

Новая аллотропная форма углерода $[C_{28}]_n$ на основе фуллерена C_{20} и кубического кластера C_8 и ее аналоги для элементов Si и Ge: компьютерное моделирование

© А.Л. Чистяков, И.В. Станкевич, А.А. Корлюков

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук, 119991 Москва, Россия

(Поступила в Редакцию 27 апреля 2004 г.)

Предложена структура новой аллотропной формы углерода $[C_{28}]_n$ с простой кубической решеткой и пространственной группой симметрии $Pm\bar{3}$. Геометрические параметры повторяющегося звена такого гипотетического кристалла определены предварительно из расчета методом DFT-PBE кластера $C_8@(C_{20})_8$ и полиэдрической углеводородной молекулы $C_8@(C_{20}H_{13})_8$, в которых углеродные каркасы C_{20} додекаэдрической формы расположены по вершинам куба, а центры кубических кластеров C_8 совпадают с центром кластера $C_8@(C_{20})_8$ или молекулы $C_8@(C_{20}H_{13})_8$ соответственно. Энергия диссоциации кластера $C_8@(C_{20})_8$ на кубический кластер C_8 и 8 додекаэдрических кластеров C_{20} составляет 1482 kcal/mol, а энергия каждой связи C_8-C_{20} равна 74.2 kcal/mol. Уточнение структуры кристалла $[C_{28}]_n$ проведено методом DFT-PBE96/FLAPW с оптимизацией геометрии. Расчет показал, что этот кристалл является диэлектриком с запрещенной зоной 3.3 eV. Параметр a кристаллической решетки равен 5.6 Å, плотность — 3.0 g/cm³. Обсуждается возможность существования аналогичных аллотропных форм элементов Si и Ge. Предложен возможный подход к конструированию гипотетической аллотропной формы $[C_{28}]_n$ исходя из молекул $C_{20}(CH_3)_8$ симметрии T_h .

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 02-07-90169 и 03-03-32214) и Министерства науки и образования.

1. Введение

Принципиальная возможность существования бесконечного числа кристаллических модификаций углерода впервые была теоретически обоснована в обзоре [1], который явился обобщением ряда ранее опубликованных работ по конструированию структуры и прогнозированию свойств новых форм углерода периодического строения [2–7]. Из результатов работы [1] (см. также [8–10]) следовало, что различные формы углерода могут состоять из изолированных углеродных цепочек, сшитых углеродных цепочек, полиэдрических кластеров углерода (фуллеренов), фрагментов графитовых слоев, свернутых в цилиндрические структуры (тубуленов) и др. Эти теоретические выводы были подтверждены экспериментально синтезом полиэдрических кластеров углерода, их полимерных форм, тубулярных форм графита и др. [9].

В полимерных формах фуллеренов мономеры связаны между собой четырехчленными циклами, образующими в результате реакции [2+2]циклоприсоединения по двум двойным связям соседних фуллеренов. В фуллерене C_{60} можно выделить шесть таких связей, центры которых расположены в вершинах октаэдра. Поэтому фуллерены C_{60} способны образовывать квазиодномерные, квазидвумерные и трехмерные структуры. В частности, возможно образование структур с простой кубической решеткой.

Фуллерен C_{20} синтезирован в 2000 г. [11] чисто химическим способом, а его производные — углеводородные молекулы $C_{20}H_{20}$ и $C_{20}H_{18}Me_2$ с углеродным додекаэ-

рическим каркасом [12,13] — были получены задолго до открытия фуллеренов. В фуллерене C_{20} додекаэдрической формы, как и в фуллерене C_{60} , можно формально также выделить шесть связей C—C, центры которых лежат в вершинах октаэдра. На рис. 1 атомы этих связей помечены более светлыми кружками. Поэтому фуллерен C_{20} аналогично фуллерену C_{60} можно также использовать для конструирования квазиодномерных, квазидвумерных и трехмерных структур, в которых два соседних кластера также связаны четырехчленными циклами.

Этот принцип моделирования структуры новых форм углерода с простой кубической решеткой был использован в работах [14,15]. В [14] построены две структуры

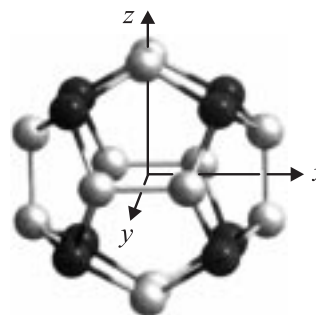


Рис. 1. Фуллерен C_{20} : темным цветом выделены атомы, расположенные по вершинам куба; Связи C—C, по которым возможно [2+2]циклоприсоединение таких же фуллеренов, параллельны граням этого куба. Оси координат направлены из центра куба через середины указанных связей.

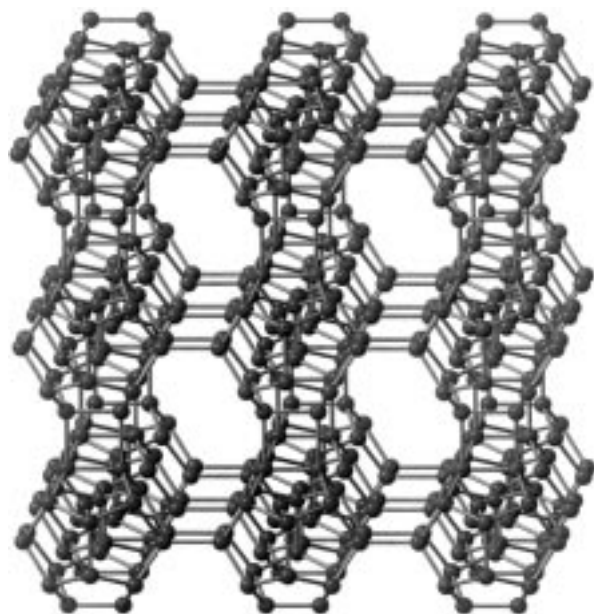


Рис. 2. Гипотетическая структура кристалла $[C_{20}]_n$ (1).

$[C_{20}]_n$ (1 и 1' на рис. 2)¹ с простой кубической решеткой. Первая, расчет которой выполнен при неполной оптимизации геометрии (зафиксирован параметр ячейки) методом LDA, содержит наряду с насыщенными атомами углерода по восемь атомов углерода на фуллерен с формальной sp^2 -гибридизацией. Эти атомы можно рассматривать как радикальные центры, расположенные по вершинам куба. Расчет второй структуры выполнен при полной оптимизации геометрии и привел к разрыву тех связей фуллерена, которые участвовали в формировании четырехугольных циклов, связывающих два соседних фуллерена. В результате оказалось, что все атомы кристалла 1' имеют формальную sp^2 -гибридизацию. Поэтому такой кристалл должен обладать металлическими свойствами. Теоретическое обоснование возможности существования еще двух кристаллических структур с более плотной упаковкой на основе фуллерена C_{20} (орторомбической и тетрагональной упаковок) дано в работе [15]. В этих структурах только по четыре атома каждого мономера являются трехкоординационными, а остальные — четырехкоординационными. В настоящей работе предлагается модификация $[C_{28}]_n$ (2) кристаллической формы углерода 1, которая состоит только из насыщенных атомов углерода.

2. Методика расчетов

Расчеты локальных минимумов энергий на поверхностях потенциальной энергии исследуемых кластеров проведены при полной оптимизации геометрии методом

¹ Структура 1' на рис. 2 не приведена, так как она отличается от структуры 1 только тем, что связи в четырехчленных циклах, принадлежащие фуллеренам, разорваны. Все атомы структуры 1' имеют sp^2 гибридизацию.

DFT с использованием обменно-корреляционного потенциала Perdew–Burke–Ernzerhof (DFT–PBE) [16] в двух-экспонентных базисах DZ по программе PRIRODA [17]. При оптимизации геометрии использовался алгоритм BFGS [18]. Полные энергии указанных выше систем оценивались также и с учетом нулевых ядерных колебаний. Характер найденных стационарных точек проверялся на основании анализа спектра матрицы Гесса. Расчет кристалла 2 проведен методом FLAPW (Full Potential Linearized Augement Plane Waves) [19] с использованием программы WIEN2K [20] при полной оптимизации геометрии. Эффекты электронной корреляции учтены в рамках теории функционала плотности (функционал PBE96). Используемый для расчетов базисный набор включал 7524 линейаризованных плоских волн и 9 гауссовых функций, радиус маффин-тин сферы атома углерода составлял 0.72 Å, независимая часть зоны Бриллюэна аппроксимирована 76 k -точками.

3. Результаты и обсуждение

3.1. Кристалл $[C_{28}]_n$. Подробный анализ структуры 1 показал, что в таком кристалле содержатся полости диаметра 5.76 Å. Оказалось, что в них могут быть размещены кластеры углерода C_8 кубической формы. При этом каждый атом кластера C_8 связан ковалентной связью с одним из восьми додекаэдрических кластеров, расположенных по вершинам куба, образующего совместно с одним из фуллеренов C_{20} элементарную ячейку в структуре 1. Такая кристаллическая модификация углерода 2 состава $[C_{28}]_n$ (рис. 3) состоит только из насыщен-

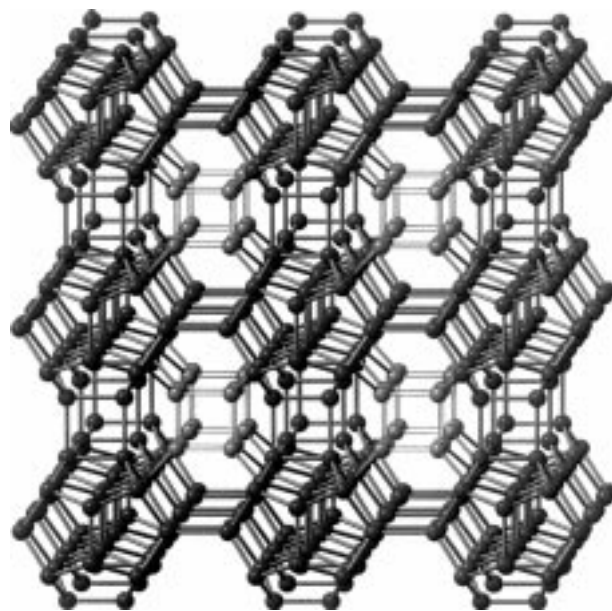


Рис. 3. Структура кристаллов $[X_{28}]_n$ ($X = C, Si, Ge$); атомы фрагментов X_8 отличаются более светлой окраской.

Таблица 1. Геометрические параметры кристалла **2** на основе расчета методом DFT-PBE96/FLAPW.

Длины связей во фрагменте C_{20} : 6 связей ($C3-C4$), по которым происходит связывание мономеров, равны 1.565 \AA , длины остальных 24 связей ($C2-C4$) — 1.553 \AA . Длины связей ($C1-C1'$) во фрагменте C_8 : все 12 связей — 1.596 \AA .	$C1-C2=C(C_{20})-C(C_8)=1.456 \text{ \AA}$ $C3-C3'=C(C_{20})-C(C_{20})=1.535 \text{ \AA}$ $T_x = T_y = T_z = 5.60 \text{ \AA}$
---	--

Примечание. Нумерация атомов приведена на структуре **2b** (рис. 4), T_x , T_y , T_z — длины вектора трансляции вдоль соответствующей оси координат.

Структура повторяющегося звена $C_{20}-C_8$ (**2c**) кристалла **2** приведена на рис. 4.

Чтобы оценить более точно структуру ковалентного кристалла **2** и его электропроводящие свойства, проведены расчеты методом FLAPW с оптимизацией геометрии. Анализ полученных геометрических параметров кристалла **2** показал, что они близки к параметрам, приведенным в табл. 1. Симметрия его кристаллической структуры описывается пространственной группой $Pm\bar{3}$,

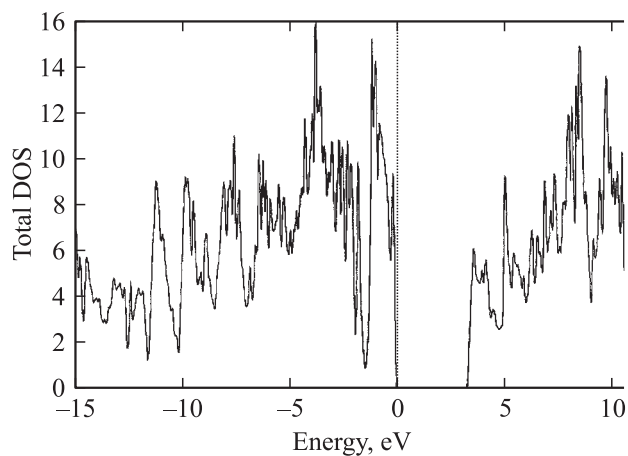


Рис. 5. Полная плотность электронных состояний, определенная методом DFT-PBE96/FLAPW (Full Potential Linearized Augmentation Plane Waves).

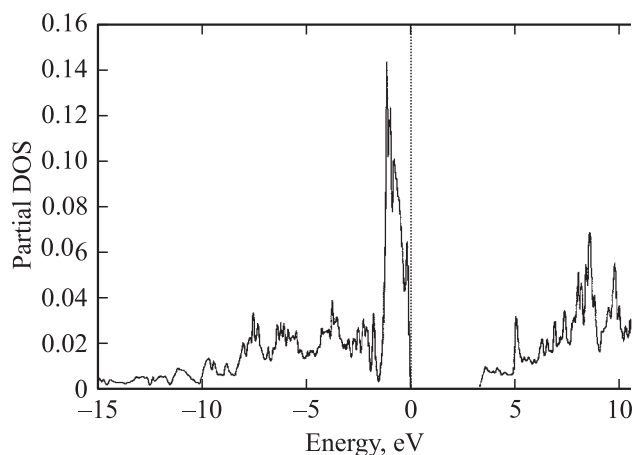


Рис. 6. Парциальная плотность электронных состояний от p -электронов атомов, фрагмент C_8 .

принадлежащей к кубической сингонии ($a = 5.7 \text{ \AA}$). Общее число атомов в ячейке 28, независимых атомов — три ($C1$, $C2$ и $C3$, см. **2c** на рис. 4), плотность упаковки кристалла составляет 3.0 g/cm^3 . Из рассчитанной плотности состояний (рис. 5) следует, что в электронном спектре кристалла имеется запрещенная зона ширины 3.3 eV , что свидетельствует о диэлектрических свойствах кристалла **2**. Повышенная плотность в верхней части валентной зоны обусловлена p -электронами атомов, входящих во фрагмент C_8 кубической формы (рис. 6).

3.2. Возможный подход к конструированию структуры *subeful20*, квазиодномерных и квазидвумерных полимеров на основе производных $C_{20}(CR_3)_8$ фуллерена C_{20} . В настоящее время получено много различных производных фуллерена C_{20} , в том числе η^2 -комплексы переходных металлов [21,12,13]. По-видимому, можно синтезировать и молекулы типа $C_{20}(CR_3)_8$ симметрии T_h , в которых метильные группы или их производные CR_3 присоединены к атомам фуллерена C_{20} , расположенным по вершинам куба (на рис. 1 они выделены более темным цветом).

Предложен *качественный* подход, позволяющий наглядно промоделировать один из возможных процессов образования и роста квазиодномерных, квазидвумерных и трехмерных структур, исходя из молекул $C_{20}(CR_3)_8$. Для простоты расчетов рассмотрим случай $R=H$. Оказалось, что молекула $C_{20}(CH_3)_8$ (рис. 7) стабильна, а ее основное состояние синглетно. Связи $C-C$, параллельные граням указанного куба, пригодны для образования четырехчленных циклов, связывающих соседние фуллерены в результате реакций $[2+2]$ циклоприсоединения. Выберем декартову систему координат с началом в центре симметрии додекаэдра и осями координат, проходящими через середины указанных связей (рис. 7).

При подходящей ориентации двух молекул **3**, приближающихся друг к другу вдоль оси x , в результате их взаимодействия может образоваться каркасная молекула **4** симметрии D_{2h} (рис. 8). Левая и правая части этой молекулы связаны шестью связями $C-C$, пересекающими плоскость (x, y) . Две из них $C20-C21$ и $C9-C22$ можно интерпретировать как результат реакции $[2+2]$ циклоприсоединения. Остальные четыре связи $C55-C56$, $C50-C53$, $C52-C51$ и $C49-C54$ образуются в результате взаимодействия метильных групп.

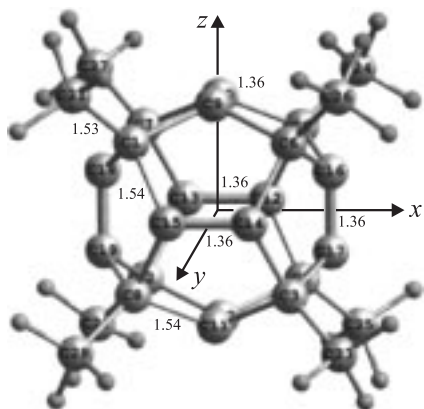


Рис. 7. Структура молекулы 3 симметрии T_h .

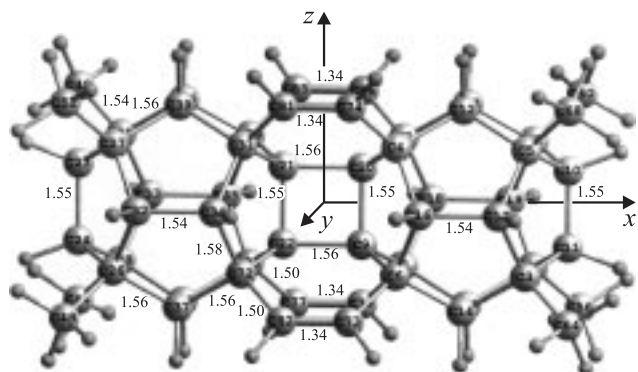


Рис. 8. Структура молекулы $H_{32}C_{56}$ (4) симметрии D_{2h} .

Это взаимодействие приводит к формированию четырех мостиковых связей $-CH_2-CH_2-$ (либо $-CH=CH-$) и вытеснению соответственно восьми или шестнадцати радикалов H, которые могут образовывать четыре или восемь молекул H_2 . В дальнейшем будем предполагать, что при определенных условиях (высокая температура, давление, наличие катализатора) реализуется только второй случай. Правая и левая части боковой поверхности молекулы 4, форма которой приближенно описывается в виде параллелепипеда, имеют такую же атомную структуру, как и левая (правая) части боковой поверхности молекулы 3. Поэтому при подходящей ориентации молекул 3 и 4, приближающихся друг к другу вдоль оси x , в результате их взаимодействия может образоваться каркасная молекула $(C_{20})_3(CH_3)_8(C_2H_4)_4$ симметрии D_{2h} с осью симметрии, совпадающей с осью x . При этом должно выделиться восемь молекул H_2 . Описанная выше процедура роста молекулы вдоль оси x может быть продолжена неограниченно. В результате приходим к квазиодномерной периодической структуре $[C_{24}H_4]_n$ с трансляционной симметрией вдоль оси x . По нашим оценкам, длина вектора трансляции ≈ 5.64 Å.

Рассмотрим другие схемы сборки полимерных структур на основе молекулы 3, приводящие либо к углево-

дородным квазидвумерным периодическим структурам, либо к кристаллической модификации углерода 2.

При подходящей ориентации двух молекул 4, приближающихся друг к другу вдоль оси y (в этом случае удобно расположить начало координат в центре симметрии молекулы 4), в результате их взаимодействия может образоваться молекула 5 (рис. 9) — производное олигомера $(C_{20})_4$ с расположением мономеров по вершинам квадрата. В этой системе два фрагмента молекулы 4 связаны двумя четырехчленными циклами $C_{16}-C_{17}-C_{75}-C_{74}$ и $C_{32}-C_{34}-C_{91}-C_{89}$, образованными в результате реакции [2+2]циклоприсоединения и двумя четырехчленными циклами циклобутанового типа, возникающими в результате взаимодействия мостиковых фрагментов $-CH=CH-$. При этом вытесняется восемь молекул H_2 . Аналогичным образом к молекуле 5 может быть присоединена еще одна молекула 4 и т.д. Полученные таким образом олигомеры и полимеры могут служить основой для сборки квазидвумерных периодических структур $[C_{26}H_2]_n$ с квадратной решеткой и параметром решетки ≈ 5.66 Å.

Поясним теперь, каким образом может быть собрана структура кристалла 2. Молекула 5 имеет форму сплюснутого прямоугольного параллелепипеда, в основании которого лежит квадрат. Атомная структура верхней и нижней частей боковых поверхностей молекулы 5 состоит из четырех метильных групп, четырех связей $-C-C-$ из sp^3 -атомов углерода, четырех мостиковых групп $-CH=CH-$ и одного четырехчленного цикла циклобутанового типа. При подходящей ориентации двух молекул 5, приближающихся друг к другу вдоль оси z , в результате их взаимодействия может образоваться молекула 6 (рис. 10). При этом должно происходить вытеснение двенадцати молекул водорода и образова-

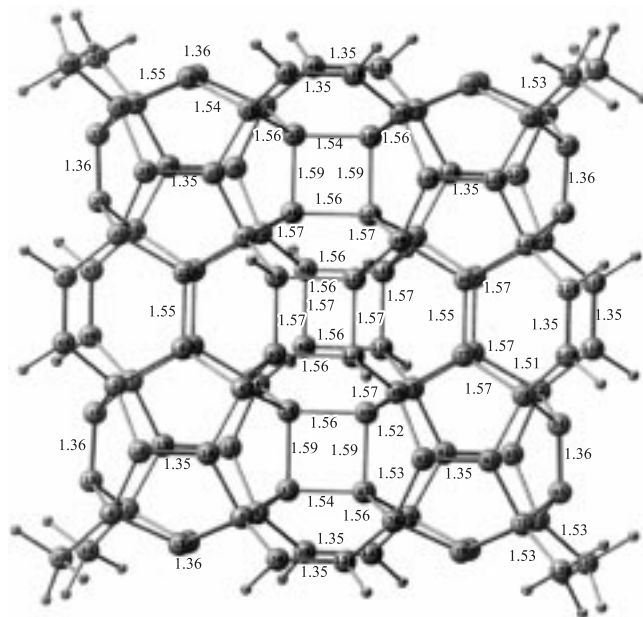
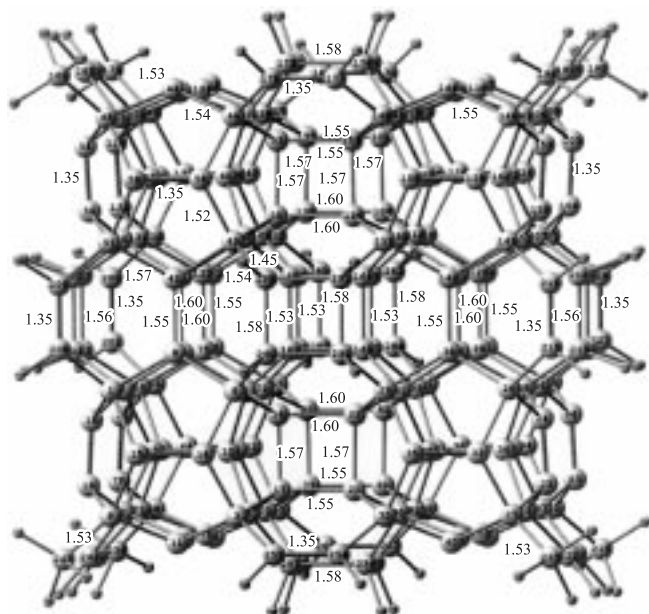
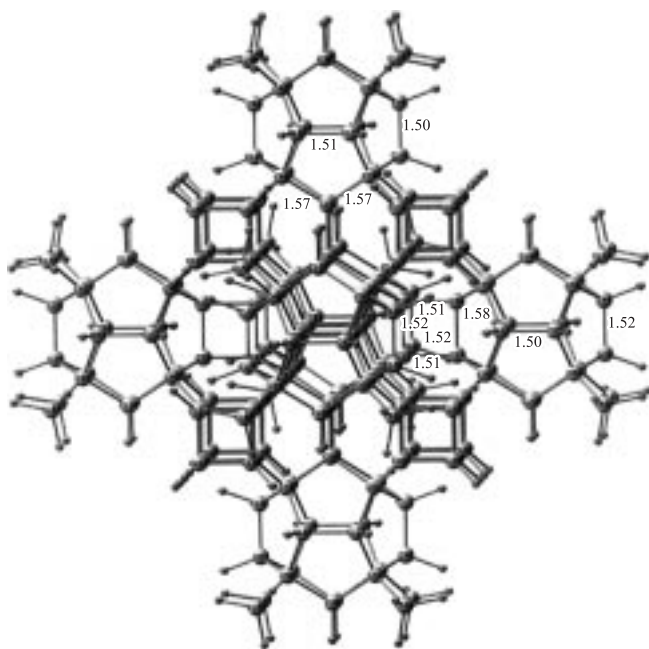


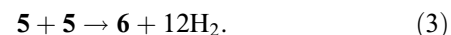
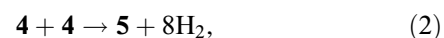
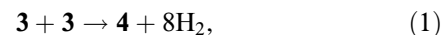
Рис. 9. Структура молекулы 5 симметрии D_{2h} .

Рис. 10. Структура молекулы 6 симметрии D_{2h} .Рис. 11. Структура молекулы 7 симметрии D_{2h} .

ние 24 связей С–С (всех тех, которые пересекают экваториальную плоскость образованной молекулы): восемь (типа С9–С42) — между мономерами, четыре — типа С161–С168 (они завершают образование центрального фрагмента C_8 кубической формы), четыре двойные связи типа С200=С206, С214=С215 и восемь ординарных связей во фрагментах НС–СН (например, С212–С213). В молекуле 6 содержится кубический кластер C_8 , каждый атом которого связан с одним из додекаэдров. Этот

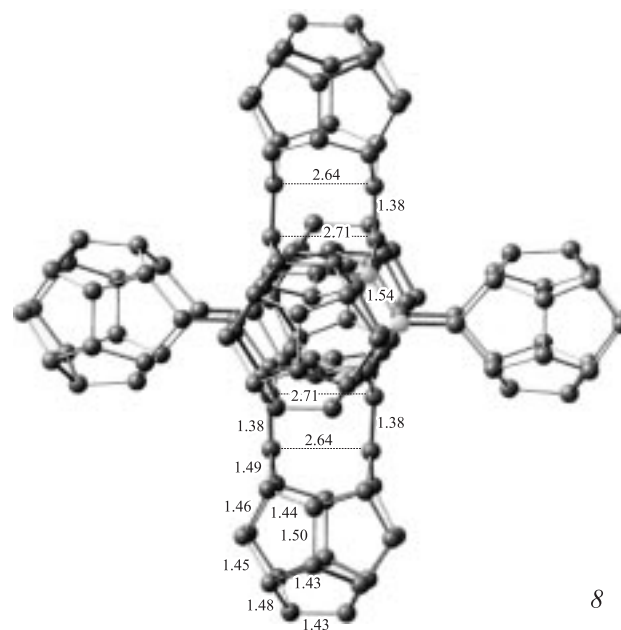
кластер образуется в результате взаимодействия двух четырехчленных циклов циклобутанового типа. Описанная выше процедура может быть продолжена неограниченно. В результате образуется квазиодномерная система трансляционно инвариантная относительно оси z . Комбинируя сборку молекулярных систем на основе молекулы 3 по различным направлениям координатных осей, в результате получим структуру кристалла 2.

Чтобы оценить энергетику начальных стадий описанных выше процедур, были рассчитаны теплоты следующих реакций:

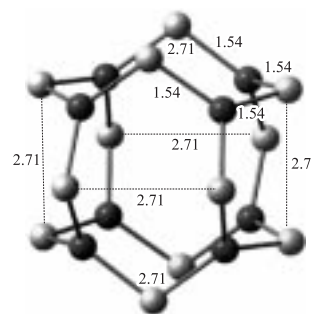


Найдено, что первая реакция эндотермична и должна протекать с поглощением тепла (≈ 102 kcal/mol). Реакции (2) и (3) экзотермичны и должны протекать с выделением 18 и 57 kcal/mol соответственно.

Отметим, что наличие в кристалле 2 кубических кластеров позволяет сохранить фуллереновую структуру кластеров C_{20} . Это видно из сравнения результатов



8



8a

Рис. 12. Структура молекулы 8 симметрии D_{2h} и повторяющегося звена 8a кристалла 1'.

Таблица 2. Геометрические параметры повторяющихся звеньев кристаллов $[X_{28}]_n$ на основе расчетов молекул $X_8@(X_{20}H_{13})_8$ (см. нумерацию на рис. 4).

Элемент X	Основные параметры			Дополнительные			
	1–2	2–3	1–2–3	a	3–3'	1–1'	3–4
C	1.454	1.566	110.2	5.695–5.732	1.614	1.533	1.561–1.562
Si	2.307–2.308	2.386–2.388	107.9–108.1	8.802–8.808	2.420–2.443	2.370–2.371	2.400–2.402
Ge	2.412	2.505	108.1–108.2	9.226–9.245	2.568–2.570	2.489–2.490	2.513–2.514

Примечание. Длины связей в Å, углы в град.

расчетов молекулы **7** (рис. 11) и олигомера $(C_{20})_7$ (**8** на рис. 12). В молекуле **7** восемь фрагментов H_4C_{28} , каждый из которых содержит кубический кластер C_8 , препятствует разрыву C–C связей, участвующих в [2+2]циклоприсоединении. В олигомере **8** такие связи разрываются. Центральный фрагмент C_{20} (**8a** на рис. 12) уже не является фуллереном и его геометрия может служить оценкой периодического звена кристалла **1'**.

Таким образом, описанный выше способ сборки квазидномерных, квазидвумерных и трехмерных периодических структур на основе октаметилдодекаэдрана $C_{20}(CH_3)_8$ и его производных $C_{20}(CR_3)_8$ в принципе возможен. Однако для его реализации требуются специальные условия (высокая температура, давление, возможно, катализатор). Отметим, что условия синтеза могут существенно зависеть от природы заместителей R и прочности связи C–R. Например, целесообразно взять $R=Br$, поскольку связь C–Br относительно слабая. Подобный подход был использован при синтезе кластера C_{20} , который получили из молекул $C_{20}HBr_{13}$ и $C_{20}HBr_9$ в результате их дебромирования и дегидрирования [21].

4. Заключение

В заключение отметим, что аллотропные формы, аналогичные кристаллу **2**, должны существовать и для других элементов четвертой группы (например, Si и Ge). Для определения геометрии повторяющихся звеньев таких кристаллов (рис. 3) проведены расчеты кластеров $X_8@(X_{20})_8$ и полиэдрических молекул $X_8@(X_{20}H_{13})_8$ ($X = Si, Ge$) (структуры их аналогичны структурам **2a** и **2b** на рис. 4). Найденные оценки геометрических параметров кристаллов $[Si_{28}]_n$ и $[Ge_{28}]_n$ приведены в табл. 2. Рассчитанные плотности этих кристаллов равны 1.92 и 4.33 г/см³ соответственно. Для исследования электронного строения таких систем в приближении PBE96/FLAPW нужны большие вычислительные ресурсы, которыми мы пока не располагаем.

Результаты работы представлены на 2-ой Международной конференции „Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология“ [22].

Выражаем благодарность Л.А. Чернозатонскому за плодотворное обсуждение результатов.

Список литературы

- [1] И.В. Станкевич, М.В. Никеров, Д.А. Бочвар. Успехи химии **53**, 7, 1101 (1984).
- [2] A.T. Balaban, C.C. Rentia, E. Ciupitu. Rev. Roum. Chem. **13**, 2, 231 (1968).
- [3] Д.А. Бочвар, Е.Г. Гальперн. Докл. АН СССР **209**, 610 (1973).
- [4] М.В. Никеров, Д.А. Бочвар, И.В. Станкевич. ЖСХ **23**, 177 (1982).
- [5] В.В. Коршак, Ю.П. Кудрявцев, А.М. Сладков. Вестн. АН СССР **1**, 70 (1978).
- [6] В.М. Мельниченко, Ю.И. Никулин, А.М. Сладков. Докл. АН СССР **267**, 1150 (1982).
- [7] R. Hoffmann, T. Hughbanks, M. Kertesz, P.H. Bird. J. Am. Chem. Soc. **105**, 4831 (1983).
- [8] F. Diedrich, Y. Rubin. Ang. Chem. Int. Ed. Engk. **39**, 9, 1101 (1992).
- [9] В.И. Соколов, И.В. Станкевич. Успехи химии **62**, 5, 455 (1993).
- [10] I.V. Stankevich. In: Chem. Rev. / Ed. by M. Volpin. (1994). Vol. 20. P. 1.
- [11] H. Prinzbach, A. Weller, P. Landerberger, F. Wahl, J. Wörth, L.T. Scott, M.Gelmont, D. Olevaro, B.V. Issendorff. Nature **407**, 60 (2000).
- [12] L.A. Paquette, D.W. Balogh, R.Usha, D. Koutz. Science. **211**, 575 (1981).
- [13] L.A. Paquette, R.J. Ternansky, D.W. Balogh, G.J. Kentgen. J. Amer. Chem. Soc. **105**, 5446 (1983).
- [14] Y. Miyamoto, M. Saito. Phys. Rev. B **63**, 161 401 (R) (2001).
- [15] S. Okada, Y. Miyamoto, M. Saito. Phys. Rev. B **64**, 245 405 (2001).
- [16] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. Phys. Rev. Lett. **11**, 3865 (1996).
- [17] D.N. Laikov. Chem. Phys. Lett. **281**, 151 (1997).
- [18] W.H. Press, S.A. Teukolsky, W.T. Vetterling, B.P. Flannery. Numerical Recipes in C. Cambridge University Press, Cambridge, MA (1992).
- [19] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luits. Wien2k Userguide. Vienna University of Technology, Vienna (2001).
- [20] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luits. Wien2k. Vienna University of Technology, Vienna (2001).
- [21] T. Obwald, M. Keller, G. Janiak, M. Kolm, H. Prinzbach. Tetrahedron Lett. **41**, 1631 (2000).
- [22] А.Л. Чистяков, И.В. Станкевич. Тез. 2-ой Междунар. конф. „Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология“. МГУ, М. (2003). С. 221.