

Некоторые соотношения для полных энергий фуллеренов C_n и их производных, содержащих атомы азота и бора в полиэдрическом каркасе

© И.В. Станкевич, Р. Сэто*

Институт элементоорганических соединений Российской академии наук,
117813 Москва, Россия

* Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
119899 Москва, Россия

E-mail: stan@ineos.ac.ru

(Поступила в Редакцию 5 марта 2001 г.)

Получены неравенства для полных энергий основных состояний полиэдрических кластеров углерода и их производных, содержащих атомы бора и азота в полиэдрическом каркасе. Найденные соотношения не зависят от деталей расчетов и могут быть использованы для тестирования неэмпирических и полуэмпирических методов. Приведен ряд примеров, иллюстрирующих область применения полученных неравенств.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований, а также Российской научно-технической программой "Актуальные направления в физике конденсированных сред", подпрограмма "Фуллерены и атомные кластеры".

Открытие полиэдрических кластеров углерода — фуллеренов, результаты недавних экспериментов, продемонстрировавшие возможность замены некоторых атомов углерода фуллеренов на атомы бора и азота [1–3], существование $T_{8}C_{12}$ и аналогичных кластеров [4–6], а также синтез нитридов бора с тубулярной структурой [7], стимулировали изучение химического строения и физико-химических свойств гетерофуллеренов и гетеронанотубуленов с различным распределением атомов азота и бора на полиэдрическом скелете.

Опубликовано большое число квантово-химических расчетов таких систем (см., например, [8–16] и ссылка в них).

Среди достаточно широкого класса химических соединений, содержащих атомы бора и азота, существует достаточно много структур, изоэлектронных и изоэлектронных их углеродным аналогам. Анализ опубликованных расчетов показал, что замещение в углеводородных молекулах или в углеродном кластере некоторых связей C–C связями B–N приводит во многих случаях к значительному уменьшению полной энергии. Например, разность полных энергий молекул бензола и боразола (системы *1a* и *1b* на рис. 1), рассчитанная методом MNDO, равна 44 eV, а для кластеров C_{60} и $C_{58}BN$ аналогичная величина составляет 34 eV [11]. Другие примеры можно найти в [8,14].

В настоящей работе мы покажем на некоторых примерах полиэдрических молекул $(BN)_x C_{n-2x}$, что такое различие между полными энергиями основных состояний изоэлектронных и изоэлектронных полиэдрических углеродных кластеров C_n и их B,N-производных имеет достаточно общую природу и не зависит от метода вычислений (конечно, если такой метод теоретически обоснован).

Основная цель этой работы — показать, что для энергий основных состояний достаточно широкого класса кластеров $(BN)_x C_{n-2x}$ ($n - 2x \geq 0$) справедливы следующие соотношения:

$$E((BN)_x C_{n-2x}) + \Delta E < E(C_n). \quad (1)$$

Здесь $E(Q)$ — энергия основного состояния кластера Q ,

$$\Delta E = \sum_{\mu=1}^n \sum_{\nu < \mu} \frac{\pm 1}{|\mathbf{R}_{\mu} - \mathbf{R}_{\nu}|},$$

где \mathbf{R}_{μ} — координата μ -го ядра, индексы μ и ν относятся только к атомам B и N. Если индексы μ и ν относятся к

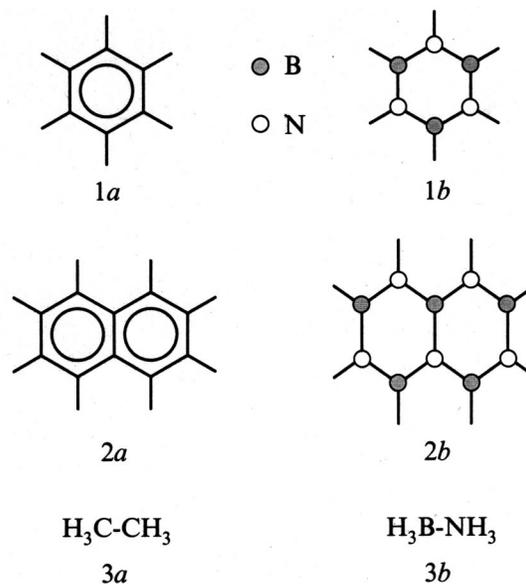


Рис. 1. Три пары молекул, иллюстрирующие переход от углеродного остова к остову, содержащему связи B–N.

атомам различных типов, тогда соответствующий член в выражении ΔE положителен. Если индексы μ и ν относятся к атомам одного и того же типа, то такое слагаемое будет отрицательным.

1. Методическая часть

Будем описывать молекулярную систему, состоящую из n атомов, в терминах n -мерного вектора $\mathbf{Z} = (Z_1, Z_2, \dots, Z_n)$ с компонентами Z_μ , где Z_μ — заряд ядра μ -го атома, $\mu = 1, \dots, n$. В этих обозначениях, например, молекуле водорода сопоставляется вектор $\mathbf{Z} = (1, 1)$, тогда как молекуле метана CH_4 соответствует вектор $\mathbf{Z} = (6, 1, 1, 1, 1)$. Кластер углерода C_n описывается n -мерным вектором $\mathbf{Z} = (6, 6, \dots, 6)$.

Бесспиновый нерелятивистский гамильтониан молекулярной системы в приближении Борна–Оппенгеймера в атомных единицах (а.е.) может быть записан в следующем виде:

$$H(\mathbf{Z}) = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^m \Delta_i - \sum_{i=1}^m \sum_{\mu=1}^n \frac{Z_\mu}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_\mu|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{\mu \neq \nu} \frac{Z_\mu Z_\nu}{|\mathbf{R}_\mu - \mathbf{R}_\nu|}.$$

Здесь m — число электронов, $\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\mu$ — координаты i -го электрона и μ -го ядра соответственно, Δ_i — оператор Лапласа в координатах \mathbf{r}_i .

Предположим, что вектор \mathbf{Z} может быть представлен в виде

$$\mathbf{Z} = \alpha_1 \mathbf{Z}^{(1)} + \alpha_2 \mathbf{Z}^{(2)}, \quad \alpha_1 + \alpha_2 = 1, \quad 0 < \alpha_1, \alpha_2 < 1,$$

где $\mathbf{Z}^{(1)}, \mathbf{Z}^{(2)}$ — n -мерные векторы с целыми неотрицательными компонентами. Тогда гамильтониан может быть записан в виде [17]

$$H(\mathbf{Z}) = \alpha_1 H(\mathbf{Z}^{(1)}) + \alpha_2 H(\mathbf{Z}^{(2)}) + \alpha_1 \alpha_2 \sum_{\mu=1}^n \sum_{\nu=1}^n \frac{(Z_\mu^{(1)} - Z_\mu^{(2)})(Z_\nu^{(2)} - Z_\nu^{(1)})}{|\mathbf{R}_\mu - \mathbf{R}_\nu|}.$$

Используя нормализованную пробную функцию Ψ , содержащую $\{\mathbf{R}_\mu\}$ как параметры, и обозначая энергии основных состояний $\{E(\mathbf{Z}^{(1)}), E(\mathbf{Z}^{(2)}), E(\mathbf{Z})\}$ гамильтонианов $\{H(\mathbf{Z}^{(1)}), H(\mathbf{Z}^{(2)}), H(\mathbf{Z})\}$ соответственно, запишем среднее значение гамильтониана $H(\mathbf{Z})$ в следующем виде:

$$\langle \Psi | H(\mathbf{Z}) | \Psi \rangle = \alpha_1 \langle \Psi | H(\mathbf{Z}^{(1)}) | \Psi \rangle + \alpha_2 \langle \Psi | H(\mathbf{Z}^{(2)}) | \Psi \rangle + \alpha_1 \alpha_2 \sum_{\mu=1}^n \sum_{\nu=1}^n \frac{(Z_\mu^{(1)} - Z_\mu^{(2)})(Z_\nu^{(2)} - Z_\nu^{(1)})}{|\mathbf{R}_\mu - \mathbf{R}_\nu|},$$

где

$$E(\mathbf{Z}^{(1)}) \leq \langle \Psi | H(\mathbf{Z}^{(1)}) | \Psi \rangle, \quad E(\mathbf{Z}^{(2)}) \leq \langle \Psi | H(\mathbf{Z}^{(2)}) | \Psi \rangle$$

и $E(\mathbf{Z}) = \min_{\Psi} \langle \Psi | H(\mathbf{Z}) | \Psi \rangle$. Следовательно,

$$\alpha_1 E(\mathbf{Z}^{(1)}) + \alpha_2 E(\mathbf{Z}^{(2)}) + \alpha_1 \alpha_2 \sum_{\mu=1}^n \sum_{\nu=1}^n \frac{(Z_\mu^{(1)} - Z_\mu^{(2)})(Z_\nu^{(2)} - Z_\nu^{(1)})}{|\mathbf{R}_\mu - \mathbf{R}_\nu|} < E(\mathbf{Z}). \quad (2)$$

Заметим, что это неравенство является модификацией аналогичного соотношения, полученного ранее Мезеем (см., например, [18,19]).

2. Результаты и обсуждение

Используя соотношение (2), мы можем оценить снизу энергию основного состояния полиэдрического кластера C_n , состоящего из n атомов. Как указывалось выше, такой кластер углерода описывается n -мерным вектором $\mathbf{Z} = (6, 6, \dots, 6)$. Предположим, что какие-то два атома этого кластера углерода, например атомы с номерами 1 и 2, эквивалентны по симметрии. Заменим формально в кластере C_n , не меняя при этом его геометрии, первый атом на атом В, а второй атом — на атом N. Тогда такой системе $(\text{BN})C_{n-2}$ соответствует вектор $\mathbf{Z}^{(1)} = (5, 7, 6, \dots, 6)$. Аналогично в кластере C_n заменим первый атом на атом N, а второй атом — на атом В. В результате получим также гетероатомный кластер $(\text{BN})C_{n-2}$. Этот кластер имеет такую же энергию, как и предыдущий, но ему соответствует вектор $\mathbf{Z}^{(2)} = (7, 5, \dots, 6)$. Вектор \mathbf{Z} очевидно можно представить как сумму

$$\mathbf{Z} = \frac{1}{2} \mathbf{Z}^{(1)} + \frac{1}{2} \mathbf{Z}^{(2)},$$

и соотношение (2) может быть записано в виде

$$\frac{1}{2} E(\mathbf{Z}^{(1)}) + \frac{1}{2} E(\mathbf{Z}^{(2)}) + \frac{1}{|R_1 - R_2|} \leq E(\mathbf{Z}),$$

где $E(\mathbf{Z}^{(1)}) = E(\mathbf{Z}^{(2)})$. Поэтому

$$E((\text{BN})C_{n-2}) + \frac{1}{|R_1 - R_2|} \leq E(C_n).$$

В общем случае мы предположим, что x пар атомов (C, C) кластера C_n (например, образующих связи $\text{C}-\text{C}$) заменены на пары $\text{B}-\text{N}/\text{N}-\text{B}$ и модифицированный кластер $(\text{BN})_x C_{n-2x}$ инвариантен при перестановке во всех этих парах атомов В и N. Вектор \mathbf{Z} кластера C_n может быть представлен тогда в следующем виде: $\mathbf{Z} = 0.5\mathbf{Z}^{(1)} + 0.5\mathbf{Z}^{(2)}$, где $\mathbf{Z}^{(1)}, \mathbf{Z}^{(2)}$ относятся к кластеру $(\text{BN})_x C_{n-2x}$ и отличаются только последовательностью компонент, соответствующих перестановке атомов $\{\text{B} \rightarrow \text{N}, \text{N} \rightarrow \text{B}\}$. Заметим, что полная энергия этого гетероатомного кластера не меняется в результате такой перестановки. На рис. 2 представлено несколько пар полиэдрических молекулярных систем, для которых эти условия выполнены.

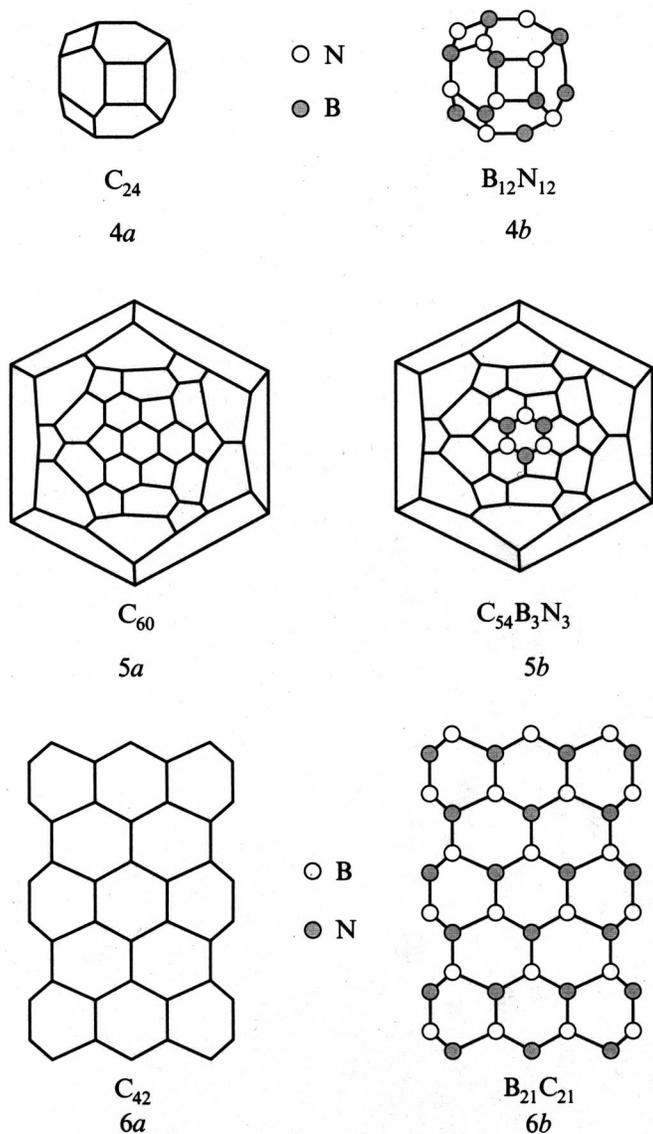


Рис. 2. Три кластера углерода (*4a–6a*) и их B,N-производные (*4b–6b*). Кластер *6a* можно рассматривать как фрагмент графитового слоя или как фрагмент однослойного тубулена.

Рассмотрим выражение

$$\alpha_1 \alpha_2 \sum_{\mu=1}^n \sum_{\mu < \nu} \frac{(\mathbf{Z}_{\mu}^{(1)} - \mathbf{Z}_{\mu}^{(2)})(\mathbf{Z}_{\nu}^{(2)} - \mathbf{Z}_{\nu}^{(1)})}{|\mathbf{R}_{\mu} - \mathbf{R}_{\nu}|}.$$

Слагаемые в этой формуле отличны от нуля только в том случае, если μ -е компоненты векторов $\mathbf{Z}^{(1)}$ и $\mathbf{Z}^{(2)}$, а также ν -е компоненты векторов $\mathbf{Z}^{(1)}$ и $\mathbf{Z}^{(2)}$ и соответствуют атомам различных типов. Кроме того, если μ -я и ν -я компоненты каждого из векторов $\mathbf{Z}^{(1)}$ и $\mathbf{Z}^{(2)}$ соответствуют атомам одинакового типа, то такие слагаемые имеют отрицательные знаки. Если μ -я и ν -я компоненты каждого из векторов $\mathbf{Z}^{(1)}$ и $\mathbf{Z}^{(2)}$ относятся к атомам различных типов, то слагаемые положительны. Следовательно, пары

атомов (B,B) и (N,N) вносят отрицательные вклады в значение ΔE , тогда как вклады от пар атомов (B,N) положительны, а вклады от пар атомов (B,C), (N,C) и (C,C) равны нулю. Поскольку $\alpha_1 = \alpha_2 = 0.5$, $Z_N = 7$ и $Z_B = 5$, для энергий основных состояний кластеров $(BN)_n C_{n-2x}$ и C_n из формулы (2) следует неравенство (1). Неравенство (1) имеет электростатическую природу. Значение ΔE с точностью до знака совпадает с энергией точечных зарядов $\pm e$, расположенных на атомах B и N. Для кристаллов, например для графита и гексагонального нитрида бора, неравенство (1) может быть записано для средних значений полных энергий. Расчет удельного значения ΔE_i для таких систем сводится к оценке соответствующей константы Маделунга. Рис. 1 и 2 иллюстрируют области применимости неравенства (1).

Отметим, что знак ΔE определяется в основном первыми координационными сферами атомов B и N. Если связей типа B–B и N–N в кластере $(BN)_x C_{n-2x}$ нет, то следует ожидать, что знак ΔE положителен.

Рассмотрим два следующих примера.

1) На рис. 2 представлена диаграмма Шлегеля фуллерена (I_h)- C_{60} (*5a*). В результате расчета методом Хартри–Фока в базисе 6-31 G нами найдено, что длины связей в шестичленном цикле фуллерена *5a* чередуются и равны 1.452 и 1.375 Å соответственно. Заменим атомы углерода в одном из гексагонов кластера *5a* на атомы B и N так, что в результате образуется кластер $(BN)_3 C_{54}$ (*5b*).

Тогда из формулы (1) непосредственно следует, что должно выполняться неравенство $E(C_{60}) - E((BN)_3 C_{54}) > 1.52$ а.е.

2) Предположим, что структура кластера *4a* (рис. 2) описывается полуправильным усеченным октаэдром с длиной каждого из ребер, равной L . Заменим все атомы углерода в фуллерене *4a* на атомы B или N с образованием кластера $B_{12}N_{12}$ (*4b* на рис. 2). Несложные расчеты показывают, что $\Delta E \sim 18.144L^{-1}$. Значение ΔE при $L = 1.54$ Å равно 6.23 а.е. Из формулы (1) следует, что при данной геометрии имеет место следующее неравенство $E(C_{24}) - E(B_{12}N_{12}) > 6.23$ а.е.

Таким образом, в настоящей работе показано, что неравенство (1) имеет достаточно общую природу. Эта формула позволяет без проведения сложных вычислений оценить разности полных энергий углеродных кластеров и их B,N-производных. Соотношения, полученные в настоящей работе, могут быть также использованы для тубуленов и их B,N-производных. Наконец, следует отметить, что формула (1) имеет общий характер и не зависит от деталей квантово-химического метода. Поэтому неравенство (1) может быть использовано в качестве теста для проверки качества неэмпирических или полуэмпирических расчетов молекулярных систем.

Авторы благодарят Л.А. Чернозатонского, А.Л. Чистякова и Н.П. Гамбарян за плодотворную дискуссию.

Список литературы

- [1] H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl, R.E. Smalley. *Nature* **318**, 162 (1985).
- [2] W. Krätschmer, L.D. Lamb, K. Fostiropoulos, D.R. Huffman. *Nature* **347**, 354 (1990).
- [3] В.И. Соколов, И.В. Станкевич. *Успехи химии* **62**, 6, 455 (1993).
- [4] T. Guo, C. Jin, R.E. Smalley. *J. Phys. Chem.* **95**, 4948 (1991).
- [5] T. Guo, K. Kerns, A. Gastleman. *Science* **255**, 1411 (1992).
- [6] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P. Eklund. *Science of Fullerene and Nanotubes*. Academic, San Diego (1996).
- [7] T. Oku, T. Hirano, M. Kuno, T. Kusunose, K. Niihara, K. Suganuma. *Mater. Science & Eng.* **B74**, 206 (2000).
- [8] И.В. Станкевич, А.Л. Чистяков, Е.Г. Гальперн, Н.П. Гамбарян. *ЖСХ* **36**, 6, 986 (1995).
- [9] L. Lou, T. Guo, P. Nordlander, R.E. Smalley. *J. Chem. Phys.* **99**, 5301 (1993).
- [10] P.J. Hay. *J. Phys. Chem.* **97**, 3081 (1992).
- [11] X. Xia, D.A. Jelski, J.R. Bowser, T.F. George. *J. Amer. Chem. Soc.* **114**, 6493 (1992).
- [12] И.В. Станкевич, А.Л. Чистяков, Е.Г. Гальперн. *Изв. РАН. Сер. хим.* **10**, 1712 (1993).
- [13] I. Silaghi-Dimitescu, I. Haiduc, D.B. Sowerby. *Inorg. Chem.* **32**, 3755 (1993).
- [14] M.E. Zandler, E.C. Behram, M.B. Arrasmith, J.R. Myers, T.V. Smith. *J. Mol. Struct. (Theochem)*. **362**, 215 (1996).
- [15] E.G. Gal'pern, V.V. Pinyaskin, I.V. Stankevich, L.A. Chernozatonskii. *J. Phys. Chem.* **B101**, 5, 705 (1997).
- [16] И.В. Станкевич, Л.А. Чернозатонский. *ФТТ* **41**, 1515 (1999).
- [17] E.E. Daza, J.L. Villaveces. *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **34**, 309 (1994).
- [18] P.F. Mezey. *Int. J. Quant. Chem. Symp.* **15**, 279 (1981).
- [19] P.F. Mezey. *Int. J. Quant. Chem.* **29**, 85 (1986).