DOI: https://doi.org/10.15688/NBIT.jvolsu.2025.3.5

УДК 538.9:539.143.3
ББК 22.353.2-2

ИССЛЕДОВАНИЕ ФУЛЛЕРЕНОВ BCN. ИЗУЧЕНИЕ ОСНОВНЫХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

Евгения Викторовна Борознина

Кандидат физико-математических наук, доцент,
кафедра судебной экспертизы и физического материаловедения,
Волгоградский государственный университет
boroznina.evgeniya@volsu.ru
просп. Университетский, 100, 400062 г. Волгоград, Российская Федерация

Дмитрий Викторович Большаков

Студент, кафедра судебной экспертизы и физического материаловедения,
Волгоградский государственный университет
NMTb-221_272586@volsu.ru
просп. Университетский, 100, 400062 г. Волгоград, Российская Федерация

Аннотация. В данной работе мы проделали исследование физико-химических характеристик фуллеренов, легированных атомами бора и азота, широко известных как BCN фуллерены. Работа направлена на анализ влияния гетероатомного замещения атомов углерода на фундаментальные свойства этих уникальных наночастиц по сравнению с их чисто углеродными аналогами, такими как C_{24}. Исследование охватывает широкий спектр свойств, комплексного анализа их электронной структуры. В частности, детально рассматривается модификация энергетической щели (запрещенной зоны), что напрямую влияет на их электрическую проводимость, а также изменения в плотности электронных состояний и потенциальные магнитные моменты, возникающие из-за введения атомов B и N. Помимо теоретических расчетов, выполненных с применением методов теории функционала плотности (DFT). Это создает значительные перспективы для их применения в высокопроизводительных органических полупроводниковых устройствах.

Ключевые слова: фуллерены BCN, BN замещение, фуллерены C_{24}, энергия связи, энергия образования, ширина запрещенной зоны.

© Борознина Е.В., Большаков Д.В., 2025

Фуллерены, аллотропная форма углерода, которая представляет собой замкнутые молекулы, состоящие из пятиугольников и шестиугольников с атомами углерода в вершинах.

Структура и типы фуллеренов

Размер молекул фуллерена варьируется от C_{20} до C_{540}. Молекула фуллерена является полиэдром, в котором атомы углерода лежат в вершинах, каждое ребро представляет собой одинарную или двойную связь, а каждая грань – пятиугольное или шестиугольное кольцо. Фуллерены обычно обозначаются как C_{2n} ($2n > 20$ и $2n \neq 22$). Фуллерен C_{2n} содержит $2n$ вершин (атомов), 3n ребер (связей) и $n + 2$ граней пятиугольных / шестиугольных колец, из которых $n - 10$ шестиугольных колец и 12 пятиугольных колец [2; 5; 9]. Число шестиугольных колец определяет размер молекулы фуллерена. Гибридизация всех атомов углерода в составе фуллерена находится между sp^2 и sp^3. Каждый атом углерода образует три у-связи (сигма-связи) углерод-углерод с соседними атомами. Оставшаяся радиальная орбиталь и один электрон приводят к образованию делокализованных π-связей (пи-связей) на поверхности фуллерена [1; 4; 6; 7].

Помимо «чистых» фуллеренов, состоящих только из атомов углерода, ученые изучают и более сложные соединения, в которых углерод оказывается заменен атомами других химических элементов. Особенно удобно использовать в качестве замены атомы с близкими массами и свойствами, например, азот или бор. Так, длина связей в чистых фуллеренах практически совпадает с расстоянием между атомами углерода и азота в триметиламине, что позволяет атомам азота замещать атомы углерода без существенных изменений структуры фуллерена [3; 8; 10]. В то же время, такое замещение сказывается на электронных и химических свойствах материала. Предполагается, что подобные материалы найдут применение во многих наноэлектронных приборах.

В данной работе мы провели анализ влияние замещенных связей в структуре $C_{24,}$ C-C на B-N на энергию связи и энергию образования.

Для этого нами были смоделированы молекулы C_{24} фуллерена с различными вариантами замены связей.

На рисунке 1 представлен фуллерен C_{24} с 24 атомами углерода и по результатам оптимизации длины связей составляют примерно 1,4 Å.

В фуллерене C_{24} изменили одну связь C-C в гексагоне, на связь B-N, провели оптимизацию и расчет энергии методом DFT, базисом 3-21g. Далее в наш фуллерен внедрили 2 связь BN диаметрально расположенную от нашей первой. Получили структуру $C_{20}(BN)_2$

На рисунке 2а мы видим структуру, имеющую 31 связь C-C и одну связь B-N, для рисунка 2б количество связей C-C становиться равным 26, а для BN-2. Эти данные потребуются нам позже для расчета энергий образований и соединений.

Полученные результаты измерений представлены в таблице 1, даже при одной замененной связи видна разница в энергиях.

Заметим, что заменять можно связи C-C не только в гексагонах, но и в пентагонах. Провели расчет и узнали влияние расположение связи B-N на свойства фуллерена.

На рисунке 3а мы видим структуру, имеющую 31 связь C-C и одну связь B-N, для рисунка 3б количество связей C-C становится равным 26, а для BN-2, соответственно.

Проведем оптимизацию и расчет энергии молекул методом DFT, базисом 3-21g, полученные результаты измерений представлены в таблице 1.

Заметим, что расположение связи B-N оказывает влияние на энергию молекулы,

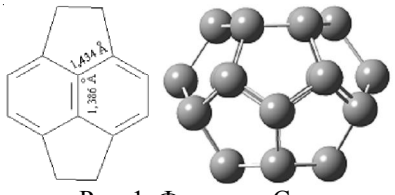


Рис. 1. Фуллерен C_{24}

вследствии чего мы можем влиять на свойства нашего фуллерена.

Разница для фуллеренов с одной замененной связью на B-N, составила 0,4327 эВ, а для фуллеренов с двумя связями B-N разница составила 0,9524 эВ.

В следствии чего мы можем сделать вывод, что расположение связей играет важную роль для определение свойств проводимости.

Так же для расчета значений энергий образования и энергии связей, нам потребовалось значение энергий связей C-C, B-N, а также значение энергий отдельных молекул C, B, N, соответственно. Проведем оптимизацию и расчет методом DFT и базисом 3-21g. Полученные значения представлены ниже в таблице. Полученные значения энергий в *Eh* (Хартри) переведем в эВ (электронвольт).

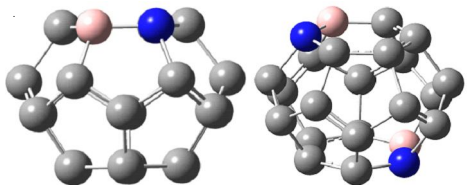
Имея все нужные нам значения, проведем расчет энергий образования и связей по формулам:

$$E_{\text{обр}} = \frac{E_{BCN} - (n_{C-C}E_{C-C} + n_{B-N}E_{B-N})}{N}, \quad (1)$$

$$E_{\text{св}} = \frac{E_{BCN} - \sum_i N_i E_i}{N_i} \ (i = C,B,N), \quad (2)$$

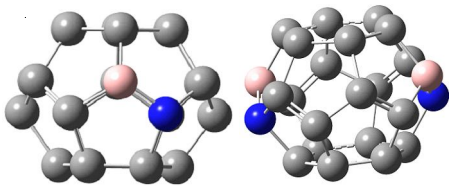
где E_{BCN} – полная энергия слоя BCN; $n_{C\text{-}C}$ и $n_{B\text{-}N}$ – количество связей C-C и B-N в фуллерене, соответственно; $E_{C\text{-}C}$ и $E_{B\text{-}N}$ – энергия связи C-C и B-N в кластере, соответственно; N – общее количество связей C-C и B-N; E_i – энергия одного атома (C, B, N); N_i – общее число атомов (C, B, N).

Далее определили ширину запретной зоны наших фуллеренов. Для этого нашли значение



а б

Рис. 2. Фуллерен: *а* – $C_{22}(BN)$; *б* – $C_{20}(BN)_2$



а б

Рис. 3. Фуллерен C24 с замененными связями в пятиугольниках: *а* – ($C_{22}BN$ pent); *б* – ($C_{22}(BN)_2$ pent)

Таблица 1

Полная энергия (*E*) рассматриваемых фуллеренов, эВ

Тип фуллерена	*E*
Связь углерод-углерод (C-C)	–2052,05
Связь Бор-Азот (B-N)	–2146,64
Атом углерода(C)	–1022,41
Атом бора(B)	–667,19
Атом Азота(N)	–1474,46
Фуллерен с двумя замещенными связями BN ($C_{20}(BN)_2$)	–24823,86
Фуллерен с одной замещенной связью BN ($C_{22}BN$)	–24917,33
Фуллерен C_{24}	–24824,29
Фуллерен с двумя замещенными связями BN в пятиугольниках $C_{22}(BN)2$ pent	–24918,28
Фуллерен с одной замещенной связью BN в пятиугольнике ($C_{22}(BN)_2$ pent)	–24732,93

энергии крайнего заполненного слоя и последующего, проделываем это для каждого фуллерена. Полученные значения заносим в таблицу 2.

Полученные результаты измерений представлены в таблице 2 и сравнили с значением запрещающей зоны фуллерена C_{24}

Увеличение ширины запретной зоны, свидетельствует об изменении свойств проводимости исследуемой молекулы.

Выводы

Замена C-C связей на B-N в фуллеренах C_{24} возможна, структура таких фуллеренов устойчива, энергия образования и связи сравнимы с соответствующими значениями для чистого углеродного фуллерена C_{24}.

В фуллеренах с замещенными связями наблюдается изменение положения потолка валентной зоны и дна зоны проводимости, меняется значение ширины запрещенной зоны (табл. 3). Причем, имеет место, где происходит замена связей: в шестиугольниках или пятиугольниках. В случае замены связей в пятиугольниках ширина запрещенной зоны полученного фуллерена увеличивается приблизительно на 0,5 эВ, а в случае замены связей в шестиугольниках наоборот – уменьшается.

Дальнейшее изучение представленных структур перспективно и может привести к созданию новых функциональных материалов с улучшенными свойствами. Необходимы дальнейшие исследования для более глубокого понимания всех возможных областей

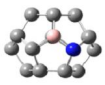
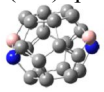
Таблица 2

Значения энергии связи и энергии образования фуллеренов, эВ

Фуллерон	$E_{св}$	$E_{обр}$
$C_{22}BN$	–7,88	1705,68
$C_{20}(BN)_2$	–7,74	1363,72
$C_{22}BN$ pent	–7,90	1705,66
$C_{22}(BN)_2$ pent	–7,78	1363,68

Таблица 3

Значения энергии верхней заполненной молекулярной орбитали, нижней вакантной молекулярной орбитали и ширины запрещенной зоны фуллеренов, эВ

Типы фуллеренов	Величина	Значение величины
$C_{22}BN$ 	E_{HOMO}	–0,1558
	E_{LUMO}	–0,2177
	ΔEg	1,6841
$C_{20}(BN)_2$ 	E_{HOMO}	–0,1559
	E_{LUMO}	–0,2143
	ΔEg	1,5892
$C_{22}BN$ pent 	E_{HOMO}	–0,1487
	E_{LUMO}	–0,2234
	ΔEg	2,0316
$C_{22}(BN)_2$ pent 	E_{HOMO}	–0,1303
	E_{LUMO}	–0,2210
	ΔEg	2,4678
C_{24} 	E_{HOMO}	–0,1561
	E_{LUMO}	–0,2267
	ΔEg	1,9212

применения фуллеренов и механики взаимодействия таких фуллеренов с окружающей средой.

REFERENCES

1. Bai X.D. et al. Synthesis and Field-Emission Behavior of Highly Oriented Boron Carbonitride Nanofibers. *Appl. Phys. Lett.*, 2000, vol. 76, pp. 2624-2626.

2. Chhetri M., Maitra S., Chakraborty H., Waghmare U.V., Rao C.N.R. Superior Performance of Borocarbonitrides, $B_x C_y N_z$, as Stable, Low-Cost Metal-Free Electrocatalysts for the Hydrogen Evolution Reaction. *Energy Environment. Sci.*, 2016, vol. 9, pp. 95-101.

3. Hartree D.R. The Calculation of Atomic Structure. New York, John Wileyá London, Chapman & Hall, 1957. 181 p.

4. Iyyamperumal E., Wang S., Dai L. Vertically Aligned BCN Nanotubes with High Capacitance. *ACS Nano 6*, 2012, pp. 5259-5265.

5. Keri F., Sandberg R. *Advanced Course in Organic Chemistry. Book One*. Moscow, Khimiya Publ., 1981. 520 p.

6. Qin L., Yu J., Kuang S., Xiao C., Bai X. Few-Atomic-Layered Boron Carbonitride Nanosheets Prepared by Chemical Vapor Deposition. *Nanoscale*, vol. 4, pp. 120-123.

7. Suryavanshi U. et al. Mesoporous BN and BCN Nanocages with High Surface Area and Spherical Morphology. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, vol. 16, pp. 23544-23547.

8. Vinu A. et al. Synthesis of Mesoporous BN and BCN Exhibiting Large Surface Areas via Templating Methods. *Chem. Mater*, 2005, vol. 17, pp. 5887-5890.

9. Yin Y., Chen Y. Synthesis and Growth Mechanism of BCN Nanowires. *Mater. Lett.*, 2011, vol. 65, pp. 2476-2478.

10. Zhang T., Wen G., Huang X., Zhong B., Yu H. Preparation of High Purity BCN Hollow Spheres by Pyrolyzing a Simple Polymeric Precursor. *Cryst. Eng. Comm*, 2010, vol. 12, pp. 3506-3510.

THE STUDY OF BCN FULLERENES. STUDY OF BASIC PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES

Evgeniya V. Boroznina

Candidate of Sciences (Physics and Mathematics) , Associate Professor,
Department of Forensic Examination and Physical Materials Science,
Volgograd State University
boroznina.evgeniya@volsu.ru
Prosp. Universitetsky, 100, 400062 Volgograd, Russian Federation

Dmitry V. Bolshakov

Student, Department of Forensic Examination and Physical Materials Science,
Volgograd State University
NMTb-221_272586@volsu.ru
Prosp. Universitetsky, 100, 400062 Volgograd, Russian Federation

Abstract. This study investigates the physicochemical properties of fullerenes doped with boron and nitrogen atoms, known as BCN fullerenes, focusing on the impact of heteroatomic substitution of carbon atoms on their fundamental characteristics compared to pristine carbon analogs like C_{24}. The research encompasses a comprehensive analysis of their electronic structure, particularly examining modifications in the band gap, which directly affects electrical conductivity, as well as changes in the density of electronic states and potential magnetic moments induced by B and N incorporation. Theoretical calculations were performed using DFT methods. Structural modeling included C_{24} fullerenes with C-C bonds replaced by B-N bonds in various configurations, both within hexagons and pentagons. The calculations revealed that such substitutions are feasible, and the resulting structures are stable, with binding and formation energies comparable to those of pure C_{24}. The position

of the substitution significantly influences the electronic properties: replacing bonds in pentagons increases the band gap by approximately 0.5 eV, while substitution in hexagons decreases it. For instance, the band gap (ΔEg) changed from 1.9212 eV for C_{24} to 2.4678 eV for a structure with two B-N bonds in pentagons and to 1.5892 eV for a structure with two B-N bonds in hexagons. These controlled alterations in the band gap create significant prospects for tailoring BCN fullerenes for applications in high-performance organic semiconductor devices.

Key words: BCN fullerenes, BN substitution, C_{24} fullerenes, binding energy, formation energy, band gap.