GU J Sci, Part C, 8(1): 141-149 (2020)

Gazi Üniversitesi

Fen Bilimleri Dergisi

PART C: TASARIM VE TEKNOLOJİ

http://dergipark.gov.tr/gujsc

Theoretical Study of CCl_3 Adsorption on C_{20} Fullerene

Ferhat DEMİRAY

Bolu Abant Izzet Baysal University Faculty of Engineering, Department of Computer Engineering, 14280, Bolu/TURKEY

Article Info:

Research article
Received: 28/11/2019
Revision 30/11/2019
Accepted: 04/02/2020

Highlights

- *Functionalization of Fullerene*
- *Semiconductor Materials.*

Keywords

Density Functional Theory
C_{20} Fullerene
CCl_3
Molecular Structures

Graphical/Tabular Abstract

In this study, structural and electronic properties of CCl_3 doped fullerene ($C_{20}CCl_3$) were obtained by using Density Functional Theory. When the GapHL value obtained for the $C_{20}CCl_3$ molecule was compared with the GapHL value obtained for the CCl_3 molecule, we observed a decrease in the GapHL value for the $C_{20}CCl_3$ molecule. Figure A shows the optimized $C_{20}CCl_3$ molecular structure obtained by using the GGA approximation and the density of states for this structure.

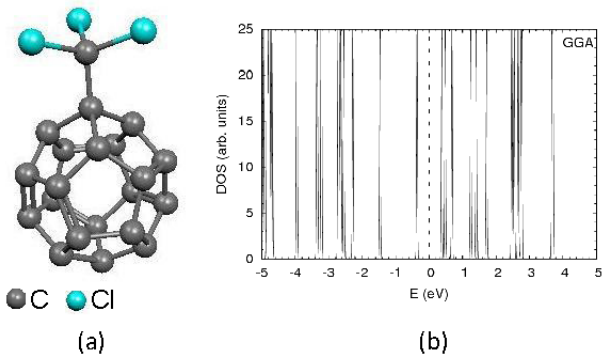


***Figure A**. (a) Optimized $C_{20}CCl_3$ molecular structure, (b) Density of states for $C_{20}CCl_3$ molecule.*

Purpose: The aim of this study is to investigate the structural and electronic properties of the new $C_{20}CCl_3$ molecule obtained by CCl_3 adsorption on the outer surface of C_{20} fullerene.

Theory and Methods: Geometry optimization, total energy, and electronic structure calculations were carried out in SIESTA code using the density functional theory (DFT) within the local density approximation (LDA) and the generalized gradient approximation (GGA). No symmetry constraints were imposed during the conjugate gradient structure optimizations, continued until all force components are less than 0.01 eV/Å.

Results: In optimized $C_{20}CC1_3$ structure, bond lengths between C - Cl atoms increased with respect to bond lengths in $CC1_3$ molecular structure. In this calculations, adsorption energy was obtained as -4.17 eV and -3.41eV for LDA and GGA, respectively. GapHL values in the molecular structure obtained by combining CCl_3 and fullerene were obtained as 0.57 and 0.73 eV for LDA and GGA, respectively.

Conclusion: The results of the study showed that the $C_{20}CCl_3$ molecule can be evaluated as a semiconductor material for both LDA and GGA approach according to GapHL values.

*Corresponding author, e-mail: ferhatdemiray@ibu.edu.tr
DOI: 10.29109/gujsc.652303

GU J Sci, Part C, 8(1): 141-149 (2020)

Gazi Üniversitesi

Fen Bilimleri Dergisi

PART C: TASARIM VE TEKNOLOJİ

http://dergipark.gov.tr/gujsc

C_{20} Fullerene CCl_3 Adsorpsiyonunun Teorik Olarak İncelenmesi

Ferhat DEMİRAY

Bolu Abant İzzet Baysal Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Bilgisayar Mühendisliği Bölümü, 14280,Bolu/TÜRKİYE

Makale Bilgisi

Araştırma makalesi
Başvuru: 28/11/2019
Düzeltme: 30/11/2019
Kabul: 04/02/2020

Anahtar Kelimeler

Yoğunluk Fonksiyonel Teori
C_{20} Fulleren
CCl_3
Moleküler Yapılar

Keywords

Density Functional Theory
C_{20} Fullerene
CCl_3
Molecular Structures

Öz

Bu çalışmada, Yoğunluk Fonksiyonel Teori (DFT) kullanılarak, C_{20} fullerene CCl_3 (karbon triklorür) katkılanması ile elde edilen $C_{20}CCl_3$ molekülünün yapısal ve elektronik özellikleri incelendi. Yapılan hesaplamalarda adsorpsiyon enerjileri LDA ve GGA için sırası ile -4.17 eV ve -3.41 eV olarak elde edilmiştir. Optimize edilmiş $C_{20}CCl_3$ yapıda C – Cl atomları arasındaki bağ uzunluklarının CCl_3 moleküler yapıdaki bağ uzunluklarına göre arttığı gözlemlenmiştir. CCl_3 molekülünün fullerende bağlandığı karbon atomunun, fulleren yapı içinde bağ yaptığı diğer karbon atomları ile arasındaki bağ uzunluklarının da arttığı hesaplanmıştır. CCl_3 ve fullerenin birleşmesi ile elde edilen moleküler yapıda GapHL değerleri LDA ve GGA için sırası ile 0.57 ve 0.73 eV olarak elde edilmiştir. $C_{20}CCl_3$ molekülü GapHL değerlerine göre hem LDA hemde GGA yaklaşımı için yarıiletken malzeme olarak değerlendirilebilir.

Theoretical Study of CCl_3 Adsorption on C_{20} Fullerene

Abstract

In this study, structural and electronic properties of CCl_3 (carbon trichloride) doped fullerene ($C_{20}CCl_3$) were obtained by using Density Functional Theory. In this calculations, adsorption energy was obtained as -4.17 eV and -3.41eV for LDA and GGA, respectively. In optimized $C_{20}CC1_3$ structure, bond lengths between C - Cl atoms increased with respect to bond lengths in $CC1_3$ molecular structure. It has been calculated that the bond lengths between the carbon atom which the CCl_3 molecule is attached in the fullerene and the other carbon atoms which it is bonded are also increased. GapHL values in the molecular structure obtained by combining CCl_3 and fullerene were obtained as 0.57 and 0.73 eV for LDA and GGA, respectively. The $C_{20}CCl_3$ molecule can be evaluated as a semiconductor material for both LDA and GGA approach according to GapHL values.

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Nanoteknoloji alanındaki gelişmeler ile birlikte fullerenler araştırmacılar tarafından büyük ilgi görmektedir. Fullerenler karbon elementinin nano-allotroplarındandır ve çok sayıda karbon atomunun bir araya gelmesi ile oluşan küresel yapılardır. Bütün fulleren moleküllerinde karbon atomları çift sayıda yer almaktadır. Karbon atomları fullerenlerde beşgen, altıgen ve yedigen halkalar olarak yer alırlar. İlk keşfedilen fulleren C_{60} molekülüdür [1,2]. C_{60} molekülü on iki tane beşgen ve yirmi tane altıgenden oluşur ve bilinen en yaygın fulleren formudur. C_{60}' dan başka çok sayıda fulleren molekülü bulunmaktadır. Bilinen en büyük fulleren yapı C_{540} molekülüdür.

Fullerenler ilgi çekici özelliklerinden dolayı birçok araştırmanın konusu olmuştur. Hidrojen depolama [3,4], biyolojik çalışmalar [5 - 7], kimya [8 - 10] ve ilgili diğer alanların yanı sıra fullerenlerin işlevselleştirilmeleri üzerine [11 - 16] birçok araştırma yapılmıştır. Bunun yanı sıra nanoölçekli cihazlarda temel elemanlar olarak umut verici yapılardır ve fulleren temelli cihaz örnekleri deneysel ve teorik olarak çalışılmıştır [17, 18].

Fulleren ailesinin en küçük üyesi C_{20} olarak bilinir. C_{20} molekülünün halka, kase ve kafes (ring, bowl ve cage) olmak üzere üç farklı izomeri bulunmaktadır. Deneysel çalışma yapılmadan önce bu yapılardan

hangisinin daha kararlı olduğuna dair teorik çalışmalar sunulmuştur. Bu çalışmalarda kullanılan metoda bağlı olarak, halka yapının [19 - 21] veya kafes yapının [22 - 25] daha kararlı olduğunu gösteren çalışmalar literatürde bulunmaktadır. C_{20} fullerenin üç farklı izomerinin gaz fazındaki sentezi ve karakterizasyonu ilk olarak Prinzbach ve arkadaşları tarafından deneysel olarak 2000 yılında gerçekleştirilmiştir [26]. Bu molekülün farklı izomerlerinin karakterizasyonu anlamak için yapılan teorik çalışmalar da bulunmaktadır. [27 - 30].

C_{60} molekülüne CCl_2 (karbon diklorür) [31 - 33], C_{70} molekülüne CCl_2 [34] eklenmesi ve fulleren katyonlarının işlevselleştirilmesi üzerine literatürde çalışmalar bulunmaktadır [35 - 37]. Bildiğimiz kadarıyla C_{20} fullerenin izomeri olan kafes yapısına, CCl_3 molekülünün katkılanması üzerine herhangi bir çalışma bulunmamaktadır. Bu çalışmadaki öncelikli amacımız ileride yapılacak deneysel ve teorik çalışmalara bir öngörü sağlamaktır. Yaptığımız bu teorik çalışmada, fulleren C_{20}' nin CCl_3 (karbon triklorür) molekülü katkılanması ile elde edilecek yeni $C_{20}CCl_3$ molekülünün yapısal ve elektronik özelliklerinde meydana gelecek değişiklikler incelendi.

2. TEORİK HESAPLAMA YÖNTEMİ (THEORETICAL CALCULATION METHOD)

Geometri optimizasyonları, toplam enerji ve elektronik yapı hesaplamaları yerel yoğunluk yaklaşımı (LDA) ve genelleştirilmiş gradyent yaklaşımı (GGA) kullanılarak SIESTA [38] kodunda belirtildiği gibi Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT) [39,40] temel alınarak gerçekleştirildi. Değiş-tokuş-korelasyon enerji fonksiyoneli için LDA ve GGA yaklaşımında sırası ile Perdew-Zunger parametrizasyonu [41] ve Perdew–Burke–Ehrenzhof (PBE) parametrizasyonu [42] kullanıldı. Baz seti için ise polarize orbitaller ile genişletilmiş çift-ζ orbitalleri kullanıldı. Valans elektronlarının davranışı, Kleinman-Bylander [43] tamamen ayrılabilir biçimlerinde kısmi kor düzeltmeleri ile Troullier-Martins norm korunumlu psödo potansiyel [44] kullanılarak tanımlandı. Optimize geometriler elde edilirken bir simetri kısıtlaması kullanılmadı ve her bir atom üzerindeki tüm kuvvet bileşenleri 0.01 eV/Å'dan küçük olana kadar eşlenik gradyent algoritması kullanılarak gerçekleştirildi.

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR (RESULTS AND DISCUSSIONS)

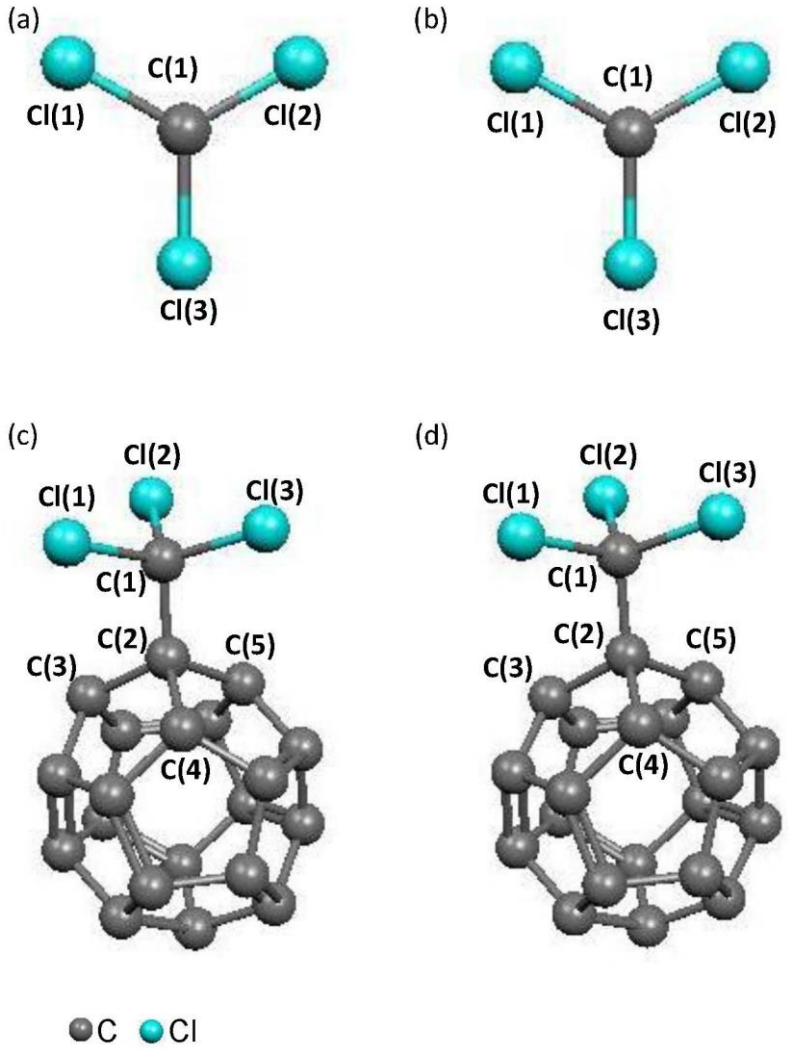
3.1. Yapısal Özellikler (Structural Properties)

Optimize edilmiş moleküler yapıların adsorpsiyon (soğrulma) enerjileri,

$$E_{ads} = E(C_{20}CCl_3) - E(C_{20}) - E(CCl_3) \quad (1)$$

formülü kullanılarak hesaplandı. Bu formüldeki; $E(C_{20}CCl_3)$, elde edilen yeni moleküler yapı olan $C_{20}CCl_3$' ün toplam enerjisi, $E(C_{20})$, saf fullerenin toplam enerjisi ve $E(CCl_3)$, CCl_3 molekülünün toplam enerjisini ifade etmektedir. Yapılan hesaplamalarda adsorpsiyon enerjisi, GGA ve LDA için sırası ile -3.40 eV ve -4.17 eV olarak hesaplanmıştır. Soğrulma enerjisinin negatif değeri bize soğrulmanın ekzotermik olduğunu göstermektedir.

Optimize edilmiş moleküler yapılar Şekil 1.' de gösterilmektedir. Şekil 1(a), (b)' de sırası ile LDA ve GGA yaklaşımları kullanılarak elde edilen CCl_3 molekülü verilmektedir. CCl_3 molekülünde C – Cl bağ uzunlukları LDA için 1.70 Å ve GGA için de 1.72 Å olarak hesaplanmıştır. Şekil 1(a), (b)' de görüldüğü gibi CCl_3 molekülü düzlemseldir ve Cl – C – Cl atomları arasındaki bağ açıları hem LDA hem de GGA için yaklaşık 120^0 değerindedir. Karbon triklorür molekülünün fullerene katkılanması ile elde edilen $C_{20}CCl_3$ yapıda C – Cl bağ uzunlukları artmaktadır ve LDA ve GGA için sırasıyla 1.77 Å ve 1.79 Å olarak hesaplandı. Cl – C(1) – Cl arasındaki bağ açıları LDA için ortalama 110.4^0 ve GGA için 109.9^0 olarak elde edilmiştir ki bu değer C(1) atomunun sp^3 hipritleşmesi yaptığını göstermektedir ve C(1) ve Cl atomlarından oluşan yapı üçgen piramit şeklindedir. C(1) – C(2) – C(a) (C(a) = C(3), C(4), C(5) ile işaretlenmiş karbon atomları) arasındaki açı da ortalama LDA ve GGA için sırasıyla 117.3^0 ve 117.5^0 olarak elde edilmiştir. Tablo 1.' de verilen karbon atomları arasındaki bağ uzunlukları ve Şekil 1.' de görülebileceği gibi C(2) atomu ile C(3), C(4) ve C(5) atomları arasında oluşan üçgen piramit yapıdan dolayı, C(2) atomunun da sp^3 hipritleşmesi yaptığı görülmektedir.



Şekil 1. *Optimize edilmiş molekül yapıları (a) CCl_3, (c) $C_{20}CCl_3$, LDA ile (b) CCl_3, (d) $C_{20}CCl_3$ GGA ile optimize edilmiş moleküler yapılar. C atomları gri ve Cl atomları mavi renkte gösterilmiştir.*

Yapılan hesaplamalarda $C_{20}CCl_3$ molekülü için elde edilen seçilmiş bağ uzunlukları Tablo 1.' de verilmektedir. Katkılama yapılmamış fullerende C(2) atomunun diğer karbon atomları ile yaptığı bağ uzunlukları C(2) – C(3), C(2) – C(4), C(2) – C(5) LDA ve GGA yaklaşımında sırası ile 1.46, 1.46, 1.45 Å ve 1.50, 1.45, 1.45 Å olarak elde edilmiştir. Bu bağ uzunluklarının arttığı Tablo 1.' den görülmektedir.

Tablo 1. *$C_{20}CCl_3$ molekülü için seçilmiş hesaplanan bağ uzunlukları. Bağ uzunlukları Angstrom (Å) cinsinden verilmiştir.*

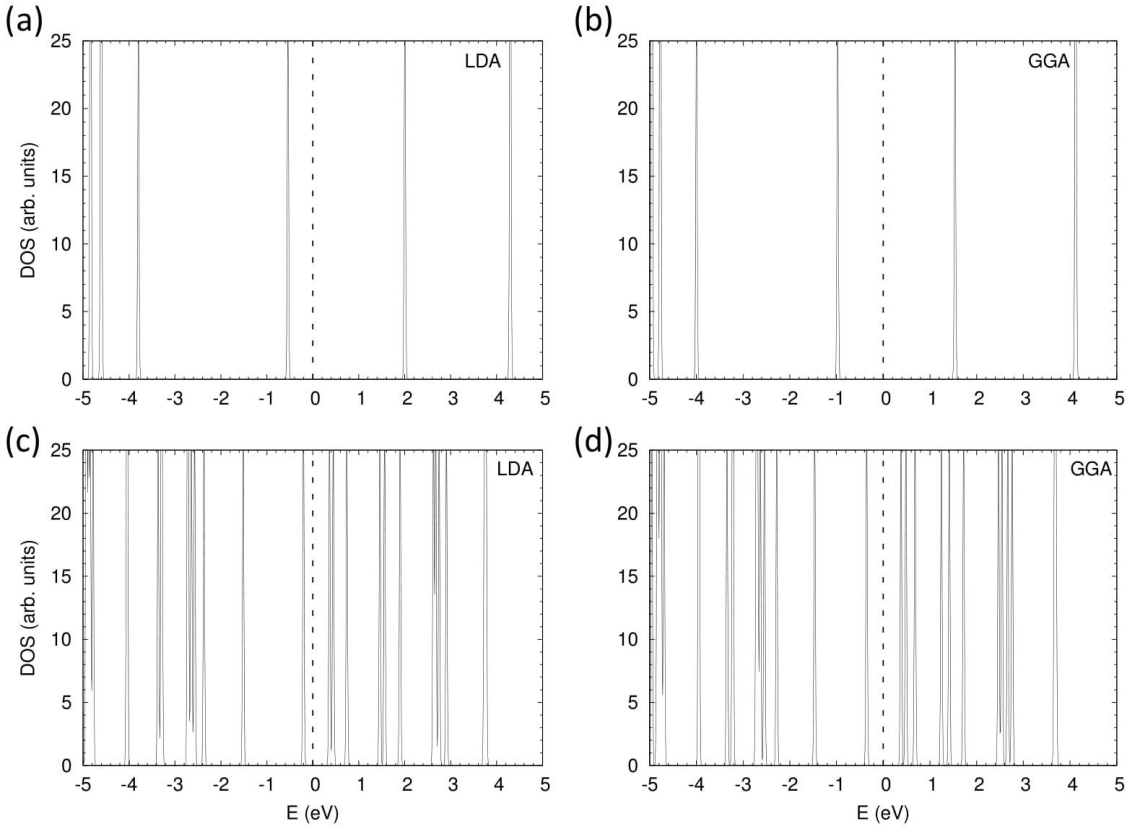
		C(1)-C(2)	**C(2)-C(3)**	**C(2)-C(4)**	**C(2)-C(5)**	**C(1)-Cl**
Bu çalışma	LDA	1.52	1.55	1.54	1.54	1.77
	GGA	1.54	1.56	1.56	1.57	1.79
Teorik[a]	$\{R\text{-}C_{60}\}^+$	1.578	1.529	1.507	1.529	
Teorik[b]	$\{R\text{-}C_{20}H_{10}\}^+$	1.618	1.488	1.492	1.492	
Deney[c]	$C_{20}H_{10}R^+$	1.613(7)	1.499(7)	1.491(7)	1.519(7)	

[a] Rogachev ve ark. [35],[b] Rogachev ve ark. [36] [c] Zabula ve ark. [37]

Tablo 1.' den görülebileceği gibi elde edilen bağ uzunlukları, C_{20} fullerenin izomeri olan kase yapı için daha önce yapılan deneysel ve teorik çalışmanın yanı sıra C_{60} fulleren katyonları üzerine yapılan çalışmalar ile uyum içerisindedir.

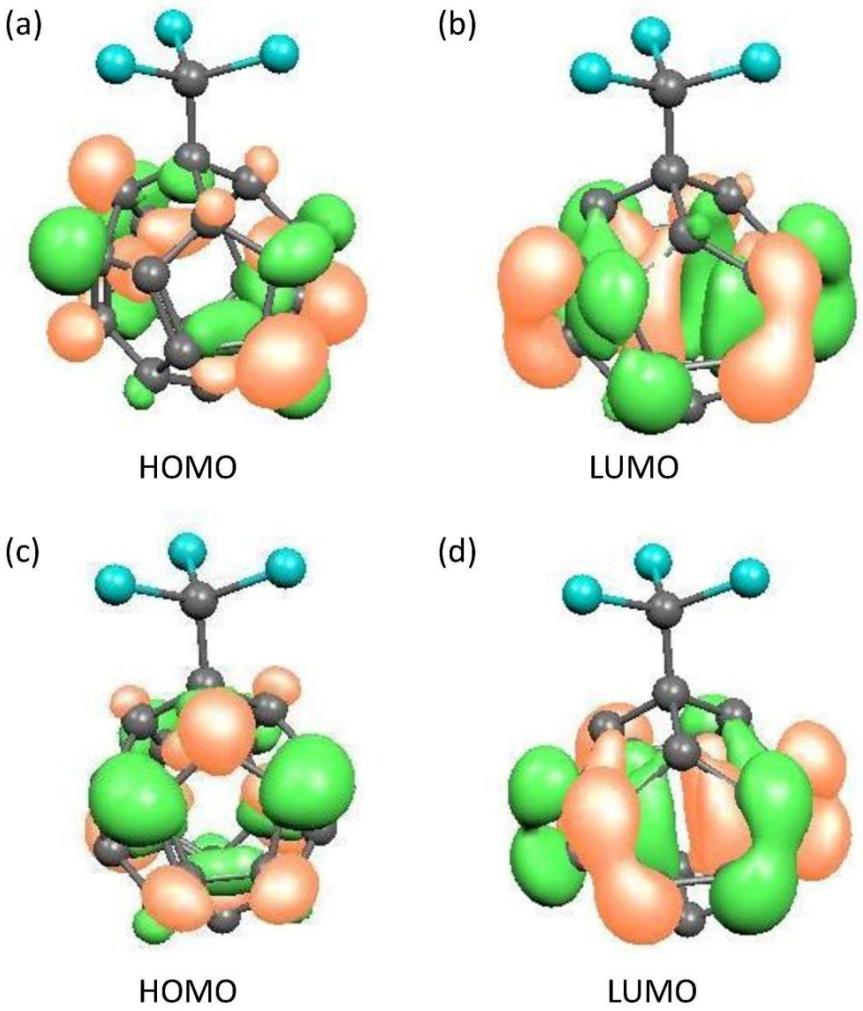
3.2. Elektronik Özellikler (Electronic Properties)

Optimize edilmiş moleküler yapılar için durum yoğunlukları Şekil 2.' de gösterilmektedir. Burada enerjiler kesikli çizgi ile gösterilen Fermi enerji seviyesine (E_F) göredir. Moleküllerin elektronik yapılarını belirlemek için, dolu moleküler orbitallerin en yüksek enerjili olanı (HOMO) ile boş moleküler orbitallerin en düşük enerjili olanı (LUMO) arasındaki fark alınarak, optimize edilmiş yapıların enerji aralığı HOMO – LUMO gap (GapHL) hesaplandı.



Şekil 2. *Optimize edilmiş (a) CCl_3, (c) $C_{20}CCl_3$, LDA için (b) CCl_3, (d) $C_{20}CCl_3$ GGA için durum yoğunlukları (DOS). Enerjiler kesikli çizgi ile gösterilen Fermi enerji seviyesine (E_F) göredir.*

Şekil 2.(a) ve (b)' den görüldüğü gibi karbon triklorür için elde edilen GapHL değerleri GGA ve LDA için sırasıyla 2.51 ve 2.54 eV değerindedir. CCl_3 molekülünün fullerene katkılanması ile elde edilen $C_{20}CCl_3$ yapı için durum yoğunlukları Şekil 2.(c) ve (d)' de gösterilmektedir ve GapHL değerleri azalmaktadır. GapHL değerleri GGA ve LDA için sırası ile 0.73 ve 0.57 eV hesaplanmıştır. Elde edilen bu GapHL değerlerine göre $C_{20}CCl_3$ molekülü hem LDA hemde GGA yaklaşımı için yarıiletken malzeme olarak değerlendirilebilir. Elde ettiğimiz GapHL değerini karşılaştırabileceğimiz herhangi bir deneysel yada teorik veriye literatürde rastlanmamıştır.



Şekil 3. *(a), (b) LDA, (c), (d) GGA yaklaşımları için $C_{20}CCl_3$ yapının moleküler sınır orbitalleri.*

Şekil 3.' de $C_{20}CCl_3$ moleküler yapı için üç boyutlu eş değer yüzeyler olarak HOMO – LUMO çizimleri gösterilmektedir. Burada dalga fonksiyonundaki farklı renkler farklı fazları göstermektedir. Şekil 3.' den görülebileceği gibi her iki yaklaşım için LUMO seviyesi CCl_3 hariç fullerenin her tarafında kendini göstermekle beraber C(2) atomunun bağ yaptığı diğer karbon atomları ile fazla karışmamıştır. HOMO seviyesi ise CCl_3 hariç fullerenin her tarafında kendini göstermektedir.

4. ÖZET VE SONUÇ (SUMMARY and CONCLUSION)

Yoğunluk Fonksiyonel Teori (DFT) kullanılarak, C_{20} fullerene CCl_3 (karbon triklorür) katkılanması ile elde edilen yeni moleküler yapının yapısal ve elektronik özellikleri incelendi. Elde edilen sonuçlara göre adsorpsiyon enerjileri LDA ve GGA için sırası ile -4.17 eV ve -3.41 eV olarak hesaplandı. Optimize edilmiş CCl_3 moleküler yapıdaki C – Cl atomları arasındaki bağ uzunluklarının $C_{20}CCl_3$ yapıda arttığı hesaplanmıştır. CCl_3 molekülünün fullerende bağlandığı karbon atomunun, fulleren yapı içinde bağ yaptığı diğer karbon atomları ile arasındaki bağ uzunluklarının da arttığı hesaplanmıştır. CCl_3 moleküler yapıda LDA ve GGA için 2.54 ve 2.51 eV GapHL değerine sahiptir ki yalıtkan malzeme olarak değerlendirilebilir. $C_{20}CCl_3$ moleküler yapıda GapHL değerleri LDA ve GGA için sırası ile 0.57 ve 0.73 eV olarak elde edilmiştir. $C_{20}CCl_3$ molekülü GapHL değerlerine göre hem LDA hemde GGA yaklaşımı için yarıiletken malzeme olarak değerlendirilebilir. $C_{20}CCl_3$ molekülü için elde edilen sonuçların, ileride yapılacak deneysel ve teorik çalışmalara yol göstermesi beklenebilir.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

[1] Kroto H.W., Heath J.R., O'Brien S.C., Smalley R.E., *'C_{60}: Buckminster fullerene'* Nature **318,** 162 – 163, (1985).

[2] Kratschmer W., Lamb L. D., Fostiropoulos K., Huffman D. R., *'Solid C_{60}: a new form of carbon'* Nature **347,** 354 - 358, (1990).

[3] Olga V. Pupysheva O. V., Farajian A. A., Boris I. Y., *'Fullerene Nanocage Capacity for Hydrogen Storage'* Nano Lett. **8,** 767 – 774, (2008).

[4] Yoon M., Yang S., Hicke C., Wang E., Geohegan D., Zhang Z., *'Calcium as the Superior Coating Metal in Functionalization of Carbon Fullerenes for High-Capacity Hydrogen Storage'* Phys. Rev. Lett. **100,** 206806, (2008).

[5] Bosi S., Da Ros T., Spalluto G., Prato M., *'Fullerene derivatives: an attractive tool for biological applications'* Eur. J. Med. Chem. **38,** 913 – 923,(2003).

[6] Andreev I., Petrukhina A., Garmanova A., Babakhin A., Andreev S., Romanova V., Troshin P., Troshina O., DuBuske L., '*Penetration of fullerene C60 derivatives through biological membranes'* Fuller Nanotub Carbon Nanostruct. **16,** 89 – 102, (2008).

[7] Tabata Y., Ikada Y., *'Biological functions of fullerene'* Pure Appl Chem. 71, 2047–53, (1999).

[8] Lynch B.J., Zhao Y., Truhlar D.G. , *'Effectiveness of Diffuse Basis Functions for Calculating Relative Energies by Density Functional Theory'* J. Phys. Chem. A. **107,** 1384 – 1388, (2003).

[9] Boese A.D., Martin J.M.L., Handy N.C., *'The role of the basis set: Assessing density functional theory'* J.Chem. Phys. **119,** 3005, (2003).

[10] Grimme S., Steinmetz M., Korth M., *'How to Compute Isomerization Energies of Organic Molecules with Quantum Chemical Methods'* J. Org. Chem. **72,** 2118 – 2126, (2007).

[11] Tachikawa H., Iyama T., Abe S., *'DFT study on the interaction of Fullerene (C60) with hydroxyl radical (OH)'* Phys. Proc. **14,** 139 – 142, (2011).

[12] Ren X. Y., Jiang C. Y., Wang J., Liu Z. Y., '*Endohedral complex of fullerene C_{60} with tetrahedrane, $C_4H_4@C_{60}$'* J. Mol. Graph. Model **27,** 558–562, (2008).

[13] Pan X. M., Fu Z., Hong B., Zhao L., Qui Y. Q., Su Z. M., Wang R. S., '*Theoretical studies of the relative stabilities and electronic properties on B endohedral and exohedral fullerenes'* Synthetic Met. **152,** 325 – 328, (2005).

[14] Marcos P. A., Alonso J. A., López M. J., *'Simulating the thermal behavior and fragmentation mechanisms of exohedral and substitutional silicon-doped C_{60}'* J. Chem. Phys. **123,** 204323, (2005).

[15] Guha S., Nakamoto K., '*Electronic structures and spectral properties of endohedral fullerenes'* Coordin. Chem. Rev. **249,** 1111 – 1132 (2005).

[16] Popov A. A., Yang S., Dunsch L., *'Endohedral Fullerenes'* Chem. Rev. **113,** 5989 – 6113, (2013).

[17] Zhang C., Sun W., Cao Z., *'Most stable structure of fullerene [20] and its novel activity toward addition of alkene: A theoretical study'* J. Chem. Phys. **126,** 144306, (2007).

[18] Zeng C., Wang H., Wang B., Yang J., Hou J. G., *'Negative differential resistance device involving two C_{60} molecules'* Appl.Phys.Lett. **77,** 3595 – 3597, (2000).

[19] Brabec C. J., Anderson E. B., Davidson B. N., Kajihara S. A., Zhang Q., Bernholc J., Tomanek D., *'Precursors to C60 fullerene formation'* Phys. Rev. B. **46,** 7326–7328, (1992).

[20] Wang Z., Day P., Pachter R., *'Ab initio study of C20 isomers: Geometry and vibrational frequencies'* Chem. Phys. Lett. **248,** 121–126, (1996).

[21] Taylor P. R., Bylaska E., Weare J. H., Kawai R., *'C_{20}: Fullerene, bowl or ring? New results from coupled - cluster calculations'* Chem. Phys. Lett. **235,** 558–563, (1995).

[22] Raghavachari K., Strout D. L., Odom G. K., Scuseria G. E., Pople J. A., Johnson B. G., Gill P. M. W., *'Isomers of C_{20}: Dramatic effect of gradient corrections in density functional theory'* Chem. Phys. Lett. **214,** 357–361, (1993).

[23] Feyereisen M., Gutowski M., Simons J., *'Relative stabilities of fullerene, cumulene, and polyacetylene structures for C_n:n = 18- 60'* The J. of Chem. Phy. **96,** 2926–2932, (1992).

[24] Grossman J. C., Mitas L., Raghavachari K., *'Structure and stability of molecular carbon: Importance of electron correlation'* Phys. Rev. Lett. **75,** 3870–3873, (1995).

[25] Sokolova S., Lüchow A., Anderson J. B., *'Energetics of carbon clusters C_{20} from all-electron quantum Monte Carlo calculations'* Chem. Phys. Lett. **323,** 229–233, (2000).

[26] Prinzbach H., Weiler A., Landenberger P., Wahl F., Worth J., Scott L.T., Gelmont M., Olevano D., v. Issendorff B., *'Gas-phase production and photoelectron spectroscopy of the smallest fullerene, C20'* Nature **407**, 60 – 63, (2000).

[27] Castro A., Marques M. A. L., Alonso J. A., Bertsch G. F., Yabana K., Rubio A., *'Can optical spectroscopy directly elucidate the ground state of C_{20}?'* J. Chem. Phys. 116, 1930 – 1933, (2002).

[28] Gianturco F. A., Kashenock G. Y., Lucchese R. R., Sanna N., *'Low-energy resonant structures in electron scattering from C_{20} fullerene'* J. Chem. Phys. **116,** 2811, (2002).

[29] Saito M., Miyamoto Y., *'Vibration and vibronic coupling of C_{20} isomers: Ring, bowl, and cage clusters'* Phys. Rev. B. **65,** 165434, (2002).

[30] Romero A. H., Sebastiani D., Ramirez R., Kiwi M., *'Is NMR the tool to characterize the structure of C_{20} isomers?'* Chem. Phys. Lett. **366,** 134 – 140, (2002).

[31] Tsuda M., Ishida T., Nogami T., Kurono S., Ohashi M., *'$C_{61}Cl_2$. Synthesis and characterization of dichlorocarbene adducts of C_{60}'* Tetrahedron Lett. **34,** 6911 – 6912, (1993).

[32] Nogami T., Tsuda M., Ishida T., Kurono S., Ohashi M., *'Addition Reactions of Benzyne, Dienes, Dichlorocarbene, and Oxygen to C_{60}'* Fullerene Sci. Techn. 1, 275 – 285, (1993).

[33] Ishida T., Furudate T., Nogami T., Kubota M., Hirano T., Ohashi M., *'Synthesis and Mass Spectral Analysis of C_{60} - Dihalocarbene Adducts'* Fullerene Sci. Techn. 3, 399, (1995).

[34] Apenova M. G., Akhmetov V.A., Belov N.M., Goryunkov A.A., Ioffe I.N., Lukonina N. S., Markov V. Y., Sidorov L. N., *'Aklali – Metal Trichloroacetates for Dichloromethylenation of Fullerenes: Nucleophilic Addition - Substitution Route'* Chem. Asian. J. **9,** 915 – 923, (2014).

[35] Rogachev A. Y., Filatov A. S., Petrukhina M. A., *'Functionalized Fullerene Cations $\{R\text{-}C60\}^+$ From Theoretical Point of View'* Phys. Chem. Chem. Phys. **14,** 10935, (2012).

[36] Rogachev A. Y., Filatov A. S., Zabula A. V., Petrukhina M. A., *'Functionalized corannulene cations: a detailed theoretical survey'* Phys. Chem. Chem. Phys. **14,** 3554 – 3567, (2012).

[37] Zabula A. V., Spisak S. N., Filatov A. S., Rogachev A. Y. Petrukhina M. A., *'A Strain-Releasing Trap for Highly Reactive Electrophiles: Structural Characterization of Bowl-Shaped Arenium Carbocations'* Angew. Chem. Int. Ed. **50,** 2971–2974, (2011).

[38] Soler J. M., Artacho E., Gale J. D., García A., Junquera J., Ordejón P., Sánchez-Portal D., *'The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation'* J. Phys. Condens. Matter **14,** 2745 – 2749, (2002).

[39] Hohenberg P., Kohn W., *'Inhomogeneous electron gas'* Phys. Rev. **136,** B864 – 871, (1964).

[40] Kohn W., Sham L. J., *'Self-consistent equations including exchange and correlation effects'* Phys. Rev. **140,** A1133 – 1138, (1965).

[41] Perdew J. P., Zunger A., *'Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems'* Phys. Rev. B **23,** 5048 – 5079, (1981).

[42] Perdew J. P., Burke K., Ernzerhof M., *'Generalized gradient approximation made simple'* Phys. Rev. Lett. **77,** 3865 – 3868, (1996).

[43] Kleinman L., Bylander D. M., *'Efficacious form for model pseudopotentials'* Phys. Rev. Lett. **48,** 1425 – 1428, (1982).

[44] Troullier N., Martins J. L., *'Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations'* Phys. Rev. B **43,** 1993 – 2006, (1991).