

08

## Эндоэдральные малые металлофуллерены как основа для формирования гетероструктур

© А.Р. Эль Занин, С.В. Борознин, И.В. Запороцкова, Н.П. Борознина

Волгоградский государственный университет,  
400062 Волгоград, Россия  
e-mail: nmtb-201\_341523@volsu.ru

Поступило в Редакцию 19 декабря 2023 г.  
В окончательной редакции 19 декабря 2023 г.  
Принято к публикации 19 декабря 2023 г.

Рассмотрены эндоэдральные комплексы фуллеренов с металлами — щелочными (Li, Na, K) и переходными (Ti, Zn). Исследование проводилось методами квантово-химического моделирования в рамках теории функционала плотности в варианте ВЗLYP с использованием базисных наборов 6-311++G(d,p) и cc-pVDZ. Получены оптимизированные структуры эндоэдральных фуллеренов  $M@C_{20,24,28}$  ( $M = Li, Na, K$ ), а также  $Zn@C_{28}$  и  $Ti@C_{28}$  и рассчитаны значения ширины запрещенной зоны каждого комплекса. Исходя из полученных результатов, был сделан вывод о возможности формирования гетероструктур на основе некоторых из этих материалов.

**Ключевые слова:** эндоэдральные металлофуллерены, гетероструктуры, зарядовое распределение, ширина запрещенной зоны.

DOI: 10.61011/JTF.2024.03.57379.299-23

### Введение

Традиционная твердотельная электроника в настоящее время сталкивается с серьезными вызовами в вопросах дальнейшей миниатюризации устройств в связи с так называемыми эффектами короткого канала, высокими значениями тока утечки и контактного сопротивления [1]. Так, высокое контактное сопротивление в системе металл–полупроводник, обусловленное высоким потенциальным барьером — барьером Шоттки, — значительно снижает энергоэффективность и производительность устройств, в которых имеются подобные контакты [2]. По этим причинам все большее внимание исследователей привлекают углеродные наноматериалы и гетероструктуры на их основе, позволяющие реализовывать устройства на принципиально новых физических основаниях [3]. Обосновывается их применение для изготовления фотодетекторов [4,5], диодов и транзисторов [6,7].

Одним из наиболее известных и широко изучаемых наноматериалов являются фуллерены. Они представляют собой выпуклые многогранники, состоящие из пентагонов и гексагонов, в вершинах которых расположены атомы углерода в состоянии  $sp^2$ -гибридизации. Наличие полости внутри таких структур позволяет управлять их физико-химическими свойствами путем внедрения различных атомов и молекул. Такие комплексы называются эндоэдральными [8,9]. Их молекулярная формула в случае наличия одного внедренного атома записывается как  $M@C_n$ , где  $M$  — внедренный атом,  $n$  — число атомов в углеродном каркасе. Отмечается, что модифицированные атомами металлов фуллерены могут найти свое применения в электронике и оптоэлектронных

устройствах в качестве компонентов фотовольтаических элементов, транзисторов, фотодетекторов, в медицине для адресной доставки лекарств, диагностики (например, для контрастирования в МРТ) [10–20].

Возможности формирования тонких пленок на основе фуллеренов и управление их проводящими свойствами путем интеркалирования атомами металлов позволяет говорить об их потенциальном применении в качестве основы для гетероструктур. Изучались гетероструктуры как с органическими [7,21], так и неорганическими компонентами [22–24], полученные на основе хорошо исследованных фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$ . Можно предположить, что в качестве основы подобных интеркалированных систем могут выступать и сравнительно малоизученные фуллерены с числом атомов менее 60 так называемые малые фуллерены [25,26]. Сложность их экспериментального получения связана с их низкой стабильностью. Для фуллеренов имеет место так называемое правило изолированных пентагонов, в соответствии с которым наиболее стабильными являются структуры, у которых пентагоны не имеют смежных ребер. Для фуллеренов с числом атомов углерода менее 60 данное правило невыполнимо, что может объяснить низкую стабильность подобных структур. Тем не менее эндоэдральные комплексы с металлами часто оказываются более стабильными, чем чистые фуллерены [27,28], что в совокупности с проявляемыми ими уникальными свойствами [29] позволяет говорить об их возможном использовании для практических приложений в будущем.

Оптические свойства чистых малых фуллеренов сегодня привлекают большое внимание исследователей [30–34]. Интеркалирование атомами металлов значительно расширяет перспективы рассматриваемого класса ма-

териалов для оптических приложений. Как известно, существует связь между показателем преломления материала и шириной запрещенной зоны [35,36]. Можно предположить, что внедрение атомов металла в полость фуллеренов приведет к изменению ширины запрещенной зоны такой эндоэдральной структуры и соответственно возможно целенаправленное управление показателем преломления среды, что может быть полезно для конструирования фотонных кристаллов. Однако до настоящего времени комплексных исследований эндоэдральных фуллеренов малого диаметра с введенными атомами не проводилось, что позволяет говорить о необходимости системных исследований подобного класса наноматериалов.

В настоящей работе изучаются закономерности влияния атомов металлов (Li, Na, K, Ti, Zn), внедренных в полость малых фуллеренов C<sub>20</sub>, C<sub>24</sub>, C<sub>28</sub>, на геометрическую и электронно-энергетическую структуру эндоэдральных систем. Данные металлы были выбраны на основании проводимых ранее исследований по металлизации нанообъектов, при котором их внедрение позволило изменять электронные свойства [37]. Исследования выполнены в рамках теории функционала плотности с использованием потенциала V3LYP [38] и базисных наборов 6-311++G(d,p) и cc-pVDZ.

## 1. Материалы и методы

В качестве объектов исследования выступали фуллерены C<sub>20</sub>(I<sub>h</sub>), C<sub>24</sub>(D<sub>6d</sub>), C<sub>28</sub>(D<sub>2</sub>) и их комплексы с внедренными в полость атомами щелочных металлов Li, Na, K, а также фуллерен C<sub>28</sub>(D<sub>2</sub>), интеркалированный атомами переходных металлов Ti и Zn. В скобках указывались принятые обозначения точечных групп симметрии [39,40]. На первом этапе исследования была оптимизирована геометрия исходных фуллеренов, а далее в центр полости фуллерена помещался выбранный атом металла, и выполнялась повторная оптимизация.

Расчеты производились в рамках теории функционала плотности в приближении V3LYP. Теория функционала плотности в настоящее время является одним из наиболее достоверных и апробированных методов для квантово-химических расчетов [41–44]. В ее основе лежит уравнение Кона–Шэма. Определим вид функционала для средней энергии:

$$\begin{aligned} E[n] &= \langle \Psi[n] | (\hat{T} + \hat{U} + \hat{V}_{ext}) | \Psi[n] \rangle \\ &= T + U + V_{ext} = T_S + V_H V_{ext} + (T - T_S + U - V_H). \end{aligned}$$

Последний член в данном выражении отвечает за вклад обменно-корреляционной энергии:

$$V_{XC} = (T - T_S + U - V_H).$$

В это выражение входят четыре члена, попарная разность которых в сумме дает указанное значение

энергии. Первая разность — между кинетическими энергиями взаимодействующих и свободных частиц, а вторая — между энергиями кулоновского взаимодействия и Хартри.

Для большей определенности можно переписать функционал Кона–Шэма с указанием функциональной зависимости членов перед переходом к конкретным вычислениям:

$$E_{KS}[n] = T_S[n]V_H[n] + V_{ext}[n] + V_{XC}[n].$$

Для проведения варьирования зададим соответствующие соотношения:

$$\begin{aligned} \frac{\delta E_{KS}}{\delta \Psi_{i\sigma}(r)} &= \frac{\delta T_S}{\delta \Psi_{i\sigma}} \\ &+ \left[ \frac{\delta V_H}{\delta n(r)} + \frac{\delta V_{ext}}{\delta n(r)} + \frac{\delta V_{XC}}{\delta n_r} \right] \frac{\delta n(r)}{\delta \Psi_{i\sigma}(r)} = 0, \\ \frac{\delta T_S}{\delta \Psi_{i\sigma}(r)} &= -\frac{1}{2} \nabla^2 \Psi_{i\sigma}(r). \end{aligned}$$

Введение множителя Лагранжа (обозначаемого ниже  $\epsilon_{i\sigma}$ ) задает условие нормировки. Учитывая все проведенные выше операции, можно записать уравнение Кона–Шэма:

$$-\frac{1}{2} \nabla^2 \Psi_{i\sigma}(r) + v_{KS}(r) \Psi_{i\sigma}(r) = \epsilon_{i\sigma} \Psi_{i\sigma}(r).$$

Это уравнение совпадает по виду с одночастичным уравнением Шредингера, описывающим поведение частицы в самосогласованном потенциале, задаваемом выражением

$$v_{KS}(r) = v_{ext}(r) + v_H(r) + v_{XC}(r),$$

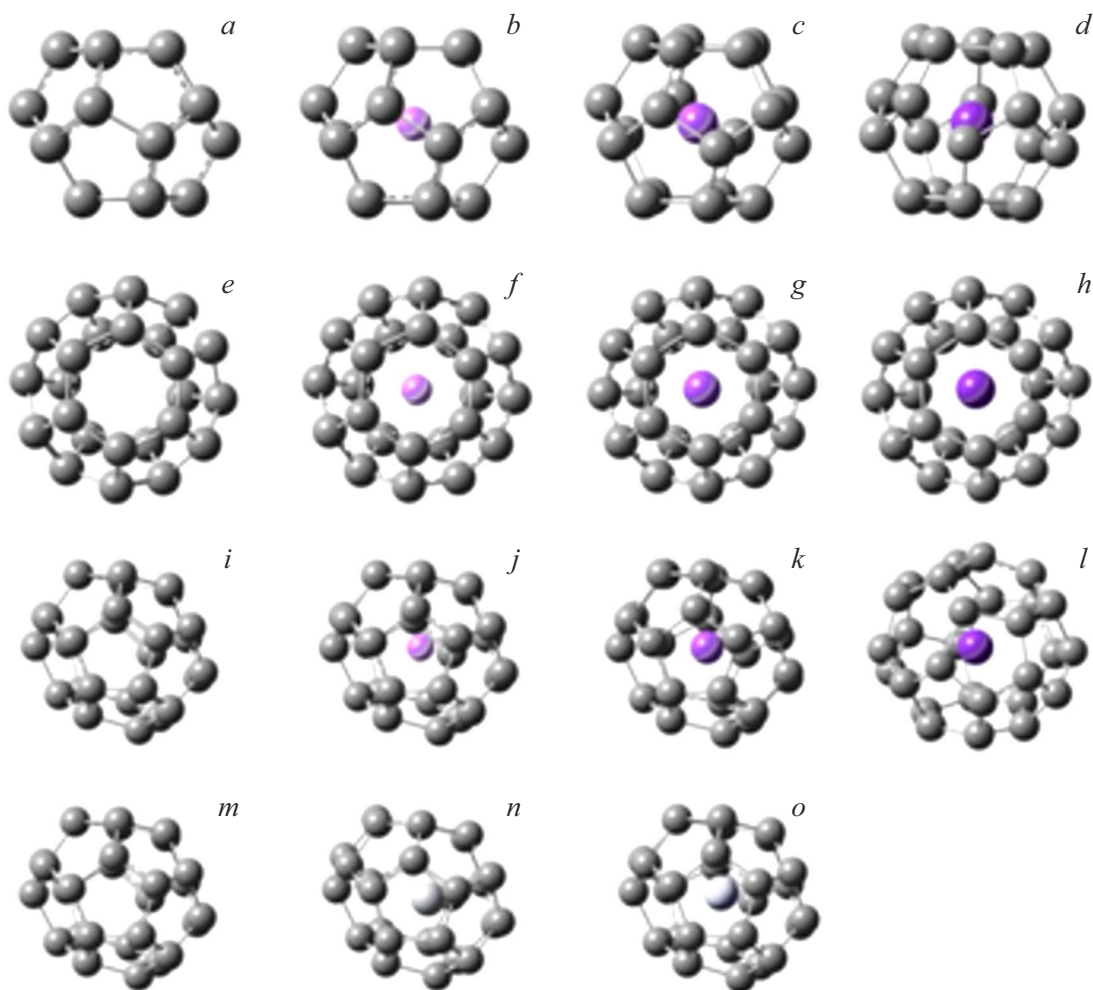
$$v_{ext}(r) = \int dr' \frac{n(r')}{|r - r'|},$$

$$v_{XC}(r) = \frac{\delta V_{XC}}{\delta n(r)},$$

$$n(r) = \sum_{i\sigma} |\Psi_{i\sigma}(r)|^2.$$

Для моделирования комплексов со щелочными металлами использовался базисный набор 6-311++G(d,p). Данный базисный набор хорошо зарекомендовал себя для изучения малых фуллеренов; можно отметить ряд публикаций, в которых исследователи также использовали его для схожих задач [45,46]. Расчеты комплексов фуллерена C<sub>28</sub> с атомами Ti и Zn производились с использованием базисного набора cc-pVDZ.

Для описания изменений геометрии, связанных с интеркалированием фуллеренов металлами, были рассчитаны такие показатели, как средняя длина связи  $d_{C-C}$  между атомами углерода фуллеренов и среднее расстояние от атомов углерода клетки до внедренного атома металла  $l$ .



**Рис. 1.** Оптимизированные структуры фуллеренов  $C_{20}$  (a),  $Li@C_{20}$  (b),  $Na@C_{20}$  (c),  $K@C_{20}$  (d),  $C_{24}$  (e),  $Li@C_{24}$  (f),  $Na@C_{24}$  (g),  $K@C_{24}$  (h),  $C_{28}$  (i),  $Li@C_{28}$  (j),  $Na@C_{28}$  (k),  $K@C_{28}$  (l),  $C_{28}^*$  (m),  $Ti@C_{28}$  (n),  $Zn@C_{28}$  (o).

Анализ зарядового распределения проводился по результатам расчетов величин атомных парциальных зарядов по Малликену [47,48]. Также принималось во внимание значение дипольного момента  $\mu$ . Определение данной величины позволит нам судить о зарядовом распределении в эндоэдральном фуллерене и возможности его использования в качестве компонента гетероструктур. Дело в том, что эндоэдральные фуллерены могут проявлять сегнетоэлектрические свойства [8]; возникающая в них спонтанная поляризация способствует разделению электронов и дырок, генерируемых фотонами падающего света. Чем больше дипольный момент, тем интенсивнее этот процесс, что повышает эффективность гетероструктур, используемых в качестве фотовольтаических элементов [25]. Подобный эффект позволяет повысить продуктивность эксплуатации гетероструктур, что делает слоистые наноструктуры на основе эндоэдральных фуллеренов более перспективным материалом.

В качестве основной величины, определяющей электронно-энергетические свойства фуллеренов и их комплексов с металлами, была выбрана ширина запре-

щенной зоны  $\Delta E_g$ , значение которой рассчитывалось как разность между энергией нижней вакантной молекулярной орбитали  $E_{LUMO}$  и энергией верхней заполненной молекулярной орбитали  $E_{HOMO}$ :

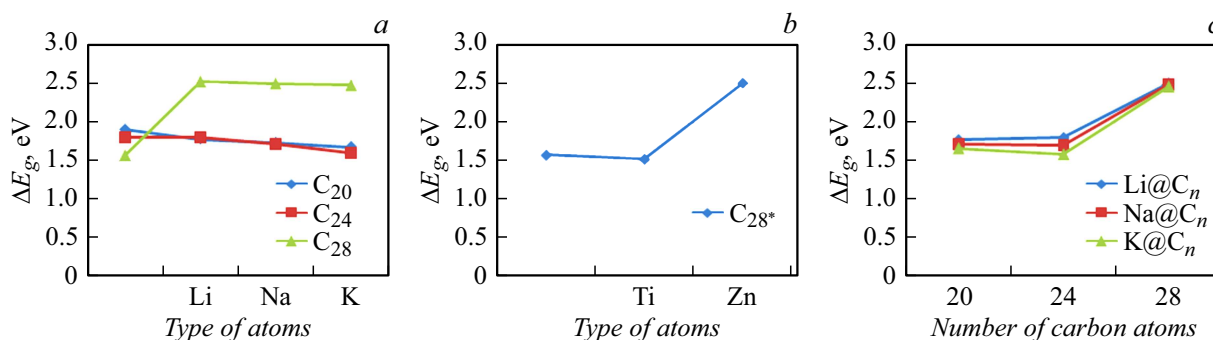
$$\Delta E_g = E_{LUMO} - E_{HOMO}.$$

Для построения графика функции плотности состояний использовалась программа GaussSum [49].

Полученные оптимизированные структуры представлены на рис. 1.

## 2. Результаты и обсуждение

В результате выполненного исследования было установлено, что интеркалирование малых фуллеренов атомами металлов во всех случаях вызывает увеличение средней длины связи углерод–углерод в среднем на 1.8%. Для щелочных металлов можно выделить тенденцию: с повышением порядкового номера увеличивается и средняя длина связи C–C, и среднее расстояние от атомов углерода до атома металла 1.



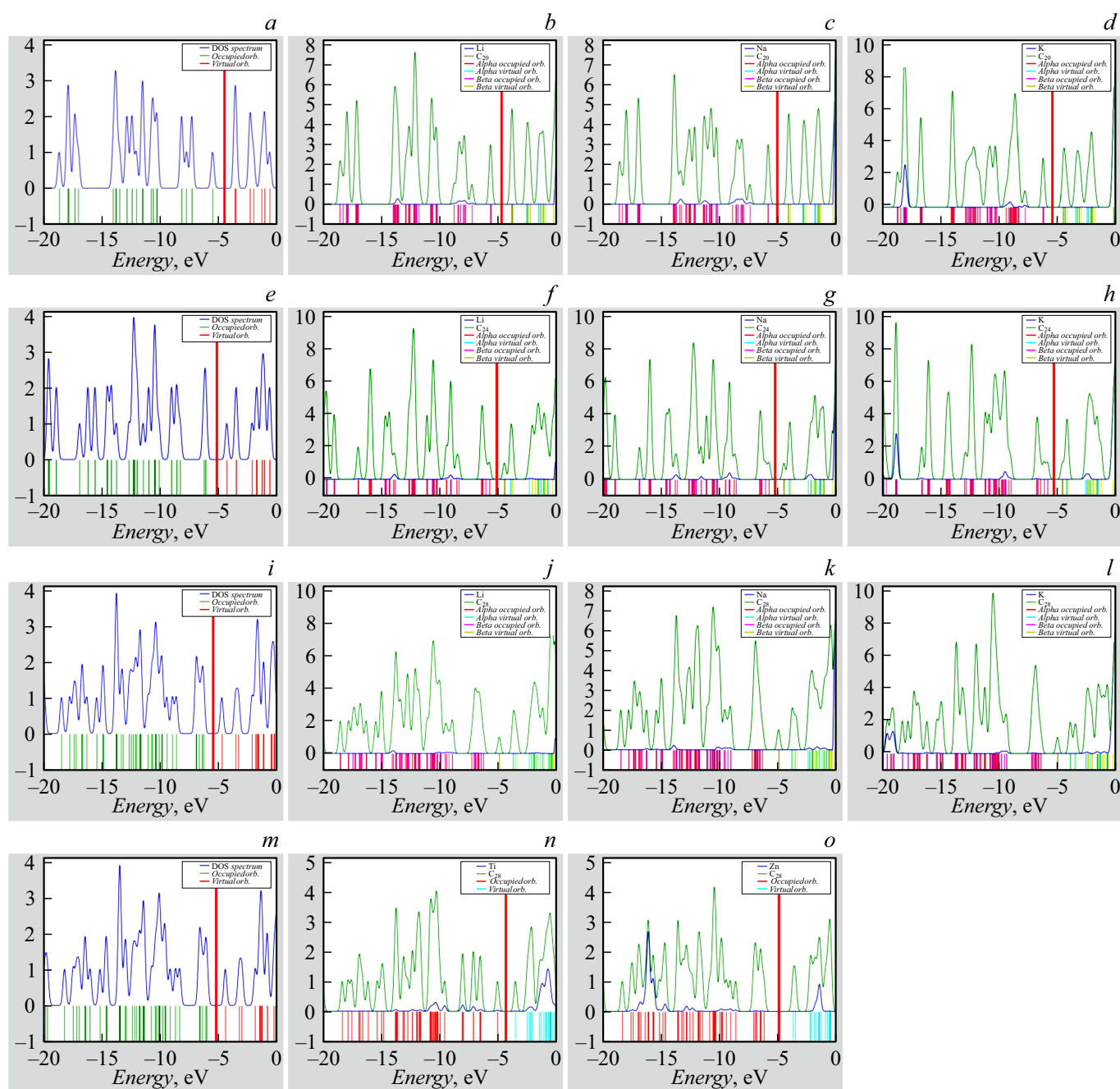
**Рис. 2.** Зависимость ширины запрещенной зоны от типа внедряемого атома (*a* — для щелочных металлов, *b* — для переходных металлов), от числа атомов углерода в фуллерене при одном и том же типе внедренного атома металла (*c*). \* указывает на использование базисного набора *ss-pvDZ*; в остальных случаях использовался базисный набор *6-311G(d,p)*.

В фуллерене  $C_{20}$  внедрение атома Li вызывает увеличение средней длины связи в углеродном каркасе по сравнению с исходной структурой на 1.3%, внедрение атома Na — на 2.7%, а внедрение атома K — на 5.6%. Однако уже в следующем рассмотренном представителе класса — фуллерене  $C_{24}$  — влияние интеркалирования металлами менее значительно. Так, внедрение атома Li приводит к увеличению средней длины связи на 0.5%, Na — на 1.3%, K — на 3.0%. При дальнейшем увеличении числа атомов углерода в фуллерене сохраняется уменьшение влияния интеркалирования на геометрические параметры. В фуллерене  $C_{28}$  внедрение атома Li приводит к увеличению средней длины связи углерод–углерод на 0.4%, Na — на 0.8%, K — на 1.9%. Для среднего расстояния от атомов углерода до атома металла также наблюдается уменьшение влияния интеркалирующего атома при увеличении числа атомов углерода в каркасе структуры. Так, среднее расстояние от атомов углерода до внедренного атома Na на 1.5% больше, чем расстояние до атома Li для фуллерена  $C_{20}$ , на 0.8% — для фуллерена  $C_{24}$ , на 0.5% — для фуллерена  $C_{28}$ . Для комплексов с внедренным атомом калия ситуация аналогична. В совокупности все это свидетельствует о том, что внедрение атомов щелочных металлов в полость фуллеренов увеличивает их объем, и чем больше порядковый номер внедряемого атома щелочного металла и, соответственно радиус атома, тем сильнее увеличивается объем фуллерена. Но для фуллеренов, содержащих большее число атомов углерода, степень этого влияния на геометрию структуры ниже, чем для фуллеренов с меньшим числом атомов углерода.

Рассмотрим влияние внедрения атомов выбранных переходных металлов на геометрию фуллерена  $C_{28}$ . Внедрение атома Ti приводит к увеличению средней длины связи углерод–углерод на 1.2% по сравнению с исходным фуллереном, атома Zn — на 1%. Отметим, что внедрение атома Ti сильнее влияет на геометрические характеристики фуллерена  $C_{28}$ , нежели внедрение атома Zn.

Атомы металлов выступают в качестве доноров электронной плотности, заряд от них переходит на атомы

углерода клетки фуллерена. Обозначим заряд на внедренном атоме металла  $Q_{Me}$ . В случае фуллерена  $C_{20}$  эта величина принимает значения 1.8, 2.5 и 6.4 для комплексов с Li, Na и K соответственно. Отметим, что электронная плотность распределяется во всех трех случаях равномерно, о чем свидетельствуют довольно близкие значения отрицательного заряда на атомах углерода. Средний заряд на атомах углерода в  $Li@C_{20}$  составляет  $-0.09$ , в  $Na@C_{20}$  —  $-0.13$ , в  $K@C_{20}$  —  $-0.32$ . Значения дипольных моментов рассматриваемых комплексов крайне малы, максимальное значение  $0.0038 D$  наблюдается у K-содержащего комплекса, что говорит о малой степени поляризации кластеров. Эти данные приведены для подтверждения и уточнения вышесказанного тезиса о равномерности распределения заряда на атомах углерода. В случае фуллерена  $C_{24}$  величина  $Q_{Me}$  также растет с увеличением порядкового номера металла. Однако здесь мы наблюдаем неравномерное распределение электронной плотности. В пользу этого свидетельствуют сравнительно большие значения дипольных моментов (порядка  $1.0000 D$ ) у всех комплексов  $C_{24}$ . Интересно, что в случае  $Na@C_{24}$  дипольный момент больше, чем в случае  $K@C_{24}$ . Связано это с тем, что в первой структуре наименьшее значение заряда составляет  $-0.32$ , у второй —  $-0.29$ . Однако среднее значение заряда на атомах углерода меньше у комплекса с K и составляет  $-0.19$ , а у комплекса с Na —  $-0.17$ . Таким образом, от атома K на клетку фуллерена электронная плотность смещается в большей степени, но более равномерно, в то время как от атома Na — более неравномерно, отчего наблюдается сравнительно более сильная поляризация. В фуллерене  $C_{28}$  значение заряда  $Q_{Me}$  максимально при интеркалировании атомом Na. Величина дипольного момента имеет наибольшее значение у комплекса с Li, а с увеличением порядкового номера металла уменьшается. Таким образом, равномерность распределения электронной плотности увеличивается в ряду  $Li@C_{28} < Na@C_{28} < K@C_{28}$ , при этом в наибольшей степени электронная плотность смещается от атома Na к атомам углерода клетки в сравнении с другими рассмотренными атомами.



**Рис. 3.** Функции плотности состояний для фуллеренов  $C_{20}$  (a),  $Li@C_{20}$  (b),  $Na@C_{20}$  (c),  $K@C_{20}$  (d),  $C_{24}$  (e),  $Li@C_{24}$  (f),  $Na@C_{24}$  (g),  $K@C_{24}$  (h),  $C_{28}$  (i),  $Li@C_{28}$  (j),  $Na@C_{28}$  (k),  $K@C_{28}$  (l),  $C_{28}^*$  (m),  $Ti@C_{28}$  (n),  $Zn@C_{28}$  (o). На изображениях (a), (e), (i), (m) функция плотности состояний имеет синий цвет, зеленым цветом в одноэлектронном спектре обозначены уровни энергии электронов валентной зоны, красным цветом — уровни энергии электронов зоны проводимости. Зеленым на (b)–(d), (f)–(h), (j)–(l), (n), (o) обозначена функция плотности состояний, синим — вклады атомов металлов. Жирная красная линия на всех изображениях, кроме (j)–(l) — уровень Ферми.

При внедрении атома Zn в клетку фуллерена  $C_{28}$  мы наблюдаем более выраженное смещение электронной плотности от атома металла к атомам углерода клетки, нежели в случае атома Ti. Однако в эндоздральном фуллерене  $Ti@C_{28}$  наблюдается большая поляризация, значение дипольного момента у данного соединения наибольшее по сравнению со всеми рассмотренными

в работе структурами и сопоставимо с дипольным моментом  $Cr@C_{28}$ , приведенном в работе [25]. Разность между максимальным и минимальным значением заряда на атомах углерода в  $Ti@C_{28}$  больше, чем в  $Zn@C_{28}$ , что еще раз подтверждает вывод о степени поляризации.

Рассмотрим изменение ширины запрещенной зоны в малых фуллеренах как следствие влияния одного из двух

Геометрические, энергетические и электронно-проводящие свойства малых фуллеренов и их эндодральных комплексов с металлами

Металл	$d_{C-C}$ , Å	$l$ , Å	$Q_{Me}$	$\mu$ , D	$E_{LUMO}$ , eV	$E_{HOMO}$ , eV	$\Delta E_g$ , eV
C <sub>20</sub>	1.451	–	–	0.0001	–3.624	–5.531	1.907
Li@C <sub>20</sub>	1.470	2.057	1.85	0.0002	–3.829	–5.613	1.784
Na@C <sub>20</sub>	1.490	2.088	2.53	0.0004	–4.079	–5.814	1.735
K@C <sub>20</sub>	1.532	2.147	6.39	0.0038	–4.510	–6.192	1.682
C <sub>24</sub>	1.455	–	–	0.0009	–4.315	–6.123	1.808
Li@C <sub>24</sub>	1.462	2.260	0.77	0.9958	–3.929	–5.741	1.812
Na@C <sub>24</sub>	1.474	2.279	4.13	1.0033	–4.035	–5.753	1.718
K@C <sub>24</sub>	1.498	2.316	4.50	0.9292	–4.230	–5.835	1.605
C <sub>28</sub>	1.448	–	–	0.0018	–4.726	–6.300	1.574
Li@C <sub>28</sub>	1.453	2.442	1.27	0.0057	–3.725	–6.242	2.517
					–4.882	–6.468	1.586
Na@C <sub>28</sub>	1.460	2.454	2.49	0.0025	–3.806	–6.298	2.492
					–4.926	–6.542	1.616
K@C <sub>28</sub>	1.475	2.467	1.39	0.0017	–3.950	–6.418	2.468
					–4.998	–6.595	1.597
C <sub>28</sub> *	1.452	–	–	0.0013	–4.477	–6.054	1.577
Ti@C <sub>28</sub>	1.470	2.547	0.20	2.1604	–3.517	–5.042	1.525
Zn@C <sub>28</sub>	1.467	2.467	0.37	0.0034	–3.695	–6.203	2.508

Примечание:  $d_{C-C}$  — средняя длина связи углерод–углерод в каркасе фуллерена,  $l$  — среднее расстояние от атомов углерода до внедренного атома металла,  $Q_{Me}$  — заряд на атоме металла,  $\mu$  — дипольный момент,  $E_{LUMO}$  — энергия нижней вакантной молекулярной орбитали,  $E_{HOMO}$  — энергия верхней заполненной молекулярной орбитали,  $\Delta E_g$  — ширина запрещенной зоны; запись C<sub>28</sub>\* означает, что приводимые данные для фуллерена C<sub>28</sub> получены при расчете с использованием базисного набора cc-pVDZ, в то время как запись без звездочки — с использованием 6-311++G(d,p).

факторов: внедрения атомов различных металлов при неизменном числе атомов углерода в каркасе фуллерена и изменения числа атомов углерода в клетке фуллерена при одном и том же типе внедряемого атома.

Зависимости ширины запрещенной зоны от типа внедряемого атома представлены на рис. 2, *a, b*. Влияние внедрения атомов щелочных металлов на электронную структуру фуллерена C<sub>20</sub> усиливается в ряду Li<Na<K, а именно ширина запрещенной зоны в указанном ряду уменьшается от 1.784 для лития до 1.682 для калия, следовательно, наилучшие проводящие свойства мы наблюдаем у эндодрального фуллерена K@C<sub>20</sub>. Интеркалирование фуллерена C<sub>24</sub> атомом Li незначительно увеличивает ширину запрещенной зоны. При внедрении атомов Na и K ширина запрещенной зоны уменьшается. В случае фуллерена C<sub>28</sub> для ширины запрещенной зоны наблюдается довольно нетипичная зависимость ее значения от типа внедряемого атома: вначале значительно увеличивается в случае атома Li, она незначительно (по сравнению с Li@C<sub>28</sub>) снижается при внедрении Na и K. При внедрении атома Ti ширина запрещенной зоны

рассматриваемого фуллерена уменьшается незначительно. При внедрении атома Zn ширина запрещенной зоны значительно возрастает до 2.5 eV; соединение Zn@C<sub>28</sub> обладает наиболее сильными диэлектрическими свойствами среди всех рассмотренных соединений.

Теперь рассмотрим влияние на ширину запрещенной зоны размера фуллерена при неизменном типе внедренного атома (рис. 2, *c*). Для всех трех рассматриваемых случаев можно отметить, что изменение рассматриваемой величины более значительно при переходе от 24 к 28 атомам углерода, причем всегда наблюдается ее увеличение. При переходе от 20 к 24 атомам углерода изменение ширины запрещенной зоны незначительно и для каждого случая имеет различный характер. Рассматривая Li-содержащие комплексы, можно установить, что ширина запрещенной зоны увеличивается. Для Na-содержащих комплексов переход от 20 к 24 атомам углерода практически не влияет на ширину запрещенной зоны, можно считать, что ее значение остается неизменным. В случае K-содержащих комплексов наблюдается



снижение ширины запрещенной зоны при переходе от 20 к 24 атомам углерода.

На рис. 3 представлены построенные графики функции плотности состояний и одноэлектронные спектры. Отметим, что в процессе расчетов комплексов со щелочными металлами использовалась неограниченная схема Хартри–Фока, исследуемые системы являются системами с открытыми оболочками. Электроны на альфа-молекулярных орбиталях с состоянием спин вверх и бета-молекулярных орбиталях с состоянием спин вниз рассматривались независимо. В большинстве случаев на положение уровня Ферми это не влияло, и при независимом расчете ширины запрещенной зоны в обоих вариантах получаемые значения были близки. Однако в случае комплексов фуллерена  $C_{28}$  мы наблюдаем значительную разницу (порядка 1 eV) в значениях ширины запрещенной зоны при использовании в расчетах энергий альфа- и бета-орбиталей. Для построения рисунков 2, а, с применялись данные, рассчитанные с использованием альфа-орбиталей. По этой причине на рис. 3 не приводятся положения уровня Ферми для комплексов фуллерена  $C_{28}$  со щелочными металлами.

Основные рассмотренные характеристики для всех изученных систем приведены в таблице. Для комплексов  $C_{28}$  со щелочными металлами первый ряд значений  $E_{LUMO}$ ,  $E_{HOMO}$  и  $\Delta E_g$  относится к электронам на альфа-орбиталях, второй — к электронам на бета-орбиталях.

## Заключение

В рамках работы были рассмотрены геометрические и электронно-энергетические характеристики эндоэдральных комплексов малых фуллеренов с атомами некоторых щелочных и переходных металлов. Определено влияние интеркалирования атомами металлов на размеры фуллереновой клетки в зависимости от порядкового номера металла. Оценено распределение электронной плотности на основе анализа зарядового распределения. Определена зависимость между типом внедряемого атома и шириной запрещенной зоны, получены графики функции плотности состояний и одноэлектронные спектры для рассмотренных структур.

В результате проведенных исследований было установлено:

- внедрение атомов металлов вызывает увеличение средней длины связи углерод–углерод каркаса фуллерена. Для щелочных металлов наблюдается усиление влияния атома металла на геометрическую структуру с повышением порядкового номера металла. Отмечено, что чем больше число атомов углерода в каркасе фуллерена, тем слабее атом металла влияет на геометрические характеристики, по сравнению с фуллеренами с меньшим числом атомов углерода в структуре. В случае переходных металлов наблюдается более сильное влияние внедренного атома титана, нежели цинка, на геометрию комплекса;

- зависимость заряда на атоме щелочного металла от его порядкового номера различна для разных фуллеренов. Если в случаях фуллеренов  $C_{20}$  и  $C_{24}$  с увеличением порядкового номера заряд на атоме металла увеличивался, то для фуллерена  $C_{28}$  максимальное значение заряда достигалось на атоме натрия. В комплексах с переходными металлами атом цинка приобретает больший заряд по сравнению с атомом титана в комплексе с фуллереном  $C_{28}$ ;

- возможно управление шириной запрещенной зоны путем интеркалирования малых фуллеренов атомами металлов. Комплексы фуллеренов  $C_{20}$  и  $C_{24}$  со щелочными металлами обладают меньшей шириной запрещенной зоны по сравнению с исходной структурой, причем чем больше порядковый номер атома металла, тем меньше значение рассматриваемого параметра. Имеется неоднозначность зависимости для случая фуллерена  $C_{28}$ , для решения которой требуется проведение дальнейших исследований. Внедрение атома цинка в фуллерен  $C_{28}$  приводит к значительному росту ширины запрещенной зоны, полученный комплекс обладает наибольшим значением этого параметра среди всех рассмотренных в работе структур; атом титана незначительно снижает значение ширины запрещенной зоны.

Полученные в работе результаты могут быть полезны для разработки новых гетероструктур для нужд солнечной энергетики. Это связано с тем, что возможное наличие у эндоэдральных фуллеренов сегнетоэлектрических свойств в совокупности с большими значениями дипольного момента, которые для различных структур определялись в работе, обуславливает их возможное использование в высокоэффективных фотовольтаических элементах. Гетероструктуры, составными элементами которых являются эндоэдральные фуллерены, могут быть полезны и для оптических приложений, например, конструирования устройств на основе двумерных фотонных кристаллов, что определяется возможностью регулирования показателя преломления среды путем изменения ширины запрещенной зоны при помощи интеркалирования наноструктур металлами.

## Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (тема „FZUU-2023-0001“).

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] P.V. Pham, S.C. Bodepudi, K. Shehzad, Y. Liu, Y. Xu, B. Yu, X. Duan. Chem. Rev., **122** (6), 6514 (2022). DOI: 10.1021/acs.chemrev.1c00735

- [2] D. Jena, K. Banerjee, G.H. Xing. *Nat. Mater.*, **13** (12), 1076 (2014). DOI: 10.1038/nmat4121
- [3] R. Sakthivel, M. Keerthi, R.J. Chung, J.H. He. *Prog. Mater. Sci.*, **132**, 101024 (2023). DOI: 10.1016/j.pmatsci.2022.101024
- [4] Y. Zhang, Y. Li, Q. You, J. Sun, K. Li, H. Hong, L. Kong, M. Zhu, T. Deng, Z. Liu. *Nanoscale*, **15** (3), 1402 (2023). DOI: 10.1039/D2NR05819G
- [5] J. Hao, H. Lu, L. Mao, X. Chen, M.C. Beard, J.L. Blackburn. *ACS Nano*, **15** (4), 7608 (2021). DOI: 10.1021/acsnano.1c01134
- [6] Lv. Qian, Lv. Ruitao. *Carbon*, **145**, 240 (2019). DOI: 10.1016/j.carbon.2019.01.008
- [7] А.Н. Гусев, А.С. Мазинов, А.С. Тютюник, В.С. Гурченко. *РЭНСИТ*, **11** (3), 331 (2019). DOI: 10.17725/rensit.2019.11.331
- [8] А.В. Елецкий. *УФН*, **170** (2), 113 (2000). DOI: 10.3367/UFNr.0170.200002a.0113 [A.V. Eletsii. *Phys.-Usp.*, **43** (2), 111 (2000). DOI: 10.1070/PU2000v043n02ABEH000646]
- [9] L. Mengyang, Z. Ruisheng, D. Jingshuang, Z. Xiang. *Coord. Chem. Rev.*, **471**, 214762 (2022). DOI: 10.1016/j.ccr.2022.214762
- [10] Z.N. Cisneros-García, D.A. Hernández, F.J. Tenorio, J.L. Rodríguez-Zavala. *Mol. Phys.*, **118** (14), e1705411 (2020). DOI: 10.1080/00268976.2019.1705411
- [11] J.S. Nam, Y. Seo, J. Han, J.W. Lee, K. Kim, T. Rane, H.D. Kim, I. Jeon. *Chem. Mater.*, **35** (20), 8323 (2023). DOI: 10.1021/acs.chemmater.3c01192
- [12] X. Zhou, W. Zhang, S. Wang, F. Wen, Q. Chen, X. Shen, X. Hu, C. Peng, Z. Ma, M. Zhang, Y. Huang, S. Yang, W. Zhang. *Sci. China Mater.*, **65**, 2325 (2022). DOI: 10.1007/s40843-021-1983-3
- [13] M. Su, Y. Hu, S. Yang, A. Yu, P. Peng, L. Yang, P. Jin, B. Su, F.F. Li. *Adv. Electron. Mater.*, **8** (1), 2100753 (2022). DOI: 10.1002/aelm.202100753
- [14] M. Alshammari, T. Alotaibi, M. Alotaibi, A.K. Ismael. *Energies*, **16** (11), 4342 (2023). DOI: 10.3390/en16114342
- [15] T. Wang, C. Wang. *Small*, **15** (48), 1901522 (2019). DOI: 10.1002/sml.201901522
- [16] Э.М. Шпилевский, С.А. Филатов, А.Г. Солдатов, Г. Шилагарди. В сб. *Материалы и структуры современной электроники: Материалы X Международной научной конференции*, под ред. В.Б. Оджаева (гл. ред.), Н.А. Полклонского, В.А. Пилипенко, П. Жуковски, В.В. Петрова, М.Г. Лукашевича, Н.М. Лапчука, В.С. Просоловича, И.И. Азарко, Н.И. Горбачука, С.А. Вырко, Т.М. Лапчука, А.Н. Олешкевича (Белорусский гос. ун-т, Минск, 2022), с. 575.
- [17] J. Li, L. Chen, L. Yan, Z. Gu, Z. Chen, A. Zhang, F. Zhao. *Molecules*, **24** (13), 2387 (2019). DOI: 10.3390/molecules24132387
- [18] I.V. Mikheev, M.M. Sozarukova, D.Y. Izmailov, I.E. Kareev, E.V. Proskurnina, M.A. Proskurnin. *Int. J. Mol. Sci.*, **22**, 5838 (2021). DOI: 10.3390/ijms22115838
- [19] W.P. Kopycha, R. Biswas, Y. Sun, S.T.D. Chueng, H.C. Dorn, J. Zhang. *Chem. Commun.*, **59**, 13551 (2023). DOI: 10.1039/D3CC03603K
- [20] V.T. Lebedev, N.A. Charykov, O.S. Shemchuk, I.V. Murin, D.A. Nerukh, A.V. Petrov, D.N. Maystrenko, O.E. Molchanov, V.V. Sharoyko, K.N. Semenov. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, **222**, 113133 (2023). DOI: 10.1016/j.colsurfb.2023.113133
- [21] А.Н. Гусев, А.С. Мазинов, А.И. Шевченко, А.С. Тютюник, В.С. Гурченко, Е.В. Брага. *Прикладная физика*, **6**, 48 (2019).
- [22] H.J. Zhou, D.H. Xu, O.H. Yang, X.Y. Liu, G. Gui, L. Li. *Dalton Trans.*, **50** (19), 6725 (2021).
- [23] P. Zhang, T. Xue, Z. Wang, W. Wei, X. Xie, R. Jia, W. Li. *Inorg. Chem. Front.*, **10**, 7238 (2023). DOI: 10.1039/D3QI01105D
- [24] X.H. Cai, Q. Yang, M. Wang. *Appl. Surf. Sci.*, **575**, 151660 (2022). DOI: 10.1016/j.apsusc.2021.151660
- [25] J. Li, R. Wu. *Appl. Phys. Lett.*, **120** (2), 023301 (2022). DOI: 10.1063/5.0076267
- [26] B. Mortazavi, Y. Rémond, H. Fang, T. Rabczuk, X. Zhuang. *Mater. Today Commun.*, **36**, 106856 (2023). DOI: 10.1016/j.mtcomm.2023.106856
- [27] P.W. Dunk, N.K. Kaiser, M. Mulet-Gas, A. Rodríguez-Fortea, J.M. Poblet, H. Shinohara, C.L. Hendrickson, A.G. Marshall, H.W. Kroto. *J. Am. Chem. Soc.*, **134** (22), 9380 (2012). DOI: 10.1021/ja302398h
- [28] P.W. Dunk, M. Mulet-Gas, Y. Nakanishi, N.K. Kaiser, A. Rodríguez-Fortea, H. Shinohara, J.M. Poblet, A.G. Marshall, H.W. Kroto. *Nat. Commun.*, **5**, 5844 (2014). DOI: 10.1038/ncomms6844
- [29] J. Zhao, Q. Du, S. Zhou, V. Kumar. *Chem. Rev.*, **120** (17), 9021 (2020). DOI: 10.1021/acs.chemrev.9b00651
- [30] А.В. Силантьев. *Физика металлов и металлосведение*, **119** (6), 541 (2018). [A.V. Silant'ev. *Phys. Metals Metallogr.*, **119** (6), 511 (2018). DOI: 10.1134/S0031918X18060133]
- [31] А.В. Силантьев. *Опт. и спектр.*, **127** (2), 191 (2019). [A.V. Silant'ev. *Russ. Phys. J.* **62**, 925 (2019). DOI: 10.1007/s11182-019-01798-6]
- [32] А.В. Силантьев. *Физика металлов и металлосведение*, **121** (3), 227 (2020). [A.V. Silant'ev. *Phys. Metals Metallogr.*, **121**, 195 (2020). DOI: 10.1134/S0031918X20010160]
- [33] А.В. Силантьев. *Физика металлов и металлосведение*, **121** (6), 557 (2020). [A.V. Silant'ev. *Phys. Metals Metallogr.*, **121**, 501 (2020). DOI: 10.1134/S0031918X20060149]
- [34] А.В. Силантьев. *Физика металлов и металлосведение*, **122** (4), 339 (2021). [A.V. Silant'ev. *Phys. Metals Metallogr.*, **122**, 315 (2021). DOI: 10.1134/S0031918X21040098]
- [35] И.В. Запороцкова, Н.П. Борознина, С.В. Борознин, Е.С. Дрючков, Ю.В. Бутенко, М.Б. Белоненко. *Известия РАН, сер. физ.*, **86** (6), 801 (2022). DOI: 10.31857/S036767652206031X [I.V. Zaporotzkova, N.P. Boroznina, S.V. Boroznin, E.S. Drychkov, Y.V. Butenko, M.B. Belonenko. *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.*, **86** (6), 673 (2022). DOI: 10.3103/S1062873822060314]
- [36] И.В. Запороцкова, С.В. Борознин, М.Б. Белоненко, Е.С. Дрючков, Ю.В. Бутенко. *Известия РАН, сер. физ.*, **86** (12), 1704 (2022). DOI: 10.31857/S0367676522120316 [I.V. Zaporotzkova, S.V. Boroznin, M.B. Belonenko, E.S. Drychkov, Y.V. Butenko. *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.*, **86** (12), 1450 (2022). DOI: 10.3103/S1062873822120292]
- [37] С.В. Борознин, И.В. Запороцкова, П.А. Запороцков, Н.П. Борознина, М. Говиндасами, Л.В. Кожитов, А.В. Попкова. *Известия вуз. Материалы электронной техники*, **25** (2), 137 (2022). DOI: 10.17073/1609-3577-2022-2-137-145.



- [38] W. Koch, M.C. Holthausen. *A Chemist's Guide to Density Functional Theory* (Wiley-VCH, Weinheim, 2001)
- [39] P. Schwerdtfeger, L.N. Wirz, J. Avery. *WIREs Comput. Mol. Sci.*, **5** (1), 96 (2015). DOI: 10.1002/wcms.1207
- [40] V. Andova, F. Kardoš, R. Škrekovski. *Ars Mathematica Contemporanea*, **11**, 353 (2016).
- [41] G.R. Schleder, A.C.M. Padilha, C.M. Acosta, M. Costa, A. Fazzio. *J. Phys.: Mater.*, **2** (3), 032001 (2019). DOI: 10.1088/2515-7639/ab084b
- [42] A.H. Mazurek, Ł. Szeleszczuk, D.M. Pisklak. *Pharmaceutics*, **12** (5), 415 (2020). DOI: 10.3390/pharmaceutics12050415
- [43] Q. He, B. Yu, Z. Li, Y. Zhao. *Energy Environ. Mater.*, **2** (4), 264 (2019). DOI: 10.1002/eem2.12056
- [44] E. Napiórkowska, K. Milcarz, Ł. Szeleszczuk. *Int. J. Mol. Sci.*, **24** (18), 14155 (2023). DOI: 10.3390/ijms241814155
- [45] E.K. Sarikaya, Ö. Dereli, S. Bahçeli. *Adiyaman Univ. J. Sci.*, **11**, 456 (2021). DOI: 10.37094/adyujsci.938050
- [46] K. Soyarslan, B. Ortatepe, B. Yurduguzel, M.T. Güllüoğlu, Y. Erdogdu. *J. Mol. Model.*, **28** (11), 352 (2022). DOI: 10.1007/s00894-022-05348-9
- [47] E.R. Davidson, A.E. Clark. *Int. J. Quantum Chem.*, **122** (8), e26860 (2022). DOI: 10.1002/qua.26860
- [48] S.C. North, K.R. Jorgensen, J. Pricetolstoy, A.K. Wilson. *Front. Chem.*, **11**, 1152500 (2023). DOI: 10.3389/fchem.2023.1152500
- [49] N.M. O'Boyle, A.L. Tenderholt, K.M. Langner. *J. Comp. Chem.*, **29**, 839 (2008). DOI: 10.1002/jcc.20823