

УДК 544.18, 539.193

**Природа химического связывания атомов скандия  
и титана с кластерными моделями графена,  
искривлённого из-за наличия пяти-  
и семичленных углеродных колец**

**П.О. Краснов<sup>а\*</sup>, А.А. Кузубов<sup>а,б</sup>**

<sup>а</sup> *Сибирский государственный технологический университет,  
Россия 660049, Красноярск, пр. Мира, 82*

<sup>б</sup> *Сибирский Федеральный Университет,  
Россия 660041, Красноярск, пр. Свободный, 79<sup>1</sup>*

Received 2.09.2011, received in revised form 9.09.2011, accepted 16.09.2011

*Квантово-химическим методом теории функционала плотности B3LYP/6-31G(p,d) рассчитано молекулярное и электронное строение кластерных моделей графена, искривлённых из-за наличия пяти- и семичленных углеродных колец. Показано, что атомы скандия и титана наиболее предпочтительно взаимодействуют с данными кольцами, чем с шестичленными. При этом атомы металла выступают в качестве доноров, а углеродные кластеры – в качестве акцепторов электрона. Наиболее прочное связывание скандия и титана с пяти- и семичленными кольцами обусловлено тем, что их атомы углерода дают больший вклад в формирование нижних вакантных молекулярных орбиталей кластеров, принимающих электрон с атомов металлов при взаимодействии, чем атомы сопряжённых с ними шестичленных колец.*

*Ключевые слова: углеродные наноструктуры, электронное строение, теория функционала плотности, квантово-химическое моделирование.*

**Введение**

Получение углеродных наноструктур (нанотрубок, фуллеренов, графена), покрытых атомами переходных металлов, является предметом большого числа исследований, проводимых в последние годы [1-10]. В качестве основных направлений использования подобных объектов выделяют создание эффективных катализаторов, молекулярную электронику и разработку новых материалов для хранения молекулярного водорода с целью его дальнейшего использования в виде автомобильного топлива. Так, например, в работе [1] было показано, что фуллерен C<sub>60</sub> с одним или двумя атомами титана на поверхности может выступать в качестве катализато-

\* Corresponding author E-mail address: kpo1980@gmail.com

<sup>1</sup> © Siberian Federal University. All rights reserved

ра при разложении молекул воды и связывать химически выделяющийся в результате данного процесса водород. В работах [2-4] представлены результаты исследований, где были получены высокие значения количества молекул  $H_2$ , удерживаемых атомами Sc и Ti на поверхностях углеродных нанотрубок (УНТ) и фуллеренов. Основными факторами, стимулирующими развитие исследований в данном направлении, стали экспериментально полученное покрытие УНТ слоем атомов различных *3d*-элементов [5] и открытие комплексов Кубаса [11, 12], где единственный атом металла на углеродной поверхности способен связывать до пяти молекул водорода.

Стоит отметить, что необходимым критерием реального использования подобных структур является равномерность их покрытия, когда расстояния между всеми атомами металла будут примерно равны и не будет наблюдаться их агрегация на поверхности, приводящая к кластеризации. Ряд проведённых нами ранее исследований указал [6, 7] на невозможность создания подобного равномерного металлического слоя ни на графене, ни на УНТ маленького сечения, то есть на объектах, состоящих из шестиугольных углеродных колец (гексагонов). С другой стороны, было показано, что устойчивые соединения фуллерена  $C_{60}$  с атомами переходных металлов, располагающихся как над пятичленными углеродными кольцами (пентагонами) [8], так и над связями между атомами углерода [1, 9], могут быть получены. Справедливо ожидать, что и углеродные наноструктуры, содержащие помимо гексагонов семичленные кольца (гептагоны), будут взаимодействовать с атомами переходных элементов иначе, нежели графен и УНТ. И данное взаимодействие, возможно, будет более эффективным в плане образования равномерного металлического покрытия. Примером подобных углеродных объектов являются аналоги фуллеренов с отрицательной кривизной поверхности [13, 14].

Ранее [10] нами было показано, что взаимодействие атомов переходных элементов с углеродной поверхностью, содержащей пяти- и семичленные кольца, наиболее сильное, чем с поверхностью, содержащей только шестичленные кольца. При этом было высказано предположение, что увеличение прочности связывания атомов металлов обусловлено особенностями геометрического и электронного строения пентагонов и гептагонов. В представляемой здесь работе приводятся результаты продолжения данного исследования, где целью стала проверка указанного предположения и выявление природы химического связывания атомов скандия и титана с рассматриваемыми углеродными структурами.

### Объекты и методы исследования

Объекты исследования – три небольших углеродных кластера. Их строение можно описать следующим образом. В качестве ключевой части выступала пара сопряжённых углеродных колец, где в одном случае в паре были гептагон и гексагон (структура 7-6), во втором – пентагон и гексагон (структура 5-6), в третьем – пентагон и гептагон (структура 5-7) (рис. 1). Последняя пара представляет собой топологический дефект Стоуна-Велса (*Stone-Wales*) графеновой структуры [15]. Поскольку основной целью было исследование углеродных поверхностей, а работа проводилась с их кластерными моделями, каждая из указанных пар колец была дополнительно окружена одним поясом из атомов углерода, чтобы учесть влияние соседних атомов на ключевую часть. При этом ненасыщенные химические связи углеродных атомов данного пояса были закрыты атомами водорода. Ниже в работе рассматривается взаимодействие атомов металлов именно с указанными углеродными кольцами ключевой части.

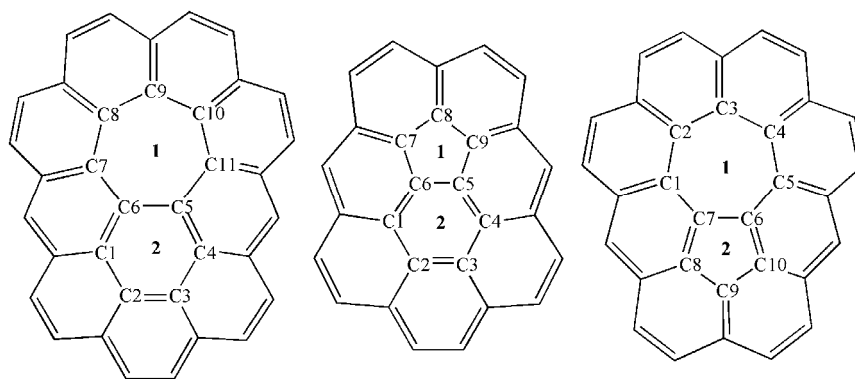


Рис. 1. Структурные формулы исследуемых объектов. Цифрами 1 и 2 отмечены поочерёдные местоположения атомов металлов

Атомы скандия (Sc) и титана (Ti) по отдельности располагались как над одним, так и над другим кольцом в положениях 1 и 2 соответственно (рис. 1). В структуре 5-6 они находились только на одной (выпуклой) стороне, аналогично взаимодействию с молекулой фуллерена. В структуре 5-7 также рассматривалось расположение атомов металлов (Me) только с одной стороны, поскольку кластер является плоским, и результат их взаимодействия с поверхностью с другой стороны был бы аналогичным. В структуре 6-7 атомы Me помещались с обеих сторон, поскольку они не идентичны, так поверхность структуры имеет отрицательную гауссову кривизну. Поэтому в данном кластере учитывали 4 места взаимодействия Sc и Ti с поверхностью, при этом положения 3 и 4 соответствуют положениям 1 и 2 с противоположной стороны структуры.

Моделирование геометрического и электронного строения указанных объектов проводили в квантово-химическом пакете NWChem [16] методом теории функционала плотности (DFT) с использованием обменно-корреляционного потенциала B3LYP [17] и атомного базиса 6-31G(p,d).

### Результаты и обсуждение

Расчёт комплексов рассматриваемых углеродных структур со скандием и титаном показал (табл. 1), что в процессе взаимодействия данные атомы приобретают положительный эффективный заряд. То есть происходит смещение электронной плотности в сторону атомов углерода с образованием ковалентных химических связей между ними и атомами металла. При этом наблюдается согласованность в изменениях величины энергии связывания ( $E_b$ ) и величины эффективного заряда ( $q$ ) атома Me при переходе от одной структуры к другой – с увеличением  $q$  увеличивается  $E_b$ .

Сравнивая взаимодействие атомов Sc и Ti с исследуемыми объектами, отметим, что прочность связывания второго практически во всех случаях больше, чем первого. Причиной возникновения данного факта является большее смещение электронной плотности в сторону углеродных кластеров в случае Ti, нежели в случае Sc, что следует из сравнения их соответствующих эффективных зарядов (табл. 1).

Таблица 1. Энергии связи\* и эффективные заряды атомов Sc и Ti в исследуемых соединениях

Структура	Положение атома металла	$E_b$ , эВ		$q$ , а.е.	
		Sc	Ti	Sc	Ti
5-6	1	1,61	1,69	0,31	0,43
	2	1,25	1,64	0,32	0,31
5-7	1	2,27	2,45	0,80	0,72
	2	1,95	1,90	0,37	0,61
6-7	1	1,92	2,00	0,53	0,72
	2	1,47	1,71	0,42	0,52
	3	1,97	2,22	0,60	0,72
	4	1,36	1,72	0,40	0,26

**Примечание:** \* – по данным работы [10].

Таблица 2. Изменение эффективных зарядов атомов исследуемых соединений при добавлении одного электрона

Структура	Атомы										
	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10	C11
5-6	-0,01	-0,01	-0,01	-0,01	-0,02	-0,02	-0,02	-0,02	-0,02	–	–
5-7	-0,02	-0,01	-0,02	-0,01	-0,02	-0,02	-0,02	-0,01	-0,02	-0,01	–
6-7	-0,01	-0,01	-0,01	-0,01	-0,02	-0,02	-0,02	0,00	-0,02	0,00	-0,02

С другой стороны, следует отметить, что эффективные заряды атомов Me в комплексах со структурами 5-6 и 6-7 больше в ситуациях, когда происходит взаимодействие скандия и титана с пяти- и семичленными углеродными кольцами, чем в ситуациях взаимодействия с шестичленными кольцами. В структуре 5-7 наиболее сильное связывание Sc и Ti наблюдается с семичленным кольцом, чем с пятичленным. Это вновь следует из значений энергии связи и эффективных зарядов атомов Me в соответствующих соединениях. Для определения причин, из-за которых наблюдаются данные результаты, были проведены дополнительные расчёты изучаемых углеродных кластеров с единичным отрицательным зарядом. Фактически моделировалась ситуация добавления к ним одного электрона. Изменение эффективных зарядов (табл. 2) атомов углерода (рис. 1) рассматриваемых сопряжённых пар колец показало при этом, что добавленный заряд в большей степени распределяется между атомами тех из них, с которыми наблюдается более сильное взаимодействие скандия и титана. Так, например, в структуре 5-6 большее увеличение отрицательных эффективных зарядов наблюдается у атомов C5, C6, C7, C8 и C9, образующих пентагон. В структуре 6-7 – у атомов C5, C6, C7, C9, C11, входящих в состав гептагона. То есть можно заключить, что наиболее прочное связывание атомов Sc и Ti, выступающих в качестве доноров электронов, с пяти- и семичленными кольцами, чем с шестичленным, происходит по причине того, что атомы углерода данных колец обладают более выраженными акцепторными свойствами по отношению к добавленному электрону.

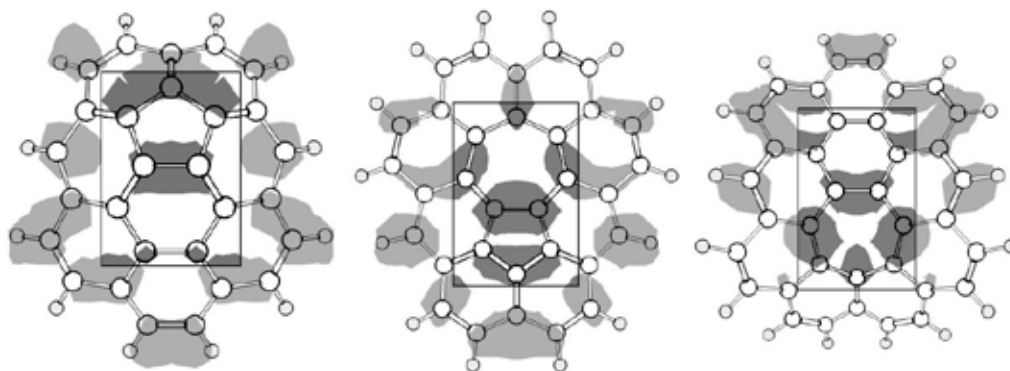


Рис. 2. Локализация нижней вакантной молекулярной орбитали

Согласно теории Фукуи [18] характер и природа взаимодействия между молекулами определяются строением верхней заполненной молекулярной орбитали донора электронов и нижней вакантной молекулярной орбитали (НВМО) акцептора. Из рисунка 2 следует, что в формирование НВМО изучаемых объектов наибольший вклад вносят атомы пентагона в структурах 5-6 и 5-7 и атомы гептагона в структуре 6-7. Данный факт объясняет, почему отрицательный эффективный заряд в большей степени увеличивается при добавлении электрона именно у атомов этих колец.

### Заключение

При взаимодействии атомов скандия и титана с рассматриваемыми углеродными кластерами первые выступают в качестве доноров электронов, а вторые – акцепторов, принимающих электрон атома металла на нижнюю вакантную молекулярную орбиталь. Поскольку в её формирование в структурах 5-6 и 6-7 вносят наибольший вклад атомы углерода соответственно пяти- и семичленных колец, нежели атомы шестичленных, увеличение их отрицательного эффективного заряда происходит в большей степени, что приводит к более прочному связыванию атомов металлов с ними.

Аналогичное объяснение справедливо в случае структуры 5-7, где атомы углерода семичленного кольца вносят больший вклад в формирование нижней молекулярной орбитали всей структуры, нежели атомы пятичленного.

### Благодарности

Авторы выражают благодарность Межведомственному суперкомпьютерному центру Российской академии наук за предоставление возможности использования кластерного компьютера. Работа выполнена при поддержке Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы.

### Список литературы

1. Huang L., Liu Y.-Ch., Gubbins K.E., Nardelli M.B. Ti-decorated  $C_{60}$  as catalyst for hydrogen generation and storage // Applied Physics Letters. 2010. Vol. 96. № 6. P. 063111.

2. Yildirim T., Ciraci S. Titanium-decorated carbon nanotubes as a potential high-capacity hydrogen storage medium // *Physical Review Letters*. 2005. Vol. 94. № 17. P. 175501.
3. Durgun E., Ciraci S., Zhou W. et al. Transition-metal-ethylene complexes as high-capacity hydrogen-storage media // *Physical Review Letters*. 2006. Vol. 97. № 22. P. 226102.
4. Han S.S., Goddard III W.A. Lithium-doped metal-organic frameworks for reversible H<sub>2</sub> storage at ambient temperature // *Journal of the American Chemical Society*. 2007. Vol. 129. № 27. P. 8422-8423.
5. Zhang Y., Dai H. Formation of metal nanowires on suspended single-walled carbon nanotubes // *Applied Physics Letters*. 2000. Vol. 77. № 19. P. 3015-3017.
6. Krasnov P.O., Ding F., Singh A.K. et al. Clustering of Sc on SWNT and reduction of hydrogen uptake: ab-initio all-electron calculations // *The Journal of Physical Chemistry C (Letters)*. 2007. Vol. 111. № 49. P. 17977-17980.
7. Kuzubov A.A., Krasnov P.O., Kozhevnikova T.A. et al. Peculiarities of the decoration of carbon nanotubes with transition metal atoms // *Russian Journal of Physical Chemistry B*. 2011. Vol. 5. № 1. P. 163-167.
8. Zhao Y., Kim Y.-H., Dillon A.C. et al. Hydrogen storage in novel organometallic buckyballs // *Physical Review Letters*. 2005. Vol. 94. № 15. P. 155504.
9. Shin W.H., Yang S.H., Goddard III W.A. et al. Ni-dispersed fullerenes: Hydrogen storage and desorption properties // *Applied Physics Letters*. 2006. Vol. 88. № 5. P. 053111.
10. Краснов П.О., Елисеева Н.С., Кузубов А.А. Взаимодействие атомов скандия и титана с углеродной поверхностью, содержащей пятичленные и семичленные кольца // *Журнал экспериментальной и теоретической физики*. 2012. Т. 141. № 1 (принята в печать).
11. Kubas G.J., Ryan R.R., Swanson B.I. et al. Characterization of the first examples of isolable molecular hydrogen complexes, M(CO)<sub>3</sub>(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>) (M = molybdenum or tungsten; R = Cy or isopropyl). Evidence for a side-on bonded dihydrogen ligand // *Journal of the American Chemical Society*. 1984. Vol. 106. № 2. P. 451-452.
12. Kubas G.J. Molecular hydrogen complexes: coordination of a  $\sigma$ -bond to transition metals // *Accounts of Chemical Research*. 1988. Vol. 21. № 3. P. 120-128.
13. Vanderbilt D., Tersoff J. Negative-curvature fullerene analog of C<sub>60</sub> // *Physical Review Letters*. 1992. Vol. 68. № 4. P. 511-513.
14. Park N., Yoon M., Berber S. et al. Magnetism in all-carbon nanostructures with negative Gaussian curvature // *Physical Review Letters*. 2003. Vol. 91. № 23. P. 237204.
15. Stone A.J., Wales D.J. Theoretical studies of icosahedral C<sub>60</sub> and some related species // *Chemical Physics Letters*. 1986. Vol. 128. № 5-6. P. 501-503.
16. Kendall R.A., Aprà E., Bernholdt D.E. et al. High performance computational chemistry: An overview of NWChem a distributed parallel application // *Computer Physics Communications*. 2000. Vol. 128. № 1-2. P. 260-283.
17. Becke A.D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange // *The Journal of Chemical Physics*. 1993. Vol. 98. № 7. P. 5648-5652.
18. Fukui K., Yonezawa T., Shingu H. A molecular orbital theory of reactivity in aromatic hydrocarbons // *The Journal of Chemical Physics*. 1952. Vol. 20. № 4. P. 722-725.

# **The Nature of Chemical Bonding of Scandium and Titanium Atoms with Graphene Cluster Models Curved by the Presence of Five- and Seven-Fold Carbon Rings**

**Pavel O. Krasnov<sup>a</sup> and Alexandr A. Kuzubov<sup>a,b</sup>**

<sup>a</sup> *Siberian State Technological University,  
82 Mira, Krasnoyarsk, 660049 Russia*

<sup>b</sup> *Siberian Federal University,  
79 Svobodny, Krasnoyarsk, 660041 Russia*

---

*Molecular and electronic structure of graphene cluster models curved by the presence of five- and seven-fold carbon rings was carried out by quantum-chemical method of density functional theory B3LYP/6-31G(p,d). It was shown that scandium and titanium atoms interact more preferable with these rings than with six-fold ones. At the same time metal atoms act as electron donors, and carbon clusters act as acceptors. Much stronger binding of scandium and titanium by the five- and seven-fold rings can be explained by a fact that their carbon atoms contribute more considerably to the generation of lowest unoccupied molecular orbitals of clusters, accepting electron from metal atoms at the interaction, than atoms of six-fold rings conjugated with other two mentioned types of rings.*

*Keywords: carbon nanostructures, electronic structure, density functional theory, quantum-chemical simulation.*

---