

Теоретическое исследование декорирования фуллерена C_{60} оксидами железа

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

Волгоградский государственный университет,
400062 Волгоград, Россия
e-mail: aelzanin@volsu.ru

Поступило в Редакцию 9 декабря 2025 г.

В окончательной редакции 9 декабря 2025 г.

Принято к публикации 9 декабря 2025 г.

Исследованы процессы декорирования фуллерена C_{60} молекулами оксида железа различной валентности: FeO , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 . Квантово-химическое моделирование проводилось методами теории функционала плотности на уровне теории B3LYP/6-31G. Были определены параметры адсорбции для каждого из рассмотренных положений адсорбции и выявлены наиболее энергетически предпочтительные из них. Для конфигураций, соответствующих условию минимума потенциальной энергии, была проведена дополнительная оптимизация геометрии. Было изучено влияние рассматриваемой процедуры модифицирования на ширину запрещенной зоны и зарядовое распределение. Установлено, что ширина запрещенной зоны уменьшается для всех рассмотренных случаев, а электронная плотность смещается от атомов железа оксида к атомам углерода фуллерена. На основе подходов зонной теории обсуждены возможные механизмы, приводящие к уменьшению ширины запрещенной зоны.

Ключевые слова: фуллерены, оксиды железа, теория функционала плотности, зарядовое распределение, ширина запрещенной зоны.

DOI: 10.61011/JTF.2026.05.62754.309-25

Введение

Композитные материалы на основе углеродных наноматериалов и оксидов металлов находятся сегодня в центре внимания исследователей по всему миру из-за уникальных физико-химических свойств, обуславливающих высокий потенциал их применения в самых различных областях науки и техники [1–3]. Появление новых механических, адсорбционных, электрофизических, оптических свойств в гибридных композитных материалах, не обнаруживаемых в исходных компонентах, связано с проявлением синергетических эффектов. Особенно перспективными выглядят разработки, направленные на создание устройств гибкой наноэлектроники и оптоэлектроники на основе модифицированных углеродных наноматериалов. Справедливо полагать, что именно углеродная платформа является одной из наиболее многообещающих для создания новых высокотехнологичных устройств [4,5]. В подобных устройствах углеродная основа обеспечивает базовые электронно-проводящие и механические (прочность и гибкость) свойства, в то время как металлооксидная компонента тем или иным образом повышает функциональность для конкретных приложений, например, обеспечивает более высокую селективность при детектировании газовых веществ в газовых сенсорах [6–10], увеличивает удельную мощность и емкость суперконденсаторов [11–13] или позволяет преобразовывать большую часть солнечного спектра в электроэнергию в фотоэлектрических элементах [14–16]. Также весьма перспективны разработки для биомедицин-

ских приложений, а именно систем адресной доставки лекарственных средств: модифицирование углеродных наноструктур оксидами металлов позволяет осуществлять высвобождение лекарственного препарата при приложении магнитного поля [17,18], воздействии лазерного излучения [19], что повышает эффективность терапии и минимизирует возможное негативное влияние лекарственных средств на здоровые клетки. Также подобные системы могут применяться не только для лечения, но и для диагностики, в частности, посредством МРТ; подобное совмещение диагностики и лечения в одном подходе, одной технологии, называют тераностикой [20].

Фуллерены представляют собой группу углеродных наноматериалов, имеющих форму выпуклых многогранников, в вершинах которых находятся атомы углерода в состоянии sp^2 -гибридизации. Поверхность фуллеренов состоит из пяти- и шестиугольников, причем наиболее стабильными считаются те структуры, которые подчиняются так называемому правилу изолированных пентагонов, т.е. структуры, в которых каждый пятиугольник со всех сторон окружен шестиугольниками и соответственно соседствующие пятиугольники отсутствуют [21]. Отдельно выделяют неклассические фуллерены, которые наряду с пяти- и шестиугольными фрагментами могут содержать четырехугольники, семиугольники и т.п. [22,23]; стабильность таких структур сомнительна, хотя посредством теоретических расчетов было установлено, что некоторые малые фуллерены могут быть стабильны именно в таких формах [24]. Внесение примесей различной природы позволяет управлять

физико-химическими свойствами фуллеренов, что может быть полезно для различных практических приложений [25,26]. Первым экспериментально полученным фуллереном являлся фуллерен C_{60} ; в 1985 г. он был синтезирован методом лазерного испарения и идентифицирован посредством масс-спектро스코пии [27]. Крото, Смолли и Керл, входившие в реализовавшую этот проект исследовательскую группу, впоследствии были награждены Нобелевской премией по химии. Следует отметить, что теоретическими методами возможность существования подобной структуры была доказана значительно раньше: в 1970 г. работа по этой теме была опубликована японским исследователем Осавой [28], а в 1973 г. — советскими учеными Бочваром и Гальперн [29]. Фуллерены C_{60} и C_{70} сегодня получают в промышленных масштабах, именно эти два фуллерена содержатся в наибольшем количестве в образующейся в процессе электродугового разряда фуллереносодержащей сажи; объем мирового рынка фуллеренов в 2021 г. составлял 522.6 млн. долл. [30]. Таким образом, фуллерен C_{60} является сегодня коммерчески востребованным продуктом, и поиск новых перспективных материалов на его основе является крайне актуальной задачей.

Гибридные композитные материалы на основе фуллерена C_{60} и оксидов металлов представляют большой исследовательский интерес; ранее были обсуждены перспективы композитов на основе углеродных наноматериалов и оксидов металлов в целом, далее же рассмотрим разработки, основанные непосредственно на фуллерене C_{60} . В работе [31] было проведено квантово-химическое исследование адсорбционной активности композитов на основе фуллерена C_{60} и оксидов меди (I) Cu_2O , цинка ZnO и никеля NiO в отношении оксида азота (IV) NO_2 и угарного газа CO . Расчеты проводились в рамках теории функционала плотности с использованием функционала B97D и базисного набора 6-311G(d,p). Анализ зарядового распределения производился в рамках схемы NBO. Химическая природа образующихся связей и их относительная прочность оценивались методами теории Бадера. Было установлено, что энергия адсорбции газовых молекул на поверхности модифицированного фуллерена C_{60} значительно больше, нежели на поверхности чистого фуллерена, что свидетельствует об образовании более сильной химической связи между взаимодействующими объектами. Ожидается также, что эти комплексы обладают достаточно большой оптической и электрической чувствительностью по отношению к газам, включая NO_2 и CO . Эти результаты позволяют сделать вывод о перспективности предложенных материалов для создания газовых сенсоров и адсорбентов вредных газов. В работе [32] также обсуждается возможность создания сенсора CO на основе наносистемы C_{60}/ZnO . Проведенные в ней расчеты методами теории функционала плотности были направлены на установление стабильности и отклика фуллеренов C_{60} , покрытых ZnO , при использовании спектроскопии комбинационного рассеяния. Было установлено, что покрытие из

оксида цинка на поверхности фуллерена неоднородно и представляет собой локализованные кластеры $(ZnO)_n$ разного размера. Различные варианты морфологии покрытия приводят к различным механизмам переноса электронной плотности как от углеродной компоненты к металлооксидной, так и в обратном направлении. Было установлено наличие сильного взаимодействия между атомами Zn оксидного покрытия и молекулами CO . Присутствие слоя оксида металла значительно усиливает отклик системы при использовании спектроскопии комбинационного рассеяния на частотах, соответствующих C_{60} . Но более интересным с практической точки зрения является увеличение интенсивности пиков, соответствующих адсорбированным на поверхности ZnO молекулам CO . Авторы заявляют, что это однозначно позволяет определять рассматриваемые углеродные наноструктуры как сверхчувствительные сенсоры для обнаружения угарного газа. Для описания наблюдаемых в модельном эксперименте явлений в описываемой работе впервые был введен термин „фуллерен-усиленное комбинационное (рамановское) рассеяние“ (fullerene-enhanced Raman scattering). Было отмечено, что детектирование CO , основанное на подходах спектроскопии комбинационного рассеяния, дополняет предшествующие исследования, в которых в основном анализировались изменения электрического сопротивления образцов оксида цинка/наноуглерода при адсорбции CO . В работе [33] предложено использование фуллерена C_{60} и наночастиц оксида железа в качестве присадки к трансформаторному маслу. Исследование методами диэлектрической спектроскопии позволило установить, что диэлектрический отклик магнитных наночастиц доминирует в диэлектрическом спектре результирующих гибридных составов трансформаторного масла. Предполагается также, что добавка фуллеренов к трансформаторным маслам повышает их стабильность и, таким образом, продлевает срок службы. Объясняется это связыванием образующихся в процессе эксплуатации свободных радикалов посредством фуллеренов. В работе [34] обсуждается применение гетероструктуры C_{60}/MnO_x в качестве основы для некоторых компонентов спинтроники. Физические особенности, присущие данной системе, позволяют производить „захват“ спин-поляризованных носителей заряда при приложении внешнего электрического напряжения или воздействии лазерного излучения, причем воздействие внешнего магнитного поля позволяет управлять временем хранения спин-поляризованных носителей заряда. Это открывает новые возможности по конструированию элементов памяти, работающих на основе принципов спинтроники. В работах [35,36] исследовалась эффективность использования системы адресной доставки лекарственных средств на основе фуллерена C_{60} , декорированного наночастицами оксида железа и покрытого полиэтиленгликолем, для целей терапии онкологических заболеваний. В качестве терапевтических препаратов рассматривались простой эфир на основе гематопорфирина и метанола, фолиевая

кислота. Представленная технологическая платформа позволяет также проводить диагностику с использованием методов МРТ.

Таким образом, практическая применимость композитов на основе фуллерена C_{60} и оксидов металлов, в частности, оксидов железа, очевидна. Однако в литературе не изучен вопрос влияния типа оксида железа на структуру и свойства формируемого композита. Как известно, атомы железа в оксидах могут иметь валентности II и III, и на основании этого выделяется три оксида: FeO (II), Fe_2O_3 (III) и Fe_3O_4 (II,III). На основании различий в их физико-химических свойствах справедливо предполагать, что характер их взаимодействия с углеродными наноструктурами будет различаться. Целью настоящей работы являлось изучение процессов поверхностного модифицирования фуллерена C_{60} оксидами железа FeO , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , и оценке влияния подобной процедуры на физико-химические свойства рассматриваемой наносистемы.

1. Материалы и методы

Квантово-химическое моделирование проводилось в программном пакете Orca [37] методами теории функционала плотности с использованием гибридного функционала B3LYP и базисного набора 6-31G [38,39]. Вычисления, производимые на предложенном уровне теории, позволяют получать результаты, по точности сопоставимые с точностью эксперимента, что было установлено на основе анализа достаточно большой выборки значений физических величин, измеренных в модельном и реальном экспериментах [39,40]. Теория функционала плотности, таким образом, может рассматриваться как достаточно достоверный подход, в то же время оптимальный с точки зрения требуемых для своей реализации вычислительных мощностей [41–43]. В основе используемого метода лежит известное уравнение Кона–Шэма. Представим вид функционала для средней энергии в следующем виде:

$$E[n] = \langle \Psi[n] | (\hat{T} + \hat{U} + \hat{V}_{ext}) | \Psi[n] \rangle$$

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

Последнее слагаемое в приведенном выражении отвечает за вклад обменно-корреляционной энергии:

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

Попарная разность входящих в данное выражение составляющих 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:

$$\frac{\delta E_{KS}}{\delta \Psi_{i\sigma}(r)} = \frac{\delta T_S}{\delta \Psi_{i\sigma}(r)} + \left[\frac{\delta V_H}{\delta n(r)} + \frac{\delta V_{ext}}{\delta n(r)} + \frac{\delta V_{XC}}{\delta n(r)} \right] \frac{\delta n(r)}{\delta \Psi_{i\sigma}(r)} = 0,$$

$$\frac{\delta T_S}{\delta \Psi_{i\sigma}(r)} = -\frac{1}{2} \nabla^2 \Psi_{i\sigma}(r).$$

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

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

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

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

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

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

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

Предварительно были получены оптимизированные геометрии рассматриваемых оксидов железа, что предполагало подбор таких геометрических параметров (длин связей, валентных и торсионных углов), при

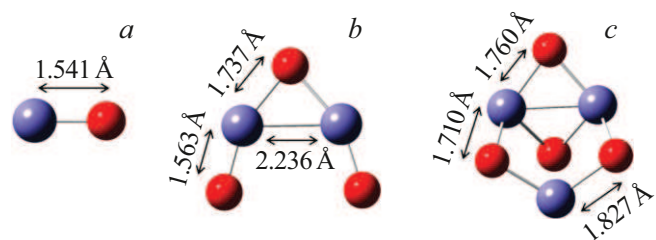


Рис. 1. Оптимизированные геометрии оксидов железа FeO (a), Fe_2O_3 (b), Fe_3O_4 (c) с нанесенными длинами некоторых связей.

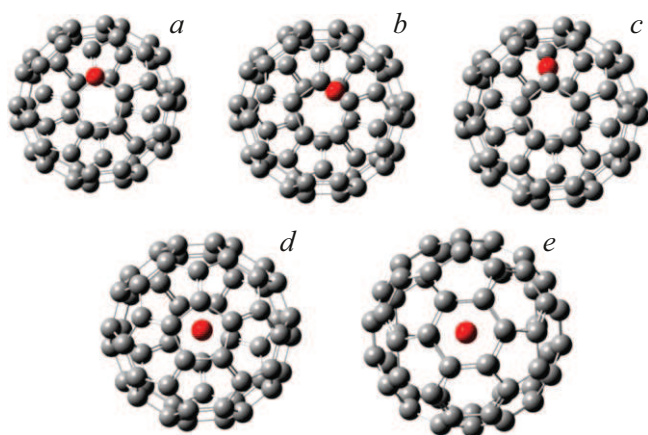


Рис. 2. Рассматриваемые положения адсорбции оксидов железа на поверхности фуллерена C_{60} , обозначенные красным фиктивным псевдоатомом: над атомом углерода (*a*), над центром одинарной связи (*b*), над центром двойной связи (*c*), над центром пентагона (*d*), над центром гексагона (*e*).

которых полная энергия системы была бы минимальна (рис. 1). Все рассмотренные системы характеризовались мультиплетностью „синглет“. Пошаговое приближение оксидов железа выполнялось вдоль перпендикуляра к поверхности фуллерена в пять положений (рис. 2): 1) над атомом углерода, 2) над центром одинарной связи, 3) над центром двойной связи, 4) над центром пентагона, 5) над центром гексагона. В случае оксидов FeO и Fe_2O_3 приближение осуществлялось как атомом железа, так и атомом кислорода. В случае оксида Fe_3O_4 приближение осуществлялось атомами железа различной валентности. На каждом шаге приближения фиксировались расстояние между атомом углерода (или фиктивным псевдоатомом) и атомом оксида, которым в конкретном случае производилось приближение, и полная энергия системы. Полученные таким образом данные позволили построить профили поверхности потенциальной энергии (ПППЭ), на основе которых осуществлялся анализ энергетической предпочтительности того или иного положения адсорбции и варианта приближения оксида тем или иным атомом. После определения наиболее энергетически выгодных положений адсорбции геометрии систем подвергались повторной оптимизации.

Парциальные атомные заряды рассчитывались на основе схемы Малликена [44,45]. Она заключается в представлении заряда на атоме как разности между его атомным номером и суммой заселенностей базисных функций, центрированных на данном атоме, и заселенностей перекрывания с базисными функциями, центрированными на других атомах. Ширина запрещенной зоны ΔE_g определялась как разность между энергией нижней вакантной молекулярной орбитали E_{LUMO} и энергией верхней заполненной молекулярной орбитали E_{HOMO} .

Полная (DOS) и парциальная (PDOS) плотности состояний были построены с использованием программы GaussSum [46].

2. Результаты и обсуждение

Рассмотрим по отдельности варианты декорирования фуллерена каждым типом оксида железа. Полученные PPPЭ для случая взаимодействия фуллерена C_{60} и FeO (рис. 3) позволили установить, что наиболее энергетически выгодным процессом является адсорбция оксида железа FeO при его приближении к поверхности атомом железа (рис. 3, *a*). Наиболее вероятным положением адсорбции при этом является положение над центром гексагона: в этом случае энергия адсорбции составляет 2.263 eV, а расстояние адсорбции принимает значение 1.8 Å. Для остальных положений энергия адсорбции находится в диапазоне значений от 1.446 до 2.127 eV, а расстояние адсорбции — в диапазоне значений от 1.7 до 2.1 Å. При этом в случае приближения оксида железа FeO атомом кислорода сначала наблюдается физическая адсорбция (рис. 3, *b*), при которой расстояние адсорбции составляет от 3.2 до 3.4 Å, а энергия адсорбции — от 0.017 до 0.039 eV в зависимости от положения адсорбции, а при дальнейшем приближении после преодоления потенциальных барьеров высотой от 0.125 до 0.286 eV наблюдается проявление более сильного взаимодействия (рис. 3, *c*), при этом расстояние адсорбции составляет от 2.2 до 2.4 Å, а энергия адсорбции — от 0.070 до 0.298 eV. Исключением в данном контексте является положение адсорбции над центром двойной связи, где на расстояниях, меньших расстояния физической адсорбции, равного 3.4 Å, дополнительных минимумов не наблюдается.

В случае поверхностного модифицирования фуллерена C_{60} оксидом железа Fe_2O_3 при его приближении атомом железа (рис. 4, *a*) наблюдается образование сильной химической связи, причем наиболее энергетически выгодным положением адсорбции выступает положение над центром двойной связи: энергия адсорбции при таком варианте модифицирования составляет 1.025 eV, а расстояние адсорбции — 2.1 Å. В остальных положениях энергия адсорбции принимает значения от 0.265 до 0.575 eV, а расстояние адсорбции — от 2.4 до 2.8 Å. При приближении оксида железа Fe_2O_3 атомом кислорода (рис. 4, *b*) единственно возможный процесс — физическая адсорбция, наблюдаемая во всех рассматриваемых положениях адсорбции. При этом расстояние адсорбции составляет от 3.1 до 3.4 Å, а энергия адсорбции — от 0.026 до 0.053 eV.

Адсорбция оксида железа Fe_3O_4 на поверхности фуллерена C_{60} может быть осуществлена в любое из рассмотренных положений адсорбции как в случае приближения оксида двухвалентным атомом железа (рис. 5, *a*), так и трехвалентным атомом железа (рис. 5, *b*). В обоих

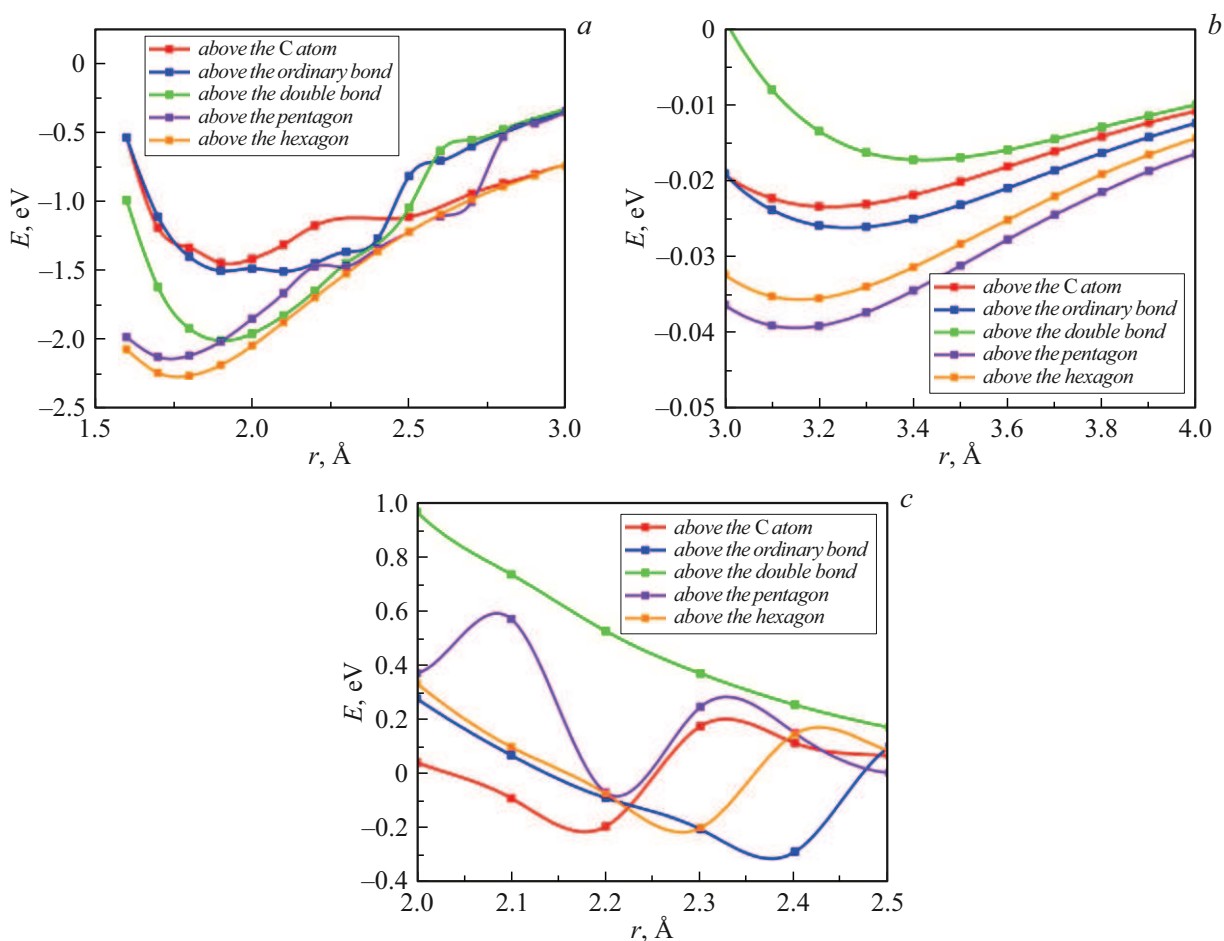


Рис. 3. ППТЭ взаимодействия фуллерена C_{60} и оксида железа FeO при приближении оксида атомом железа (a) и атомом кислорода для диапазонов расстояния от 3.0 до 4.0 Å (b) и от 2.0 до 2.5 Å (c).

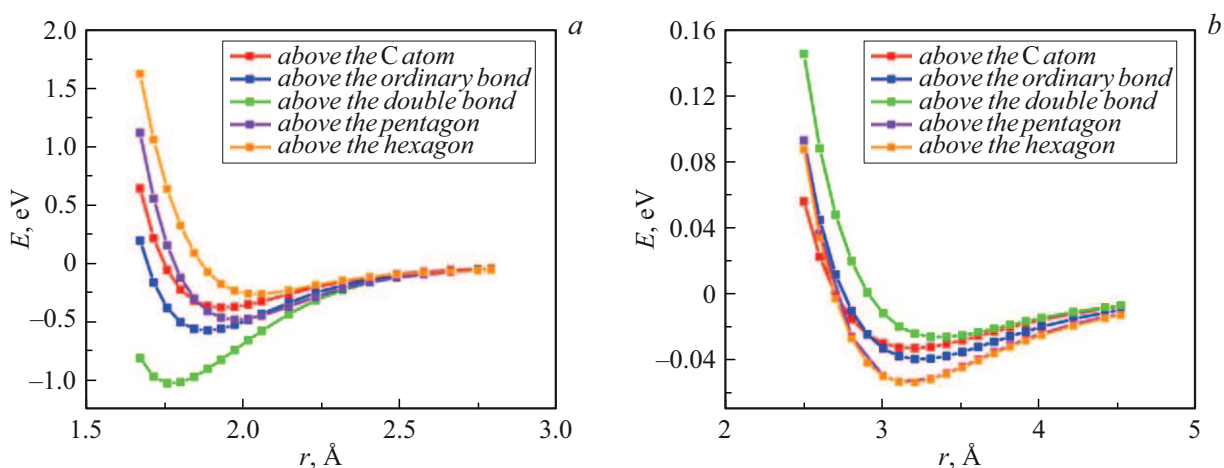


Рис. 4. ППТЭ взаимодействия фуллерена C_{60} и оксида железа Fe_2O_3 при приближении оксида атомом железа (a) и атомом кислорода (b).

случаях адсорбция носит характер химической сорбции. Наиболее энергетически выгодным положением адсорбции при приближении оксида двухвалентным атомом железа является положение над атомом углерода:

энергия адсорбции в этом случае составляет 0.840 eV, а расстояние адсорбции — 2.1 Å. Для остальных положений адсорбции при данном варианте приближения оксида энергия адсорбции составляет от 0.292

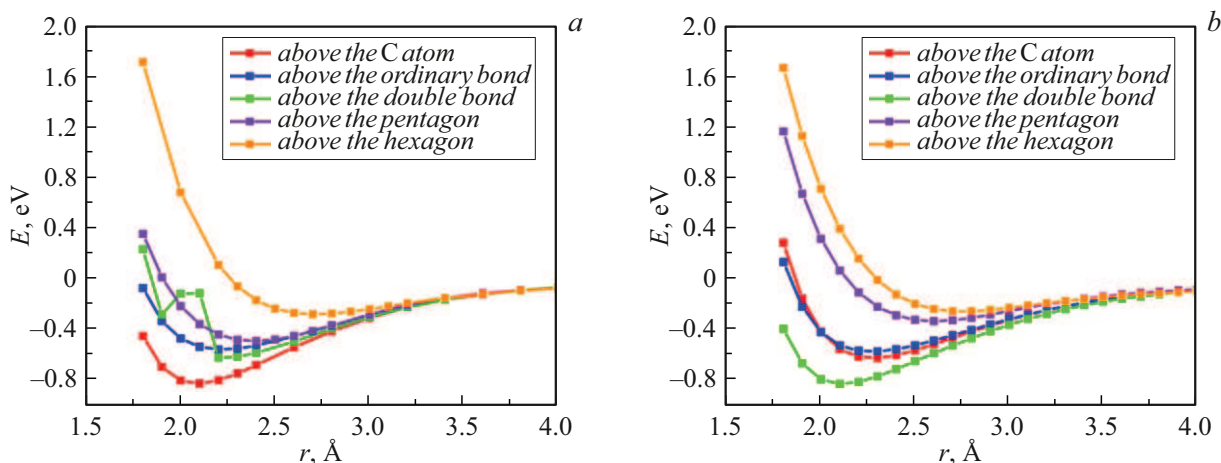


Рис. 5. ПППЭ взаимодействия фуллера C_{60} и оксида железа Fe_3O_4 при приближении оксида двухвалентным (а) и трехвалентным (b) атомами железа.

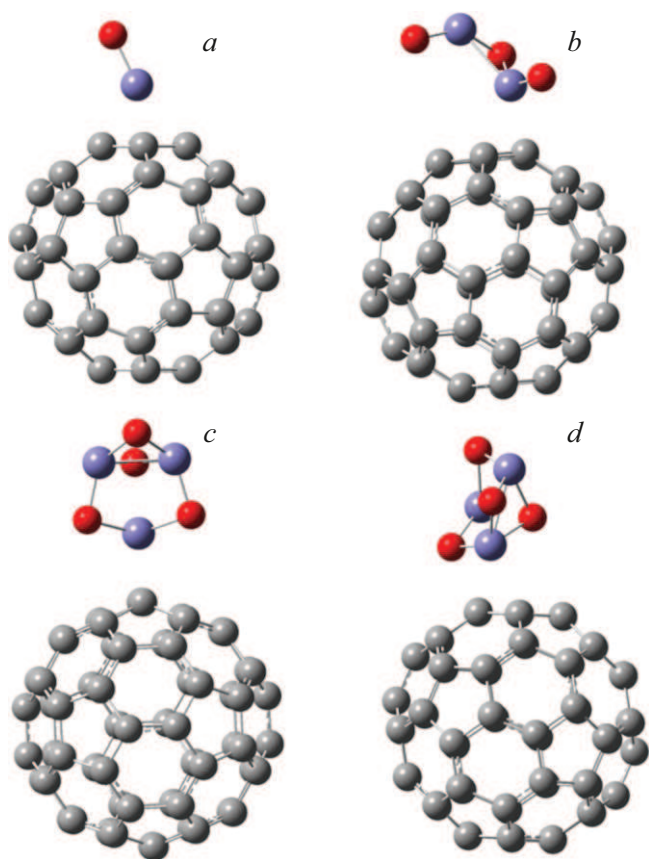


Рис. 6. Оптимизированные геометрии наноструктур C_{60}/FeO (a), C_{60}/Fe_2O_3 (b), C_{60}/Fe_3O_4 при расположении у поверхности фуллера двухвалентного (c) и трехвалентного (d) атомы железа, положения адсорбции в которых удовлетворяют условию минимума потенциальной энергии.

до 0.636 eV, а расстояние адсорбции — от 2.2 до 2.7 Å. В случае приближения оксида трехвалентным атомом

железа наиболее энергетически выгодным положением адсорбции выступает положение над центром двойной связи: энергия адсорбции в таком случае составляет 0.838 eV, расстояние адсорбции — 2.1 Å. Для остальных положений энергия адсорбции принимает значения от 0.263 до 0.632 eV, а расстояние адсорбции — от 2.3 до 2.8 Å.

После определения наиболее энергетически выгодных положений адсорбции для соответствующих конфигураций проводилась оптимизация геометрии (рис. 6).

Рассмотрим, каким образом изменились электронно-энергетические свойства декорированных наносистем по сравнению с исходным фуллереном C_{60} . Значение ширины запрещенной зоны исходного чистого фуллера равняется 2.996 eV, значения энергий E_{LUMO} и E_{HOMO} составляют –3.286 eV и –6.282 eV соответственно. На графике DOS (рис. 7, a) для чистого фуллера C_{60} в диапазоне энергий от –8 до –2 eV наблюдается четыре симметричных пика, два из которых относятся к валентной зоне, два — к зоне проводимости. В результате адсорбции оксида железа FeO ширина запрещенной зоны уменьшается на 41.7% и принимает значение 1.747 eV. Это связано с двумя наблюдаемыми процессами: понижением дна зоны проводимости и повышением потолка валентной зоны. Так, значение E_{LUMO} для рассматриваемой системы равняется –3.703 eV, что свидетельствует о понижении дна зоны проводимости; значение E_{HOMO} же составляет –5.450 eV, что, в свою очередь, свидетельствует о повышении потолка валентной зоны. Анализ графика PDOS (рис. 7, b) позволяет сделать вывод о том, что уровни энергии, формирующие потолок валентной зоны, являются преимущественно примесными, в то время как уровни дна зоны проводимости являются преимущественно собственными. Изменение ширины запрещенной зоны при модифицировании фуллера C_{60} оксидом железа Fe_2O_3 выражено слабее всего относительно других рассматриваемых

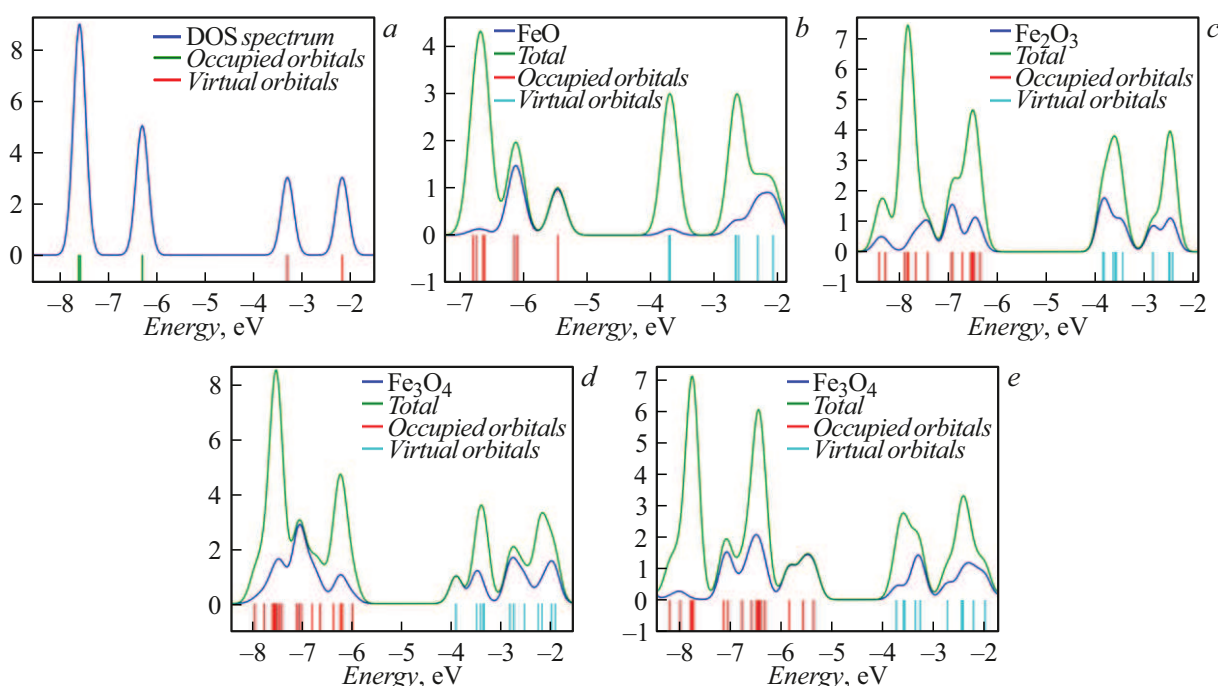


Рис. 7. DOS для чистого фуллерена C_{60} (a), DOS и PDOS для композитов C_{60}/FeO (b), C_{60}/Fe_2O_3 (c), C_{60}/Fe_3O_4 , полученных при приближении оксида двухвалентным (d) и трехвалентным (e) атомами железа.

случаев: уменьшение ширины запрещенной зоны при таком варианте модифицирования составляет 17.6%. Абсолютное значение ширины запрещенной зоны системы C_{60}/Fe_2O_3 составляет 2.468 eV. Здесь в отличие от предыдущего рассмотренного случая наблюдается два процесса, имеющих противоположное влияние на ширину запрещенной зоны: понижение потолка валентной зоны, приводящее к увеличению ширины запрещенной зоны, и в то же время понижение дна зоны проводимости, что способствует уменьшению ширины запрещенной зоны. Тем не менее первый процесс менее выражен по сравнению со вторым, поэтому, в конечном счете, ширина запрещенной зоны уменьшается. Значение E_{LUMO} равняется -3.868 eV, значение E_{HOMO} составляет -6.336 eV. Анализ данных, представленных на графике PDOS (рис. 7, c), показывает, что как дно зоны проводимости, так и потолок валентной зоны сформированы как примесными, так и собственными уровнями энергии, причем вклад уровней примеси менее значителен по сравнению с собственными уровнями. Адсорбция оксида железа Fe_3O_4 при его приближении двухвалентным атомом железа приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны на 30.4%, до значения 2.085 eV. При этом здесь, как и в случае адсорбции FeO , уменьшению ширины запрещенной зоны способствуют как понижение дна зоны проводимости, так и повышение потолка валентной зоны: значение E_{LUMO} составляет -3.917 eV, значение E_{HOMO} равняется -6.002 eV. Уровни дна зоны проводимости являются преимущественно примесными, в то время как уровни потолка валентной

зоны — собственными, что следует из анализа графика PDOS для рассматриваемой системы (рис. 7, d). Другой случай адсорбции оксида железа Fe_3O_4 на поверхности фуллерена C_{60} , при котором оксид приближался трехвалентным атомом железа, примечателен тем, что уменьшение ширины запрещенной зоны выражено в наибольшей степени, и составляет 45.4%, абсолютное значение данного показателя равняется 1.637 eV. Как и в ранее рассмотренном случае адсорбции того же оксида, но при приближении двухвалентным атомом железа, или модифицировании фуллерена оксидом FeO , уменьшение ширины запрещенной зоны сопряжено с двумя процессами, а именно понижением дна зоны проводимости и повышением потолка валентной зоны. Значение E_{LUMO} в данном случае составляет -3.706 eV, значение E_{HOMO} равняется -5.343 eV. На основе анализа графика PDOS (рис. 7, e) удалось установить, что при подобном варианте модифицирования наблюдается ситуация, противоположная ранее рассмотренному случаю для того же оксида железа Fe_3O_4 , но приближенном к поверхности двухвалентным атомом железа, в том смысле, что уровни потолка валентной зоны являются преимущественно примесными, а уровни дна зоны проводимости, напротив, являются преимущественно собственными. Во всех рассмотренных случаях модифицирования фуллерена C_{60} различными оксидами железа наблюдалось нарушение симметрии пиков на графике DOS, характерных для чистого фуллерена C_{60} .

Перейдем к изучению зарядового распределения в композитах на основе фуллерена C_{60} и оксидов железа

различного типа. Для начала отметим, что в изолированном состоянии в оксиде железа FeO заряд на атоме железа составляет 0.392, в оксиде Fe₂O₃ заряд на атоме железа, которым производилось приближение, составляет 0.712, в Fe₃O₄ заряд на двухвалентном атоме железа принимает значение 0.874, на трехвалентном, соответственно, 0.893. Во всех рассмотренных модифицированных наносистемах наблюдается смещение электронной плотности от атомов железа к атомам углерода. В случае композита C₆₀/FeO значение заряда на атоме железа составляет 0.733; на атомах углерода, образующих гексагон, значение заряда варьируется от –0.089 до –0.053. В случае композита C₆₀/Fe₂O₃ значение заряда на атоме железа равняется 0.746, в то время как на атомах углерода, образующих двойную связь, значения заряда составляют –0.238 и –0.186. В случае композитов C₆₀/Fe₃O₄ значение заряда на атоме железа составляет 1.045 при приближении двухвалентным атомом железа, и 1.021 — при приближении трехвалентным атомом железа. При этом для системы, образованной в ходе приближения оксида двухвалентным атомом железа, заряд на атоме углерода, ближайшем к атому железа оксида, составляет –0.301; интересно также отметить, что дополнительно наблюдается смещение электронной плотности к соседнему атому углерода, который приобретает заряд –0.150. Для системы, полученной в ходе приближения оксида трехвалентным атомом железа, заряды на атомах углерода, образующих двойную связь, составляют –0.226 и –0.217.

Заключение

Таким образом, в рамках работы было проведено квантово-химическое моделирование декорирования фуллерена C₆₀ оксидами железа FeO, Fe₂O₃, Fe₃O₄, определены наиболее энергетически выгодные положения адсорбции для оптимизированных геометрий композитных наносистем, положения адсорбции в которых соответствуют условию минимума потенциальной энергии, были исследованы параметры, характеризующие электронно-энергетические свойства и зарядовое распределение.

Анализ полученных результатов позволил установить, что адсорбция всех рассмотренных оксидов железа на поверхности фуллерена C₆₀ наиболее энергетически выгодна при приближении оксидов атомами железа, в этом случае наблюдается образование прочных химических связей, в то время как при приближении оксидов атомами кислорода главенствующим механизмом является физическая сорбция. Тем не менее в случае оксида FeO возможно образование химической связи, но подобная связь все равно характеризуется энергией на порядок меньшей, нежели для вариантов, соответствующих приближению данного оксида атомом железа. Наибольшая энергия адсорбции наблюдается для системы C₆₀/FeO

при положении адсорбции над центром гексагона, соответственно, связь между углеродной и металлооксидной компонентной в таком композите наиболее прочная по сравнению с другими рассмотренными системами. Наибольшее значение энергии адсорбции в системах C₆₀/Fe₃O₄ практически совпадает как при приближении двухвалентным атомом железа (0.840 eV), так и трехвалентным атомом железа (0.838 eV), хотя положение адсорбции в этих двух случаях будет различно.

Декорирование фуллерена C₆₀ оксидами железа приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны на величину от 17.6 % до 45.4 % в зависимости от типа оксида. Обусловливается подобная закономерность как понижением дна зоны проводимости, так и повышением потолка валентной зоны. Исключением является композит C₆₀/Fe₂O₃, где имеет место понижение потолка валентной зоны — процесс, который имеет обратное влияние и, в общем случае, приводит к увеличению ширины запрещенной зоны; тем не менее в данной системе более выражен процесс понижения дна зоны проводимости, и, в конечном счете, ширина запрещенной зоны также уменьшается.

Электронная плотность во всех рассмотренных композитах смещается от атомов железа к атомам углерода, при том наибольший по абсолютному значению заряд на атоме железа наблюдается в системе C₆₀/Fe₃O₄, полученной в ходе приближения оксида двухвалентным атомом железа, и составляющий 1.045. Однако если рассматривать относительное изменение величины заряда по сравнению с изолированным состоянием оксида, то наибольшее изменение наблюдается в системе C₆₀/FeO, где заряд на атоме железа увеличивается на 87.0 %.

Полученные результаты демонстрируют ранее не разработанные в литературе аспекты формирования наноструктур на основе фуллерена C₆₀ и оксидов железа. Знания о направлении протекания процессов, сопровождающих создание подобных композитов, могут быть чрезвычайно полезны для создания новых материалов для оптоэлектроники, газовых сенсоров, биомедицинских систем для адресной доставки лекарственных средств.

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. Bijesh, V. Selvaraj, V. Andal. Mater. Today: Proc., **55**, 212 (2022). DOI: 10.1016/j.matpr.2021.06.163
- [2] N. Devi, S. Sahoo, R. Kumar, R.K. Singh. Nanoscale, **13** (27), 11679 (2021). DOI: 10.1039/D1NR01134K

- [3] H.A.A. Jamjoum, K. Umar, R. Adnan, M.R. Razali, M.N. Mohamad Ibrahim. *Front. Chem.*, **9**, 752276 (2021). DOI: 10.3389/fchem.2021.752276
- [4] J. Wu, H. Lin, D.J. Moss, K.P. Loh, B. Jia. *Nat. Rev. Chem.*, **7** (3), 162 (2023). DOI: 10.1038/s41570-022-00458-7
- [5] A. Tundwal, H. Kumar, B.J. Binoj, R. Sharma, G. Kumar, R. Kumari, A. Dhayal, A. Yadav, D. Singh, P. Kumar. *RSC Adv.*, **14** (14), 9406 (2024). DOI: 10.1039/D3RA08312H
- [6] M. Sinha, S. Neogi, R. Mahapatra, S. Krishnamurthy, R. Ghosh. *Sens. Act. B: Chem.*, **336**, 129729 (2021). DOI: 10.1016/j.snb.2021.129729
- [7] S. Chang, M. Yang, R. Pang, L. Ye, X. Wang, A. Cao, Y. Shang. *Appl. Surf. Sci.*, **579**, 152172 (2022). DOI: 10.1016/j.apsusc.2021.152172
- [8] M. Davydova, P. Ashcheulov, A.P. Papavlu, A. Laposa, A. Taylor, J. Kroutil, T. Lippert. *Sens. Act. A: Phys.*, **389**, 116525 (2025). DOI: 10.1016/j.sna.2025.116525
- [9] W. Photaram, M. Liangruksa, M. Aiempnakit, C. Suwanchawalit, A. Wisitsoraat, J. Sukunta, S. Laksee, C. Siri Wong. *Appl. Surf. Sci.*, **595**, 153510 (2022). DOI: 10.1016/j.apsusc.2022.153510
- [10] A.R. El Zanin, S.V. Boroznin, I.V. Zaporotskova, N.P. Boroznina, N. Venkatesh, G. Murugadoss. *Sens. Act. A: Phys.*, **389**, 116565 (2025). DOI: 10.1016/j.sna.2025.116565
- [11] B. Tale, K.R. Nemade, P.V. Tekade. *Polym.-Plast. Technol. Mater.*, **60** (7), 784 (2021). DOI: 10.1080/25740881.2020.1851378
- [12] S. Ramesh, S. Khandelwal, K.Y. Rhee, D. Hui. *Compos. Part B: Eng.*, **138**, 45 (2018). DOI: 10.1016/j.compositesb.2017.11.024
- [13] P. Lin, Q. She, B. Hong, X. Liu, Y. Shi, Z. Shi, M. Zheng, Q. Dong. *J. Electrochem. Soc.*, **157** (7), A818 (2010). DOI: 10.1149/1.3425624
- [14] B.A. Миличко, А.С. Шалин, И.С. Мухин, А.Э. Ковров, А.А. Красилин, А.В. Виноградов, П.А. Белов, К.Р. Симовский. *УФН*, **186** (8), 801 (2016). DOI: 10.3367/UFNr.2016.02.037703 [V.A. Milichko, A.S. Shalin, A.E. Kovrov, A.A. Krasilin, A.V. Vinogradov, P.A. Belov, I.S. Mukhin, C.R. Simovski. *Phys.-Usp.*, **59** (8), 727 (2016). DOI: 10.3367/UFNe.2016.02.037703]
- [15] P. Jain, R.S. Rajput, S. Kumar, A. Sharma, A. Jain, B.J. Bora, P. Sharma, R. Kumar, M. Shahid, A.A. Rajhi, M. Alsubih, M.A. Shah, A. Bhowmik. *ACS Omega*, **9** (11), 12403 (2024). DOI: 10.1021/acsomega.3c07994
- [16] K. Fatima, A.H. Pandith, T. Manzoor, A. Qureashi. *ACS Omega*, **8** (9), 8865 (2023). DOI: 10.1021/acsomega.3c00333
- [17] C. Wu, K.L. Shi, Y. Zhang, W. Jiang. *J. Magn. Magn. Mater.*, **465**, 114 (2018). DOI: 10.1016/j.jmmm.2018.05.066
- [18] J.H. Choi, F.T. Nguyen, P.W. Barone, D.A. Heller, A.E. Moll, D. Patel, S.A. Boppart, M.S. Strano. *Nano Lett.*, **7** (4), 861 (2007). DOI: 10.1021/nl062306v
- [19] M. Zhang, W. Wang, Y. Cui, X. Chu, B. Sun, N. Zhou, J. Shen. *Chem. Eng. J.*, **338**, 526 (2018). DOI: 10.1016/j.cej.2018.01.081
- [20] S.M. Hosseini, J. Mohammadnejad, R. Najafi-Taher, Z.B. Zadeh, M. Tanhaei, S. Ramakrishna. *ACS Appl. Bio Mater.*, **6** (4), 1323 (2023). DOI: 10.1021/acsabm.2c01000
- [21] A.P. Хаматгалимов, В.И. Коваленко. *Российский химический журнал*, **48** (5), 28 (2004).
- [22] V.A. Brotsman, S.I. Troyanov. *Chem. Commun.*, **60** (7), 893 (2024). DOI: 10.1039/D3CC05336A
- [23] A. Muñoz-Castro. *Chem. Phys. Lett.*, **857**, 141693 (2024). DOI: 10.1016/j.cplett.2024.141693
- [24] L.A. Openov, A.I. Podlivaev, M.M. Maslov. *Phys. Lett. A*, **376** (45), 3146 (2012). DOI: 10.1016/j.physleta.2012.09.017
- [25] А.Р. Эль Занин, С.В. Борознин, И.В. Запороцкова, Н.П. Борознина. *ЖТФ*, **94** (3), 410 (2024). DOI: 10.61011/JTF.2024.03.57379.299-23
- [26] A.R. El Zanin, S.V. Boroznin, I.V. Zaporotskova. *Nanosyst.: Phys. Chem. Math.*, **16** (3), 374 (2025). DOI: 10.17586/2220-8054-2025-16-3-374-385
- [27] H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl, R.E. Smalley. *Nat.*, **318** (6042), 162 (1985). DOI: 10.1038/318162a0
- [28] E. Osawa. *Kagaku*, **25**, 854 (1970).
- [29] Д.А. Бочвар, Е.Г. Гальперн. *ДАН СССР*, **209** (3), 610 (1973).
- [30] M. Punetha, J. Bhagat, R. Pathak, S. Bhatt, P. Sanghani, V.D. Punetha. *Industrial Scale Production, Commercialization, and Global Market of Functionalized Carbon Nanostructures*. In: A. Barhoum, K. Deshmukh (eds). *Handbook of Functionalized Carbon Nanostructures* (Springer, Cham., 2024). DOI: 10.1007/978-3-031-32150-4_75
- [31] S. Haghighi, A.R. Nekoei. *RSC Adv.*, **11** (28), 17377 (2021). DOI: 10.1039/D1RA02251B
- [32] A. Zamudio-Ojeda, S.J. Guevara-Martínez, J.G. Rodríguez-Zavala, R.A. Guirado-López. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **27** (26), 14113 (2025). DOI: 10.1039/D4CP04884A
- [33] R. Cimbala, P. Havran, J. Király, M. Rajňák, J. Kurimský, M. Šárpatky, B. Dolník, K. Paulovičová. *J. Mol. Liq.*, **359**, 119338 (2022). DOI: 10.1016/j.molliq.2022.119338
- [34] T. Moorsom, M. Rogers, I. Scivetti, S. Bandaru, G. Teobaldi, M. Valvidares, M. Flokstra, S. Lee, R. Stewart, T. Prokscha, P. Gargiani, N. Alosaimi, G. Stefanou, M. Ali, F. Al Ma'Mari, G. Burnell, B.J. Hickey, O. Cespedes. *Sci. Adv.*, **6** (12), eaax1085 (2020). DOI: 10.1126/sciadv.aax1085
- [35] J. Shi, X. Yu, L. Wang, Y. Liu, J. Gao, J. Zhang, R. Ma, R. Liu, Z. Zhang. *Biomaterials*, **34** (37), 9666 (2013). DOI: 10.1016/j.biomaterials.2013.08.049
- [36] J. Shi, L. Wang, J. Gao, Y. Liu, J. Zhang, R. Ma, R. Liu, Z. Zhang. *Biomaterials*, **35** (22), 5771 (2014). DOI: 10.1016/j.biomaterials.2014.03.071
- [37] F. Neese. *Faraday Discussions*, **254**, 295 (2024). DOI: 10.1039/D4FD00056K
- [38] Л.В. Кожитов, И.В. Запороцкова, Д.Г. Муратов, Н.П. Борознина, А.В. Попкова, С.В. Борознин, Е.В. Якушко. *Синтез, свойства и моделирование металлоуглеродных нанокмпозитов* (Волгоградский гос. ун-т, Волгоград, 2019)
- [39] V.A. Rassolov, M.A. Ratner, J.A. Pople, P.C. Redfern, L.A. Curtiss. *J. Comp. Chem.*, **22** (9), 976 (2001). DOI: 10.1002/jcc.1058
- [40] N. Boroznina, I. Zaporotskova, S. Boroznin, E. Dryuchkov. *Chemosensors*, **7** (1), 11 (2019). DOI: 10.3390/chemosensors7010011
- [41] R.O. Jones. *Rev. Mod. Phys.*, **87** (3), 897 (2015). DOI: 10.1103/RevModPhys.87.897
- [42] Y. Yang, J. Wang, Y. Shu, Y. Ji, H. Dong, Y. Li. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **24** (15), 8591 (2022). DOI: 10.1039/D1CP05442B
- [43] E. Napiórkowska, K. Milcarz, Ł. Szeleszczuk. *Int. J. Mol. Sci.*, **24** (18), 14155 (2023). DOI: 10.3390/ijms241814155

- [44] E.R. Davidson, A.E. Clark. Int. J. Quant. Chem., **122** (8), e26860 (2022). DOI: 10.1002/qua.26860
- [45] S.C. North, K.R. Jorgensen, J. Pricetolstoy, A.K. Wilson. Front. Chem., **11**, 1152500 (2023). DOI: 10.3389/fchem.2023.1152500
- [46] N.M. O’Boyle, A.L. Tenderholt, K.M. Langner. J. Comp. Chem., **29**, 839 (2008). DOI: 10.1002/jcc.20823