

## Функциональные группы окисления на графене: структурные и электронные свойства

Цзя-Ань Янь и М. Ю. Чоу

Школа физики Технологического института Джорджии, Атланта, Джорджия 30332-0430, США (Получено 28 марта 2010 г.; исправленная рукопись получена 22 июля 2010 г.; опубликовано 2 сентября 2010 г.)

Мы представили подробное исследование функциональных групп окисления (эпоксидных и гидроксильных) на графене на основе расчетов функционала плотности. Исследовано влияние отдельных функциональных групп и их различных комбинаций на электронные и структурные свойства. Обнаружено, что отдельные функциональные группы могут индуцировать интересные электронные связанные состояния в графене. Подробный энергетический анализ показывает, что эпоксидные и гидроксильные группы имеют тенденцию к агрегации на плоскости графена. Исследования возможных упорядоченных структур с различными композициями эпоксидных и гидроксильных групп показывают, что гидроксильные группы могут образовывать цепочечные структуры стабилизированные водородными связями между этими группами в непосредственной близости от эпоксидных групп. Наш расчеты показывают, что энергетическая щель оксида графена может быть настроена в большом диапазоне 0-4,0 эВ, предполагается, что функционализация графена путем окисления значительно изменит электронные свойства графен.

DOI: 10.1103/PhysRevB.82.125403

Номер (ы) PACS: 73.61.Wp, 73.20.—r, 73.22.—f

### I. ВВЕДЕНИЕ

Окисление графена в последнее время находится в стадии интенсивного изучения в связи с его фундаментальным интересом и потенциалом применения. 1-3 Что еще более важно, окисление графена служит примером химической функционализации графен, 4-7 который представляет большой интерес для настройки электронных, механических и оптоэлектронных свойств графена. Было сообщено о многих интересных свойствах оксида графена .5,8-10 Кроме того, химическое восстановление графена оксид был продемонстрирован как многообещающий раствор на основе способ массового производства графена. 3,11-16

Оксид графена представляет собой однослойный оксид графита и может быть изготовлены с использованием различных химических методов. В зависимости от процессов и условий изготовления оксид графена может иметь очень разный состав. 17 Нижний и верхний пределы соотношения C:O: H составляют 6:2,33:1,2 и 6:3,7:2,83, соответственно. 18 Эта аморфная природа создает большие трудности попытки понять его атомную структуру длились более столетия. Русс 19 впервые предположил, что углеродные слои были сморщенными и что кислородсодержащие группы были гиалуроновыми дроксильные и эфироподобные кислородные мостики между 1 и 3 атомами углерода атомы, случайным образом распределенные по углеродному скелету. Основываясь на модели Русса, Хоффманн и соавт. 20 предположили, что часть гидроксильных групп примыкает к двойным связям C=C.

В 1991 году Мерму и др. 21 подтвердили существование эфирных мостиков, гидроксильных групп и  $s^{p2}$  координированных атомов углерода, основываясь на своих исследованиях методом FTIR и 13C ЯМР. Эти авторы также предложили идеальную стехиометрическую структуру  $C_8O_2(OH)_2$ , соответствует локальному порядку трех строительных блоков.

С другой стороны, Накадзима и др. 17,22 предложили другой метод лор-модель для оксида графита в соответствии с тем фактом, что фторирование оксида графита дает одинаковую дифракцию рентгеновских лучей фторид графита (C2F) типа 2-й стадии. Эта структурная модель представляет собой промежуточную форму между двумя идеальными структурами, из двойного углерода слои, соединенные друг с другом посредством  $s^{p3}$  связей, перпендикулярных углеродной сетке. Карбонильные и гидроксильные группы объединены с двойными углеродными слоями сверху и образуют-

низкий. Имеет структуру с шестикратной симметрией (гексагональная система- тем 6 м2) с последовательностью укладки углерода A-A'/B-B' слои. Кислород образует двойную связь с углеродом, и существует в этой структуре нет эпоксидной группы. Эта модель, которая включает в себя двухслойные графеновые листы со связью  $s^{p3}$  между ними, не является отличается от предыдущих, которые, по сути, состоят из одного графеновых листов.

Позже он и Лерф 23,24 дополнительно установили, что основной функциональными группами оксида графена являются эпоксидные (1,2-эфир, не 1,3-эфир) и гидроксильные группы, некоторым количеством гидроксила, карбониль и карбоксильные группы на краю. Основываясь на результатах эксперимента, авторы предположили, что оксид графена могут содержать ароматические "островки" переменного размера, которые не подвергались окислению. Эти островки отделены друг от друга другое - алифатическими шестичленными кольцами, содержащими C—OH, эпоксидные группы и двойные связи. Совсем недавно появился высоко- твердотельное измерение с разрешением 13C-ЯМР 25 подтвердило подтверждено существование C—OH (гидроксил), C—O—C (эр-оху), и единицы  $s^{p2}$  C в этих слоях. Дальнейшие данные указывают на то, что значительная доля  $s^{p2}$  Атомы C связаны di- непосредственно с атомами C в гидроксильных и эпоксидных группах, и это большая доля атомов C в гидроксильных и эпоксидных звеньях связаны друг с другом.

С теоретической точки зрения Кудин и др. 26 изучили структуру формулы для функционализированного графена путем вычисления комбинационного рассеяния спектры и сравнение их с экспериментальными данными. А модель оксида графена, содержащая области  $s^{p2}$  атомы углерода с используется чередующийся рисунок одно-двойных углеродных связей объясняет экспериментально наблюдаемое смещение G в синий цвет полоса в оксиде графена. С помощью вычислительного метода Монте-Карло моделирование, Раси и др. 27 обнаружили, что водородные связи между эпоксидной и гидроксильной группами и между гидроксильными группами могут оказывать значительное влияние на стабильность многих структуры. Расчеты функционала плотности также выполняются Бухвалов и Кацнельсон разработали для изучения структур структуры оксида графена. 28 Совсем недавно, окисление графен лишь эпоксидная groups<sup>29</sup> и в различной степени окисления сообщается levels<sup>30</sup> являются. Атомный механизм, сокращающий также предлагается нанесение графенового листа с помощью эпоксидной пары. 31

Несмотря на множество моделей, предложенных в литературе, точные структуры оксида графена остаются неразрешенными. 17,21-24

Поскольку электронные свойства оксида графена имеют большое значение, в зависимости от точной структуры, крайне желательно установить микроскопическую атомную картину оксида графена. В нашей предыдущей работе<sup>32</sup> мы представили предварительные результаты первичных расчетов, касающихся энергетически приемлемых съедобных строительных блоков и стабильных фаз в оксиде графена. Текущий документ содержит полный отчет о возможных структурах функциональных групп и их влиянии на электронные свойства графена.

Документ организован следующим образом: В разделе III A, изучается влияние единственной функциональной группы на графен. Мы обсудим вызванные структурные искажения и изменение зонной структуры графена. Обнаружены интересные локализованные электронные состояния. В разделе III B представлены различные комбинации исследованы соотношения функциональных групп на графене и будет обсуждаться их предпочтение агрегированию на графене. Также сообщается о локализованных колебательных характеристиках для некоторых низкоэнергетических конфигураций. В разделе III C на основе этих строительных блоков мы изучаем некоторые возможные упорядоченные этапы. Наконец, краткое изложение приведено в разделе IV.

## II. ДЕТАЛИ РАСЧЕТА

Вычисления функционала плотности выполняются с использованием аппроксимация локальной плотности (LDA) на основе плоской волны реализовано в венском пакете моделирования *ab initio* (VASP).<sup>33</sup> Получены псевдопотенциалы Vanderbilt ultrasoft 34 построены. Все вычисления выполняются с помощью плоской волны энергия отсечки 500 эВ. Для конфигураций с одной функциональной группой мы использовали графеновые суперячейки размером от  $2 \times 2$  для  $6 \times 6$  чтобы проверить конверсию взаимосвязь, а также изменение электронных свойств графена. Эквивалентная сетка Монхорста-Пака<sup>35</sup> к из 24  $\times 24$  для  $1 \times 1$  элементарной ячейки графена используется во всех расчетах. Для различных комбинаций функциональных групп мы обнаружили, что а  $5 \times 5$  суперячейка достаточно велика для энергетического анализа. В  $5 \times 5$  элементарная ячейка содержит 50 атомов С, обеспечивая разделение соотношение 12,3 Å для исследуемых комбинаций атомов . Вертикальный размер суперячейки равен 12 Å, поэтому ожидается, что взаимодействие между слоями будет минимальным. Взаимодействие между слоями будет минимальным. размер и форма двумерной элементарной ячейки оптимизированы для различных покрытий. Оптимизация положения атомов продолжается до тех пор, пока изменение энергии не станет меньше  $1 \times 10^{-6}$  эВ на ячейку и сила, действующая на каждый атом, меньше, чем 0,02 эВ / Å. В расчетах суперячеек слябового типа диполь момент может вносить систематические ошибки в работу и полную энергию.<sup>36</sup> Мы рассчитали дипольные корреляции для одного OH в  $5 \times 5$  элементарная ячейка, и обнаружили, что изменение энергии меньше 0,01 эВ, что указывает на незначительность дипольная поправка для исследуемых систем.

### **III. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ**

## **А. Изолированная функциональная группа на графене**

Сначала мы рассмотрим два вида изолированных функциональных групп (эпоксидные и гидроксильные) на графене с размерами суперячеек, варьирующими от  $2 \times 2$  Для  $6 \times 6$  Существование этих групп на окисленном графене было хорошо установлено экспериментально исследование 23-25 Их можно рассматривать как двухсайтовые и

ТАБЛИЦА I. Энергия адсорбции для изолированных эпоксидной смолы и гидроксила Звенья в различных суперэлементах графена. Энергия выражена в электронах вольт и по отношению к свободным атомам.

	$2 \times 2$	$3 \times 3$
Эпоксидная смола	-4.68	-4.74
Гидроксил	-9.17	-9.24

примеси в одном месте на плоскости графена, соответственно. Правдоподобно, изучение изолированной группы будет важно для исследования эффектов рассеяния примесей и легирования адсорбента бейтс на графене. Как указано в таблице I, энергия адсорбции что касается чистого графена и изолированных атомов для каждой группы сходится к предельному значению в виде размера суперячейки увеличивается (-4,72 эВ для эпоксидов и -9,34 эВ для гидроксилов, как получено из расчетов с использованием  $5 \times 5$  элементарной ячейки).

Единственная эпоксидная или гидроксильная функциональная группа на графене может вызывать значительные локальные искажения. Подробная локальная структура для двух случаев приведена на рис. 1(a) и 1(b), соответственно. На рис. 1(a) эпоксидная группа имеет один атом О мостик над двумя соседними атомами углерода. Ослабленная Длина связи С—О составляет 1,44 Å, что больше, чем у связи С—О длины в CO<sub>2</sub> (1,22 Å), но очень близка к длине в CO (1.42 Å). Хорошо известно, что погрешности LDA для соединения длина и угол соединения составляют порядка 1-2 % по сравнению с согласно экспериментальным результатам. Два атома углерода, соединенные с атомом О, перемещаются вверх на 0,34 Å, что приводит к значительным структурным искажениям в остове графена. Эти два атома углерода разделены на 1.51 Å, что на 6.3% больше, чем значение 1.42 Å в плоскости графена.

На рисунке 1(b) показана расслабленная структура OH-группы на графене. Атом О находится поверх атома углерода со связью С—О почти перпендикулярна плоскости графена. Атом С, связанный с атомом О, перемещается вверх на 0,37 Å относительно трех ближайших соседей (NN) атомов углерода, увеличиваем длину связи С—С до 1,48 Å. Это значение очень близко к значению длины связи С—С с помощью  $s^{p3}$   $s^{p2}$  соединение (1.50 Å).<sup>37</sup> Длина соединения О—Н составляет 0.98 Å, незначительно длиннее, чем у связи OH в H<sub>2</sub>O (0.96 Å). Угол связи С—О—Н составляет 107,9 °, что немного больше, чем у угол связи 104.°<sup>4</sup> в H<sub>2</sub>O. Длина связи C-O равна 1.47 Å. С образованием новой связи между C и O, связующие характеристики соединяющего атома C изменяются с плоских  $s^{p2}$  на искаженные  $s^{p3}$  гибридизация для обеих эпоксидных смол

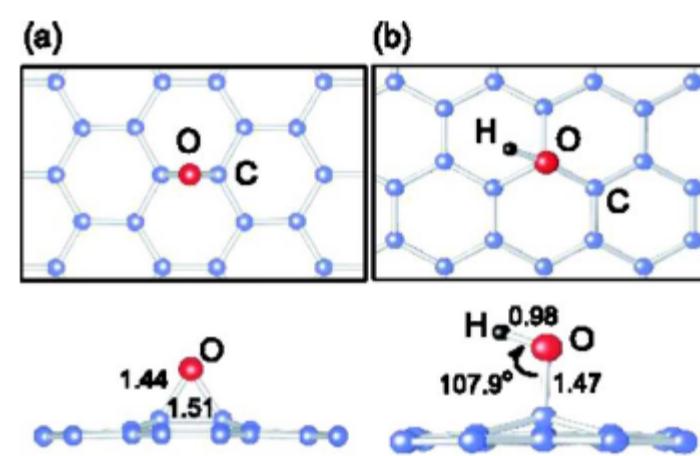
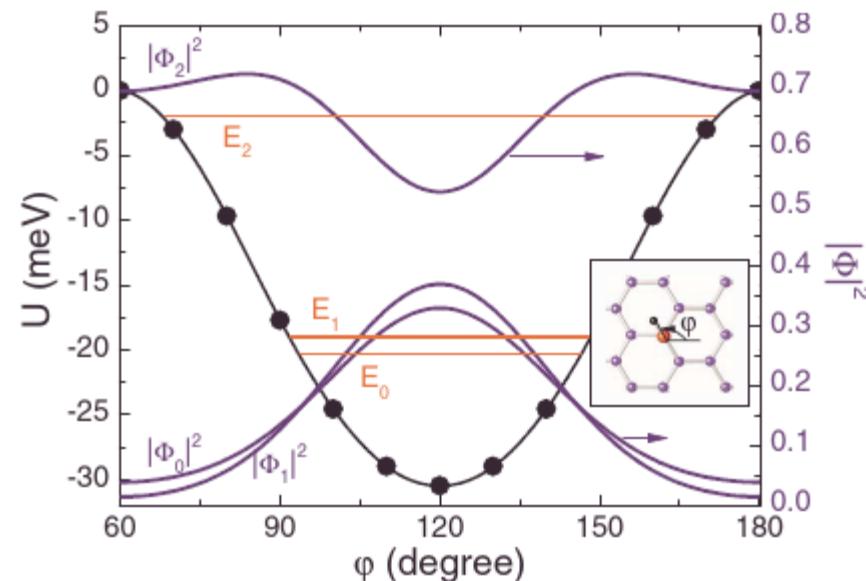


Рис. 1. (Цвет онлайн) Расслабленная структура для одной (а) эпоксидной смолы и (б) гидроксильная группа на графене, рассчитанная с использованием а  $4 \times 4$  суперячейки.

РИС. 2. (Цветной онлайн) Потенциал  $U(\phi)$  для вращения связи OH

угол и расстояние между H и C фиксированы. Три наименьших вокруг атома углерода, присоединенного к OH группе. C-O-H показаны собственные значения вместе с их распределением плотности. Обратите внимание, что  $\Phi_2$  была сдвинута на 0,5 вдоль оси y.

и гидроксильные группы. Структуры, полученные в наших расчетах хорошо согласуются со структурами, представленными в предыдущих теоретических исследованиях. 1,38

Обратите внимание, что ориентация OH-связи на графене плоскость указывает на центр шестиугольного кольца. Поскольку H атом (протон) намного легче других атомов в системе, движение в нулевой точке может быть важным. Чтобы оценить это в результате мы рассчитали изменение энергии, когда OH связь вращается вокруг атома углерода под ней. (Наш расчет-эксперименты показывают, что изгиб OH-связи вызовет гораздо большее изменение энергии, поэтому эта свобода может быть надежно зафиксирована.) В приближении первого порядка можно рассматривать только атом H квантово-механически. Вычисленное значение по-значение  $U'$  для H, вращающегося вокруг атома C, показано на Рис. 2. Сохранение длины связи C—O и C—O—H угол связи фиксирован, волновая функция  $\Phi(\phi)$  удовлетворяет  $\hat{H}\Phi(\phi) = E\Phi(\phi)$ , где  $\hat{H} = -\frac{\hbar^2 d^2}{2\mu R^2 d\phi^2} + U(\phi)$  масса, а R — расстояние между H и C. Обратите внимание, что потенциал имеет тройную симметрию:  $U(\phi + 2\pi/3) = U(\phi)$ . Следовательно, в диапазоне 360° имеются три потенциальные ямы. Поскольку энергетический барьер между соседними уровнями скважины составляет всего 30 МэВ, между ними существует связь. Волновая функция может быть записана как  $\Phi(\phi) = e^{ik\phi} u_k(\phi)$ , где k — целое число и может быть

ограничено одним из трех значений -1, 0 и 1, и  $u_k(\phi)$  имеет ту же периодичность, что и потенциал коэффициент  $U(\phi)$ . Решая эту задачу на собственные значения, получаем три низших уровня с одним синглетным  $E_0 = 9,7$  МэВ (для  $k=0$ ),  $E_1$  и одним дублетным  $E_2 = 11,0$  МэВ (для  $E_1, k = \pm 1$ ). Для этих состояний, волновые функции в основном локализованы вокруг  $\phi = 0^\circ, 120^\circ$  или  $240^\circ$ . Следующий уровень —  $E_2 = 28,0$  МэВ, всего  $18E_2$  МэВ выше, но волновая функция больше не ограничена потенциальной ямой. Это указывает на то, что при комнатной температуре атом H может быть возбужден до этого состояния.

Теперь обратимся к влиянию функциональных групп на электронные свойства графена. Сообщалось о многих интересных свойствах адсорбатов на графите поверхность 39-49-42 и дефекты на эпитаксиальном графене. 43 Эти ad-сорбированные молекулы сильно возмущают поверхностную электронную плотность заряда, вызывающая периодические колебания, которые возникают из-за дефекта того же физического происхождения, что и у Фриделя

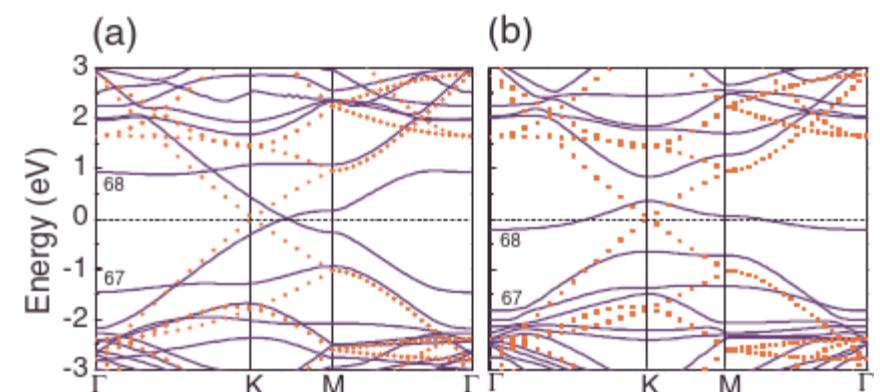


РИС. 3. (Цветной онлайн) Дисперсия полос графена с одной (а) эпоксидной смолой и (б) гидроксильной группой рассчитаны с использованием 4 × 4 суперячейки. Пунктирными линиями показаны дисперсии свернутых полос графена для 4 × 4 суперячейки. Здесь Г, К и М — особые точки на зона Бриллюзона сверхячейки. Уровень Ферми сдвинут к нулю. Указаны номера зон состояний, близких к уровню Ферми.

колебания в металлах. На фиг. 3(а) и 3(б), мы показываем дисперсии полос для конфигураций одиночной эпоксидной смолы и гидроксильную группу в 4 × 4 графеновая суперячейка, соответственно. Дисперсия складчатых полос графена для 4 × 4 суперячейки также показана для сравнения. Различные эффекты двух можно видеть группы. Соответствующая нормированная плотность состояния (DOSs) показаны на рис. 4(а) и 4(б), где Для сравнения также приведены значения DOS для чистого графена.

В случае эпоксидов — при низких концентрациях (до одна в каждой 2 × 2 элементарная ячейка) орбиталь  $o_{2p}$  сильно hy- соединяется с протяженными  $\pi(\pi^*)$  полосами в графене, ведущими к смещению точки Дирака в k-пространстве и значительному уменьшению скорости Ферми  $v_F = 3.7 \times 10^5$  м/с в расчете на 4 × 4 суперячейки). Соответственно, значение DOS около уровня Ферми становится выше, чем у чистого графена. Это изменение может оказаться некоторое важное влияние на транспортные свойства графена. Когда концентрация становится выше (например, одного эпоксида в 2-x × 1 элементарных ячейках), возникает проблема, возникающий из-за почти исчерпывающего связь между H и осью z-состояниями O и углерода. Напротив, одна OH-группа по-разному влияет на электронные свойства графена, как показано на рис. 3(б). Существование OH группа индуцирует плоскую полосу на уровне Ферми, что приводит к небольшому пику в DOS. Это состояние заполняется наполовину, если в расчет включена нейтральная Группа OH, и она будет соп-

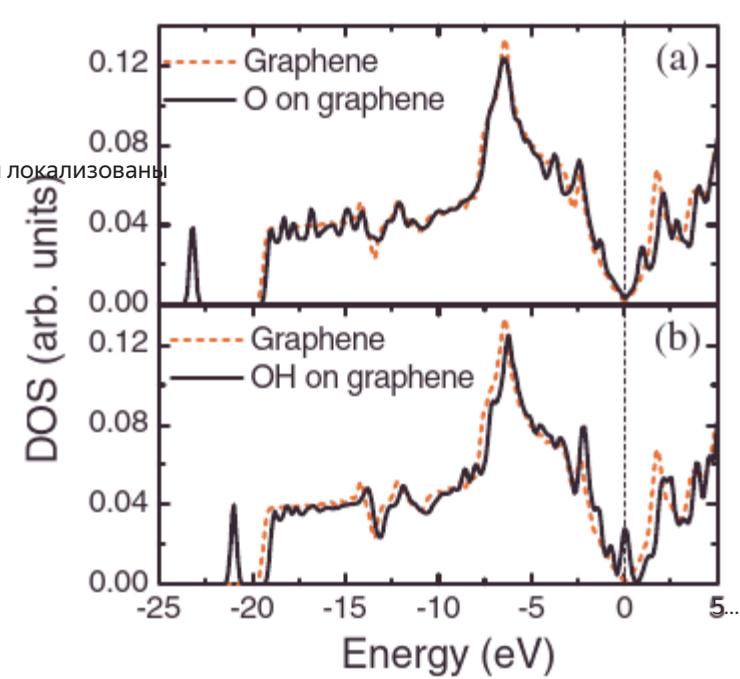


РИС. 4. (Цветной онлайн) Плотность состояний (DOS) графена с единственной (а) эпоксидной и (б) гидроксильной группами, рассчитанной с использованием 4 × 4 суперячейки. Уровень Ферми был сдвинут к нулю.

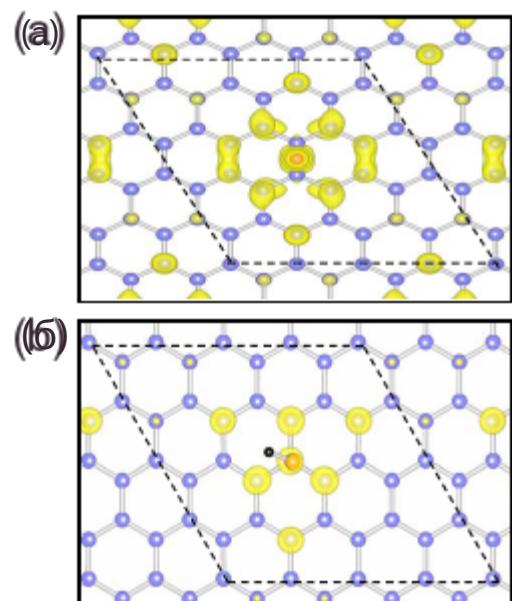


РИС. 5. (Цветной онлайн) Изоповерхность распределения плотности заряда для наивысшего занятого состояния в точке I для графена с одним (а) эпоксидной (номер полосы: 67) и (б) гидроксильная (номер полосы: 68) группы рассчитано с использованием  $4 \times 4$  суперячейки. Номера полос были указаны на рис. 3 соответственно. Пунктирные линии обозначают единицу измерения ячейка в каждом случае. Значение isovalue равно  $0.005 \text{ e}^{-3} \text{ Å}^3$

полностью заполняется, если единица заряжена (т. е. гидроксильным радикалом,  $\text{OH}^-$ ). Имеется небольшой зазор (около 0,14 эВ, точное значение зависит от концентрации OH-группы) между этим OH полосой и верхними полосами. Источником открытия этого зазора может быть приписывается двум причинам: (i) разрушению симметрии подрешетки в графене по OH-группе; и (ii) изменению плотности гибридизации bon от  $s^{p^2}$  Для  $s^{p^3}$  благодаря сильной ковалентной связи между C и O.

На рис. 4(а) и 4(б) можно идентифицировать отдельный пик DOS между -20 и -25 эВ. Эти пики соответствуют в основном к 2s-орбитали O из эпоксидной смолы и гидроксила Группы. Однако пиковому местоположению для эпоксидной группы является примерно на 2 эВ ниже, чем у гидроксильной группы. Эта особенность может быть полезна для определения существования эпоксидной и гидроксильной групп дроксильные группы в эксперименте.

На рисунках 5(а) и 5(б) показаны зонные распределения заряда распределения плотности для наиболее занятого состояния в точке Г. Очевидно, что эти функциональные группы индуцируют связанные состояния на графене. Эпоксидная группа индуцирует связанное состояние с  $C_{2v}$  симметрией. Гидроксильная группа также индуцирует локализованное состояние с тройной симметрией, который возникает в результате hy- сопряжения орбитали O 2p с  $2p_z$  орбиталью связанный атом С и его первый и третий атомы углерода NN at-oms. Эта локализованная электронная подпись очень похожа на состояние примеси в графене, о котором сообщают Велинг и др. dr.<sup>44</sup> и также аналогично ситуации с единственной углеродной вакансией в графене.<sup>45</sup>

## В. Агрегация функциональных групп на графене

Особый интерес представляет распределение этих функциональных групп на плоскости графена. Недавнее атомно-силовое микроразведочное исследование показало, что окисленный графен толщина листов, по-видимому, равна целым кратным  $h$  6,7,46, что указывает на наличие эпоксидных и гидроксильных групп наиболее вероятно, что они присутствуют на обеих сторонах графенового листа. Следовательно, на протяжении всей этой работы мы будем концентрироваться на возможных двусторонних обозначениях.

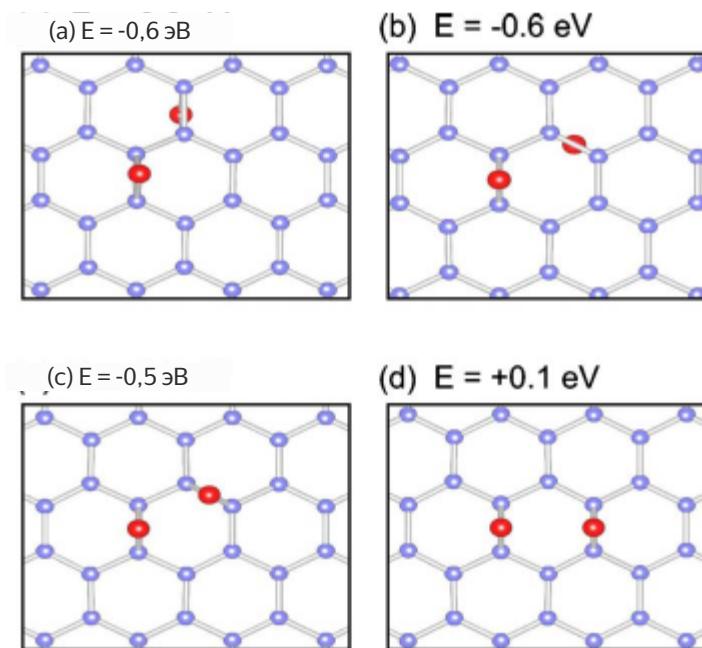


РИС. 6. (Цветной онлайн) Атомные конфигурации для двух эпоксидных групп на поверхности графена. Показанная энергия рассчитана с использованием  $5 \times 5$  элементарной ячейки и относится к энергии изолированных эпоксидные звенья. Атомы O представлены более крупными сферами.

Чтобы выяснить, предпочитают ли эти функциональные группы aggregate или нет, мы рассчитываем энергию агрегации в соответствии с благодаря энергии изолированных звеньев. Возможны комбинации двух эпоксидных ( $\text{O}+\text{O}$ , или 20) и двух гидроксильных ( $\text{OH}+\text{OH}$ , или Группы 2OH) показаны на рис. 6 и 7 соответственно. Указаны энергии агрегации для полностью расслабленных атомных структур . Как видно из рисунка, энергии значительно снижаются, когда эти эпоксидные и гидроксильные звенья группируются вместе. В частности, наиболее благоприятный обозначения двух эпоксидных групп - это те, в которых два элемента располагаются рядом друг с другом на противоположных сторонах графена, как показано на рис. 6(а) и 6(б) соответственно. Для двух гидроксильных групп обнаружен значительный прирост энергии для OH-единиц образует 1,2-гидроксильные пары на противоположных сторонах листа [Рис. 7 (а)]. Энергия такой конфигурации на 0,3 эВ ниже, чем у вторые благоприятные 1,4-парные гидроксильные группы, которые находятся на одной стороне плоскости. Обратите внимание, что точки связи OH к атому O соседней группы OH [рис. 7(б) и 7(д)], что указывает на образование водородной связи между OH Группы. Лахайе и др.<sup>30</sup> показали, что одна OH-группа может

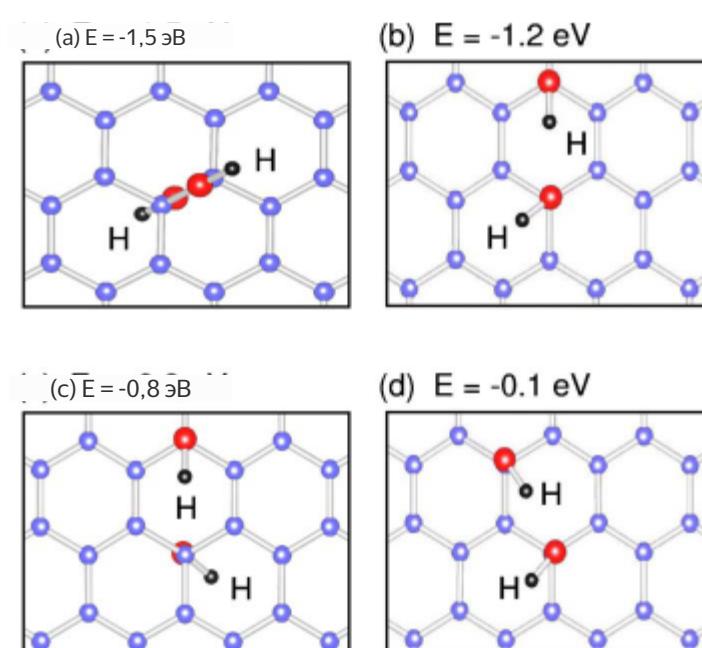


Рис. 7. (Цветной онлайн) Атомные конфигурации для двух гидроксильных группироваться на поверхности графена. Показанная энергия рассчитана с использованием  $5 \times 5$  элементарной ячейки и относится к энергии изолированного единиц. Атомы С и О представлены большими сферами, и H маленькими сферами.

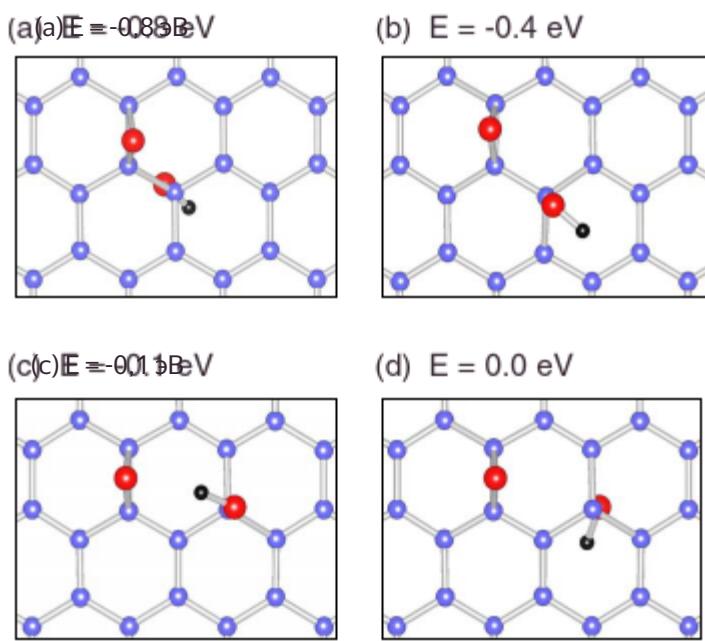


РИС. 8. (Цветной онлайн) Атомные конфигурации для комбинированных групп О + OH на поверхности графена. Показанная энергия рассчитана с использованием  $5 \times 5$  элементарная ячейка и относится к энергии изолированных эпоксидных и гидроксильных звеньев. Атомы С и О представлены большими сферами, а Н - маленькими сферами.

индуцировать магнитные свойства в окисленном графене. Однако, наши расчеты показали, что выигрыш в энергии для двух OH группы для образования 1,2-гидроксильной пары довольно значительны (см. Рис. 7). В этом случае все электроны в системе являются парными и маловероятно, что это создаст магнитную систему.

Расслабленные атомные структуры для комбинаций обеих эпоксидных и гидроксильных групп показаны на рис. 8-11. Эти комбинации включают: (i) O+OH, (ii) O+2OH, (iii) 2O + OH и (iv) 2O+2OH. Для каждого случая мы показываем несколько конфигураций вместе с приростом энергии их агрегации. Очевидно, что эти функциональные группы предпочитают образовывать агрегаты. Одной из причин является устранение вертикальных структурных искажений, когда эти блоки могут располагаться с обеих сторон

the листа. Из рис. 6-11 мы заключаем, что: (i) OH звенья образуют 1,2-гидроксильные пары [рис. 7 (a)] на противоположных сторонах the листа; и (ii) комбинация O+2OH и 2O+2OH особенно благоприятна [рис. 9(a) и 11(a)]. В Рис. 9(a), 10(a) и 11(a), Н указывает на соседний О на той же стороне, что и конфигурация, характеризующаяся водородная связь. Результаты на рис. 6-11 показывают, что эти

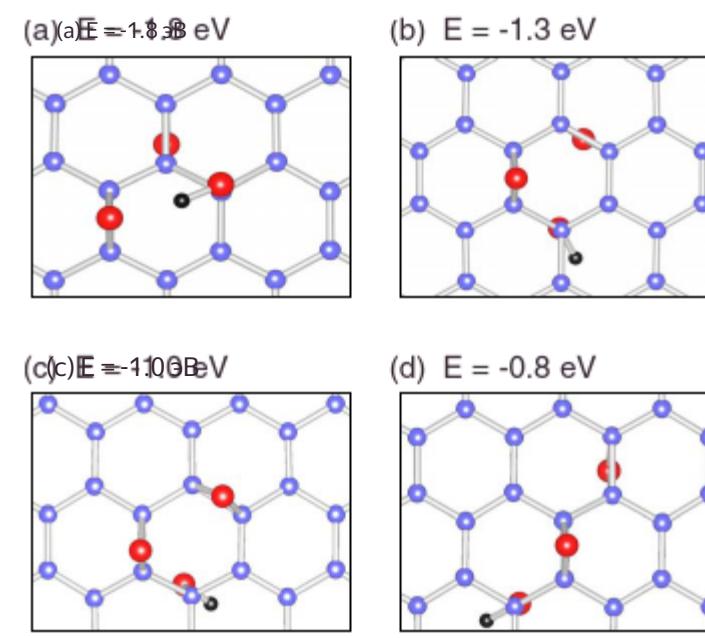


РИС. 10. (Цветной онлайн) Атомные конфигурации для комбинированных групп 2O + OH на поверхности графена. Показанная энергия равна  $\text{cal} - \text{выращенное}$  с использованием  $5 \times 5$  элементарная ячейка и относится к энергии изолированных эпоксидных и гидроксильных звеньев. Представлены атомы С и О большими сферами, а Н - маленькими сферами.

адсорбированные элементы предпочитают располагаться близко друг к другу на поверхности графена. Это полностью согласуется с экспериментом результаты, полученные на основе данных ЯМР.<sup>23-25</sup>

На рис. 12 мы показываем DOSs для репрезентативных комбинаций функциональных групп. В случае O + OH [рис. 12(a)] наблюдается четкий пик на уровне Ферми. Это состояние индуцируется нейтральной OH-группой с нечетным числом электронов в суперячейке. Есть два хорошо разделенных о<sub>2</sub> максимумы (около -23 эВ и -21 эВ) намного ниже Ферми уровень, соответствующий эпоксидным и OH-группам, соответственно. Эта функция соответствует функции DOS для изолированных отдельных групп. На рис. 12(b) и 12(c) 1,2-гидроксильные пары удаляют локализованное состояние на уровне Ферми, открытие небольшой запрещенной зоны (около 0,1 эВ) в системе. Интересно, что в случае O + 2OH [рис. 12 (c)] существуют три пика о<sub>2s</sub>, соответствующие эпоксидной смоле, и два OH группы соответственно. Это указывает на то, что пик O<sub>2</sub>, 5 расположены на различия различимы для эпоксидных и гидроксильных групп.

В качестве характерного признака можно использовать колебательные моды для функциональных групп. Мы рассчитали локальную-

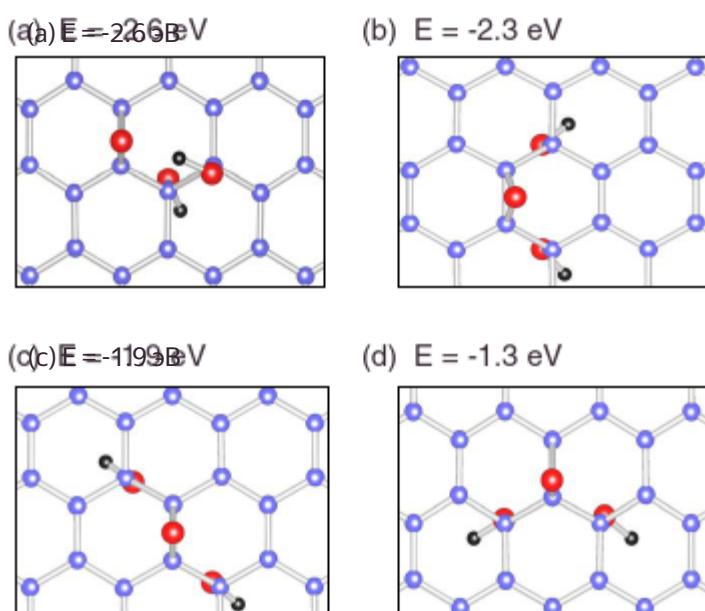


РИС. 9. (Цветной онлайн) Атомные конфигурации для комбинированного O + 2OH-группы на поверхности графена. Показанная энергия рассчитана с использованием  $5 \times 5$  изолированные элементарной ячейки и соотнесена с энергией эпоксидные и гидроксильные звенья. Атомы С и О представлены большими сферами, а Н - маленькими сферами.

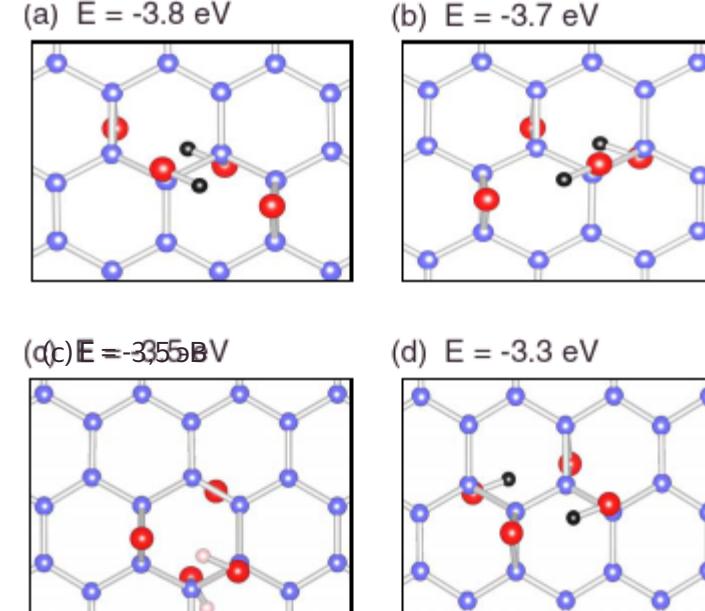


РИС. 11. (Цветной онлайн) Атомные конфигурации для комбинированного 2O + 2OH на поверхности графена. Показанная энергия рассчитана используя эпоксидные и гидроксильные звенья. Атомы С и О представлены большими элементарной ячейкой сферами, а Н - к маленьким сферам.

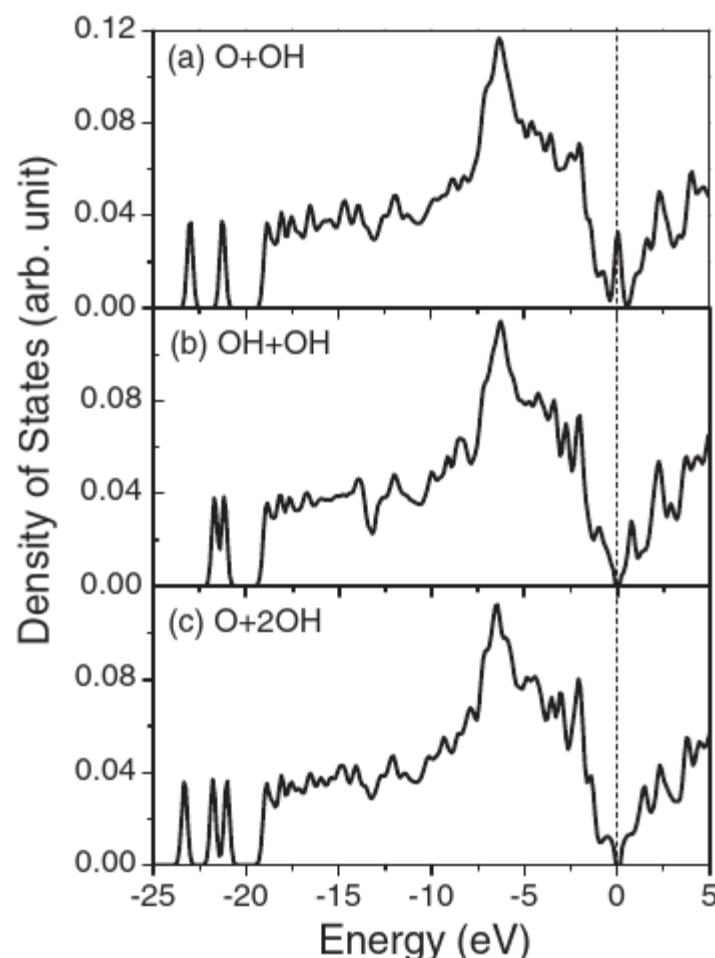


РИС. 12. Плотности состояний для комбинаций эпоксидной смолы и гидроксильные группы на графене, рассчитанные с использованием суперячейки: (а) О+ОН, (б) ОН+ОН и (с) О+2ОН.

исследовал колебательные свойства 1,2-гидроксильной пары в 4 × 4 элементарная ячейка с использованием кода QUANTUM-ESPRESSO. Применено 47 нормированных сохраняющих псевдопотенциалов для С, Н и О. Оптимизированные структуры были пересмотрены с использованием кода QUANTUM-ESPRESSO и оптимальных структур установлено, что они очень похожи на те, что получены с помощью VASP расчеты. Два режима растяжения, индуцируемые ОН-группами показаны на рис. 13(а) и 13(б) соответственно. частоты двух мод составляют около 3656 см<sup>-1</sup>. In contrast, расчетная частота для режима растяжения С—Н единичного Н, поглощенного графеном в элементарной ячейке, 4 × 4 установлено, что оно составляет около 2600 см<sup>-1</sup>. Эти колебательные моды могут быть полезны для идентификации функциональных групп на

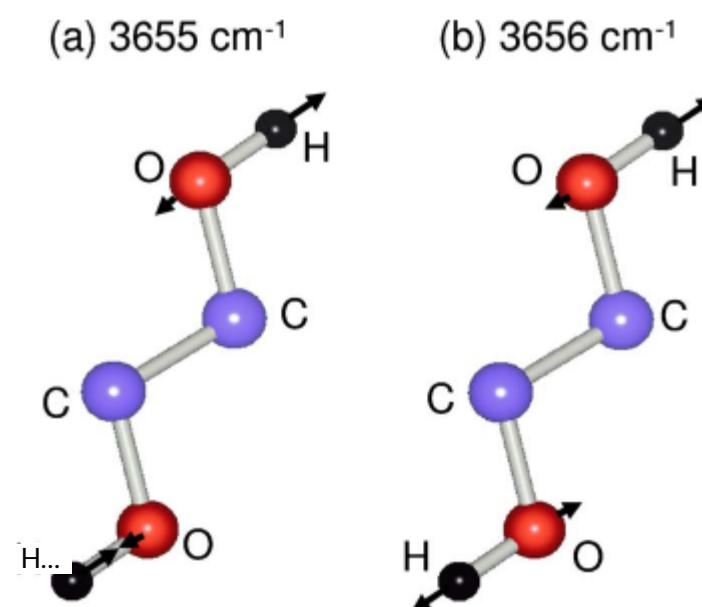


РИС. 13. (Цветной онлайн) Режимы растяжения О-Н для 1,2-гидроксильные пары, показанные на рис. 7 (а), рассчитаны с использованием 4 × 4 элементарная ячейка.

Однако считается, что состав распакованного эпоксида является механизмом образования линий разломов, наблюдавшихся в окисленном графене.<sup>31</sup> В текущем исследовании мы сосредоточены на взаимодействии эпоксидных и гидроксильных звеньев на поверхности графена перед распадом графенового листа. Далее вывод из самых последних данных ЯМР,<sup>25</sup> мы ограничиваем наше исследование только конфигурациями с обычными эпоксидными группами. На рисунках 14(а) и 14(б) показаны расслабленные атомные структуры для двух различных конфигураций с элементарными ячейками C<sub>4</sub>O<sub>2</sub> и C<sub>6</sub>O<sub>3</sub> соответственно.

Энергия конфигурации на рис. 14(а) составляет 0,3 эВ на C<sub>2</sub>O ниже, чем у конфигурации на рис. 14(б). В на рис. 14(а) группы эпоксидной смолы повторяют рис. 6(а) и располагаются в ряды на противоположных сторонах листа. Состав эпоксидной смолы группы с обеих сторон графена компенсируют структурный изгиб и демонстрируют прямоугольную элементарную ячейку 2,55 Å × 4 × 40. Это сопоставимо с недавним сканированием сверхвысокочастотным излучением исследование под туннельным микроскопом<sup>46</sup>, в котором сообщалось о локальной периодичности с элементарной ячейкой 2,73 Å × 4. 06 Å в некоторой области оксида графена в 8-9% по отдельным параметрам решетки, мы отмечаем, что площадь нашего расчета удаленная элементарная ячейка находится в пределах 1,2% от экспериментального значения. Другие причины, например, эффект подложки, могут влиять на измеренные параметры решетки. Аналогичные результаты для

### С. Возможные упорядоченные структуры оксида графена

В этом разделе мы исследуем возможные упорядоченные фазы, содержащие эпоксидные и гидроксильные группы, включающие энергию экологически благоприятные строительные блоки, найденные в предыдущем разделе. Основываясь на этих результатах по энергетике, только эпоксидная группа и 1,2-гидроксильные пары на графене будут включены в текущее исследование.

Множество возможных структур, в состав которых входит только кислород изучена поверхность графена.<sup>29,31,50</sup> Конфигурации с эпоксидными парами на тех же двух атомах углерода были рассмотрены в недавнем теоретическом расчете.<sup>31</sup> Было обнаружено, что изолированная эпоксидная пара менее стабильна, чем карбо-нейлоновая пара; это обеспечило атомарный механизм для "распаковки" графеновый лист.<sup>31</sup> Если найти способ сохранить эти эпоксидные пары, была предложена новая низкоэнергетическая фаза, состоящая из цепочек этих эпоксидных пар.<sup>50</sup> В недавней работе Xu et al.,<sup>29</sup> эпоксид графена, покрытый асимметричной эпоксидной смолой без застежки показано, что группы более стабильны, чем обычные эпоксидные группы.

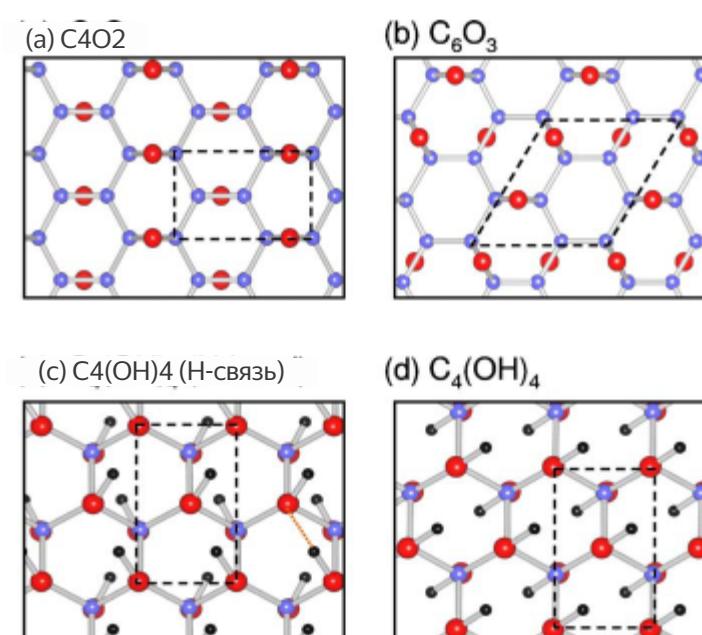


Рис. 14. (Цветной онлайн) Рассчитанные структуры для полностью окисленных идеальных фаз, покрытыми только эпоксидными или гидроксильными группами. (а) C<sub>4</sub>O<sub>2</sub> (б) C<sub>6</sub>O<sub>3</sub> (с) C<sub>4</sub>(OH)<sub>4</sub> с H-связями и (д) C<sub>4</sub>(OH)<sub>4</sub>

отсутствует H-связь.

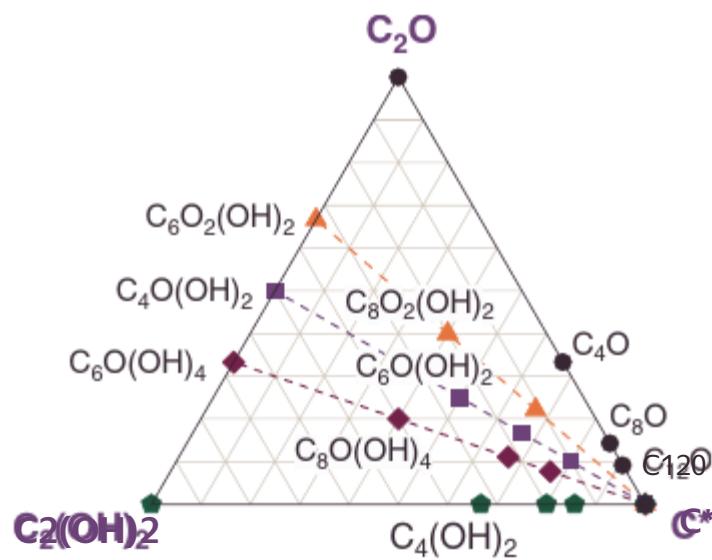


РИС. 15. (Цветной онлайн) Тройная диаграмма, показывающая упорядоченный фазы на поверхности графена с различным содержанием  $s^{p2}$  Carbon ( $C^*$ ), эпоксидной смолы  $C_2O$  и 1,2-гидроксильной пары  $C_2(OH)_2$ . Фазы, исследованные в этом исследовании, отмечены на диаграмме пунктирными линиями обозначены фазы с одинаковым относительным количеством ер- оксидных и гидроксильных пар.

### группы. 1,28,29

Для графена, полностью покрытого гидроксильными группами, две энергетически выгодные атомные структуры с формулой  $C_4(OH)_4$  показаны на рис. 14(c) и 14(d). Хотя теоретический состав  $C_4(OH)_4$  не наблюдалось в эксперименте, рассчитанные структуры будут полезны для иллюстрации ключевые особенности промежуточных фаз приведены ниже. На рис. 14(c), можно легко определить, что 1,2-гидроксильные пары соединены с образованием цепочки структуры с обеих сторон лист таким образом, что взаимодействие, связанное с водородом, Связи дрогена могут быть максимизированы. Образование водорода связи между OH-группами снижают энергию на 0,2 эВ на элементарную ячейку по сравнению с конфигурацией, показанной на рис. 14(d).

Теперь мы изучаем промежуточное покрытие различными относительными покрытиями эпоксидных и OH-групп. Предыдущая работа Бухвалов и Кацельсон<sup>28</sup> использовали энергии  $H_2O$  и  $O_2$  молекул в качестве контрольных точек для расчета химических потенциалов для групп O и OH. Здесь мы рассматриваем относительную стабильность фаз с различными покрытиями и примем часто используемый подход для троичной системы путем исследования относительного образования энергии. Основываясь на результатах энергетики, мы рассматриваем только расположения с OH-группой, образующей 1,2-гидроксил пары, как показано на рис. 7(a). Каждая периодическая фаза может быть определена относительным количеством "свободных" атомов  $s^{p2}C$  (de- обозначается знаком  $C^*$ , соответствующим атомам C, не связанным с O), эпоксид ( $C_2O$ ), как показано на рис. 1(a), и 1,2-гидроксил соедините [ $C_2(OH)_2$  с включенными соединяющими атомами C]. Чтобы сравнить стабильность для различных покрытий, необходимо найти способ определить энергию образования для этой трехкомпонентной системы. Типичная стехиометрия  $C_{1-x-y}^* C_2O_x C_2(OH)_{2y}$  или эквивалентно  $C_{1+x+y} O_x (OH)_{2y}$

$0 \leq x \leq 1, 0 \leq y \leq 1, 0 \leq x+y \leq 1$  Упорядоченные рассчитанные нами фазы отмечены на тройной

диаграмме показано на рис. 15, где пунктирные линии обозначают фазы с тем же соотношением эпоксидной группы и гидроксильной пары. Для каждой исследованной нами фазы структура была оптимизирована путем изучения различных локальных расположений

ТАБЛИЦА II. Рассчитанные энергии сцепления  $E_{coh}$  и образования энергии ( $E_f$ ) для полностью окисленной и промежуточной фаз.

$>E_{coh}<$ (eV/f.u.)
$C_4O_2$
$C_6O_2(OH)_2$
$C_{16}O_4(OH)_8$
$C_6O(OH)_4$
$C_4(OH)_4$
$C_4O_2$
$C_4O$
$>C_8O<$
$>C_{12}O<$
$C$
$C_{12}O_4(OH)_4$
$C_{16}O_4(OH)_4$
$C_{24}O_4(OH)_4$
$C_{16}O_4(OH)_8$
$C_{12}O_2(OH)_4$
$C_{16}O_2(OH)_4$
$C_{24}O_2(OH)_4$
$C_{24}O_4(OH)_{16}$
$C_{16}O_2(OH)_8$
$C_{24}O_2(OH)_8$
$C_32O_2(OH)_8$
$C_4(OH)_4$
$C_8(OH)_4$
$C_{12}(OH)_4$
$C_{16}(OH)_4$

эпоксидная и гидроксильная группы. Параметры решетки и координаты атомов полностью расслаблены. Энергия образования определяется обычным способом для тройной системы.,

$$\Delta E[x,y] = E[C_{1+x+y} O_x (OH)_{2y}] - (1-x-y)E[C^*] - xE[C_2O] - yE[C_2(OH)_2], \quad (1)$$

где  $E[Z]$  представляет энергию периодической фазы Z. подробные значения энергии образования были представлены в нашей предыдущей публикации.<sup>32</sup> Для полноты картины мы перечислили эти результаты в таблице II вместе с рассчитанной энергией сцепления для каждой фазы. Ниже мы приводим более подробную информацию о структурных и электронных свойствах, отмеченных на рис. 15.

Энергия образования полностью окисленных фаз с смешанными эпоксидными и гидроксильными композициями отрицательна, 32 дюйма что указывает на устойчивость этих промежуточных фаз к разделению на чистую эпоксидную и чистую гидроксильную фазы. Эти стабильные фазы включают  $C_{12}O_4(OH)_4$ ,  $C_{16}O_4(OH)_8$  и  $C_{24}O_4(OH)_{16}$ , при соотношении эпоксида к гидроксилу 1:1, 1:2, и 1:4 соответственно. Структуры показаны на рис. 16(a), 16(c) и 16(e). Расположение гидроксильных групп следует той же схеме, что показана на рис. 14(c): 1,2-пары гидроксильных соединений соединены с образованием цепочки структуры на обеих сторонах листа. Кроме того, атомы O приведены в

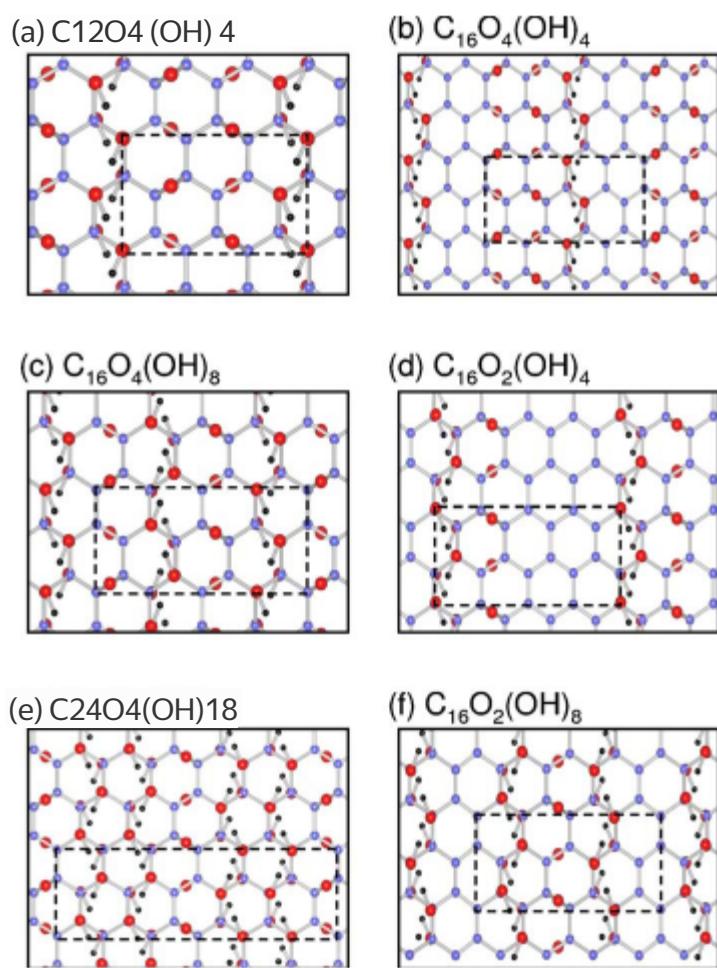


Рис. 16. (Цветной онлайн) Рассчитанные низкоэнергетические структуры для репрезентативно упорядоченные фазы, покрыты как эпоксидным, так и гидроксильным составом.

Группы. Пунктирными линиями обозначена элементарная ячейка в каждом случае.

оставшиеся атомы С в тех же гексагональных кольцах образуют ер-оксиды в непосредственной близости. Это согласуется с энергией анализ, проведенный в предыдущем разделе, показал, что эпоксидные и гидроксильные группы имеют тенденцию объединяться в одно и то же гексагональное кольцо, как показано на рис. 11 (а) и 11(б). Эти особенности оказываются весьма энергетически выгодными при построении фаз с помощью промежуточных композиций. Бухвалов и др. (Ссылка 28) сделал вывод предположил, что  $C_8O(OH)4$  является "наиболее стабильной" конфигурацией графен, функционализированный как кислородом, так и гидроксилом Группы. Мы находим, что структура, приведенная на рис. 1с и 4е из Ссылка 28 оказывается на 0,4 эВ (на восемь атомов С) выше по энергии, чем в нашей оптимизированной структуре с использованием элементарной ячейки в два раза Большой.

Краткий комментарий о водородной связи мог бы быть поучительным. Хорошо известно, что водородная связь обычно существует в биологические макромолекулы и жидкие системы, такие как вода. В кристаллах водородная связь относительно слабее, чем в других типы связей, такие как ковалентные, ионные и металлические связи. Однако по мере увеличения концентрации OH-групп становится чем выше, атом H будет притягиваться атомом O из OH группа в месте ближайшего соседа. В этом случае длинная могут образовываться цепочки структуры, приводящие к значительному уменьшению увеличение общей энергии. Как правило, водородная связь имеет энергию в диапазоне 5-30 кДж/моль. В воде энергия водородных связей составляет около 21 кДж/моль, т.е. 0,2 эВ/связь. В оксидах графена энергия, связанная с OH конфигурация оценивается примерно в 0,05 эВ/связь. Следовательно, ориентации OH-групп будут играть значительную роль в минимизации энергии системы. Как следствие, hy- дроксильные группы на поверхности графена имеют тенденцию взаимодействовать и образуют цепочки структуры, стабилизированные водородными связями.

Помимо полностью окисленного графена обеими эпоксидными смолами и гидроксильных групп, мы не смогли найти других упорядоченных фаз с отрицательной энергией образования в наших расчетах. Там- прежде всего, мы делаем вывод, что конфигурация с наименьшей энергией при  $T = 0$

слой оксида графена, вероятно, представляет собой комбинацию полностью окисленные области и чистая фаза графена. Как- вообще, поскольку процесс окисления является крайне неравновесным во-первых, домены различных промежуточных фаз все еще могут быть обнаружены в образце в экспериментальных условиях. Соотношение предполагаемое количество эпоксидных и гидроксильных звеньев на графене лист зависит от процесса подготовки образца и может варьироваться в широком диапазоне. Ниже мы сосредоточимся на фазах вдоль каждой пунктирной линии на рис. 15, в которой относительное количество эпоксидных и гидроксильных звеньев на поверхности является постоянным.

После изучения различных конфигураций мы обнаруживаем, что периодическая структура этих промежуточных фаз с наименьшей энергией содержит полосы эпоксидных и гидроксильных комбинаций с очистите графеновые ленты между ними. Например, структуры элементов  $C_{16}O_4(OH)_4$ ,  $C_{16}O_2(OH)_4$  и  $C_{16}O_2(OH)_8$  являются показано на рис. 16(b), 16(d) и 16(f) соответственно, которые содержат отдельные области  $s^{p^2}$  и  $s^{p^3}$  карбон. В  $s^{p^3}$  полосы состоят из гидроксильных цепей по обе стороны плоскости и соседних эпоксидов. Полосы слабо взаимодействуют при разделении нанесенные углеродными лентами  $s^{sp^2}C^*$  состав больше, чем около 0,4. (Фазы с разным  $C^*$  составом имеют разное разделение полос.) С уменьшением энергии образования на почти прямой линии, как показано на рис. 2(б) в статье 32, многие ожидается, что эти фазы будут сосуществовать на поверхности. Это энергетически благоприятно для слияния этих полос, поскольку полностью окисленная фаза имеет более низкую энергию образования. Однако, этот процесс может быть не завершен во время подготовки образца рациона.

Основываясь на результатах, рассмотренных выше, мы приходим к следующий вывод о распределении эпоксидных и гидроксильных групп на графене дроксильные группы образуют цепочки образуется в результате взаимодействия водородных связей между 1,2- гидроксильными парами, которые значительно снижают энергию; и ер- оксиды группируются рядом с этими гидроксильными цепями. Следовательно, эпоксид и гидроксильные звенья, случайному образом нанесенные на ожидается, что поверхности будут располагаться локально, следуя этим закономерностям, образуя участки  $s^{p^2}$  углеродная оболочка окружена полностью окисленными участками эпоксид+гидроксил или наоборот. Возможное существование лент из чистого графена было предложено ранее 26 для объяснения сдвига Пиков комбинационного рассеяния в GO и малослойных графенах. Текущее исследование дополнительно подтверждает эту картину, основанную на обширных первичных расчетах принципов.

Конечная область  $s^{p^2}$  углерод имеет интересное последствие влияет на электронную структуру оксида графена. Без знания точного расположения атомов при различных составах следовательно, мы используем результаты исследованных упорядоченных структур выше, чтобы дать оценку этого эффекта. На рис. 17 и 18, мы показываем рассчитанный DOSs для упорядоченных фаз окисленный графен. В случае полностью окисленного В графене может быть обнаружен энергетический зазор в диапазоне от 2,0 до 4,0 эВ на рис. 17 показано значительное изменение величины зазора значение наблюдается для фаз с различным соотношением OH и эпоксидных групп, что указывает на то, что зазор, открывающейся под действием окисления, изменение зависит от относительного количества OH и ер- кислородных групп. В частности, размер зазора определяется ширина графеновых лент в промежуточно упорядоченных фазах, которые мы изучили. Несколько значений запрещенной зоны, обращающихся в нуль, являются ассоциируется с кресельными лентами с  $3n + 2$  рядами атомов ( $n$  - целое число) или зигзагообразными лентами с четным числом атомов.

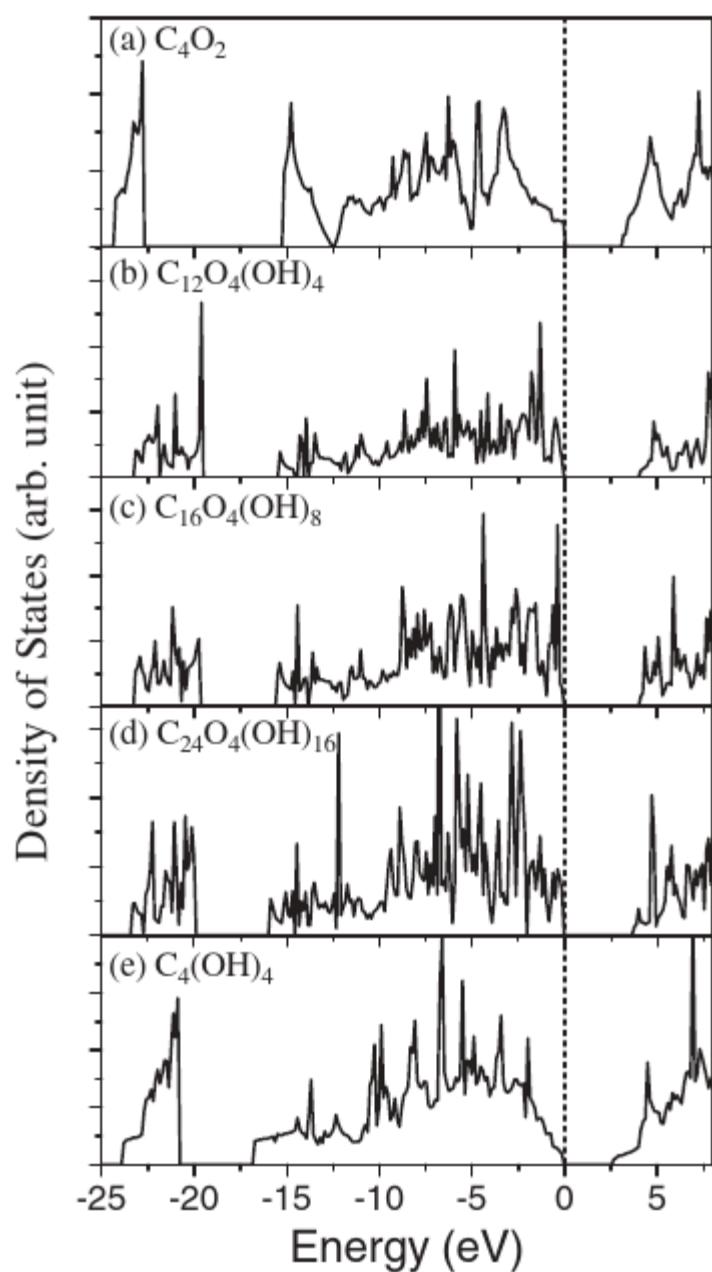


РИС. 17. Показана плотность состояний для полностью окисленных фаз (d) на рис. 14 и 16. (a)  $C_4O_2$  (b)  $C_{12}O_4(OH)_4$  (c)  $C_{16}O_4(OH)_8$  (d)  $C_{24}O_4(OH)_{16}$  (e)  $C_4(OH)_4$ . Нулевая энергия установлена последней

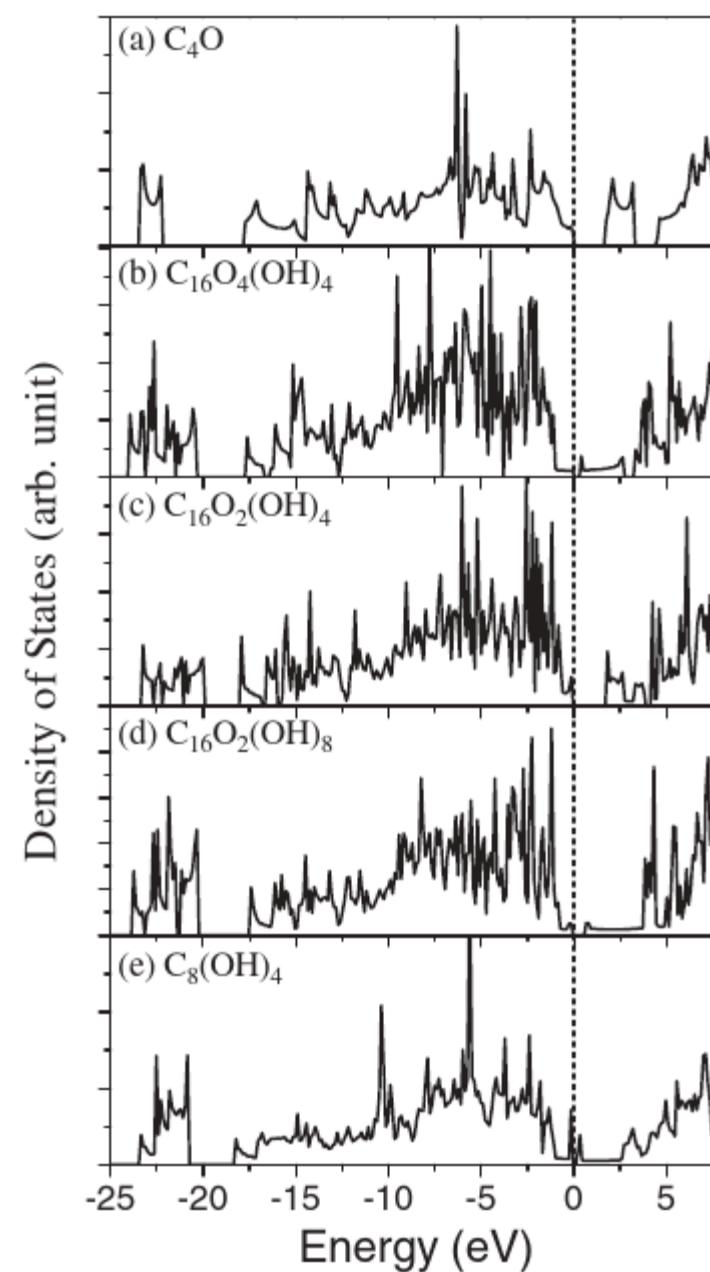


РИС. 18. Плотность состояний упорядоченных фаз с промежуточными состояниями составы, указанные на рис. 15. (a)  $C_4O$ , (b)  $C_{16}O_4(OH)_4$ , (c)  $C_{16}O_2(OH)_4$ , (d)  $C_{16}O_2(OH)_8$  и (e)  $C_8(OH)_4$ . Нулевая энергия устанавливается в последнем занятом состоянии.

атомарные ряды. Их можно рассматривать как особые случаи.

#### IV. РЕЗЮМЕ

Таким образом, мы выполнили расчеты из первых принципов для изучения структур окислительного функционала группы (эпоксидные и гидроксильные) на однослоином графене и индуцированные изменения электронных свойств. Наши расчеты показывают, что это энергетически выгодно для hydroxyl и эпоксидных групп в совокупности и форма конкретные виды полос  $s^{p^2}$  углеродные области между ...

В изолированные функциональные группы окисления могут вызывать интерес- связанных состояний, которые могут оказывать важное влияние на транспортные свойства графена после восстановительной обработки. Изменяя уровень окисления и относительный состав эпоксидные и гидроксильные группы, значительная полоса в оксидах графена могут образовываться пробелы, что предполагает наличие большого потенциала для регулирования энергетического разрыва в графене посредством контроля управляемых процессов окисления.

Интересно отметить, что водородные связи, по-видимому, играют значительную роль в определении их структуры

окисленные фазы, образующие цепочечные структуры для OH Группы. Хотя вероятность образования крупнодоменной цепочечной структуры может сильно зависеть от окисления- процесс окисления, локальная агрегация OH и эпоксидной смолы группы могут следовать упорядоченным этапам, обсуждаемым в этой работе.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Мы благодарим П. Н. Ферста и В. Ю. Руана за обсуждения и С. Барраза-Лопес за помощь с некоторыми участками. Эта работа поддержана Министерством энергетики (грант № DE-FG02-97ER45632). Мы подтверждаем взаимодействие с MRSEC Технологического института Джорджии, финансируемое Национальным научным фондом. проект (Грант № DMR-08-20382). В этом исследовании использовались компьютерные финансовые ресурсы Национального научного центра энергетических исследований, специализированный вычислительный центр, который поддерживается Управлением Науки Министерства энергетики США по контракту № DE-AC02-05CH11231 и Национального научного фонда ресурсами TeraGrid для интеграции предоставлены Техасским передовым Вычислительным центром (TACC).

- 1J.-Л. Ли, К. Н. Кудин, М. Дж. Макалистер, Р. К. Прудомм, И. А. Аксай и Р. Кар, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 176101 (2006).
2. А. Дикин, С. Станкович, Э. Дж. Зимни, Р. Д. Пайнер, Г. Х. Б. Домметт, Г. Евмененко, С. Т. Нгуен и Р. С. Руфф, *Nature* (Лондон) **448**, 457 (2007).
- 3G. Эда, Г. Фанчини и М. Човалла, *Нац. Нанотехнология*. 3, 270 (2008).
- 4Т. Эхтермейер, М. Лемм, М. Баус, Б. Шафранек, А. Гейм, и Х. Курц, arXiv: 0712.2026 (неопубликовано).
- 5Х. Ву, М. Спринкл, Х. Ли, Ф. Минг, К. Бергер и В. А. де Хир, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 026801 (2008).
- 6Д. В. Бухвалов, М. И. Кацнельсон и А. И. Лихтенштейн, *Phys. Rev. B* **77**, 035427 (2008).
- 7Д. С. Элиас, Р. Р. Наир, Т. М. Г. Мохиуддин, С. В. Морозов, П. Блейк, М. П. Халсолл, А. К. Феррари, Д. В. Бухвалов, М. И. Кацнельсон, А. К. Гейм и К. С. Новоселов, *Наука* 323, 610 (2009).
- 8I. Юнг, Д. А. Дикин, Р. Д. Пинер и Р. С. Руфф, *Nano Lett.* **8**, 4283 (2008).
- 9G. Эда, К. Маттеви, Х. Ямагучи, Х. Ким и М. Човалла, *Дж. Физ. Хим. С* **113**, 15768 (2009).
- 10Z. Луо, П. М. Вора, Э. Дж. Меле, А. Т. Чарли Джонсон и Дж. М. Киккаваа, *приложение. Физ. Lett.* **94**, 111909 (2009).
- 11D. Ли, М. Б. Мюллер, С. Гилье, Р. Б. Канер и Г. Г. Уоллес, *Нац. Нанотехнол. З*, 101 (2008).
- 12Ч. К. Шнипп, Дж. Л. Ли, М. Дж. Макалистер, Х. Сай, М. Эррера-Алонсо, Д. Х. Адамсон, Р. К. Прудомм, Р. Кар, Д. А. Сэвилл и И. А. Аксай, *Дж. Химия. В* **110**, 8535 (2006).
- 13С. Гомес-Наварро, Р. Т. Вейц, А. М. Биттнер, М. Сколари, А. Мьюз, М. Бургхард и К. Керн, *Nano Lett.* **7**, 3499 (2007).
- 14S. Гилье, С. Хан, В. Миншенг, Л. В. Кан и Р. Б. Канер, *Nano Lett.* **7**, 3394 (2007).
- 15С. Станкович, Д. А. Дикин, Р. Д. Пинер, К. А. Колхас, А. Кляйнхаммс, Ю. Цзя, Ю. Ву, С. Т. Нгуен и Р. С. Руфф, *Углерод* **45**, 1558 (2007).
- 16Z. Ло, Ю. Лу, Л. А. Сомерс и А. Т. Чарли Джонсон, *Дж. Ам. Chem. Soc.* **131**, 898 (2009).
- 17Т. Накадзима, А. Мабучи и Р. Хагивара, *Углерод* **26**, 357 (1988).
- 18А. Бухштайнер, А. Лерф и Дж. Пипер, *Дж. Физ. Chem. B* **110**, 22328 (2006).
- 19Г. Л. Рюсс, *Коллоид Z.* **110**, 17 (1945).
- 20А. Клаус, Р. Пласс, Х.-П. Бем и У. Хоффманн, *З. Анрг. Allg. Химия*. **291**, 205 (1957).
- 21М. Мерму, Ю. Шабр и А. Руссо, *Углерод* **29**, 469 (1991).
- 22Т. Накадзима и Ю. Мацуо, *Углерод* **32**, 469 (1994).
- 23А. Лерф, Х. Хе, М. Форстер и Дж. Клиновски, *Дж. Физ. Chem. B* **102**, 4477 (1998).
- 24Ч. Он, Дж. Клиновски, М. Форстер и А. Лерф, *химик. Phys. Lett.* **287**, 53 (1998).
- 25У. Кай, Р. Д. Пинер, Ф. Дж. Стадерманн, С. Парк, М. А. Шайбат, Ю. Ишии, Д. Янг, А. Веламаканни, С. Дж. Ан, М. Столлер, Дж. Ан, Д. Чен и Р. С. Руфф, *Наука* **321**, 1815 (2008).
- 26К. Н. Кудин, Б. Озбас, Х. К. Шнипп, Р. К. Прудомм, И. А. Аксай и Р. Кар, *Nano Lett.* **8**, 36 (2008).
- 27J. Т. Пачи, Т. Беличко и Г. К. Шатц, *Дж. Физ. Chem. C* **111**, 18099 (2007).
- 28Д. В. Бухвалов и М. И. Кацнельсон, *Дж. Ам. Хим. соц.* **130**, 10697 (2008).
- 29Z. Сюй и К. Сюэ, *Nanotechnology* **21**, 045704 (2010).
- 30R. J. W. E. Лахай, Х. К. Чжон, К. Я. Пак и Ю. Х. Ли, *физики. Rev. B* **79**, 125435 (2009).
- 31Z. Ли, В. Чжан, Ю. Ло, Дж. Янг и Дж. Г. Хоу, *Дж. Ам. Химия. Soc.* **131**, 6320 (2009).
- 32J. А. Янь, Л. Сиань и М. Ю. Чоу, *преподобный Латыш.* 103, 086802 (2009).
- 33G. Кressе и Дж. Хафнер, *Phys. Rev. B* **47**, 558 (1993).
- 34D. Вандербилт, *Phys. Rev. B* **41**, 7892 (1990).
- 35Х. Дж. Монкхорст и Дж. Д. Пак, *Phys. Rev. B* **13**, 5188 (1976).
- 36L. Бенгтссон, *Phys. Rev. B* **59**, 12301 (1999).
- 37F. А. Кэри и Р. Дж. Сандберг, *Продвинутая органическая химия*, 3-е изд. (Plenum Press, Нью-Йорк, 1990).
- 38К. А. Мхоян, А. В. Контриман, Дж. Силкокс, Д. А. Стюарт, Дж. Эда, К. Маттеви, С. Миллер и М. Човалла, *Nano Lett.* **9**, 1058 (2009).
- 39Ч. А. Мизес и Дж. С. Фостер, *Наука* **244**, 559 (1989).
- 40К. Ф. Келли, Э. Т. Микельсон, Р. Х. Хауге, Дж. Л. Маргрейв и Н. Дж. Халас, *Proc. Natl. Академия наук США* **97**, 10318 (2000).
- 41Р. Ruffieux, O. Gröning, P. Schwaller, L. Schlapbach, and Р. Гренинг, *преподобный Латыш.* **84**, 4910 (2000).
- 42Р. Ruffieux, M. Melle-Franco, O. Gröning, M. Bielmann, F. Zerbetto и П. Гренинг, *Phys. Rev. B* **71**, 153403 (2005).
- 43G. М. Раттер, Дж. Н. Крейн, Н. П. Гизингер, Т. Ли, П. Н. Ферст и Дж. А. Строскио, *Наука* **317**, 219 (2007).
- 44Т. О. Велинг, А. В. Балацкий, М. И. Кацнельсон, А. И. Лихтенштайн, К. Шарнберг и Р. Визендангер, *Phys. Rev. B* **75**, 125425 (2007).
- 45Г. Трамблли и Д. Мэйоу (личное сообщение).
- 46Д. Пандей, Р. Райфенбергер и Р. Пинер, *Surf. Sci.* **602**, 1607 (2008).
- 47S. Барони, С. де Жиронколи, А. Даль Корсо и П. Джанноцци, *преподобный Мод. Phys.* **73**, 515 (2001).
- 48N. П. Гизингер, Г. М. Раттер, Дж. Н. Крейн, П. Н. Ферст и Дж. А. Stroscio, *Nano Lett.* **9**, 1462 (2009).
- 49J. О. Софо, А. С. Чаудхари и Г. Д. Барбер, *преподобный Б.* **75**, 153401 (2007).
- 50Ч. Сян, С. Вэй и Х. Гун, *преподобный Б* **82**, 035416 (2010).