

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА  
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 544.227.022.(342.2,343)544.18,544.723(2,5)

ВЛИЯНИЕ ВАКАНСИОННЫХ ДЕФЕКТОВ И КИСЛОРОДА  
НА ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ВОДЫ С ПОВЕРХНОСТЬЮ АЛМАЗА:  
КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

© 2022 г. А. И. Дигурова<sup>a,\*</sup>, Н. А. Львова<sup>a,b,\*\*</sup>

<sup>a</sup>Московский физико-технический институт, Московская область, Долгопрудный, Россия

<sup>b</sup>Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов, Москва, Троицк, Россия

\*e-mail: ryazanova@phystech.edu

\*\*e-mail: nlvova@tisnum.ru

Поступила в редакцию 29.09.2021 г.

После доработки 29.09.2021 г.

Принята к публикации 01.12.2021 г.

Представлены результаты квантово-химического моделирования физической сорбции, молекулярной и диссоциативной хемосорбции молекул воды на поверхности алмаза, содержащей устойчивые моновакансии и примесные атомы кислорода. Показано, что появление вакансий в третьем и первом слоях поверхности приводит к локальному повышению гидрофобности и гидрофильности, соответственно. Обнаружено, что взаимодействие молекул воды с ближайшим окружением вакансий и атомов кислорода в первом слое происходит по единому механизму. Показано, характер диссоциации молекул воды на чистой поверхности влияет на теплоту физической адсорбции последующих молекул.

**Ключевые слова:** поверхность алмаза C(100)–(2 × 1), квантово-химическое моделирование, точечные дефекты, адсорбция воды

**DOI:** 10.31857/S0044453722050089

Исследование взаимодействия поверхности алмазных частиц с водой – важная задача в связи с перспективностью применения наноалмазов в биомедицине. Водные растворы поверхностно-активных веществ используются в качестве модели для изучения взаимодействия гидрофобных и гидрофильных наноалмазов с биологическими тканями [1]. Физико-химические свойства воды на поверхности алмазных частиц изучались различными экспериментальными методами [2–4]. В работе [2] обнаружено увеличение плотности в слое воды, адсорбированной на микро- и наноалмазных частицах, вследствие возможного химического взаимодействия молекул с поверхностью. При исследовании водных дисперсий наноалмазов была выявлена модификация водородных связей между молекулами воды вокруг частиц с гидрированной поверхностью [3]. В работе [4] проведено исследование различия взаимодействия воды с поверхностью наноалмазов, покрытой водородом или кислородом.

Важное свойство наноалмазов – их разнообразная химически активная поверхность [1]. Активными центрами взаимодействия с молекулами воды служат точечные моновакансионные на поверхности алмазных частиц. Грань, соответ-

ствующая плоскости (100), ранее была определена как характерная для алмазной наночастицы с низкой поверхностной энергией [5]. Квантово-химические расчеты вакансионных дефектов в верхних слоях поверхности C(100)–(2 × 1) проводились в ряде исследований [6–9]. В работе [9] определено, что наиболее устойчивой конфигурации моновакансии на чистой поверхности (100) соответствует положение в третьем слое под димерными рядами. Теоретические исследования адсорбции воды проводились для бездефектных реконструированных поверхностей (001) [10] и (111) [11], однако, влияние устойчивых поверхностных моновакансий на характеристики локального взаимодействия остается недостаточно изученным.

Другой важный аспект – влияние водяного поверхностного слоя на гидрофильность и трибологические свойства алмазоподобных углеродных (diamond-like carbon, DLC) пленок и покрытий. В работе [12] были проведены *ab initio* расчеты для исследования механизмов взаимодействия молекул воды и поверхностей DLC, содержащих бор, азот и кислород. Однако влияние примеси О на локальное повышение гидрофильности поверхности алмаза может быть рассмотрено более по-

дробно. Необходимо также отметить, что в работе [12] в качестве модели DLC-пленки была рассмотрена поверхность алмаза  $C(100)-(2 \times 1)$ .

Возможность получения гидрофильной поверхности поликристаллических алмазных пленок, покрытых кислородом, была также показана экспериментально, при химической обработке [13], а также при воздействии кислородной плазмы [13, 14].

Таким образом, выяснение фундаментальных закономерностей взаимодействия поверхности алмаза с молекулами воды — одно из необходимых условий для дальнейшего применения алмаза в современных технологиях. Настоящая работа посвящена квантово-химическому моделированию взаимодействия молекул воды с точечными дефектами поверхности алмаза — устойчивыми моновакансиями и примесными атомами кислорода.

## МЕТОДИКА РАСЧЕТОВ

Использовался подход, успешно примененный ранее при расчетах структуры и свойств (геометрических, электронных, адсорбционных) вакансионных дефектов и комплексов “азот/бор + вакансия” в верхних слоях поверхности алмаза [15–18]. Поверхность упорядоченной структуры  $C(100)$  в реконструкции  $(2 \times 1)$  моделировалась как кластер  $C_{198}H_{100}$ , состоящий из восьми слоев атомов углерода. Оборванные связи, уходящие в объем алмаза, насыщались атомами водорода, согласно модели одновалентных псевдоатомов [19]. Вакансионные и примесные дефекты в различных слоях моделировались путем удаления соответствующего атома углерода или замены его на атом кислорода. Тестовые предварительные расчеты с использованием полуэмпирических приближений PM3, PM6, PM7, реализованных в программном пакете MORAC [20], проводились с целью определения оптимальной расчетной схемы. Проводилось сравнение с данными, полученными в работе [12] методом теории функционала плотности, функционала PBE [21], при учете дисперсионного взаимодействия [22]. Следует отметить, что в полуэмпирических приближениях, использованных в настоящей работе, в выражение для вычисления межъядерного взаимодействия добавлено дополнительное слагаемое, которое может быть интерпретировано как энергия притяжения Ван-дер-Ваальса. На основании результатов тестовых расчетов (изменения энергии кластера при вариации положения примесного атома кислорода, теплоты физической сорбции молекулы воды на бездефектной поверхности и атоме кислорода) было определено, что использование метода PM7 дает возможность получить результаты, различающиеся с данными [12] в пределах не

более 0.1 эВ. Таким образом, для дальнейших расчетов было выбрано приближение PM7.

В стационарных точках системы средние градиенты на атомах не превышали 0.02 эВ/Å. Для моделирования процессов адсорбции молекул был использован расчет координаты реакции, подробное описание которого содержится в работах [16–18]. Значение теплоты адсорбции  $E_{ads}$  молекул на поверхности кластера рассчитывалось по формуле:

$$E_{ads} = E_{sys} - (E_{cl} + nE_{mol}),$$

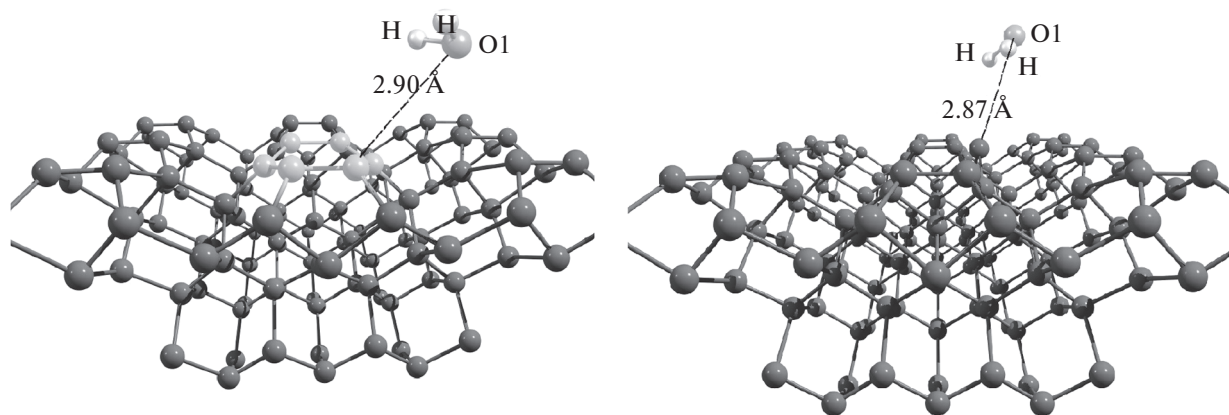
где  $E_{cl}$  и  $E_{mol}$  — полные энергии чистого кластера и изолированной молекулы воды,  $E_{sys}$  — полная энергия системы “кластер +  $n$  адсорбированных молекул”. Таким образом, связанным состояниям соответствуют отрицательные значения  $E_{ads}$ .

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

### *Взаимодействие молекулы воды с вакансией в третьем слое*

**Физическая адсорбция.** Рисунок 1 (слева) иллюстрирует результат физической сорбции одиночной молекулы воды на поверхности алмаза, содержащей вакансионный дефект в третьем слое под димерными рядами. Расчеты показали, что основные параметры — теплота адсорбции (–0.15 эВ), расстояние от молекулы до поверхности, распределение заряда — почти не отличаются от значений для бездефектной поверхности. Таким образом, несмотря на то, что моновакансия в третьем слое — наиболее устойчива из вакансий в приповерхностных слоях, присутствие такого дефекта не вносит существенного изменения в слабое взаимодействие между молекулой воды и поверхностью алмаза.

**Хемосорбция.** Присоединение атома водорода и гидроксильной группы к атомам одного из двух димеров над вакансией происходит с понижением энергии системы “кластер + частица” на 1.40 эВ. Присоединение фрагментов диссоциации следующей молекулы воды к атомам второго димера над вакансией почти не изменяет теплоту адсорбции (–1.30 эВ на одну молекулу). Изначально на чистой поверхности атомы углерода первого-второго слоев над вакансией в третьем слое были объединены  $\pi$ -сопряжением в гексагональную (неплоскую) структуру, подобную графену [9]. В результате диссоциативной адсорбции образуются прочные ковалентные связи между фрагментами молекулы воды и атомами гексагональной структуры, однако, при этом происходит разрушение  $\pi$ -сопряжения между шестью атомами углерода. В результате теплота адсорбции на области вакансии существенно меньше (по модулю), чем аналогичное значение для диссоциативной хемосорбции на атомах димеров поверхности



**Рис. 1.** Физическая сорбция одиночной молекулы воды на вакансионных дефектах: в третьем слое (слева; атомы поверхностной углеродной гексагональной структуры выделены серым цветом); в первом слое (справа). Атомы водорода, насыщающие оборванные связи по краям кластера, не показаны.

без дефекта (около  $-3.40$  эВ). Таким образом, наиболее устойчивые на чистой поверхности вакансионные дефекты, находящиеся в третьем слое, существенно влияют на параметры хемосорбции молекул воды на поверхности алмаза. Атомы ближайшего окружения, формирующие графеноподобную структуру, — менее активные центры взаимодействия с водой по сравнению с атомами димеров бездефектной поверхности. Полученный результат согласуется с экспериментальными измерениями соотношения  $sp^3/sp^2$  в структуре алмазоподобных углеродных пленок и контактного угла [23]: при увеличении доли атомов в  $sp^2$ -гибридном состоянии гидрофобность поверхности увеличивалась.

#### *Взаимодействие с вакансией в первом слое*

**Физическая адсорбция.** Результат физической сорбции одиночной молекулы воды на поверхности алмаза, содержащей вакансионный дефект в первом слое, иллюстрирует рис. 1 (справа). Значение теплоты адсорбции на атоме углерода дефектного димера ( $-0.36$  эВ) указывает на более прочное связывание молекулы с поверхностью по сравнению с рассмотренной выше вакансией в третьем слое. Отмечается различие в распределении заряда: на атоме — адсорбционном центре в данном случае сосредоточен положительный заряд ( $+0.3$  e), соответственно, увеличивается значение отрицательного заряда на атоме кислорода в составе молекулы воды. В случае вакансии в третьем слое атом — адсорбционный центр находится в нейтральном состоянии. Таким образом, увеличение (по модулю) значения теплоты адсорбции можно объяснить усилением кулоновского взаимодействия между молекулой и кластером.

**Молекулярная адсорбция.** Ранее в нашей работе [18] была исследована молекулярная и диссоциативная адсорбция молекулы воды на вакансионном дефекте в первом слое. Было обнаружено устойчивое метастабильное состояние (конфигурация *I*), в котором молекула  $H_2O$  не теряет своей целостности (рис. 2, слева). В таком состоянии формируется ковалентная связь C1—O1 по донорно-акцепторному механизму вследствие обобществления неподеленной электронной пары, изначально локализованной на атоме кислорода. Вследствие образования ковалентной связи энергия системы “кластер + частица” понижается на  $0.8$  эВ по сравнению с начальным состоянием (частица далеко от поверхности кластера). Исследование сходного состояния молекулярной адсорбции на атоме димера бездефектной поверхности показало, что в этом случае энергия повышается на  $0.6$  эВ. В настоящей работе обнаружена также вторая метастабильная конфигурация молекулы воды, хемосорбированной на атоме C1 (рис. 2, справа); различие энергетических параметров адсорбции для двух различных состояний не более  $0.05$  эВ. Однако распределение заряда указывает на большую степень полярности связей в присоединенной молекуле в конфигурации *I*. Распределение заряда и равновесные межатомные расстояния приведены в табл. 1. Параметры адсорбции суммированы в табл. 2. При расчетах использовался метод координаты реакции, в качестве которой выбиралось расстояние между атомом C1 поверхности кластера и атомом кислорода O1 приближающейся молекулы.

Таким образом, области поверхности с вакансионными дефектами в первом слое служат центрами захвата воды в молекулярном виде. Аналогичное состояние адсорбции молекулы воды на примесном атоме бора, замещающем атом угле-

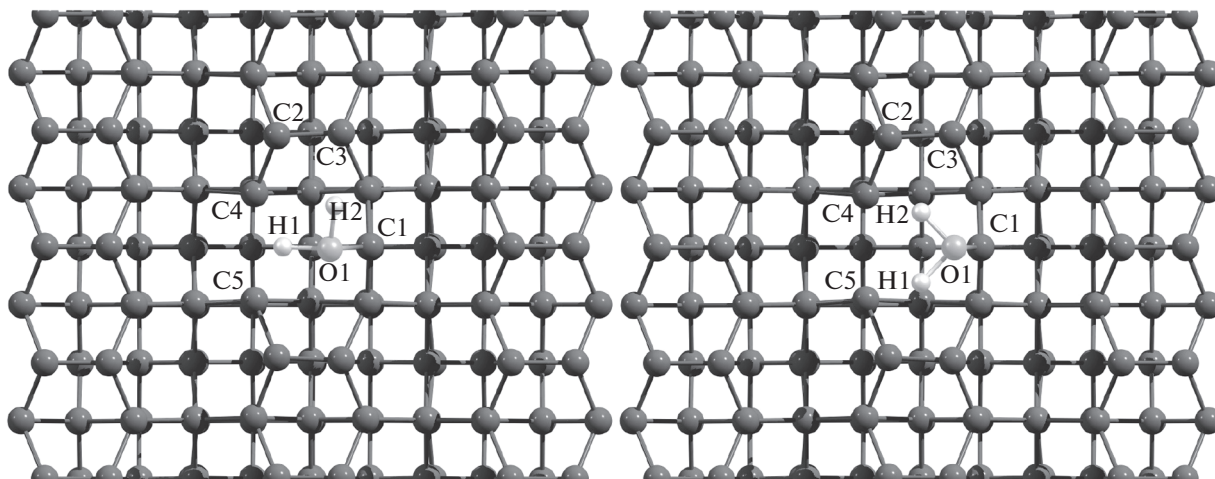


Рис. 2. Молекулярная хемосорбция одиночной молекулы воды на вакансионном дефекте в первом слое (вид сверху): конфигурация 1 (слева); конфигурация 2 (справа).

рода поверхностного димера, было рассмотрено в работе [12].

Далее в настоящей работе было исследовано взаимодействие молекулы воды, хемосорбированной на атоме C1 дефектного димера, со следующей молекулой H<sub>2</sub>O.

Поиск устойчивого состояния приводит к конфигурации, изображенной на рис. 3. Присоединение второй молекулы происходит с формированием прочной водородной связи и понижением энергии системы “кластер с хемосорбированной молекулой + вторая молекула” на 0.68 эВ. Полученное значение  $E_{\text{ads}}$  существенно больше (по модулю), чем теплота физической сорбции одиночной молекулы на бездефектной поверхно-

сти (−0.1 и −0.2 эВ по данным настоящей работы и [12], соответственно). Теплота физической сорбции второй молекулы близка к аналогичной величине для примесного атома бора [12]. Таким образом, молекула воды, захваченная дефектом в состоянии с ковалентной связью, — активный центр присоединения последующих молекул в состоянии с водородными связями. Следовательно, в отличие от вакансионного дефекта в третьем слое, моновакансия в первом слое формирует локальную область, обладающую повышенной гидрофильностью по сравнению с бездефектными участками поверхности.

**Диссоциативная хемосорбция.** Для двух рассмотренных конфигураций (рис. 2) была исследована возможность дальнейшего процесса

Таблица 1. Геометрические и электронные характеристики кластеров C<sub>197</sub>H<sub>100</sub> (вакансия в первом слое) и C<sub>197</sub>H<sub>100</sub>O с хемосорбированной молекулой воды в целостном состоянии

Дефект, конфигурация	$d(\text{C1}-\text{O1})$	$d(\text{O1}-\text{H1})$	$d(\text{O1}-\text{H2})$	$d(\text{O}-\text{H1})$	$b.o.(\text{C1}-\text{O1})$	$b.o.(\text{O1}-\text{H1})$	$b.o.(\text{O1}-\text{H2})$	$b.o.(\text{O}-\text{H1})$
Вакансия, 1	1.44	1.05	1.03	—	0.86	0.80	0.83	—
Вакансия, 2	1.39	1.06	1.06	—	1.00	0.79	0.79	—
Кислород	1.42	1.06	1.03	1.74	0.89	0.78	0.84	0.04
	$Q(\text{C1}), e$	$Q(\text{O}), e$	$Q(\text{O1}), e$	$Q(\text{H1}), e$	$Q(\text{H2}), e$			
Вакансия, 1	−0.31	—	−0.14	+0.26	+0.33			
Вакансия, 2	−0.29	—	0	+0.20	+0.20			
Кислород	−0.35	−0.41	−0.11	+0.26	+0.32			

Обозначения:  $d$  — равновесное межатомное расстояние, Å;  $b.o.$  — порядок связи;  $Q$  — заряд.

**Таблица 2.** Параметры адсорбции молекулы воды атом углерода C1 в ближайшем окружении вакансии в первом слое и примесного атома кислорода

Дефект	Моновакансия				Примесный атом кислорода			
	$E_{\text{ads}}$ , эВ		$d(\text{C1-O1})$ , Å		$E_{\text{ads}}$ , эВ		$d(\text{C1-O1})$ , Å	
Физическая сорбция	-0.36		2.87		-0.36		3.07	
Молекулярная хемосорбция	$E_{\text{act}}$ , эВ	$E_{\text{ads}}$ , эВ	$r$ , Å	$d$ , Å	$E_{\text{act}}$ , эВ	$E_{\text{ads}}$ , эВ	$r$ , Å	$d$ , Å
	0.31	-0.82	1.89	1.39	0.29	-0.73	2.12	1.42
Диссоциативная хемосорбция $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OH} + \text{H}$	$E_{\text{act}}$ , эВ	$E_{\text{ads}}$ , эВ	$r$ , Å	$d$ , Å	$E_{\text{act}}$ , эВ	$E_{\text{ads}}$ , эВ	$r$ , Å	$d$ , Å
	0.75	-3.69	1.61	1.10	0.84	-1.87	1.45	1.04
Диссоциативная хемосорбция $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O} + \text{H} + \text{H}$	$E_{\text{act}}$ , эВ	$E_{\text{ads}}$ , эВ	$r$ , Å	$d$ , Å	$E_{\text{act}}$ , эВ	$E_{\text{ads}}$ , эВ	$r$ , Å	$d$ , Å
	—	—	—	—	1.40	-6.61	1.58	1.10

Обозначения:  $E_{\text{act}}$  — энергия активации,  $E_{\text{ads}}$  — теплота адсорбции,  $d$  — равновесное межатомное расстояние (координата реакции),  $r$  — значение координаты реакции в седловой точке.

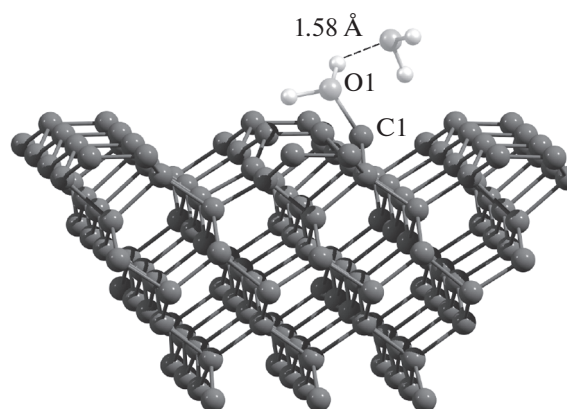
диссоциативной хемосорбции молекулы воды, начиная от метастабильных состояний. Использовался расчет координаты реакции, в качестве которой выбирались расстояния H1–C2 и H2–C3 для конфигурации 1; H1–C5 и H2–C3 для конфигурации 2. Обнаружено, что для обеих конфигураций в результате присоединения атома H2 к атому димера C3 молекула воды диссоциирует на два фрагмента (O1H1 и H2). Формируется единое состояние, в котором гидроксильная группа остается на атоме C1, связь между атомами кислорода и водорода ориентирована в направлении вакансии. В результате диссоциации энергия системы “кластер + молекула” понижается на 3.69 эВ по сравнению с состояниями молекулярной адсорбции, различие энергий активации не более 0.1 эВ (~0.8 эВ). В случае выбора расстояния H1–C2 для начальной конфигурации 1 наиболее вероятен процесс “захвата” атома водорода на атом второго слоя C4 (рис. 2), изначально имеющий обрванную связь ( $E_{\text{act}} = 0.50$  эВ,  $E_{\text{ads}} = -3.20$  эВ); положение гидроксильной группы не изменяется. В случае выбора H1–C5 в качестве координаты реакции (для конфигурации 2)  $E_{\text{act}} = 0.54$  эВ,  $E_{\text{ads}} = -3.40$  эВ.

Таким образом, диссоциация молекулы воды на области вакансионного дефекта происходит по схеме  $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OH} + \text{H}$ , в результате возникают два центра взаимодействия с последующими молекулами: атом водорода и гидроксильная группа.

#### Взаимодействие с ближайшим окружением примесного атома кислорода

**Молекулярная хемосорбция.** Рисунок 4 иллюстрирует примесный атом кислорода, замещаю-

щий атом углерода поверхностного димера. В отличие от примесей бора и азота, присутствие двухвалентного атома кислорода приводит к разрушению димерной связи и, соответственно, к положению атома C1 углерода первого слоя, близкого к положению на неперестроенной поверхности C(100)–(1 × 1). Таким образом, конфигурация орбиталей атома C1, формирующего две  $\sigma$ -связи с атомами углерода второго слоя и имеющего ненасыщенную связь, аналогична орбиталю атома дефектного димера в ближайшем окружении моновакансии в первом слое (рис. 2). Соответственно, можно предположить механизм локального увеличения гидрофильности поверхности в ближайшем окружении примесного атома кислорода, не рассмотренный в работе [12].



**Рис. 3.** Две молекулы воды на вакансионном дефекте в первом слое: молекулярная адсорбция первой молекулы и физическая сорбция второй молекулы.

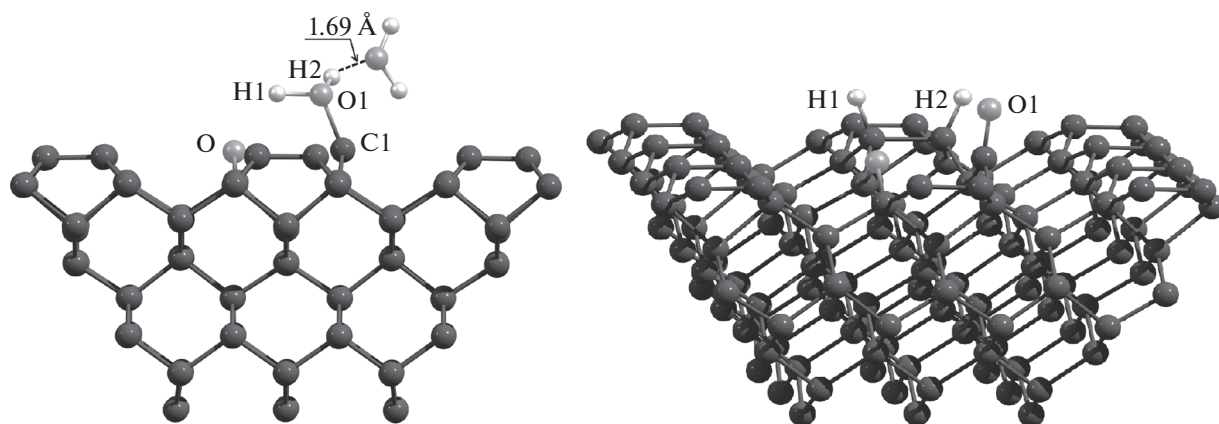


Рис. 4. Адсорбция молекул воды в ближайшем окружении примесного атома кислорода: молекулярная и физическая сорбция (слева); диссоциативная хемосорбция (справа).

В настоящем исследовании поиск устойчивого состояния хемосорбции молекулы воды привел к конфигурации, в которой образуется ковалентная связь по донорно-акцепторному механизму между атомом кислорода O1 и C1 (рис. 4, слева). Молекула воды не теряет целостности, аналогично хемосорбции на области одиночной вакансии. Распределение заряда и равновесные межатомные расстояния приведены в табл. 1. Согласно проведенным расчетам, замещение моновакансии атомом кислорода не привело к существенному изменению параметров хемосорбции, однако необходимо отметить следующие отличия (табл. 2). В седловой точке реакции расстояние между молекулой и поверхностью (C1–O1) равно 1.9 Å при адсорбции на область моновакансии; в случае присоединения к ближайшему окружению примесного атома кислорода аналогичное расстояние 2.1 Å. Полученный результат можно объяснить образованием слабой водородной связи между атомом примеси и атомом водорода в составе приближающейся к поверхности молекулы воды. Формирование водородной связи отмечается, начиная с расстояния C1–O1 (координаты реакции)  $\sim 2.5$  Å, в результате происходит более активное взаимодействие молекулы с поверхностью и, соответственно, уменьшение активационного барьера по сравнению с адсорбцией на моновакансию (табл. 2).

Таким образом, наличие в первом слое атома углерода C1, конфигурация орбиталей которого соответствует  $sp^2$ -гибридному состоянию, в ближайшем окружении примесного атома кислорода, приводит к возможности захвата воды в молекулярном виде. Далее было рассмотрено взаимодействие следующей молекулы  $H_2O$  с молекулой, хемосорбированной на поверхности (рис. 4, слева). Как и в случае моновакансионного дефекта (рис. 3), в устойчивом состоянии формируется водородная связь между молекулами, что сопро-

вождается уменьшением энергии системы “кластер с хемосорбированной молекулой + вторая молекула” на 0.5 эВ ( $E_{ads} = -0.5$  эВ). Эта величина существенно больше (по модулю), чем теплота физической сорбции одиночной молекулы на бездефектной поверхности, однако меньше (по модулю), чем аналогичное значение для случая адсорбции молекул на области моновакансии ( $-0.8$  эВ). Полученное различие можно объяснить некоторым уменьшением суммарной заселенности орбиталей атомов в составе первой молекулы воды, хемосорбированной на кластере, содержащем примесь кислорода.

Таким образом, несмотря на отсутствие связанных состояний молекул воды непосредственно на примесном атоме кислорода, в ближайшем окружении примесных дефектов находятся атомы углерода, являющиеся активными центрами захвата воды в молекулярном виде в состоянии хемосорбции. Как и в случае моновакансии, хемосорбированные молекулы становятся центрами присоединения последующих молекул с образованием достаточно прочных водородных связей. Следовательно, локальное повышение гидрофильности поверхности происходит по единому механизму для моновакансий в первом слое и примесных атомов кислорода, замещающих атомы углерода димеров.

**Диссоциативная хемосорбция.** Далее была рассмотрена диссоциативная хемосорбция на поверхности кластера одиночной молекулы воды из найденного состояния молекулярной хемосорбции. Были использованы расчеты координаты реакции, в качестве которых выбирались расстояния H1–C2 или H2–C3 (рис. 2, слева). Обнаружено, что в первом случае наиболее вероятен процесс диссоциации по схеме:  $H_2O \rightarrow O + H + H$ ; при уменьшении расстояния H1–C2 до 1.55 Å присоединение атома H2 к соответствующему атому

димера С3 происходит спонтанно. Диссоциативная хемосорбция нуждается в энергии активации  $E_{\text{act}} = 1.4$  эВ и приводит к конфигурации, изображенной на рис. 4 (справа): два атома водорода присоединяются к атомам ближайшего димера, атом кислорода молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  остается на атоме С1. Следует отметить, что величина  $E_{\text{act}}$  близка к энергии активации диссоциативной адсорбции на ближайшем окружении примесного атома азота в первом слое, рассчитанной авторами [12] методом DFT (1.37 эВ). Однако, в работе [12] рассматривалась диссоциация на атом водорода и гидроксильную группу, процесс рассчитывался, начиная от начального состояния “частица далеко от поверхности”, минуя какое-либо метастабильное связанное состояние. При выборе координаты реакции  $\text{H}_2-\text{C}_3$  происходит диссоциация на два фрагмента (табл. 2).

В результате диссоциативной адсорбции молекулы воды на атомах ближайшего окружения примесного атома кислорода появляются три (помимо О) центра адсорбции последующих  $\text{H}_2\text{O}$ . Поиск устойчивых состояний двух молекул воды приводит к конфигурации, изображенной на рис. 5. Атомы кислорода О и О1 образуют две водородные связи с атомами Н3 и Н4, соответственно. Кроме того, образуются две водородные связи между атомами Н1 и Н2, хемосорбированными на поверхности, и атомами кислорода в составе двух дополнительных молекул воды ( $\text{H}_1-\text{O}_2$  и  $\text{H}_2-\text{O}_3$ ). В результате энергия системы “кластер с хемосорбированной молекулой + две дополнительные молекулы” понижается на 0.75 эВ по сравнению с начальным состоянием, в котором две дополнительные (невзаимодействующие) молекулы находились далеко от поверхности кластера. Необходимо отметить, что в случае присоединения молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  к одиночному атому водорода, хемосорбированному на атоме углерода димера (с образованием водородной связи) теплота физической сорбции равна (−0.16) эВ. Если же молекула воды образует водородную связь с гидроксильной группой на поверхности,  $E_{\text{ads}} = -0.37$  эВ [12]. Таким образом, суммарная теплота адсорбции двух дополнительных молекул воды

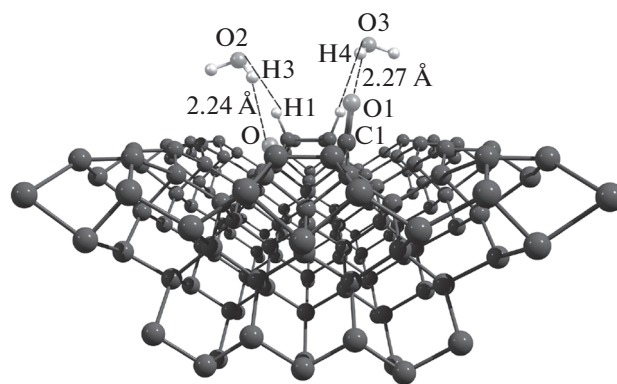


Рис. 5. Физическая сорбция двух молекул воды в ближайшем окружении примесного атома кислорода.

зависит от характера первичной диссоциации молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ . Если диссоциация проходила по схеме:  $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H} + \text{OH}$ , то каждый из фрагментов диссоциации образует по одной водородной связи с дополнительной молекулой. Хемосорбция атома кислорода и двух атомов водорода делает возможным образование четырех водородных связей с двумя дополнительными молекулами и, соответственно, с их более прочным связыванием с поверхностью кластера. В табл. 3 суммированы результаты расчетов распределения заряда и межатомных расстояний в конфигурации, изображенной на рис. 5.

Результаты расчетов согласуются с экспериментальными данными [24]: гидрофильность поверхности алмазоподобных углеродных пленок увеличивается с ростом содержания примеси кислорода.

Таким образом, влияние моновакансий на локальные свойства поверхности алмаза зависит от положения дефектов и может приводить как к увеличению, так и к уменьшению гидрофильности. Атомы кислорода на поверхности формируют локальную область, обладающую повышенной гидрофильностью.

Таблица 3. Геометрические и электронные характеристики кластера  $\text{C}_{197}\text{H}_{102}\text{O}_2$  с двумя адсорбированными молекулами воды (к рис. 5)

Дефект	$d(\text{O}-\text{H}_3)$ , Å	$d(\text{H}_1-\text{O}_2)$ , Å	$d(\text{C}_1-\text{O}_1)$ , Å	$d(\text{O}_1-\text{H}_4)$ , Å	$d(\text{H}_2-\text{O}_3)$ , Å
Кислород	2.24	2.42	1.20	2.27	2.30
Дефект	$Q(\text{C}_1)$ , e	$Q(\text{O})$ , e	$Q(\text{O}_1)$ , e	$Q(\text{H}_1)$ , e	$Q(\text{H}_2)$ , e
Кислород	+0.50	−0.38	−0.42	+0.18	+0.18

Обозначения:  $d$  – равновесное межатомное расстояние,  $Q$  – заряд.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 18-29-19019).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Vervalde A.M., Laptinskiy K.A., Burikov S.A. et al.* // *J. Colloid Interface Sci.* 2019. V. 547. P. 206.
2. *Batsanov S.S., Batsanov A.S.* // *Chem. Phys. Lett.* 2016. V. 651. P. 8.
3. *Petit T., Puskar L., Dolenko T. et al.* // *J. Phys. Chem. C.* 2017. V. 121. P. 5185.
4. *Stehlik S., Glatzel T., Pichot V. et al.* // *Diam. Relat. Mater.* 2016. V. 63. P. 97.
5. *Barnard A.S., Sternberg M.* // *J. Phys. Chem. B.* 2005. V. 109. P. 17107.
6. *Long R., Dai Y., Yu L. et al.* // *Appl. Surf. Sci.* 2008. V. 254. P. 6478.
7. *Nie S., Shen W., Shen S. et al.* // *Appl. Sci.* 2021. V. 11. P. 1896.
8. *Stacey A., Dontschuk N., Chou J.-P. et al.* // *Adv. Mater. Interf.* 2019. V. 6. P. 1801449.
9. *Lvova N., Ponomarev O., Ryazanova A.* // *Comput. Mater. Sci.* 2017. V. 131. P. 301.
10. *Manelli O., Corni S., Righi M.C.* // *J. Phys. Chem. C.* 2010. V. 114. P. 7045.
11. *Levita G., Kajita S., Righi M.C.* // *Carbon.* 2018. V. 127. P. 533.
12. *Latorre C.A., Ewen J.P., Dini D. et al.* // *Carbon.* 2021. V. 171. P. 575.
13. *Mertens M., Mohr M., Brühne K. et al.* // *Appl. Surf. Sci.* 2016. V. 390. P. 526.
14. *Montaño-Figueroa A.G., Alcantar-Peña J.J., Tirado P. et al.* // *Carbon.* 2018. V. 139. P. 361.
15. *Ponomarev O.V., Ryazanova A.I., Lvova N.A.* // *Surf. Sci.* 2018. V. 667. P. 92.
16. *Ananina O.Yu., Ponomarev O.V., Ryazanova A.I., Lvova N.A.* // *Nanosystems: Phys. Chem. Math.* 2018. V. 9. P. 61.
17. *Ryazanova A., Lvova N.* // *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2019. V. 93. P. 751.
18. *Lvova N., Ananina O.* // *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2013. V. 87. P. 1515.
19. *Mikheikin I., Abronin I., Zhidomirov G. et al.* // *J. Mol. Catal.* 1977/78. V. 3. P. 435.
20. MOPAC2016, [HTTP://OpenMOPAC.net/](http://OpenMOPAC.net/), Version 16.158W, J.J.P. Stewart, Stewart Computational Chemistry, Colorado Springs, CO, USA.
21. *Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M.* // *Phys. Rev. Lett.* 1996. V. 77. P. 3865.
22. *Grimme S., Antony J., Ehrlich S. et al.* // *J. Chem. Phys.* 2010. V. 132. P. 154104.
23. *C. Wei, W.-J. Pan, M.-S. Hung* // *Surf. Coat. Technol.* 2013. V. 224. P. 8.
24. *Moghadam R.Z., Ehsani M.H., Dizaji H.R. et al.* // *Mater. Res. Express.* 2021. V. 8 P. 035601.