D.



Это принятая рукопись, которая прошла через Королевское химическое общество провело экспертную оценку и было принято к публикации.

Принятые рукописи публикуются онлайн вскоре после принятия, до технического редактирования, форматирования и корректуры. Используя этот бесплатный сервис, авторы могут сделать свои результаты доступными сообществу в форме, доступной для цитирования, прежде чем мы опубликуем отредактированные Статья. Мы заменим эту Принятую рукопись отредактированной и отформатированной предварительной статьей, как только она будет доступна.

Дополнительную информацию о принятых рукописях вы можете найти в [руководстве для авторов](#).

Пожалуйста, обратите внимание, что техническое редактирование может внести незначительные изменения в текст и / или графику, которые могут изменить содержание. Журнал стандартные положения и условия, а также этические рекомендации, изложенные в [нашем информационном центре для авторов и рецензентов, остаются в силе](#). Ни в коем случае в любом случае Королевское химическое общество несет ответственность за любые ошибки или упущения в этой Принятой рукописи или любые последствия, вытекающие из использования любой содержащейся в ней информации.



КОРОЛЕВСКОЕ химическое ОБЩЕСТВО

rsc.li/materials-c



Название журнала

Статья

Оптические и электронные свойства графеновых квантовых точек с кислородсодержащими группами: исследование теории функционала плотности

Получено 00 января 20xx,
Принято 00 января 20xx

Цзяньгуан Фэн, он же Хунчжоу Дон, он же Лиянь Ю, а и Лифенг Дон, а, б*

DOI: 10.1039/x0xx00000x

www.rsc.org/

Влияние пяти типов кислородсодержащих функциональных групп (-COOH, -COC-, -OH, -CHO и -OCH₃) на квантовый состав графена точки (GQD) исследуются с использованием теории функционала плотности, зависящего от времени (TD-DFT). Их спектры поглощения и промежутки HOMO-LUMO количественно анализируются для выявления влияния различных кислородсодержащих групп, включая их расположение и количество влияют на оптические свойства GQD. По сравнению с группами, расположенными на краю плоскости GQD, кислородсодержащие группы, расположенные на поверхности, оказывают более заметное влияние на оптические свойства. Вычисленный HOMO-LUMO пробелы между нетронутыми GQDS и GQDS с функционализацией по краям с -OH, -COOH, -OCH₃, -CHO и -COC- равны 2,34, 2,32, 2,31, 2,30, 2,27 и 2,15 эВ соответственно, тогда как промежутки HOMO-LUMO поверхности функционализированных GQD с вышеуказанными группами составляют 0,36, 0,32, 0,37, 0,39 и 1,86 эВ соответственно. Интересно, что влияние функционализации поверхности и краев на зазор HOMO-LUMO в GQDs почти противоположен. Процесс поглощения исследуется наряду с анализом возбужденного состояния, который включает в себя силы генератора, орбиталь естественного перехода и плотность разности зарядов. Обнаружено, что функционализация на базисной плоскости сильно изменяет распределение электронной плотности в GQD с поверхностным функционализацией.

Введение

Графен имеет толщину в один атомный слой с углеродом атомы расположены в двумерном ячеистом кристалле решетка. С момента своего открытия в 2004 году графен продемонстрировал превосходные химические и физические свойства и широкий потенциал области применения.¹⁻⁴ Поскольку графен имеет запрещенную зону с нулевым значением, возможность наблюдения его фотолюминесценции (ФЛ) невозможна, что сильно ограничивает его применение в оптоэлектронике и фотонике.^{5,6} Однако проблема запрещенной зоны с нулевым значением может быть решена путем уменьшения поперечных размеров графена в виде нановолокон или квантовых точек (QDS).^{7,8} Благодаря квантовому ограничению⁹ и краевым эффектам,¹⁰ нульмерные GQDS продемонстрировали отличные оптические, уникальные электронные и стабильные свойства PL для получения яркого потенциала применения в оптоэлектронике,¹¹⁻¹³ биомиджинг,¹⁴ и свет излучение.

Успешные стратегии синтеза GQDS с настраиваемыми свойствами можно разделить на два метода: исходящий и подходы "снизу вверх". Исходящий метод заключается в прямой резке графеновых листов, таких как крупный графен, оксид графена и углеродных нанотрубок на квантовые точки с помощью ряда

физические, химические и электрохимические методы, которые включают кислотное окисление, 16-18 гидротермальные²⁰ и сольвотермический метод^{21, 22} резка электрохимическими ножницами,^{23, 24} химический пилинг, 6, 17 и ультразвуковая стрижка. Для восходящего метода GQDS может быть контролируемо приготовлен с помощью химического состава раствора, циклодегидрирования из прекурсоры полифенилена, 26 или карбонизация некоторых специальных органических прекурсоров путем химического синтеза.²⁷⁻²⁹ Несходящий преимущества способа приготовления крупнозернистых полуфабрикатов заключаются в большом количестве сырья, крупномасштабном производстве и простоте эксплуатации. Однако GQD, синтезированные методом "сверху вниз" методы обычно содержат кислородсодержащие функциональные группы (OCFGs), включая гидроксиль (-OH), эпоксидную смолу (-O-), эфир (-OCH₃), карбонильные (-C=O)) и карбоксильные (-COOH) группы.³⁰ Например, GQD, полученные из углеродных волокон путем кислотного окисления были функционализированы гидроксильными, карбонильными и карбоновыми кислотными группами.⁴⁷ Расстояние между слоями GQDS больше, чем расстояние между углеродными волокнами и графитом, который возникает в результате введения кислородсодержащих групп в края, границы раздела и поверхности GQD во время окисления. Эти OCFG могут способствовать растворимости и увеличивают удельную площадь поверхности, в то время как они могут изменять оптические и электронные свойства GQD. Ван и др. синтезировал GQDs методом сольвотермической резки оксид графена и обнаружил, что функциональные группы (такие как карбоксильные и карбонильные группы) на краю GQDs вносят свой вклад в зеленую эмиссию PL GQDs.^{31, 32} Гамильтон и др. продемонстрированный контроль ориентации GQD на полярных поверхностях посредством химической функционализации желаемой кислородсодержащей группой -COOH.³³ Чжу и др. разработали метод для настройте PL GQDs с помощью химии поверхности и заявили что карбонильные, эпоксидные и амидные компоненты были заменены на

* Колледж материаловедения и инженерии, Циндаоский университет науки и техники Технология, Циндао 266042, Китай (Электронная почта: DongLifeng@qust.edu.cn, LiyanYu@qust.edu.cn, и fengjg@qust.edu.cn).

Физический факультет b, Университет Хэмптон, Сент-Пол, 55104, США (электронная почта: ldong03@hamline.edu).

Доступна дополнительная информация по телеконнике (ESI): [подробная информация о любых доступной дополнительной информации должна быть включена здесь]. Смотрите DOI: 10.1039 / x0xx00000x

Статья

гидроксильные группы в процессе восстановления, тем самым подавление нерадиационного процесса и повышение целостности π -сопряженной системы.³⁴ Чжу и др. получены GQDs с контролируемое окисление поверхности восстановлением гидразингидрата и обнаружили, что GQDS обладают перестраиваемой флуоресценцией, индуцируемой 20. степень окисления поверхности.

В GQDS, подготовленных различными методами, продемонстрировано различные свойства, включая размер, полярность растворителя 17, поверхность 10 степень окисления 34 и функционализацию поверхности.³⁵ Тем не менее, влияние каждого из вышеперечисленных факторов на определенные свойства могут быть отдельно исследованы с помощью теоретических расчетов. Schumacher et al. изучал теоретические структурные и электронные свойства основного состояния и поглощения спектральные характеристики GQDS, содержащих 168 сопряженных атомы углерода в газовой фазе. Они выяснены оптическим методом правила выбора в изолированных GQD и их связь с симметрией системы и перенесли общие результаты в более широкий контекст с другими полупроводниковыми системами.³⁶ Чжао и др. изучены спектры поглощения и флуоресценции GQDS, а также объемные эффекты растворителя были приняты во внимание с использованием модели поляризуемого континуума (PCM). Они обнаружили, что PL длины волн функционализированных по краям GQD C132 и C168 (содержат 132 и 168 сопряженных атомов углерода соответственно) красный смешен по сравнению с таковыми у первичных GQDs.³⁷ Гиталакши и др. оценили эффект гидроксила функционализация потенциалов ионизации, поглощения света и эмиссионные свойства квантовых точек из оксида графена (GOQD) посредством теоретического моделирования и оптических свойств GOQD анализировали на основе размера и распределения гидроксильных функциональных групп.³⁶ Li et al. изучал электронную и оптические свойства функционализированных по краям GQDS с использованием плотности функциональные теории и теории многочастичных возмущений.³⁹ Они показали, что функциональные группы, содержащие углерод–кислород двойная связь ($C = O$) имеет преимущества перед другими группами в настройка электронных и оптических свойств GQD за счет малого переноса заряда и большой гибридизации граничных орбит.

Как обсуждалось выше, экспериментальные и теоретические исследования показали, что OCFGs могут играть преобладающую роль в оптических и электронных свойствах GQDs. Однако обычно это довольно сложно проводить эксперименты для выяснения подробного механизма в каждом конкретном случае. Кроме того, GQD, полученные с помощью различных методов, обладают разными функциональными группами, что приводит к различные оптические и электронные свойства. Следовательно, очень важно полное понимание механизма GQDs, которое может направлять синтез GQDS с ожидаемыми свойствами. Учитывая, что оптические и электронные свойства C132 и некоторых функционализированных GQD C132 в различных растворителях имеют было изучено экспериментально и теоретически в этом исследовании, мы систематически исследовали эффекты пяти типов OCFGs об оптических и электронных свойствах GQDS C132, включая их местоположение (край по сравнению с поверхностью) и количество. Результаты будут руководство проектированием и синтезом GQD для их оптоэлектронных и оптических приложений, таких как оптоэлектронные устройства, сенсоры и биомиджнг.

Модели и методы.

Как показано на рис. 1, исследована серия функционализированных GQD C132

. Пять кислородсодержащих групп, карбоксильные (-COOH), эпоксидная смола (-SOC-), гидроксил (-OH), альдегид (-CHO) и эфир -OCH₃ добавляются для образования связей с атомами углерода из базовой плоскости и замените атомы водорода в краевой плоскости. Для простоты, функционализированные по поверхности и краям GQD являются обозначается как C132-RN-SF и C132-RN-EF соответственно, где R обозначает функциональную группу, а N представляет количество функциональная группа. Недавно для возбужденного состояния был использован зависящий от времени функционал плотности теория (TD-DFT) 40 и PC^{M41} оптимизация с учетом влияния объемного растворителя.⁴² Многие Вычислительные исследования PCM/TD-DFT дали хорошие результаты по сравнению с экспериментальными значениями.^{37, 43, 44} Следовательно, Подход PCM/TD-DFT используется для детального изучения оптических свойств GQD с кислородсодержащими группами.

Выполнены оптимизации геометрии для основных состояний GQDs сначала рассчитываются методом DFT с использованием трех параметров Беке Функциональный гибрид Ли–Янга–Парра (B3LYP) и базовый набор 6-31G* (B3LYP/6-31G*).³⁶ После оптимизации выполняются расчеты TD-DFT для получения вертикальных возбуждений GQDS в оптимизированная геометрия основного состояния с тем же уровнем теории. Во всех расчетах учитываются как минимум первые 20 состояний с наименьшим возбуждением . Благодаря OCFG, GQD хорошо растворимы в воде.³⁷ Таким образом, все расчеты в этой работе проведены для GQD в воде. Растворитель был включен на основе PCM. Для обоих расчетов используются квантово-химические модули реализованы в программном обеспечении Gaussian0945. оборванные углеродные связи пассивируются атомами водорода. Визуализация молекулярных орбиталей и электронной плотности выполнена с помощью GaussView, версия 5⁴⁶

Результаты и обсуждение

Таблица 1 Рассчитанные максимальные длины волн поглощения для GQDs с помощью PCM/TD-DFT-B3LYP/6-31G*.

GQDs	Длины волн (нм)	
	Кал.	Опыт.
C24	304.86	305 ⁴⁷
C32	341.04	34948
C40	363.60	36048
C132	559.83	535 ²⁶

Прогностическая применимость теоретической модели должна быть протестирована, чтобы определить область ее применения. При работе с конкретными микроскопическими структурами и макроскопическими свойствами Боже мой, лучший способ протестировать метод – это напрямую сравнить расчеты с соответствующими экспериментальными данными . В таблице 1 приведен расчетный максимум поглощения λ_{max} из первичных GQD C24, C32, C40 и C132 (содержащих 24, 32, 40 и 132 сопряженных атома углерода соответственно) с различные размеры и формы по сравнению с соответствующими экспериментальными данными. Структуры GQDS C24, C32 и C40 показаны на рис. S1 дополнительной информации (SI). рассчитанные максимальные длины волн поглощения находятся в хорошем состоянии согласуются с имеющимися экспериментальными данными, что указывает на

Название журнала

выбранный теоретический режим подходит для описания процесса адсорбции GQDs.

Рассчитанные спектры поглощения первичных и функционализированных GQD C132 в воде приведены на рис. 1. Энергия поглощения, длины волн и мощности генератора для первых 20 состояний GQDs с наименьшим возбуждением перечислены в таблицах S1–S11 в СИ. Расчетный максимум поглощения λ_{\max} для первичных GQD C132 в воде составляет 559,83 нм. Для сравнения, кислородсодержащие группы могут вызывать красное смещение поглощения характеристики GQD. Рассчитанные максимумы поглощения λ_{\max} GQD с функционализацией по краям с -OH, -OCH₃, -COOH, -CHO и -SOC – равны 567,90, 572,11, 573,46, 585,08 и 601,53 нм соответственно. Как показано на рис. 1c, оптические пики поглощения функционализированных по краям GQD с кислородсодержащими группами лишь незначительно смещаются в красный цвет. Группа -COOH увеличивает интенсивность поглощения GQD, в то время как -SOC – очевидно, снижает интенсивность. С другой стороны, оптические свойства поверхности-функционализированных GQD с кислородсодержащими группами существенно изменяются в зависимости от поверхности функционализации, как показано на рис. 1d. Рассчитанные максимумы поглощения λ_{\max} GQD с функционализацией поверхности с -SOC-, -OH-, -OCH₃-, -COOH и -CHO равны 556,63, 736,51, 734,07, 861,00 и 874,74 нм соответственно. Поглощение интенсивность поверхности-функционализированных GQD значительно снижается. Примечательно, что C132-COC2-SF обладает самой сильной адсорбцией интенсивность в GQDS с функционализацией поверхности, но рассчитанный максимум поглощения λ_{\max} почти не меняется. Это указывает на то, что кислородсодержащие группы, расположенные на поверхности плоскость оказывает множество влияние на оптические свойства, в то время как замены на краевой плоскости оказывают ограниченное влияние. Поскольку мы знаем, оптические свойства GQD тесно связаны с их электронными структурами. Это явление может быть связано с заметным изменением электронного структуры, обусловленные кислородсодержащими группами, расположенными на плоскости поверхности. Важно исследовать, как количество кислородсодержащие группы влияют на оптические свойства GQDS.

На рис. 1e мы выбираем группы -COOH в качестве примера и находим что рассчитанные спектры поглощения имеют тенденцию к синему смещению, когда количество кислородсодержащих групп уменьшается в функционализированных GQDS, что согласуется с экспериментальными исследованиями.³² В частности, по сравнению с первичными GQD, функционализированные GQD с восемью группами COOH на поверхности плоскости имеют незначительную интенсивность поглощения. Таким образом, в этой работе мы рассматриваем только поверхности-функционализированные GQD с двумя кислородсодержащими группами.

Поскольку оптические свойства GQD зависят от размера и формы, выбираются чистые GQD C24, C32 и C40, выявить механизмы, лежащие в основе настраиваемых оптических и электронных свойств GQD различных размеров и форм. Кроме того, для изучения выбраны -COOH и -SOC- спектры адсорбции функционализированных по краям и поверхности C24–GQD C40. Подробные результаты приведены на рис. S1 и S2 (SI). Обнаружено, что спектры поглощения функционализированного C24–GQD C40 имеют красное смещение по сравнению с исходными GQD, а GQD с функционализацией по краям имеют небольшое изменение оптических характеристик свойства, тогда как при модификации базальных плоскостей GQDS происходят значительные изменения. Следовательно, выводы для C24—GQDS C40 соответствуют GQDs C132.

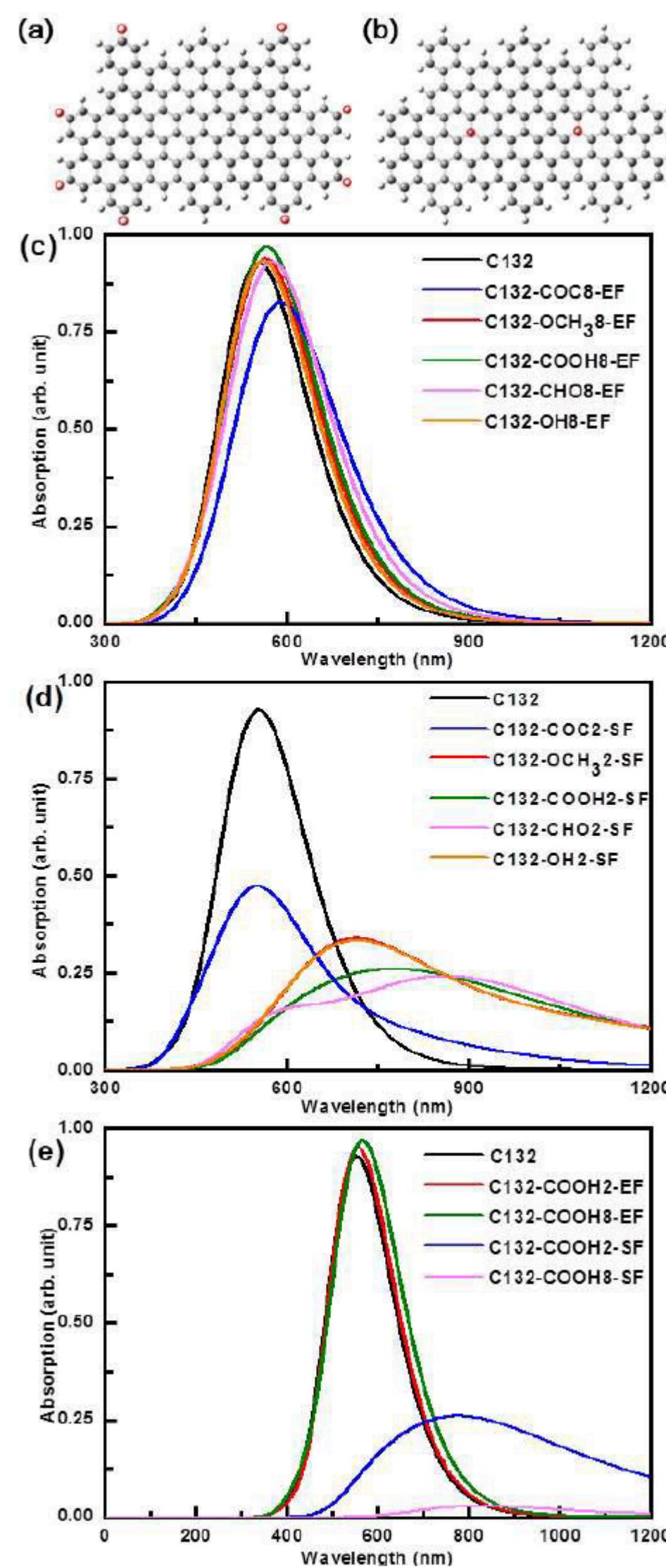


Рис. 1 (a) Положение функционализации края и (б) положение функционализации поверхности из GQD, помеченные красными кружками. Отмеченные атомы водорода заменены на различные функциональные группы, и отмеченные атомы углерода присоединены к этим функциональным группам. (c)–(e) Рассчитанные спектры поглощения GQD с различными типами и количеством кислородсодержащих групп.

Статья

Название журнала

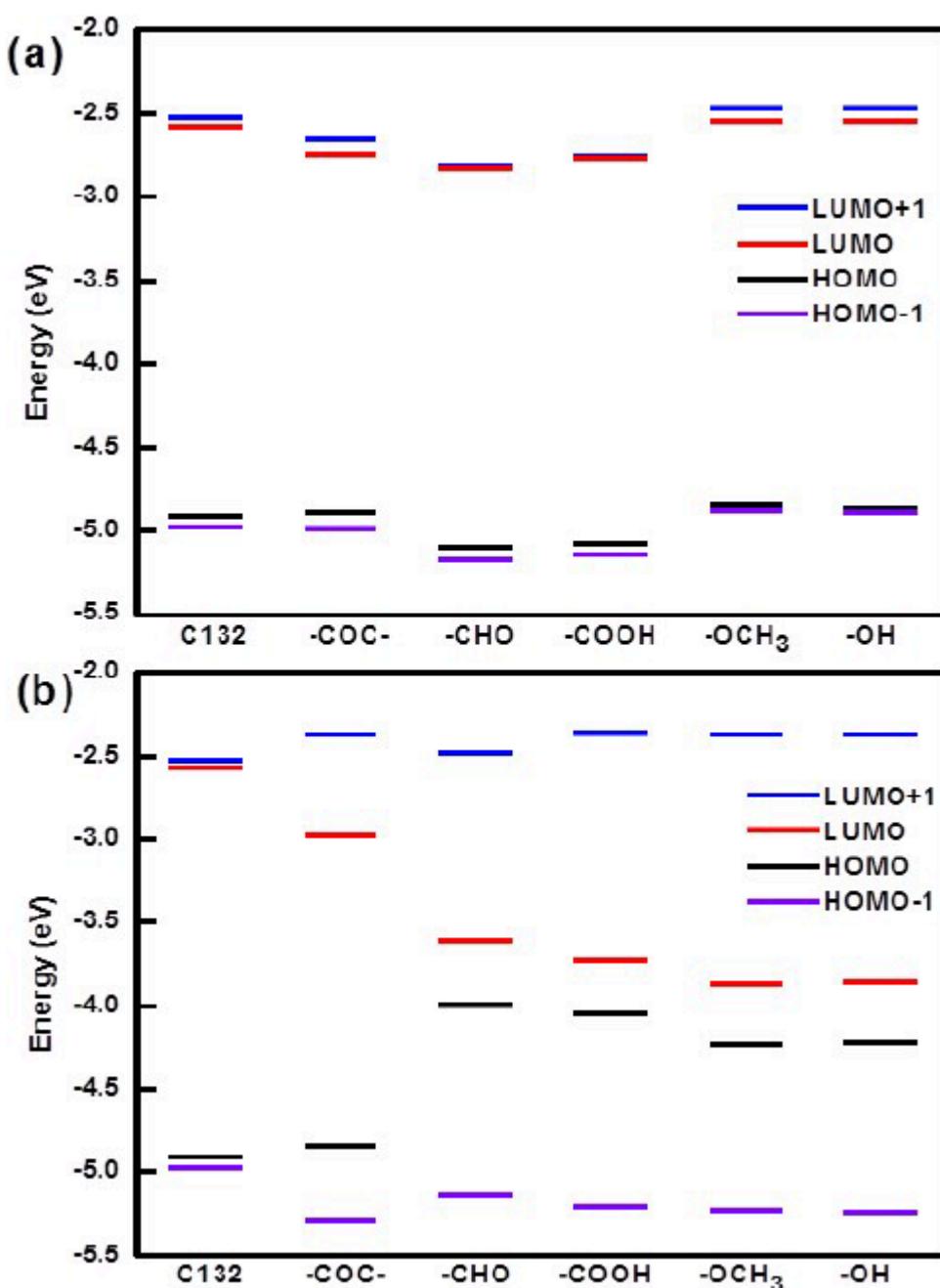


Рис. 2. Энергетические диаграммы GQD с различными кислородсодержащими группами, (а) функционализированные по краям GQD и (б) функционализированные по поверхности GQD. Прогнозируемая энергия уровни, соответствующие HOMO-1, HOMO, LUMO и LUMO+1, показаны для всех GQD.

Спектры поглощения GQD определяются с помощью энергетических уровней наиболее высоко занятых молекулярных орбиталей (HOMO) и наименьшие незанятые молекулярные орбитали (LUMO). Таким образом, предсказанные уровни энергии, соответствующие HOMO-1, HOMO, LUMO и LUMO+1 на рис. 2 показаны, чтобы показать эффекты различного положения различных кислородсодержащих групп в GQD. Как показано на рис. 2, зазор HOMO–LUMO уровни могут непрерывно регулироваться различными кислородсодержащими группами в результате орбитальных взаимодействий. В как правило, электронодонорные группы, такие как -SOC-, -OH и -OCH₃ увеличивают энергию HOMO, в то время как электроакцепторные группы, такие как -CHO и -COOH, снижают энергию LUMO, что приводит к уменьшению разрыва HOMO–LUMO. Энергетический разрыв возможность настройки демонстрируется четким красным смещением поглощения края сужением зазора HOMO-LUMO. Однако, по сравнению с рис. 2а и рис. 2б, зазор HOMO–LUMO восстановление кислородсодержащих групп, расположенных на поверхности плоскости более наблюдаемы, чем замены на краевой плоскости. Как показано на рис. 2а, рассчитанный HOMO–LUMO разрыв между первичными GQDs и функционализированными GQDs с -OH, - COOH, -OCH₃, -CHO и -SOC- равны 2.34, 2.32, 2.31, 2.30, 2.27, и 2.15 эВ соответственно. Следовательно, влияние кислорода функциональные группы, расположенные на краевой плоскости в GQDs, незначительны.

Более того, рассчитанный разрыв HOMO–LUMO в edge-функционализированных GQDs являются C132-OH8-EF > C132-COOH8-EF > C132-OCH38-EF > C132-CHO8-EF > C132-COC8-EF. ЧЕЛОВЕК– Зазор LUMO поверхности-функционализированных GQD с -OH, -COOH, - OCH₃, -CHO и -SOC- равны 0,36, 0,32, 0,37, 0,39 и 1,86 эВ, соответственно. Рассчитанный разрыв HOMO–LUMO равен C132-COC2-SF > C132-CHO2-SF > C132-OCH32-SF > C132-OH2-SF > C132-COOH2-SF. Стоит отметить, что рассчитанные значения HOMO-LUMO разрывы функционализированных по поверхности и краям GQD почти противоположны. Можно предположить, что функциональная группа в функционализированные по краям GQD не являются основным фактором настройки HOMO-LUMO gap в GQD. Например, исследование уменьшения электронного зазора в GQDS с функционализацией по краям показало что искажения, вызванные функционализацией, вносят вклад в наблюдается снижение примерно на 35-55 %.30 Чтобы определить основной фактор функционализации поверхности в GQDs, мы заменяем две функциональные группы кислорода на атомы водорода в GQDs с функционализацией поверхности. Зазор HOMO-LUMO C132- H2-SF с геометрической релаксацией составляет 0,28 эВ, что близко к значению GQDs с функционализацией поверхности от 0,32 до 0,39 эВ за исключением C132-COC2-SF. Это указывает на то, что влияние искажение геометрии в GQDS с функционализацией поверхности является доминирующим фактором для настройки зазора HOMO–LUMO в GQDs. Как видно из спектров поглощения на рис. 1d и Промежутки ГОМО–ЛОМО на рис.2b, в частности, -SOC-группа ведет себя существенно иначе, чем другие четыре функциональные группы в GQD с поверхностным функционализацией, что обсуждается позже.

Другим важным фактором уменьшения энергетической щели является согласуется с пограничной орбитальной гибридизацией, где большее значение гибридизация указывает на большее сокращение. Для изучения пограничной орбитальной гибридизации GQD, изоповерхности HOMO и LUMO показаны на рис. 3. Как показано на рис. 3а, HOMO и LUMO первозданных GQD, очевидно, делокализуются на грань углеродного скелета и образуют сопряженную с большой π-связью систему. Более того, профили орбиталей HOMO и LUMO нетронутые GQDS демонстрируют симметрию зеркал. Чтобы получить представление об оптическом механизме нетронутых и функционализированных GQD, мы также изображаем HOMO и LUMO функционализированные GQD с различными кислородсодержащими группами. В этом разделе мы возьмем функционализированные GQDS с -COOH и -SOC- в качестве примеров, а также другие функционализированные GQDS имеют аналогичные орбитали (как показано на рис. S3 в системе СИ). Как показано на рис. 3б и 3д, контуры HOMO и LUMO в edge- функционализированные GQD аналогичны таковым в первичных GQD. Приведенные выше обсуждения также предполагают, что спектры поглощения и Промежутки HOMO–LUMO имеют небольшие различия между нетронутыми и GQDS с функционализацией по краям. Вообще говоря, чем ближе к граничные орбитальные энергии GQDS, тем больше сходство соответствующее пространственное распределение волновых функций. Это совершенно очевидно, что оптические свойства GQD имеют тесную связь с электронными структурами GQD. На рис. 3с и 3е, контуры HOMO и LUMO в поверхности-функционализированные GQDS сильно отличаются от таких в нетронутые GQD, приводящие к очевидному изменению поглощения спектры и ГОМОЛЮМО–промежутки в поверхности-функционализированных GQD. GQD. Сравнение граничных изоповерхностей молекулярных орбиталей C132-COOH2-SF и C132- COC2-SF на рис. 3с и 3е показывает эта функционализация поверхности приводит к очевидному уменьшению делокализация в HOMO и LUMO и более низкая наблюдается симметрия орбиталей. Например, гомосексуалисты первозданные GQDs и C132-COOH2-SF похожи, принимая во внимание, что

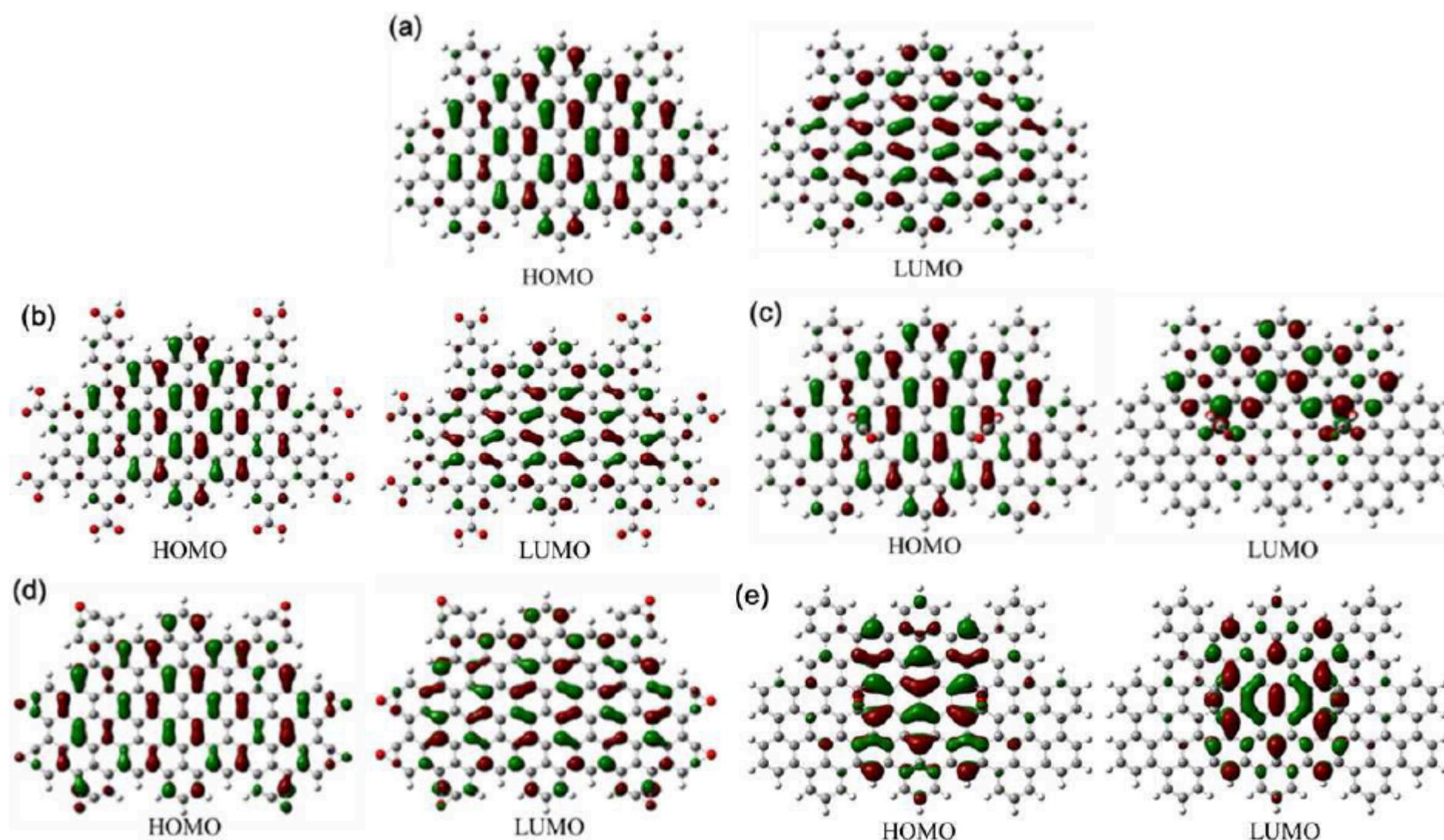


Рис. 3. Изоповерхности HOMO и LUMO в GQDS с различными кислородсодержащими группами в основном состоянии. Положительные и отрицательные доли орбиты показаны красным и зеленым цветами соответственно. (а) первозданный GQD, (б) C132-COOH8-EF, (в) C132-COOH2-SF, (г) C132-COC8-EF и (е) C132-COC2-SF.

LUMO C132-COOH2-SF сильно отличается от LUMO для первичных GQD, как показано на рис. 3а и 3с. HOMO и LUMO из первозданных GQD обладают явными π -свойствами. Тем не менее, HOMO из C132-COOH2-SF обладает явным π -свойством, а LUMO обладает свойством σ -орбиты. Следовательно, максимальное поглощение в C132-COOH2-SF может не преобладать переход $\pi(\text{HOMO}) \rightarrow \pi^*(\text{LUMO})$, детали которого будут обсуждены ниже. Как мы знаем, идеальный графеновый лист полностью состоит из s^{p2} гибридизованных атомов углерода. В углеродных материалах, содержащих смесь sp^2 и sp^3 связь, оптоэлектронные свойства электронные уровни sp^2 , кластеров лежат в пределах энергетической щели от определяются π -состояниями s^{p2} . Сайты σ и σ^* состояния sp^3 матрицы и сильно локализованы. Как представленный на рис. 3а и 3с, углерод в базальной плоскости мог измениться с s^{p2} гибридизация на sp^3 гибридизация через связывание с кислородом или углеродом в форме кислородсодержащих групп, которые изменяют спектры поглощения и Разрыв HOMO-LUMO функционализированных GQDs. Chien et al.³¹ предположил, что наличие изолированных sp^2 кластеров внутри углерод-кислородных sp^3 матрицы отвечает за PL, возникающий из листов оксида графена. Ожидается, что электрические и оптические свойства GQD можно регулировать, настраивая sp^3 фракцию основано на контроле количества и расположения кислородсодержащих групп в GQDs.

В целом, было бы сложно сохранить GQDs молекулярная структура в симметрично спаренном или зеркальном отображении формируется в экспериментах. Следовательно, другое положение кромки и другие четыре положения поверхности без симметрии выбраны для изучения их оптические свойства. Подробные положения и результаты расчетов приведены на рис. S4-S8 и в таблице S12 (SI). Эти расчеты показывают сильное влияние позиций

группы кислорода на оптические свойства. Как краевые, так и поверхностные функционализация кислородными группами снижает ГОМО–Разрыв LUMO сравнивается со значениями соответствующих им нетронутые GQD. Поверхностно-функционализированные на основе группы For -COOH GQDs, зазор HOMO–LUMO в значительной степени зависит от положения функционализации. В целом, поглощение максимальные длины волн смещены в красную область, но некоторые позиции замены показывают небольшое смещение или синий сдвиг. Эти различия связаны с изменением порядка орбиталей из-за функционализации и создания гибридизации, как показано на изоповерхностях HOMO и LUMO на рис. S8 (SI). Это указывает на то, что выборочная функционализация положения обеспечивает стратегия настройки оптических и электронных свойств.

Метод DFT вычисляет виртуальные и занятые молекулярные орбитали (MOs) в основном состоянии, подходящие в основном для грубая оценка энергий электронных переходов, таких как тенденции, связанные с их изменениями в среде растворителя. Однако охарактеризовать конкретные переходы, связанные с возбужденным состоянием, несложно. Другим полезным методом является изучение естественных переходных орбиталей (NTOS).⁵² Эти орбитали могут быть быстро вычислены с использованием полученных плотностей переходов путем расчетов энергии, зависящих от времени. NTOS – это преобразованная версия канонических орбиталей, которые пытаются выделить конкретный переход возбужденного состояния для одной или двух пар орбиталей и описать наиболее важные особенности перехода. В отличие от плотности состояния, невозможно диагонализировать плотность перехода, поскольку она не симметрична. Однако можно использовать схему разложения по сингулярным значениям где декомпозиция матрицы плотности перехода с использованием унитарные матрицы U и V могут быть записаны как

Таблица 2 Энергии возбуждения, длины волн, мощности генератора, коэффициенты перехода и связанные с ними собственные значения доминирующего возбуждения в GQDs.

GQDs	Доминирующее возбуждение	Возбуждение энергии(эВ)	Длина волны (Нм)	Генератор крепости(F)	Переход	коэффициенты	Свободные
C132	S3... S3...	2.21	559.83	3.22	H-1 → L	0.51	0.5
					H → L+1	-0.49	0.4
C132-COC8-EF	S3... S3...	2.06	601.53	2.81	H-1 → L	0.50	0.5
					H → L+1	0.49	0.4
C132-COOH8-EFS3...	2.16	573.47	3.32		H-1 → L	0.54	0.5
					H → L+1	-0.45	0.4
C132-COC2-SF	S5... S5...	2.23	556.63	2.00	H-1 → L	0.30	0.7
					H → L +2	0.63	0.2
C132-COOH2-SFS6...	1.53	812.15	0.60		H-4 → L	-0.31	0.7
					H-2 → L	-0.15	0.2
					H → L +2	0.60	
					H → L+3	0.11	

$$D^* = U \text{diag}(\sqrt{\lambda_1}, \sqrt{\lambda_2}, \dots, \sqrt{\lambda_n}) V^T$$

Где U обозначает набор начальных (дырочных) орбиталей, а V - конечные (электронные) орбитали, λ_i - соответствующее собственное значение, отражающее важность возбуждения конкретной частицы-дырки для общего перехода, а верхние индексы 0, I используются для основного и Ih возбужденных состояний. Мы фокусируемся на преобладающих возбужденных состояниях в GQD, которые играют важную роль в процессе поглощения из-за их наибольшей мощности генератора. Как показано на Таблица 2, коэффициенты орбитального перехода для наиболее очевидных перечислены вклады, энергия возбуждения, длина волны и генератор сила доминирующего возбуждения. В этом разделе мы выбираем функционализированные GQD с -COOH и -SOC- в качестве примеров, а коэффициенты других функционализированных GQD являются перечислены в таблицах S13 в СИ. Ни один переход явно не доминирует, и изучение соответствующих канонических орбиталей не особенно полезно в этих состояниях. Ясно видно, что состояния описываются значительным списком орбитальных переходов. Например, доминирующий переход в нетронутых GQDS из $SO \rightarrow S3$, и представляет собой смешанный переход между $H-1 \rightarrow L$ (52,09%) и $H \rightarrow L+1$ (47,17%), где H и L обозначают орбитали HOMO и LUMO, а данные, заключенные в квадратные скобки, указывают на орбитальный вклад перехода. По сравнению с другими, в которых доминируют возбуждение функционализированных по краям GQD, отмечается, что они имеют одинаковую схему орбитального перехода и орбитальную вклады при переходе аналогичны. Однако при орбитальном переходе коэффициенты поверхности-функционализированных GQD аналогичны по величине, без четкой доминирующей составляющей. В таблице 2 видно, что максимальное поглощение для C132-COOH2-SF происходит при энергии возбуждения 1,53 эВ с генератором прочность $f = 0.60$. Представляет собой переход от $SO \rightarrow S6$, и представляет собой смешанный переход между $H-4 \rightarrow L$ (19,32%), $H-2 \rightarrow L$ (4,64%), $H \rightarrow L+2$ (71,43%) и $H \rightarrow L+3$ (2,34%). Несколько это возможно судя по переходу смеси, максимальное поглощение C132-COOH2-SF не является преобладающим при переходе HOMO → LUMO. Таким образом, изучение соответствующих канонических орбиталей не является

особенно полезен в состоянии возбуждения. NTOS соответствующие наиболее доминирующими синглетным переходам для GQD вычисляются методом TD-DFT, и получены и перечислены соответствующие ассоциированные собственные значения в таблице 2. Возбужденное состояние может быть выражено двумя парами орбиталей путем преобразования обычного представления орбит в более компактную форму. Рис. 4 иллюстрирует NTOS соответствующие наиболее доминирующими синглетным переходам GQD с соответствующими собственными значениями (функционализированные GQD с -COOH и -SOC- показаны в качестве примеров, а другие функционализированные GQD приведены на рис. S9 в СИ). Синглетный возбуждения полностью выражаются в виде множества наборов NTOS. Как показано на рис. 4a, степень делокализации электронов в первозданный GQD с переходом $S0+S3$ описывается двумя парами NTO'ов, электронного облака в углеродном скелете. IT указывает на более высокую делокализацию электронов. Эта тенденция сохраняется для C132-COOH8-EF и C132-COC8-EF. Это показывает, что изменение электронной структуры незначительно в краевых функционализированных GQD с кислородсодержащими группами. Однако, для NTO дырок и частиц в GQD с поверхностным функционализацией, волновые функции электронов более сконцентрированы в частичных областях, что указывает на более высокую локализацию. Перекрытие между NTOS отверстий и NTOS частиц в C132-COC2-SF меньше чем у C132-COOH2-SF, что указывает на более высокую делокализацию. При наблюдении NTOS C132-COC2-SF с рис. 4e, электронное облако с $\lambda=0.79$ перемещается из центральной и срединной области и распространяется по всей структуре, и электрон облако с $\lambda=0.20$ перемещается из внешней и средней области в среднюю область. Посредством всеобъемлющего рассмотрение, это указывает на то, что электронная делокализация нетронутых GQD аналогична делокализации GQD с функционализацией по краям, и электронная делокализация GQD с функционализацией по краям выше, чем у GQD с функционализацией по поверхности.

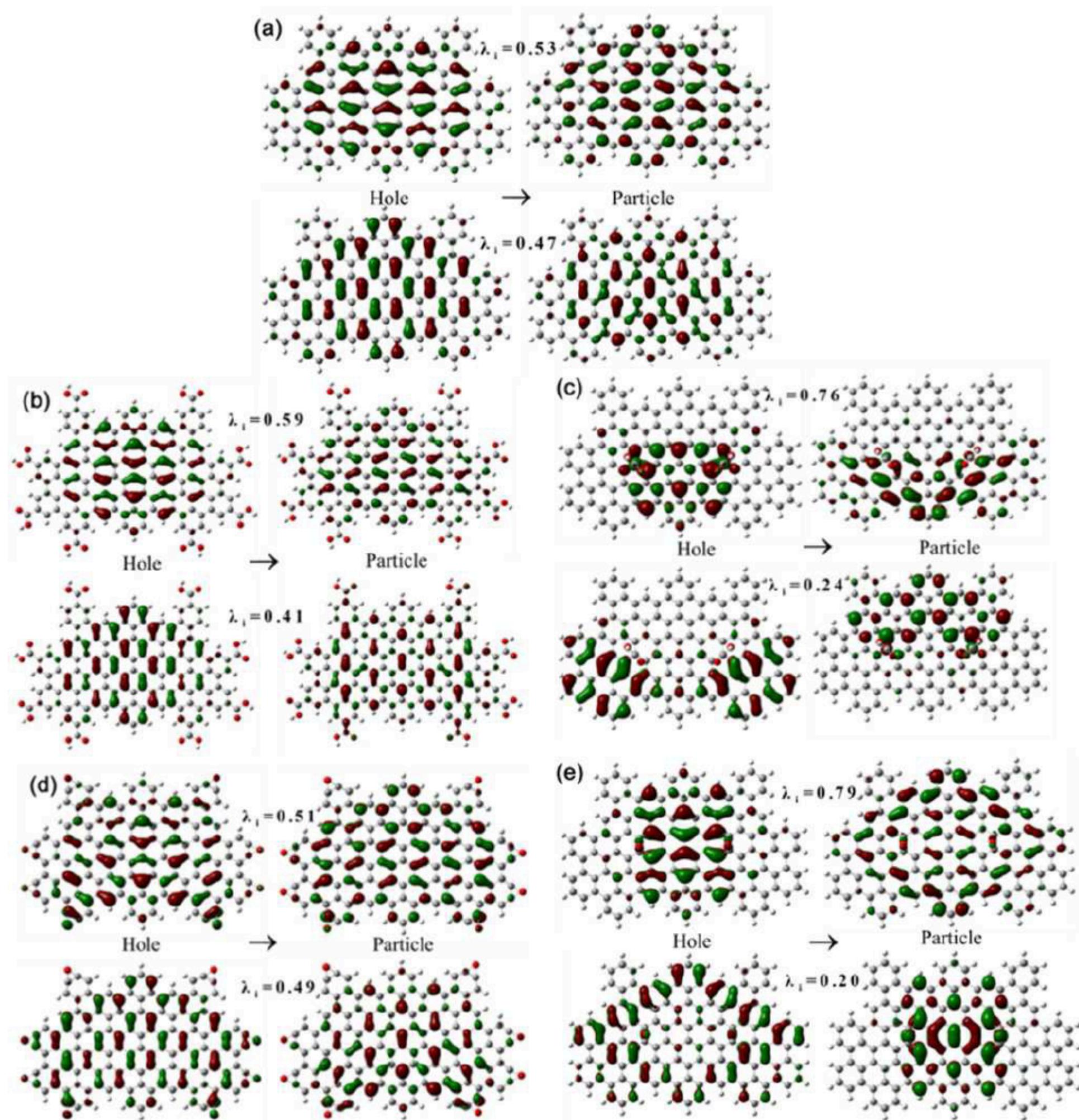


Рис. 4 Пары NTO для доминирующего возбужденного состояния GQDs. Для этого состояния “дыра” находится слева, “частица” - справа; значения представляют связанное собственное значение () соответствующих NTOS. (а) первозданный GQD, (б) C132-COOH8-EF, (с) C132-COOH2-SF, (д) C132-COC8-EF и (е) C132-COC2-SF.

Помимо локализации кластеров s^2 , механизм оптических свойств также анализируется на основе переноса заряда. Правильное описание состояний переноса заряда очень важно для анализа механизма оптических свойств. Разностные плотности часто являются весьма полезным методом определения анализ перехода, соответствующего возбужденным состояниям. Таким образом, комбинации метода, основанного на орбите, и плотности-

основанные на них вместе с численными результатами дали бы нам четкую интерпретацию свойств возбужденного состояния GQDs. Следующие рисунки показывают представления о разнице плотность между возбужденным состоянием и основным состоянием (функционализированные GQDS с -COOH и -COC- представлены в качестве примеров, а другие функционализированные GQDS приведены на рис. S10 в системе СИ). Желтая область указывает, где разница

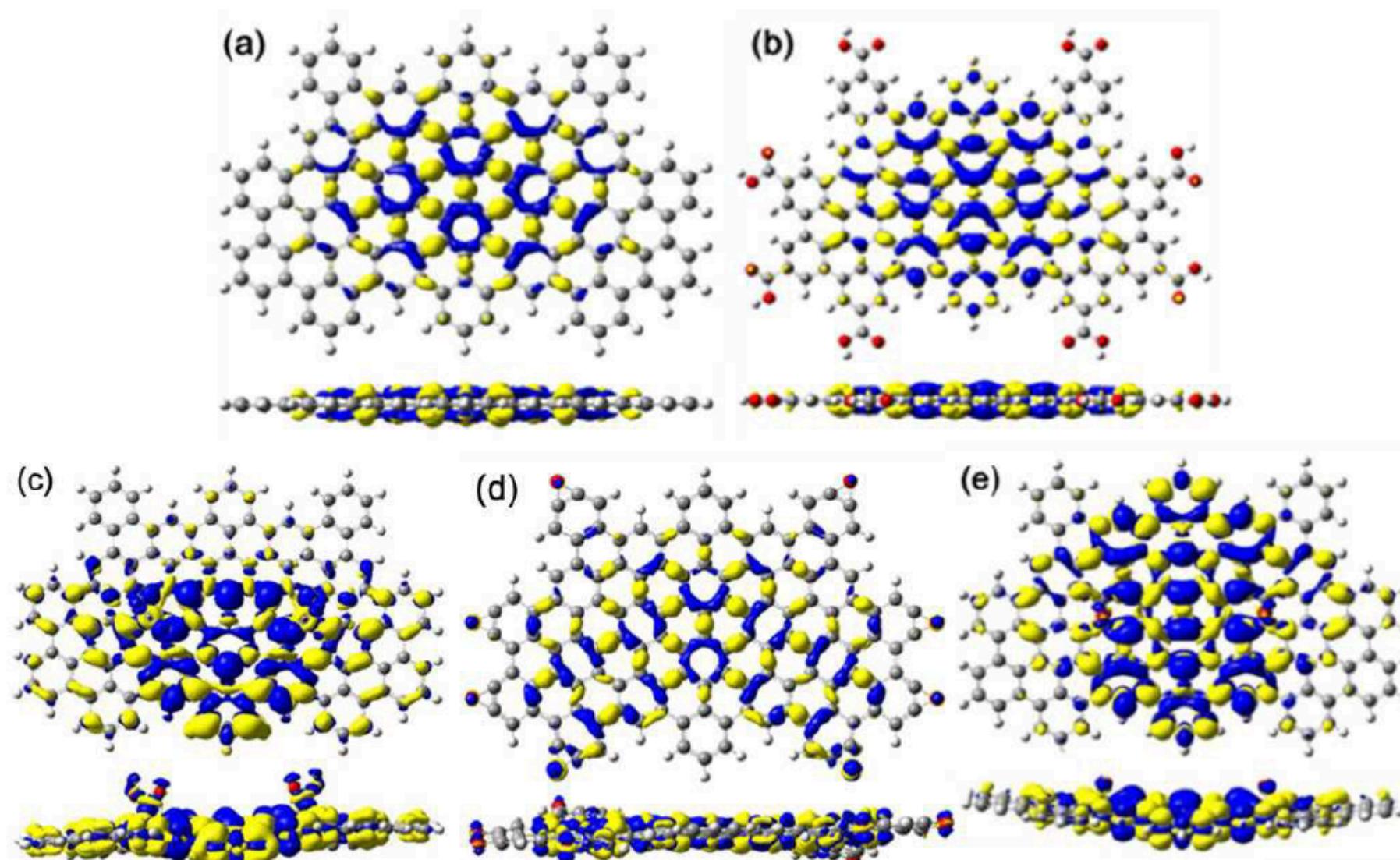


Рис. 5. Представление разностной плотности электронов между преобладающим возбужденным состоянием и основным состоянием для GQDs. Внизу, показаны боковые виды. (а) первозданный GQD, (б) C132-COOH8-EF, (в) C132-COOH2-SF, (г) C132-COC8-EF и (е) C132-COC2-SF. (Значение разностная плотность равна $\pm 0,0002$).

плотность положительна, что означает, что плотность электронов в возбужденном состоянии больше, чем в основном состоянии. Электрон плотность перемещается из синей области в желтую при переходе из основного состояния в возбужденное. Таким образом, для по большей части переход можно описать как заряд перенос, происходящий из двух областей. Как показано на рис. 5, разностные плотности электронов (EDD) показывают, что пары электрон–дырочка делокализуются по всей молекуле и что электроны переносятся из соседних дырок. Таким образом, этот электронный переход возбуждается локально. Как показано на рис. 5b и 5d, сравнивая EDD нетронутых GQDs, можно обнаружить, что делокализация электронно–дырочной пары в функционализированных по краям GQDs аналогичен таковому в нетронутых GQDS. Это показывает, что функционализация на ребрах имеет небольшие отличия от распределение электронных плотностей по сравнению с первичными GQDS. Напротив, функционализация на панели surface значительно изменяет распределение электронно–дырочных пар по отношению к первозданные GQD, как показано на рис. 5c и 5e. Можно видеть, что электронно–дырочные пары в GQD с функционализацией поверхности являются изменяется кислородсодержащими группами, что может привести к радиационной рекомбинации локализованных электронно–дырочных пар и неравномерное распределение электронно–дырочных пар, приводящее к асимметричные вариации электронной структуры в GQDs. Например, например, пары электрон–дырочка в C132-COOH2-SF не являются значительно разделены, а степень переноса электронов от дырок слабая из-за сильного взаимодействия между электронами и дырки при электронных переходах. Такой кислород–количество групп, содержащих конечное число атомов, уменьшилось

Промежутки HOMO-LUMO и обеспечивают удержание электрон–пары дырок, созданные в результате поглощения фотонов. Это было предположил, что GQD обычно содержит карбоксильные и эпоксидные группы, которые могут действовать как неизлучающие электронно–дырочные центры рекомбинации.³³ Графики EDDS показывают, что функционализация на базовой плоскости играет важную роль в изменении распределения электронных плотностей в поверхности–функционализированные GQD. Напротив, функционализация по краям положения существенно не изменяют распределение плотности электронов по отношению к исходным GQD. Из-за участия функциональных групп кислорода деформация геометрии является очевидной причиной, объясняющей, как поверхность функционализация влияет на спектры поглощения и HOMO-LUMO разрыв более очевиден, чем функционализация границ.

В приведенном выше обсуждении спектров поглощения и разрыв HOMO-LUMO, было обнаружено, что -SOC- ведет себя значительно иначе, чем другие функциональные группы в GQD с поверхностным функционализацией. Как мы знаем, связывание функциональных групп кислорода нарушает электронную структуру GQDS, разрушая локальные π -электронные состояния. The -SOC- может рассматриваться как примесь с двумя участками, в то время как остальные четыре группы рассматриваются в качестве примесей с одним участком в GQDs. Единственная функциональная группа кислорода на GQDs может вызывать значительное локальное искажение. A -SOC- имеет один атом кислорода образует мостик над двумя соседними атомами углерода. Расслабленный С-С длина связи между двумя атомами углерода, связанными с атомом кислорода составляет 1,52 Å, что больше, чем длина связи С-С в нетронутый GQDs (1,42 Å), но очень близкий к таковому в этане с

Название журнала

sp^3 - sp^3 склеивание ($1,54 \text{ \AA}$). Аналогично, усредненная связь C-C, длина атома углерода, связанного с -COOH тремя ближайшими соседними атомами углерода, также равна $1,52 \text{ \AA}$. Эти представления показывают, что GQD с функционализацией поверхности шарнирно закрепленные с помощью COC сохраняют свою плоскую форму s^{p2} структура очень хорошо, и делокализация π -электрона в GQDS с поверхностным функционализацией с -SOC- сохраняется.

Важно отметить, что спектры поглощения и Разрыв HOMO-LUMO тесно связан с электронными состояниями. По сравнению с рис. 4 и рис. 5 разница между -SOC- и -COOH в GQDS с поверхностным функционализацией очевидны для представления NTO и EDD. Как видно из Рис. 4c и 4e, распределение NTO дырок и частиц в C132-SOC2-SF менее беспорядочен, чем в C132-COOH2-SF. Это указывает на то, что эффект перехода -SOC- на электрон является менее интенсивный, чем у -COOH в функционализированных поверхностях GQDs. Как показано на рис. 5c и 5e, искажение электронного плотности в поверхностно-функционализированных GQD с -SOC- is пренебрежимо малы, в то время как плотность электронов в GQD с -COOH очевидна. Было высказано предположение, что существует важная роль функциональных групп в разрыве HOMO-LUMO сокращение GQDS. Предложен механизм, основанный на конкуренции и сотрудничестве между пограничной орбитальной гибридизацией и передачей заряда.³⁹ Пограничная орбитальная гибридизация из GQD-фрагмента и функциональной группы уменьшает зазор HOMO-LUMO, в то время как передача заряда от GQD-фрагмента к функциональная группа увеличивает его. Эти расчеты показывают более существенное различие для -SOC-, чем для другого четырех функциональные группы по электронным свойствам и Промежутки HOMO-LUMO. Как показано на рис. 5e, делокализация электронно-дырочная пара в GQD C132-SOC2-SF аналогична таковой в первичных GQD. Для функциональных групп кислорода легко найти наблюдайте плотности дырок вокруг атомов кислорода в -SOC-, в то время как распределения электронно-дырочных плотностей чередуются измените in -COOH, как показано на рис. 5c и 5e с боковой стороны число просмотров. Это указывает на то, что преобладающим возбужденным состоянием является заряд переход от фрагмента GQD к -SOC- в C132-SOC2-SF GQDs, в то время как доминирующее возбужденное состояние является локально возбужденным около -COOH в GQDS C132-COOH2-SF. Следовательно, небольшой перенос заряда в GQDs C132-SOC2-SF может интерпретировать причина в том, что разрыв HOMO-LUMO GQD C132-SOC2-SF выше, чем у GQD C132-COOH2-SF.

Выходы.

Чтобы прояснить лежащий в основе поглощения механизм GQDs, мы использовали подход TD-DFT для исследовать оптические и электронные свойства GQD с пятью кислородсодержащими группами. Рассчитаны спектры поглощения и Промежутки HOMO-LUMO, где рассчитанные максимальная длина волны поглощения первичных GQD согласуется с экспериментальными данными. Функционализация границ анализ эффекта показывает, что кислородсодержащие группы на GQD оказывает небольшое влияние на оптические и электронные свойства в то время как большой эффект возникает, когда базовые плоскости GQDs декорированы. Рассчитанные тенденции зазоров HOMO-LUMO для поверхностные и краевые функционализированные GQD с пятью кислородами-

содержащие группы расположены почти в обратном порядке. Электронно-дырочная когерентность и экситонная делокализация переноса заряда при электронных переходах исследуются с помощью трехмерных представлений реального пространства (NTOS и EDD) для GQDs с различными кислородсодержащими группами. Мы находим, что электронный переход GQDs локально возбужден, и кислородсодержащие группы в поверхностно-функционализированных GQD приводят к неравномерному распределению электронной плотности и уменьшают электронную локализацию GQD. Кроме того, обнаружено, что эпоксидная группа ведет себя значительно иначе, чем другие функциональные группы в оптическом механизме поверхности функционализированные GQDS. Это указывает на то, что функциональные группы кислорода играют важную роль в оптическом механизме GQDs. Ожидается, что эта работа предоставит ценные знания для понимания механизма поглощения и электронных свойств GQD и разработки новых функционализированных GQD с кислородсодержащими группами для дальнейшего использования в желаемых приложениях.

Благодарности

Эта работа была частично поддержана Национальным фондом естественных наук Китая (51373086 и 51472174), Программа международного научно-технического сотрудничества Китай (2014DFA60150), Министерство науки и Технологии провинции Шаньдун (2016GGX104010), Департамент образования провинции Шаньдун (J16LA14) и Химический клаудкомпьютинг Национального суперкомпьютерного центра в Шэньчжэне (Shenzhen Cloud Computing Center). Л. Ф. Донг также благодарит финансовую поддержку Фонда Мальмстрема Фонд Университета Хэмлейн.

Список литературы

1. Б. К. Мартиндейл, Г. А. Хаттон, К. А. Капуто и Э. Рейнер, Дж. Ам. Хим. соц., 2015, 137, 6018-6025.
2. С. Чжу, Ю. Сонг, Х. Чжао, Дж. Шао, Дж. Чжан и Б. Янг, Nano Res., 2015, 8, 355-381.
3. ХТ Чжэн, А. Ананханарайнан, К. К. Ло и П. Чен, Малый, 2015, 11, 1620-1636.
4. Ю. Ду и С. Го, Наноразмерность, 2016, 8, 2532-2543.
5. Л. Ли и Х. Ян, Дж. Физ. Химия. Lett., 2010, 1, 2572-2576.
6. Л. Л. Ли, Дж. Джи, Р. Фэй, К. З. Ван, К. Лу, Дж. Р. Чжан, Л. П. Цзян и Дж. Чжу, Adv. Функция. Матер., 2012, 22, 2971-2979.
7. С. Я. Лим, В. Шен и З. Гао, Chem. Soc. Rev., 2015, 44, 362-381.
8. М. Бэкон, С. Дж. Брэдли и Т. Нанн, часть. и часть. Система. Символ., 2014, 31, 415-428.
9. Л. А. Пономаренко, Ф. Щедин, М. И. Кацнельсон, Р. Янг, Э. В. Хилл, К. С. Новоселов и А. К. Гейм, Наука, 2008, 320, 356-358.
10. С. Чжу, Дж. Чжан, К. Цяо, С. Тан, Ю. Ли, В. Юань, Б. Ли, Л. Тянь, Ф. Лю и Р. Ху, химия. Commun., 2011, 47, 6858-6860.

Статья

11. Дж. Мун, Дж. Ан, У. Сим, С. П. Чо, Дж. Х. Кан, К. Чанг, Дж. Х. 37. Сео, Дж. Ли, К. Т. Нам и Б. Х. Хонг, адв. матер., 2014, 26, 3501–3505.38.
12. В. Гупта, Н. Чандхари, Р. Шривастава, Г. Д. Шарма, Р. Бхардвардх и С. Чанд, J. Am. Chem. Soc., 2011, 133, 39. 9960–9963.
13. Х. Тецука, А. Нагоя, Т. Фукусуми и Т. Мацуи, Adv. 40. Матер., 2016, 28, 4632–4638
14. М. Чжан, Л. Бай, В. Шан, В. Се, Х. Ма, Ю. Фу, Д. Фан, Х. Сун, Л. Фан и М. Хан, Дж. Мэтр. Химия., 2012, 22, 7461–7467.
15. В. Квон, Ю. Х. Ким, К. Л. Ли, М. Ли, Х. К. Чой, Т. В. Ли и С. В. Ри, Nano Lett., 2014, 14, 1306–1311.
16. Дон, К. Чен, Х. Чжэн, Л. Гао, З. Цуй, Х. Янг, К. Го, Ю. Чи и К. М. Ли, Дж. Матер. химии., 2012, 22, 21776–21776.
17. Дж. Пэн, У. Гао, Б. К. Гупта, З. Лю, Р. Ромероабурто, Л. Ге, Л. Сонг, Л. Б. Алемани, Х. Чжан и Г. Гао, Нано-латыши., 45, 2012, 12, 844–849.
18. Р. Е. К. Сян, Дж. Линь, З. Пэн, К. Хуан, З. Янь, Н. П. Кук, 46. Э. Л. Сэмюэл, К. К. Хван и Г. Руан, нац. Commun., 2013, 4, 94–105.
19. Д. Пан, Дж. Чжан, З. Ли и М. Ву, адв. матер., 2010, 22, 48. 734–738.
20. Дж. Шен, Ю. Чжу, К. Чен, Х. Янг и К. Ли, химия. 49. Commun., 2011, 47, 2580–2582.
21. Дж. Цзун, Ю. Чжу, Х. Янг, Дж. Шен и К. Ли, химик. Commun., 50, 2010, 47, 764–766.
22. Х. Тецука, Р. Асахи, А. Нагоя, К. Окамото, И. Тадзима, Р. Охта и А. Окамото, Adv. Mater., 2012, 24, 5333–5338. 51.
23. А. Ашантханарапаянан, Х. Ван, П. Раут, Б. Санга, С. Лим, 52. Д. Х. Ким, К. Х. Лим, Дж. Ли и К. Пэн, советники. Функционируют. Матер., 2014, 24, 3021–3026.
24. З. Фан, Ю. Ли, Х. Ли, Л. Фан, С. Чжоу, Д. Фан и С. Янг, Углерод, 2014, 70, 149–156.
25. С. Чжоу, М. Шао и С. Т. Ли, Acs Nano, 2012, 6, 1059–1064.
26. Х. Янь, Х. Цуй и Л. С. Ли, J. Am. Chem. Soc., 2010, 132, 5944–5945.
27. К. Хабиба, В. И. Макаров, Дж. Авалос, М. Дж. Гинель, Б. Р. Вайнер и Г. Морелл, Carbon, 2013, 64, 341–350.
28. С. Х. Джин, Д. Х. Ким, Г. Х. Джун, С. Х. Хонг и С. Чжон, Acs Nano, 2013, 7, 1239–1245.
29. К. Сан, Ф. Фигге, Дж. А. Макгуайр, К. Ли и Л. С. Ли, физики. I Преподобный Lett., 2014, 113, 368–390.
30. Л. Ли, Г. Ву, Г. Янг, Дж. Пэн, Дж. Чжао и Дж. Дж. Чжу, Наноразмерность, 2013, 5, 4015–4039.
31. Л. Ван, С. Дж. Чжу, Х. Я. Ван, С. Н. Цуй, Ю. Л. Чжан, Дж. Х. Чжан, К. Д. Чен, Х. Л. Сюй, В. Хан и Б. Янг, Acs Nano, 2014, 8, 2541–2547.
32. С. Чжу, Л. Ван, Б. Ли, Ю. Сун, Х. Чжао, Г. Чжан, С. Чжан, С. Лу, Дж. Чжан и Х. Ван, Carbon, 2014, 77, 462–472.
33. И. П. Гамильтон, Б. Ли, Х. Ян и Л. Ли, Nano Lett., 2011, 11, 1524–1529.
34. С. Чжу, Дж. Чжан, С. Тан, К. Цяо, Л. Ван, Х. Ван, Х. Луо, Б. Ли, Ю. Ли и В. Ю, советники. Функционируют. Матер., 2012, 22, 4732–4740.
35. Р. Секия, Ю. Уэмура, Х. Найто, К. Нака и Т. Хайно, Химия.- Eur. J., 2016, 22, 8198–8206.
36. С. Шумахер, физ. преподобный Б. Конденс. Матер., 2011, 83, 3002–3005.
37. М. Чжао, Ф. Ян, Ю. Сюэ, Д. Сяо и Ю. Го, Химия.Phys.Chem., 2014, 15, 950–957.
38. К. Р. Гиталакши, Ю. Н. Тенг и Р. Креспурето, J.Mater. Chem. C, 2016, 4, 8429–8438.
39. Ю. Ли, Х. Шу, Х. Ниу и Дж. Ван, Дж. Физ. Химия. С, 2015, 119, 24950–24957.
40. А. Д. Лоран и Д. Жакмен, Ин-т квантовой химии., 2013, 113, 2019–2039.
41. Дж. Томази, Б. Меннуччи и Р. Камми, Химинформбюро, 2005, 36, 2999–3093.
42. М. Косси и В. Бароне, Дж. Химик. Физика., 2001, 115, 4708–4717.
43. Ж. П. Церон-Карраско, Дж. Жакмен, К. Лоуренс, А. Планшат, К. Райхардт и К. Срайди, Дж. Хим. Б., 2014, 118, 4605–4614.
44. H. Riesen, C. Wiebel and S. Schumacher, J. Phys. Химия. А, 2014, 118, 5189–5195.
45. М. Дж. Фриш, Г. В. Тракс, Х. Б. Шлегель и др. Gaussian 09, редакция D. 01. 2009.
46. Р.Деннингтон, Т.Кейт, Дж. Миллам и др. GaussView, версия 5; Semichem Inc.: Shawnee Mission, KS, 2009.
47. Дж. У. Паттерсон. Дж. Ам. Хим. Соч., 1942, 64, 1485–1486.
48. Э. Клар и В. Шмидт, Хим. Информ., 1977, 33, 2093–2097.
49. К. Кокки, Д. Прецци, А. Руини, М. Дж. Калдас и Э. Молинари, J.Phys.Chem.C, 2012, 116, 17328–17335.
50. К. Т. Чиен, С. С. Ли, В. Дж. Лай, Ю. К. Йех, Х. А. Чен, И. С. Чен, Л. К. Чен, К. Х. Чен, Т. Немото и С. Исода, Angew. Химическое издание, 2012, 51, 6662–6666.
51. Р. Л. Мартин, Дж. Химик.л. Физика., 2003, 118, 4775–4777.
52. К. П. Лох, К. Бао, Г. Эда и М. Чховалла, Nature Chem. 2010, 2, 1015–1024.

Запись в оглавлении

Оптические и электронные свойства
Графеновые квантовые точки с кислородом
Содержащие группы: функционал плотности
Теоретическое исследование

