

«Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»

На правах рукописи

**Салем Махмуд Али Абдуллах Мохамед**


**ВЛИЯНИЕ ДЕФЕКТОВ И РАДИКАЛОВ НА ЭЛЕКТРОННЫЕ,  
ОПТИЧЕСКИЕ И АДсорбЦИОННЫЕ СВОЙСТВА МАЛЫХ  
УГЛЕРОДНЫХ КЛАСТЕРОВ**

Специальность 01.04.07 - Физика конденсированного состояния

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Автор:



Москва 2021

Работа выполнена в Национальном исследовательском ядерном университете  
«МИФИ»

**Научный руководитель:** **Катин Константин Петрович,**  
кандидат физико-математических наук, доцент кафедры  
«Физика конденсированных сред» НИЯУ МИФИ, г.  
Москва

**Официальные оппоненты:** **Баимова Юлия Айдаровна,**  
доктор физико-математических наук, профессор РАН,  
заведующий лабораторией "Физика и механика  
углеродных наноматериалов" Института проблем  
сверхпластичности металлов РАН, г. Уфа

**Квашнин Дмитрий Геннадьевич,**  
доктор физико-математических наук, доцент, старший  
научный сотрудник Института биохимической физики  
им. Эмануэля РАН, г. Москва

**Рахманова Оксана Рашитовна,**  
кандидат физико-математических наук, научный  
сотрудник Института высокотемпературной  
электрохимии Уральского отделения РАН, г.  
Екатеринбург

Защита диссертации состоится «23» декабря 2021 г. в 17 час. 00 мин. на заседании диссертационного совета МИФИ.01.02 федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ» (115409, г. Москва, Каширское шоссе, 31).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте <https://ds.mephi.ru> федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ».

Автореферат разослан «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2021 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета МИФИ.01.02  
доктор физико-математических наук, доцент



Руднев И.А.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### **Актуальность темы**

В последние десятилетия было открыто множество новых форм углерода, среди которых имеются 1D, 2D и 3D материалы. Особое место в этом ряду занимают углеродные кластеры – фуллерены и призманы. Благодаря малому размеру и напряженному сильно искривленному каркасу, они обладают большей адсорбционной способностью и меньшей энергией формирования различных дефектов. Настоящая диссертация посвящена исследованию электронных и адсорбционных свойств таких кластеров и их производных.

Углеродные фуллерены известны уже несколько десятилетий. Они весьма устойчивы и являются основой для большого семейства производных с широким спектром характеристик и применений. Допирование и функционализация – два традиционных способа создания производных фуллеренов. Допирование предполагает введение неуглеродных элементов в  $sp^2$ -гибридизированный фуллереновый каркас. Функционализация подразумевает присоединение к фуллереновой каркасу различных лигандов, радикалов или функциональных групп.

Допирование часто используется для «настройки» электронных и адсорбционных свойств углеродных фуллеренов. Атомы многих химических элементов могут быть встроены в углеродный каркас без значительных структурных искажений. Самые популярные легирующие примеси – соседи углерода в периодической таблице Менделеева, атомы которых имеют размер, близкий к размеру атома углерода. Это бор, азот, алюминий, кремний и фосфор.

Помимо замещающих атомов, в фуллеренах возможны структурные дефекты. Трансформация Стоуна–Уэльса – основной дефект с наименьшей энергией активации, возникающий в углеродных структурах с  $sp^2$ -гибридизацией – фуллеренах, нанотрубках, графене и др. Его можно представить

как поворот одной из углерод-углеродных связей на угол, близкий к прямому, что приводит к искажению углеродного скелета: образованию двух четырехугольников и двух шестиугольников на поверхности фуллерена. Возникновение такого дефекта увеличивает реактивность  $sp^2$ -гибридизованной углеродной поверхности.

Вероятность формирования дефекта Стоуна-Уэльса при некоторой температуре определяет энергетический барьер, препятствующий появлению этого дефекта. Хотя величина барьера в фуллеренах значительно ниже, чем в графене и нанотрубках, она является все-таки слишком высокой для направленного органического синтеза. Понижение энергетического барьера возможно за счет замещающего допирования или функционализации. В настоящей диссертации подробно исследованы возможности такого понижения барьера вблизи допантов и функциональных групп.

Взаимодействие дефектов и функциональных групп может играть важную роль при использовании дефектных и функционализированных фуллеренов. Такое взаимодействие может определять структуру низкоэнергетических изомеров с несколькими дефектами или функциональными группами и их адсорбционные и оптические свойства. В настоящей диссертации рассматриваются взаимодействие дефектов и функциональных групп; показано, что энергия таких взаимодействий может достигать 1 эВ, что составляет заметную долю от типичной энергии ковалентной связи.

Предельным случаем малых фуллеренов являются углеродные призмы. Призмы  $C_{2n}H_{2n}$  представляют собой высокодеформированные углеводороды, состоящие из двух соединенных полигональных углеродных колец. Призмы всегда имеют высокие значения энергий деформации из-за больших отклонений их валентных углов от тетраэдрического и высокой симметрии при отсутствии возможности релаксации. Это определяет их высокую реакционную

способность. При этом радиус кривизны поверхности призмана достигает значений, сопоставимых с длиной углерод-углеродной связи, что недостижимо в фуллеренах.

Подобно другим формам углерода, призманы сильно взаимодействуют с ионами металлов. Однако в отличие от фуллеренов и графена, призман обеспечивает большую активность присоединенного иона металла. Это позволяет рассматривать декорированные металлом призманы в качестве эффективных адсорбентов углекислого газа. Углекислый газ является парниковым газом, который оказывает вредное воздействие на окружающую среду из-за его возрастающей концентрации в воздухе. В настоящей диссертации показано, что призманы, связанные с ионами металлов, способны селективно адсорбировать  $\text{CO}_2$  из смеси дымовых газов (метан, азот).

### **Цель работы**

Целью диссертационной работы является исследование влияния внедренных атомов и функциональных групп на структурные, электронные и адсорбционные характеристики углеродных фуллеренов и призманов, а также взаимодействия внедренных атомов, функциональных групп и дефектов друг с другом. Для достижения заявленной цели диссертации были решены следующие задачи:

1. Теория функционала плотности была применена для изучения эффективного взаимодействия между допирующими атомами (B, N, Si, P) и функциональными группами (H, F, Cl, OH) на поверхности углеродных фуллеренов.
2. Было исследовано влияние функциональных групп (H, Cl, F или OH) на энергию формирования дефекта Стоуна-Уэльса в углеродных фуллеренах (на примере наименьшего фуллерена  $\text{C}_{20}$ , в котором этот дефект легче всего образуется).

3. Рассчитаны структуры, энергии связи и граничные орбитали углеводородных призматов  $C_{2n}H_{2n}$  ( $n = 3-10$ ) и их производных, в которых часть атомов водорода замещены радикалами. Рассмотрены пять замещающих радикалов (F, Cl,  $CH_3$ , OH,  $NO_2$ ).
4. Теоретически исследована адсорбция молекул углекислого газа и других дымовых газов на призманы, декорированные ионами  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Be^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  и  $Ca^{2+}$ . Установлено, что ион  $Be^{2+}$  обеспечивает наилучшую энергию адсорбции  $CO_2$  и селективность по сравнению с другими ионами.
5. Проведено сравнение электронных, адсорбционных и оптических характеристик углеродных призматов с их кремниевыми аналогами.

### **Научная новизна**

1. Впервые систематически исследовано эффективное взаимодействие внедренных атомов и функциональных групп на поверхности фуллерена; показано, что сильное взаимодействие возможно даже на расстояниях порядка диаметра фуллерена.
2. Впервые найдены низкоэнергетические изомеры для производных углеводородных призматов с различными концентрациями замещающих функциональных групп.
3. Впервые рассмотрены структуры на основе призматов и иона бериллия; продемонстрирована способность этих систем к селективной адсорбции молекул углекислого газа.

### **Практическая ценность**

Почти все применения фуллеренов и призматов подразумевают их взаимодействие с допантами или функциональными группами. Наличие внедренных атомов/функциональных групп позволяет контролировать

электронные, оптические, адсорбционные свойства фуллеренов и призматов, их растворимость, биологическую и химическую активность. Большинство исследователей рассматривали углеродные структуры, модифицированные допантами/функциональными группами одного типа, тогда как взаимодействие допантов/функциональных групп разных типов почти не рассматривалось. В настоящей диссертации мы теоретически исследовали эффективное взаимодействие допантов/функциональных групп разных типов на поверхности фуллеренов и призматов и объяснили общие закономерности строения таких систем.

### **Основные положения, выносимые на защиту**

1. Закономерности эффективного взаимодействия замещающих атомов и функциональных групп на поверхности углеродных фуллеренов; рассчитанные энергии этого взаимодействия с учетом вкладов различных составляющих – деформации углеродного скелета, непосредственного кулоновского взаимодействия, изменения энергии связи между фуллереном и функциональной группой;
2. Закономерности изменения энергий граничных орбиталей углеводородных призматов при замещении атомов водорода функциональными группами;
3. Рассчитанные энергии связи и оптические спектры углеродных и кремниевых призматов, декорированных ионами металлов и адсорбирующих молекулы газов  $N_2$ ,  $CO_2$ ,  $NH_4$ ; утверждение о возможности селективной адсорбции углекислого газа на углеродных призмах, допированных ионом  $Be^{2+}$ .

## **Апробация работы**

Основные положения работы докладывались и обсуждались на 8 семинарах, совещаниях и конференциях:

1. VII International youth scientific school-conference "Modern problems of physics and technology"; НИЯУ МИФИ, Москва; 16-21 апреля 2018.
2. VI Открытая школа-конференция стран СНГ «Ультрамелкозернистые и наноструктурные материалы УМЗНМ-2018»; Уфа, Россия; 1-4 октября 2018.
3. 5-th International conference «Laser, plasma research and technology LAPLAZ-2019»; НИЯУ МИФИ, Москва; 12-15 февраля 2019.
4. VIII International youth scientific school-conference "Modern problems of physics and technology"; НИЯУ МИФИ, Москва; 15-20 апреля 2019.
5. 10-я Научно-практическая конференция по физике и технологии наногетероструктурной СВЧ электроники «Мокеровские чтения»; НИЯУ МИФИ, Москва; 15-16 мая 2019.
6. International Conference «NANOMEETING-2019»; Minsk, Belarus; 21-24 May 2019.
7. II Международная конференция молодых ученых, работающих в области углеродных материалов «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология»; Москва, г. Троицк; 15-16 мая 2019.
8. 12-я Международная научно-практическая конференция по физике и технологии наногетероструктурной СВЧ электроники «Мокеровские чтения»; НИЯУ МИФИ, Москва; 19-20 мая 2021.



## **Вклад автора**

Излагаемые результаты получены автором лично, либо в соавторстве при его непосредственном участии. Вклад автора состоит в том, что им построены атомистические модели дефектных и допированных углеродных кластеров; выбраны подходящие методы их компьютерного моделирования; установлено и настроено соответствующее программное обеспечение; проведена обработка полученных данных и визуализация результатов численных экспериментов; установлены основные закономерности, описывающие связь между структурой и свойствами исследуемых кластеров; сформулированы основные результаты, выводы и научные положения диссертации; проведена интерпретация, систематизация, обобщение и описание полученных результатов и подготовлены тексты публикаций с их описанием.

## **Публикации**

По теме диссертации опубликовано 15 работ из них в научных журналах, рекомендованных ВАК - 1, в журналах реферативной базы «Scopus» - 7, в журналах реферативной базы «Web of Science» - 6.

## **Структура и объем диссертации**

Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения и библиографии. Работа изложена на 145 страницах, содержит 46 рисунков и список цитируемой литературы из 105 наименований.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** описана актуальность изучения дефектных и функционализированных углеродных кластеров, сформулированы цель и задачи работы в контексте современного состояния исследований.

**В первой главе** представлен обзор публикаций по теме диссертационной работы, рассмотрены известные структуры углеродных кластеров, систематизированы сведения об их взаимодействии с дефектами и радикалами, а также о влиянии дефектов и радикалов на их электронные и адсорбционные характеристики.

**Во второй главе** описаны вычислительные методы, используемые в работе, в частности, детали применяемой разновидности теории функционала плотности и прикладного программного пакета, используемого для расчетов.

**В третьей главе** описаны результаты исследования взаимодействия допантов и функциональных групп на поверхности углеродных фуллеренов, влияние температуры на это взаимодействие и вклад энергии деформации углеродного скелета. Рассчитаны энергия формирования и структура дефекта Стоуна-Уэльса в фуллерене  $C_{20}$ , допированном одной из функциональных групп H, Cl, F и OH.

Мы рассмотрели пять фуллеренов разного размера, допированных одним или двумя инородными атомами, замещающими атом углерода. Мы рассмотрели всевозможные относительные положения замещающих атомов друг относительно друга, как это показано на рис. 1.

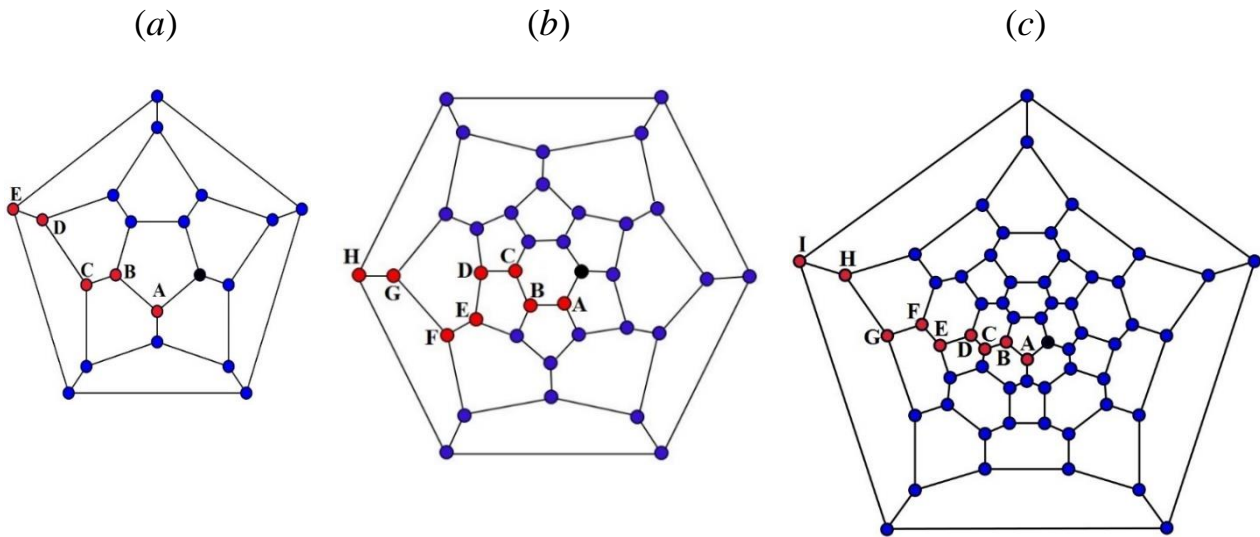


Рис.1. Диаграммы Шлегеля для фуллеренов  $C_{20}$ -Ih (a),  $C_{36}$ -D6h (b) и  $C_{60}$ -Ih (c). Черные и красные позиции соответствуют положениям посторонних атомов или функциональных групп. Буквы А, В, С и так далее обозначают различные относительные положения черного и красного узлов, в которых происходит замещение.

Рассчитанные эффективные энергии взаимодействия  $E_i$  двух посторонних атомов в разных позициях представлены в таблице 1. Видно, что зависимость  $E_i$  от межатомного расстояния немонотонна и довольно сложна. Структуры низкоэнергетических изомеров и взаимодействие между посторонними атомами не могут быть предсказаны в терминах простого кулоновского притяжения или отталкивания между ними. Также правило минимального дисбаланса подрешеток, справедливое для графена, не может быть применено к фуллеренам, поскольку они не имеют подрешеток из-за наличия пятиугольных циклов. Однако некоторые общие тенденции могут быть извлечены из таблицы 1.

Таблица 1. Эффективные энергии взаимодействия  $E_i$  (эВ) двух инородных атомов  $X_1$  и  $X_2$  в допированных фуллеренах  $C_{n-2}X_1X_2$  в зависимости от их относительного положения (см. рис. 1). Для позиций, принадлежащих одному шестиугольнику, используются традиционные термины (*орто*, *мета* и *пара*).

$X_1; X_2$ Располож.	B; B	B; N	B; Si	B; P	N; N	N; P	N; Si	P; P	P; Si	Si; Si
Допированные фуллерены $C_{18}X_1X_2$										
A	0.471	-0.945	0.714	-0.258	0.168	-0.560	-0.584	-0.331	0.215	0.701
B	-0.167	-0.129	0.411	-0.226	0.016	0.085	0.531	-0.054	0.494	1.419
C	0.067	-0.118	0.828	0.120	-0.195	-0.091	0.287	0.274	0.931	1.542
D	-0.191	-0.294	0.481	-0.232	-0.273	-0.326	0.300	-0.274	0.420	1.499
E	0.288	0.295	0.856	0.587	-0.218	0.010	0.203	0.594	0.679	0.388
Допированные фуллерены $C_{34}X_1X_2$										
A ( <i>ortho</i> )	0.637	-1.472	-0.324	-1.096	0.131	-1.557	-1.736	-1.976	-1.670	-0.910
B ( <i>meta</i> )	0.321	-0.427	-0.380	-0.702	-0.530	-0.926	-0.886	-1.477	-1.364	-0.761
C ( <i>para</i> )	-0.323	-0.646	-0.880	-1.292	-0.632	-1.168	-0.631	-2.090	-1.696	-0.776
D	-0.245	-0.373	-0.434	-0.971	-0.857	-1.140	-0.920	-1.685	-1.378	-0.766
E	0.120	0.126	-0.084	-0.148	-0.215	-0.616	-0.091	-1.027	-0.871	-0.163
F	0.109	0.054	0.025	0.009	-0.587	-0.795	-0.304	-0.809	-0.823	-0.281
G	-0.604	-0.842	-0.862	-1.506	-1.485	-1.707	-1.163	-2.386	-1.750	-0.980
H	-1.184	-0.487	-0.132	-0.551	-1.193	-1.331	-0.882	-1.365	-0.970	-0.483
Допированные фуллерены $C_{58}X_1X_2$										
A ( <i>ortho</i> )	0.404	-2.134	-0.064	-1.037	0.878	-0.856	-1.178	-0.984	-0.610	-0.367
B	-0.220	-1.003	-0.382	-0.647	0.054	-0.035	-0.045	0.007	-0.301	-0.646
<i>meta</i>	-0.039	-1.212	-0.245	-0.680	-0.047	-0.335	-0.322	0.156	-0.269	-0.450
<i>para</i>	-0.907	-1.344	-0.750	-1.326	-0.553	-0.866	-0.469	-1.403	-1.009	-0.689
C	-0.089	-1.020	0.019	-0.479	-0.280	-0.465	-0.293	-0.263	0.026	0.029
D	-0.160	-0.847	0.069	-0.403	-0.173	-0.283	-0.113	-0.111	0.075	0.136
E	0.327	-0.703	0.020	-0.091	-0.072	-0.189	-0.043	0.169	0.014	0.044
F	0.030	-0.671	-0.009	-0.169	-0.024	-0.140	-0.006	0.091	-0.001	-0.004
G	-0.031	-0.624	0.005	-0.090	-0.176	-0.165	-0.010	0.278	0.005	-0.010
H	-0.231	-0.657	-0.012	-0.309	-0.320	-0.348	-0.094	-0.231	-0.020	-0.011
I	-0.158	-0.573	0.020	-0.088	-0.258	-0.186	-0.051	0.331	0.027	-0.003

Для клеток  $C_{60}$  и  $C_{36}$  *пара*-положение энергетически выгодно для всех пар допантов. Однако *пара*-положение не способствует наименьшей энергии для большинства структур  $C_{34}X_1X_2$ . Из-за удлинённой формы  $C_{36}$ , легирующие примеси в низкоэнергетических изомерах имеют тенденцию располагаться далеко друг от друга на диаметрально противоположных шестиугольниках. *Орто*-положение двух допантов также энергетически выгодно для всех фуллеренов, особенно для пар В – N и N – Si. Исключение составляют пары В – В и N – N: для этих случаев *орто*-положения допантов энергетически неблагоприятны. То же самое относится к парам В – Si и Si – Si на поверхности сильно искривлённого фуллерена  $C_{20}$ .

Значение  $E_i$  в большинстве случаев отрицательно или близко к нулю. Это, как правило, свидетельствует о притяжении инородных атомов. Для энергетически благоприятных позиций энергии притяжения порядка 1 эВ, что весьма существенно даже при высоких температурах. Наибольшее притяжение было обнаружено в парах В–N. Существенное отталкивание обнаружено только для пар N–N и В–В в некоторых позициях. В самом маленьком фуллерене  $C_{20}$  атом кремния также отталкивается от других атомов. Энергии взаимодействия не стремятся к нулю, когда мы увеличиваем расстояние между инородными атомами. Все пары инородных атомов существенно взаимодействуют, даже если они расположены в диаметрально противоположных точках фуллерена. Только атом кремния слабо взаимодействует с другими легирующими добавками в  $C_{60}$ . Однако в меньших фуллеренах взаимодействиями нельзя пренебречь даже для кремния.

Можно сделать вывод, что в  $C_{60}$  *орто* и *пара*-положения являются лучшими положениями для большинства пар. Другие близкие позиции (например, позиция В в том же пятиугольнике, см. рис. 1) также могут быть энергетически благоприятными. Мы полагаем, что то же самое верно и для более крупных сферических фуллеренов. В меньших или удлинённых фуллеренах следует

проверять изомеры со значительным расстоянием между инородными атомами, поскольку они могут обладать более низкими энергиями. Для самых маленьких фуллеренов с большим количеством пятиугольников (например,  $C_{20}$  и  $C_{24}$ ) мы не смогли сформулировать общие тенденции в энергетически благоприятном расположении инородных атомов из-за большой кривизны этих фуллеренов.

В таблице 2 представлены эффективные энергии взаимодействия для двух функциональных групп, адсорбированных одновременно на одном и том же фуллерене. В отличие от допантов, функциональные группы демонстрируют большую регулярность в своем взаимодействии. Следует отметить, что благоприятные относительные положения одинаковы для всех рассматриваемых пар функциональных групп, несмотря на их различный химический состав. Для фуллерена  $C_{20}$ , ближайшая позиция А является наилучшей, а D – вторая лучшая позиция (с точки зрения минимизации энергии). Для удлиненного фуллерена  $C_{36}$ , позиция G с разнесенными функциональными группами обеспечивает наименьшую энергию. Однако близкие *орто*- и *пара*-положения также энергетически благоприятны. Для  $C_{60}$  *пара*-положение энергетически самое выгодное. *Орто*-положение также выгодно для всех пар (за исключением взаимодействия Cl–Cl), но его энергия на сотни мэВ выше. *Мета*-положение демонстрирует сильное отталкивание между функциональными группами. Подобный эффект ранее был обнаружен в графене.

Таблица 2. Эффективные энергии взаимодействия  $E_i$  (эВ) двух функциональных групп  $Y_1$  и  $Y_2$  в функционализированных фуллеренах  $C_nY_1Y_2$  в зависимости от их относительного положения (см. рис. 1). Для позиций, принадлежащих одному шестиугольнику, используются традиционные термины (*орто*, *мета* и *пара*).

$Y_1; Y_2$ располож.	H; H	H; F	H; Cl	H; OH	F; F	F; Cl	F; OH	Cl; Cl	Cl; OH	OH; OH
Функционализированные фуллерены $C_{20}Y_1Y_2$										
A	-0.425	-0.413	-0.471	-0.404	-0.320	-0.384	-0.299	-0.384	-0.348	-0.436
B	-0.191	-0.203	-0.245	-0.170	-0.167	-0.208	-0.148	-0.242	-0.190	-0.120
C	-0.117	-0.105	-0.153	-0.094	-0.071	-0.112	-0.068	-0.155	-0.114	-0.066
D	-0.364	-0.335	-0.374	-0.320	-0.282	-0.321	-0.282	-0.355	-0.320	-0.273
E	0.493	0.759	0.627	0.708	0.968	0.928	0.966	0.795	0.860	0.937
Функционализированные фуллерены $C_{36}Y_1Y_2$										
A ( <i>ortho</i> )	-2.178	-2.391	-2.297	-2.165	-2.412	-2.342	-2.301	-2.178	-2.181	-2.152
B ( <i>meta</i> )	-1.588	-1.695	-1.677	-1.469	-1.760	-1.739	-1.575	-1.719	-1.557	-1.366
C ( <i>para</i> )	-2.211	-2.377	-2.336	-2.130	-2.481	-2.448	-2.257	-2.414	-2.223	-2.024
D	-1.972	-2.201	-2.148	-1.924	-2.225	-2.182	-2.084	-2.145	-2.054	-1.780
E	-1.229	-1.458	-1.399	-1.170	-1.524	-1.469	-1.256	-1.446	-1.233	-1.041
F	-0.824	-1.060	-0.988	-0.745	-1.140	-1.061	-0.837	-1.045	-0.819	-0.606
G	-2.563	-2.700	-2.658	-2.472	-2.759	-2.718	-2.541	-2.713	-2.532	-2.281
H	-1.493	-1.537	-1.534	-1.313	-1.576	-1.569	-1.323	-1.568	-1.318	-1.066
Функционализированные фуллерены $C_{60}Y_1Y_2$										
A ( <i>ortho</i> )	-0.734	-0.876	-0.746	-0.838	-0.718	-0.625	-0.853	0.630	-0.688	-0.947
B	0.540	-0.031	0.002	0.037	-0.071	-0.035	-0.032	0.013	0.011	-0.099
<i>meta</i>	0.366	0.022	0.054	0.075	0.376	0.200	0.291	0.266	0.256	0.207
<i>para</i>	-1.251	-1.268	-1.238	-1.270	-1.184	-1.166	-1.240	-1.140	-1.221	-1.257
C	-0.452	-0.477	-0.451	-0.472	-0.364	-0.350	-0.385	-0.355	-0.386	-0.418
D	-0.236	-0.328	-0.296	-0.297	-0.273	-0.252	-0.282	-0.242	-0.274	-0.287
E	0.183	0.149	0.158	0.171	0.279	0.264	0.260	0.255	0.244	0.240
F	0.064	-0.006	0.019	0.026	0.047	0.060	0.049	0.065	0.052	0.051
G	0.320	0.194	0.230	0.259	0.207	0.225	0.209	0.244	0.236	0.238
H	-0.289	-0.297	-0.281	-0.288	-0.263	-0.249	-0.267	-0.235	-0.252	-0.267
I	0.415	0.255	0.303	0.335	0.159	0.193	0.187	0.738	0.230	0.234

Эффективные энергии взаимодействия  $E_i$  значительны для всех фуллеренов, даже если функциональные группы расположены на диаметрально противоположных сторонах фуллерена. Они немонотонно зависят от размера фуллерена: фуллерен  $C_{36}$  демонстрирует самое сильное взаимодействие. Однако для  $C_{60}$  энергия притяжения фуллерена  $\sim 1$  эВ, что близко к соответствующему значению для графена.

Поэтому не следует ожидать значительных различий в энергиях взаимодействия в фуллерене  $C_{60}$  и высших фуллеренах. Мы полагаем, что *пара*-положение также обеспечивает наименьшую энергию при функционализации высших сферических фуллеренов.

Основным препятствием к получению дефектного  $C_{20}$  служит энергетический барьер, препятствующий появлению дефекта Стоуна-Уэльса. Хотя его величина для  $C_{20}$  значительно ниже, чем для фуллеренов большего размера, она является все-таки слишком высокой для направленного органического синтеза. Понижение энергетического барьера возможно за счет замещающего допирования или функционализации. Известно, что азотное допирование понижает активационный барьер в фуллерене  $C_{20}$  на 1 эВ и более. Функционализация фуллеренов водородом и хлором также приводит к понижению барьера. В настоящей работе мы исследовали, как наиболее распространенные функциональные группы – H, Cl, F и OH влияют на энергию формирования дефекта Стоуна-Уэльса и на структуру дефектных изомеров фуллерена  $C_{20}$ . В бездефектном фуллерене  $C_{20}$  все атомы эквивалентны, а в дефектном – нет. Поэтому энергия формирования дефекта может зависеть от места прикрепления функциональной группы. Мы рассмотрели четыре различных неэквивалентных узла, расположенных вблизи дефекта и обозначенных цифрами I, II, III и IV на рис. 2.



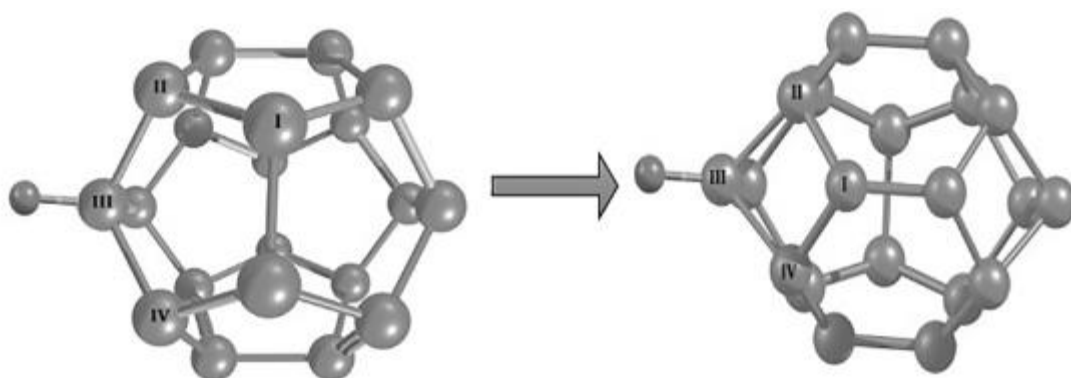


Рис 2. Трансформация Стоуна-Уэльса, переводящая бездефектный фуллерен  $C_{20}$  (слева) в его дефектный изомер (справа).

Результаты расчета приведены в таблице 3, откуда видно, что наименьшая энергия формирования дефекта соответствует положению IV функциональной группы. Это означает, что именно в этом месте и будет образовываться дефект. Отметим, что минимальная энергия формирования дефекта для фторированного фуллерена в полтора раза выше, чем для других рассматриваемых соединений, что доказывает повышенную устойчивость системы  $C_{20}F$ . Зависимость энергий формирования дефектов от места прикрепления радикала объясняется разной степенью релаксации напряженного углеродного скелета, связанной с функционализацией. В таблице 3. приведены также длины связей  $l_{def}$  и  $l_{def}$  между функциональной группой, находящейся в наиболее выгодном положении IV, и соответствующим атомом углерода (Å) для бездефектного и дефектного изомеров, соответственно. В той же таблице приведены разницы энергий между низшей незаполненной и высшей заполненной молекулярными орбиталями (НОМО-LUMO щели), см. рис. 3).

Таблица 3. Энергия формирования дефекта Стоуна-Уэльса (эВ) в фуллерене  $C_{20}$  в зависимости от типа функциональной группы и места ее прикрепления (I, II, III или IV); длины связей  $l_{def}$  и  $l_0$  между функциональной группой и соответствующим атомом углерода (Å) для бездефектного и дефектного изомеров, соответственно.

	I	II	III	IV	$l_0$	$l_{def}$
H	1.50	1.09	0.53	1.10	1.101	1.104
Cl	1.60	1.06	0.53	1.06	1.707	1.712
F	1.53	1.11	0.75	1.12	1.341	1.342
OH	1.50	1.03	0.52	1.00	1.376	1.371

Из табл. 3 видно, что длины связей между атомами углерода и функциональных групп незначительно меняются в результате возникновения дефекта Стоуна-Уэльса. Таким образом, в данном случае по длине связи нельзя судить о ее прочности.

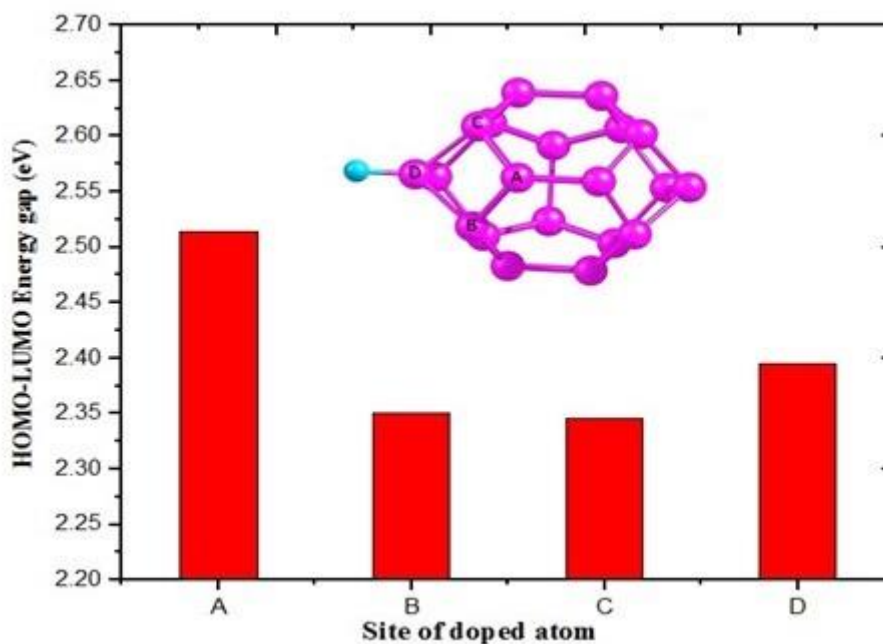


Рис. 3. НОМО-LUMO щель в функционализированном фуллерене  $C_{20}H$ .

Отдельный интерес представляет влияние двух одинаковых функциональных групп, осажденных на один и тот же фуллерен. Известно, что в графене наименьшей энергией обладают те структуры, в которых радикалы осаждаются на соседние атомы углерода (эффективное «притяжение» радикалов).

Наши расчеты показали, что для фуллерена также характерно отталкивание между функциональными группами: наименьшей энергией обладают те изомеры, в которых функциональные группы расположены в диаметрально противоположных точках. Это обстоятельство связано с малым размером и сильной кривизной фуллерена  $C_{20}$ . Таким образом, дефект Стоуна-Уэльса, возникающий вблизи одной из функциональных групп, находится вдали от другой и не испытывает ее серьезного влияния. Поэтому энергия формирования дефекта в фуллеренах  $C_{20}H_2$ ,  $C_{20}F_2$ ,  $C_{20}Cl_2$  и  $C_{20}(OH)_2$  оказывается близкой к соответствующим значениям для  $C_{20}H$ ,  $C_{20}F$ ,  $C_{20}Cl$  и  $C_{20}OH$ .

В заключение отметим, что проведенные расчеты показали зависимость энергии формирования дефекта Стоуна-Уэльса в функционализованном фуллерене  $C_{20}$  в зависимости от типа функциональной группы и места ее прикрепления. Таким образом, имеется принципиальная возможность управлять дефектообразованием в углеродном скелете, используя различные радикалы. Этот эффект может лечь в основу технологии синтеза дефектных изомеров  $C_{20}$ , которые благодаря большой кривизне и наличию четырехугольных углеродных циклов обладают повышенной реактивностью.

**В четвертой главе** мы представили систематические *ab initio* расчеты структурных и энергетических характеристик замещенных углеводородных  $[n]$ -призматов с  $n =$  от 3 до 10 (см. рис. 4). По нашим расчетам, замещение атома водорода на любой радикал (см. рис. 5) является энергетически невыгодным. Однако дополнительная энергия, необходимая для замещения, достаточно мала

и сложным образом зависит от размера призмана и состава конкретного радикала (см. рис. 6). Таким образом, на основе наших расчетов можно выбрать разные радикалы, которые подходят для функционализации тех или иных призмано́в.

Мы показали, что даже функционализированные призманы обладают очень широкими НОМО-LUMO щелями, типичными для небольших напряженных молекул, поэтому их использование в наноэлектронике ограничено. Мы считаем, что функционализированные высшие призманы, подобно кубану, могут быть полезны для энергетики и медицины.

Мы провели подробное исследование селективной адсорбции  $\text{CO}_2$  молекулами углеродных призмано́в, декорированных ионами металлов, и сравнили результаты с кремниевыми призманами. Результаты расчетов на уровне теории M06-2X/6-31G (d, p) показывают, что ионы  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Be}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{Ca}^{2+}$  могут достаточно сильно связываться с призманами. Ион  $\text{Be}^{2+}$  сильнее связывается с призмано́м  $\text{C}_8\text{H}_8$  (энергия связи 9,66 эВ) по сравнению с другими ионами  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{Ca}^{2+}$  (энергии связи 1,26, 0,63, 0,51, 4,60, и 3,36 эВ соответственно). В исследовании адсорбции газов мы наблюдали, что  $\text{CO}_2$  сильнее взаимодействует (по сравнению с  $\text{N}_2$  и  $\text{CH}_4$ ) со всеми декорированными ионами металлов призманами ( $\text{C}_8\text{H}_8$ ,  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}$  и  $\text{C}_{12}\text{H}_{12}$ ). Призма́н, декорированный ионом  $\text{Be}^{2+}$ , может адсорбировать молекулы  $\text{CO}_2$  со средней энергией связи 2,95 эВ, что гораздо больше аналогичных значений для молекул  $\text{N}_2$  и  $\text{CH}_4$  (2,24 и 2,35 эВ, соответственно). Таким образом, декорированные бериллием призманы могут рассматриваться как перспективные адсорбенты углекислого газа с хорошей селективностью и высокой энергией адсорбции.

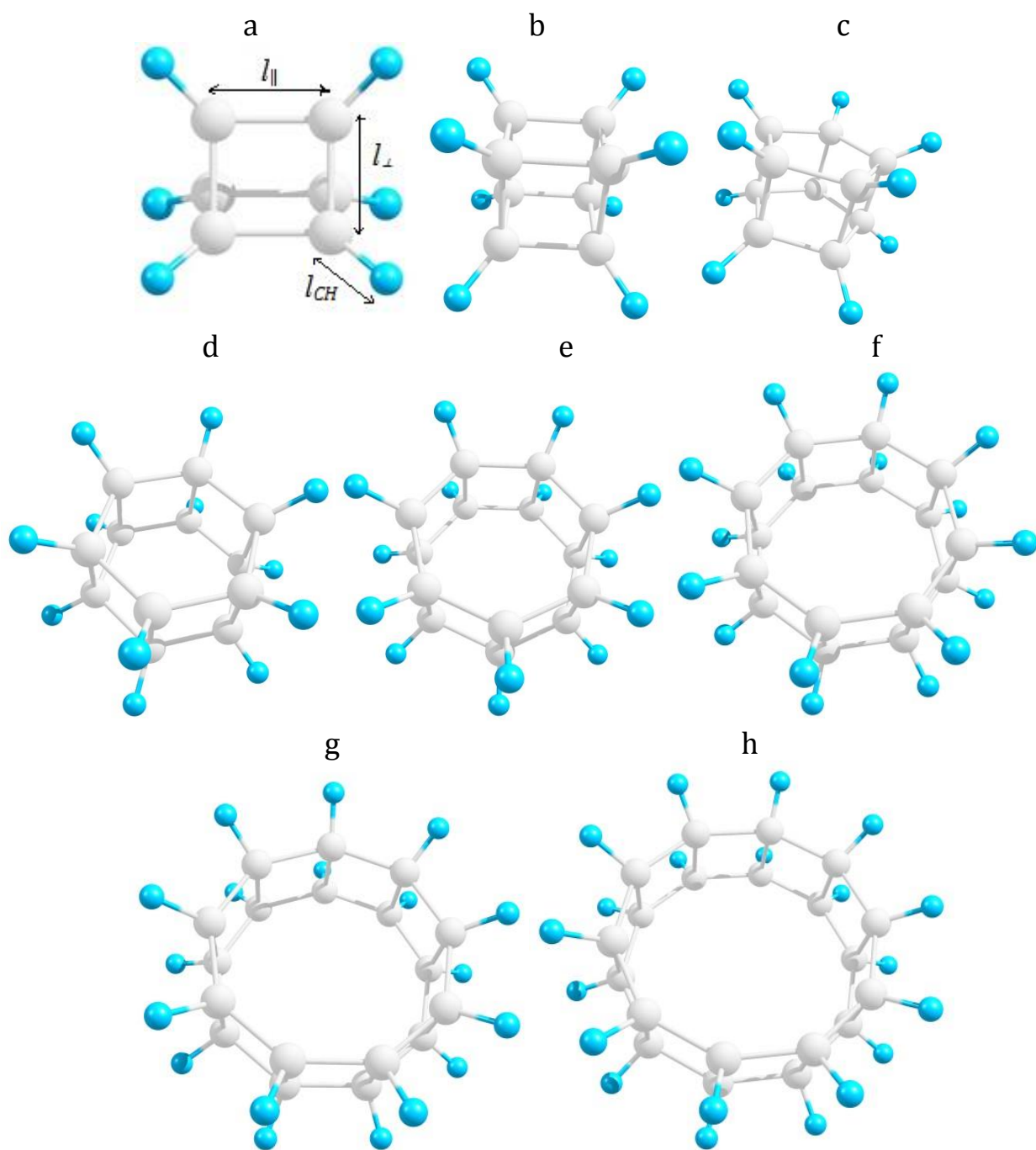


Рис. 4. Оптимизированная геометрия призматов: трипризмат (a), кубан (b), пентапризмат (c), гексапризмат (d), гептапризмат (e), октапризмат (f), нонапризмат (g), декапризмат (h).

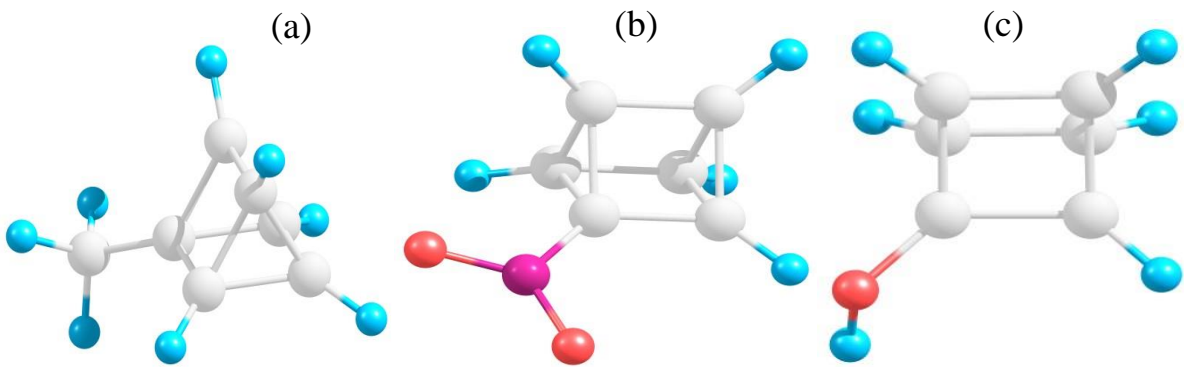


Рис.5. Трипризман, допированный  $\text{CH}_3$  (a),  $\text{NO}_2$  (b),  $\text{OH}$  (c).

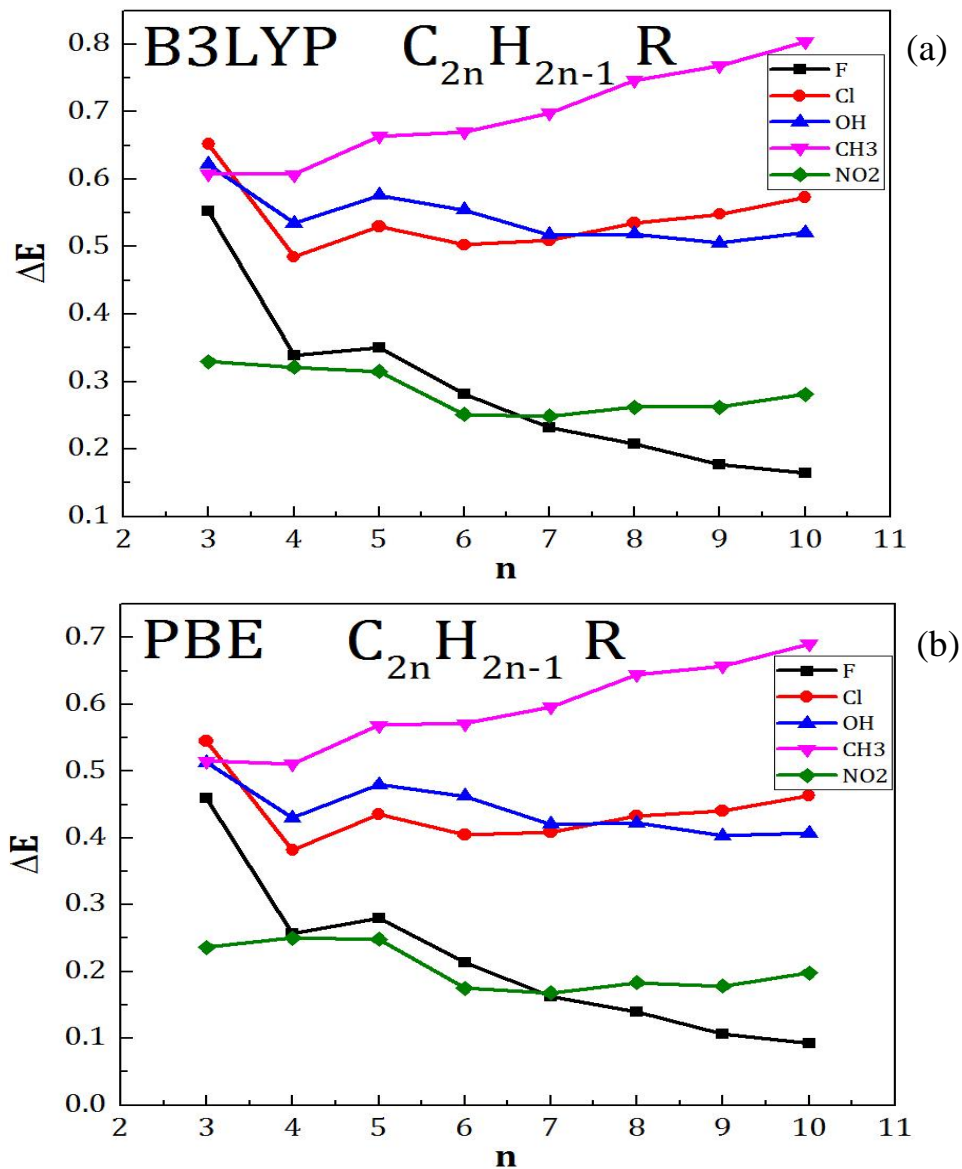


Рис.6. Энергия реакций замещения первого атома водорода  $\Delta E$  (эВ) в зависимости от  $n$  для всех рассматриваемых радикалов, рассчитанная с помощью методов B3LYP (a) и PBE (b).

**В заключении** содержатся основные выводы по результатам диссертационной работы.

## ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. На основании проведенных расчетов установлено, что эффективное взаимодействие инородных атомов или функциональных групп на поверхности фуллерена определяет их предпочтительное относительное положение в низкоэнергетических изомерах. Найдены основные закономерности такого взаимодействия. Показано, что оно сильно зависит от размера фуллерена, т.е. от кривизны графеноподобной  $sp^2$ -гибридизованной поверхности. Показано, что для фуллерена  $C_{60}$  наиболее предпочтительно *para*-положение инородных атомов или функциональных групп друг относительно друга. Фуллерены, большие чем  $C_{60}$ , в основном следуют той же закономерности, в то время как в меньших фуллеренах эффекты кривизны довольно сильны.
2. Проведенные расчеты подтвердили сильное взаимодействие функциональных групп с дефектом Стоуна-Уэльса. Доказано, что зависимость энергии образования дефекта Стоун-Уэльса в функционализированном фуллерене  $C_{20}$  существенно зависит от типа функциональной группы и места ее прикрепления. Установлена принципиальная возможность контролировать образование дефектов в углеродном скелете с помощью различных радикалов. Этот эффект может лечь в основу технологии синтеза дефектных изомеров  $C_{20}$  и других малых фуллеренов, которые из-за своей большой кривизны и наличия четырехугольных углеродных циклов обладают повышенной реакционной способностью.
3. Установлено, что функциональные группы на поверхности призмана как правило отталкиваются друг от друга, хотя обнаружено несколько

исключений из этого правила. На основе систематического исследования взаимодействия призматов с ионами легких металлов установлено, что призманы, декорированные ионом бериллия, могут рассматриваться как эффективные адсорбенты углекислого газа, обладающие высокой селективностью по отношению к CO<sub>2</sub>.

## ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

### *Журналы из Web of Science / Scopus*

1. **Salem M.A.**, Grishakov K.S., Gimaldinova M.A. Quantum-chemical study of structural Stone-Wales defect in functionalized fullerene C<sub>20</sub> // Bulletin of the Lebedev Physics Institute. 2018. Vol. 45, № 8. P. 227–229.
2. Gimaldinova M.A., Katin K.P., **Salem M.A.**, Maslov M.M. Energy and electronic characteristics of silicon polyprismanes: density functional theory study // Letters on Materials. 2018. Vol. 8, № 4, P. 490-501.
3. **Salem M.A.** Ab initio study of hydrocarbon prismanes and their substituted derivatives // Chemical Physics. 2019. Vol. 518. P. 25-29.
4. **Salem M.A.**, Gimaldinova M.A., Kochaev A.I., Katin K.P., Ryzhuk R.V., Kargin N.I., and Maslov M.M. Nitro-derivatives of silaprismanes as high-energy compounds: theoretical study // International Journal of Nanoscience. 2019. Vol. 18. P. 1940047.
5. **Salem M.A.** Density functional study of the electronic properties of doped C<sub>20</sub> fullerene // Journal of Physics: Conference Series. 2020. Vol. 1435, № 1. P. 012068.
6. **Salem M.A.**, Katin K.P., Kaya S., Kochaev A.I., Maslov M.M. Interaction of Dopants and Functional Groups Adsorbed on Carbon Fullerenes: Computational Study // Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures. 2020. Vol. 124. P. 114319.
7. **Salem M.A.**, Gimaldinova M.A., Kochaev A.I., Maslov M.M. Doping effect on electronic structure and optical properties of silicon biprismanes: DFT and TD-DFT studies // Letters on Materials. 2020. Vol. 10, № 3. P. 294-298.