

Моделирование структуры и электронного строения конденсированных фаз малых фуллеренов C_{28} и $Zn@C_{28}$

© А.Н. Еняшин, В.В. Ивановская, Ю.Н. Макурин, А.Л. Ивановский

Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук,
620219 Екатеринбург, Россия

E-mail: ivanovskii@ihim.uran.ru

(Поступила в Редакцию 31 октября 2003 г.)

В рамках кластерной модели проведен сравнительный анализ факторов устойчивости и электронной структуры двух возможных кристаллических форм малого фуллерена C_{28} и эндофуллерена $Zn@C_{28}$ со структурами типа алмаза и лонсдейлита. Показано, что введение в объем C_{28} эндоатомов элементов, не играющих существенной роли в стабилизации свободной (молекулярной) формы малого фуллерена, может оказать критическое действие на электронные свойства и реакционную способность каркаса C_{28} и способствовать успешному получению его кристаллических модификаций, которые являются ковалентными кристаллами. Наоборот, присутствие в объеме C_{28} эндоатомов, стабилизирующих изолированные наночастицы, приведет к образованию молекулярных кристаллов со слабыми ван-дер-ваальсовыми связями (подобно фуллеритам C_{60}).

Работа выполнена в рамках программы поддержки ведущих научных школ Российской Федерации (грант № НШ 829.2003.3).

Открытие в 1993 г. [1] малого фуллерена C_{28} в виде эндоэдрального комплекса $U@C_{28}$ стимулировало развитие теоретических и экспериментальных работ по изучению его устойчивости и способов получения в свободном состоянии, а также в виде различных ассоциатов. Анализ электронно-энергетических свойств показал, что фуллерен C_{28} более стабилен, чем его изомеры с геометрией кольца или плоского слоя [2–4]. С другой стороны, он является радикалом с четырьмя неспаренными электронами ($S = 2$) [5], локализованными на атомах, находящихся в вершинах сочленения пентагонов (рис. 1). Это состояние обуславливает высокую реакционную способность полиэдрической наночастицы C_{28} .

Стабилизация каркаса C_{28} может быть достигнута при образовании эндофуллеренов $M@C_{28}$ с участием атомов M , образующих конфигурации M^{4+} (например, d -элементы Ti, Zr, Mo, W, Ru, Os, f -элементы U, Ce, Th, Pu, p -элементы Si, Ge) [5–9]. Эндофуллерены $M@C_{28}$ с участием иных атомов M неустойчивы и реакционно-активны. Еще один возможный путь стабилизации C_{28} — замещение части атомов углерода атомами других элементов. В частности, авторы [5,10] показали, что гетерофуллерены $C_{24}B_4$ и $C_{24}N_4$ симметрии T_d будут устойчивыми частицами с замкнутой электронной оболочкой.

Наконец, способом стабилизации C_{28} является насыщение его свободных валентностей за счет связей с атомами водорода, галогенов, алкильными группами и т.д. с „внешней“ стороны фуллерена, т.е. образование экзоэдральных комплексов — экзофуллеренов. Аналогичный эффект достигается при ассоциации молекул C_{28} в полимерные, пленочные или кристаллические формы [5,11].

Установлено, что образование полимерных цепей $[C_{28}]_n$ или кристалла C_{28} со структурой алмаза (так

называемый гипералмаз) энергетически выгодно [11]. Зонные расчеты свидетельствуют [12] о том, что гипералмаз C_{28} является полупроводником с шириной запрещенной щели ~ 1.5 eV; вычислены его параметр решетки, модуль упругости и плотность [13]. Предполагают, что допирование гипералмаза C_{28} может привести к переходу в сверхпроводящее состояние: оценки констант электрон-фононного взаимодействия [14] указывают на то, что критическая температура допированных щелочными металлами фаз M_xC_{28} примерно в 8 раз выше, чем для фуллеридов M_xC_{60} . Однако до сих пор синтезировать гипералмаз C_{28} не удалось.

В настоящей работе проведен сравнительный анализ электронного строения и факторов устойчивости двух возможных кристаллических модификаций C_{28} со структурами типа алмаза и лонсдейлита, а также аналогичных кристаллов на основе эндокомплекса $Zn@C_{28}$. Как известно, цинк не относится к металлам-стабилизаторам малого фуллерена, т.е. свойства эндофуллерена $Zn@C_{28}$ и C_{28} во многом подобны.

Кристаллические формы C_{28} и $Zn@C_{28}$ со структурами алмаза и лонсдейлита (пространственные группы $Fd\bar{3}m$ и $P63/mmc$) описывали кластерами $(C_{28})_5H_{12}$ и $(Zn@C_{28})_5H_{12}$ с симметрией T_d и C_{3v} , соответственно (рис. 1). Граничные условия учтены введением атомов водорода, которые „закрывают“ внешние ненасыщенные связи кластеров. Их полные энергии E_{tot} , а также энергии изолированных молекул C_{28} , $Zn@C_{28}$ и $C_{28}H_4$, $Zn@C_{28}H_4$ вычислялись в рамках метода AM1 [15] в приближении Хартри–Фока с полной оптимизацией геометрии. Электронная структура модельных кластеров изучена самосогласованным методом функционала электронной плотности в схеме дискретного варьирования с базисом численных атомных орбиталей [16,17]. Использован локальный обменно-корреляционный по-

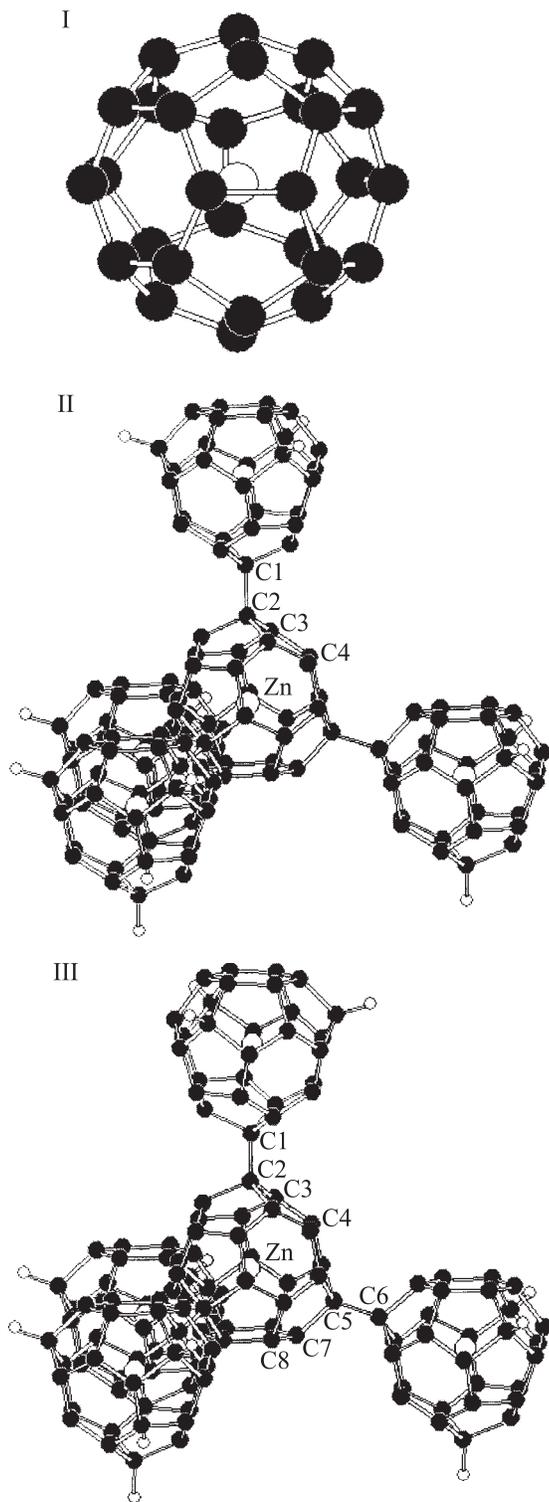


Рис. 1. Фуллерен $Zn@C_{28}$ (I) и кластеры $(Zn@C_{28})_5H_{12}$, имитирующие структуры типа алмаза (II) и лонсдейлита (III) с симметрией T_d и C_{3v} соответственно.

тенциал в форме Гуннарссона–Лундквиста [18]. Базисные атомные орбитали определялись решением уравнения Хартри–Фока–Слэтера для изолированных атомов. Численное интегрирование при расчетах матричных

элементов проводилось в пространстве 96 000 точек (по 1000 точек для атомов C и H и по 2000 точек для атомов Zn), что позволило определить энергетические уровни с точностью не хуже 0.1 eV.

С учетом величин полных энергий (табл. 1) фуллеренов C_{28} , $Zn@C_{28}$ и образуемых ими кластеров $(C_{28})_5H_{12}$ и $(Zn@C_{28})_5H_{12}$ можно найти энергии ассоциации фуллеренов (ΔE_{tot} на моль фуллерена), предварительно вычислив энергию связи C–H ($E(C-H)$) в рассматриваемых системах (табл. 2). Например, ΔE_{tot} ассоциации C_{28} определяется как

$$\Delta E_{tot} = E_{tot}((C_{28})_5)/5 - E_{tot}(C_{28}),$$

где

$$E_{tot}((C_{28})_5) = E_{tot}((C_{28})_5H_{12}) - 12E(C-H),$$

$$E(C-H) = E_{tot}(C_{28}H_4) - E_{tot}(C_{28}) - 4E(H).$$

Из табл. 2 видно, что образование кристаллов C_{28} и $Zn@C_{28}$ выгодно во всех случаях ($\Delta E_{tot} < 0$). Вместе с тем важно отметить, что величины ΔE_{tot} , соответствующие ассоциации C_{28} в кристаллы со структурами алмаза и лонсдейлита, очень близки и различаются не более чем на ~ 0.2 kcal/mol. Следовательно, экспериментально получить и выделить в „чистом виде“ указанные кристаллические структуры этих наночастиц (например, прогнозируемый [12,13] гипералмаз C_{28}) будет сложно. Наиболее вероятным представляется синтез разупорядоченной (аморфной) фазы C_{28} (см. также [19]).

Таблица 1. Значения полных энергий E_{tot} для фуллеренов C_{28} , $Zn@C_{28}$ и кластеров, моделирующих кристаллы со структурами алмаза и лонсдейлита (расчеты методом AM1)

Система (симметрия)	$-E_{tot}$, kcal/mol	Система (симметрия)	$-E_{tot}$, kcal/mol
C_{28}	81976.3997	$Zn@C_{28}$	82439.3854
$C_{28}H_4$	83378.8486	$Zn@C_{28}H_4$	83820.9341
$(C_{28})_5H_{12}$ (T_d)	414307.5974	$(Zn@C_{28})_5H_{12}$ (T_d)	416512.6825
$(C_{28})_5H_{12}$ (C_{3v})	414306.5933	$(Zn@C_{28})_5H_{12}$ (C_{3v})	416814.3787

Таблица 2. Разности полных энергий ΔE_{tot} для свободных фуллеренов C_{28} , $Zn@C_{28}$ и их кристаллических форм (расчеты методом AM1)

Реакция*	$-\Delta E_{tot}$, kcal/mol
C_{28} (gas) \rightarrow C_{28} (solid) (1)	43.6505
C_{28} (gas) \rightarrow C_{28} (solid) (2)	43.4497
$Zn@C_{28}$ (gas) \rightarrow $Zn@C_{28}$ (solid) (1)	34.2218
$Zn@C_{28}$ (gas) \rightarrow $Zn@C_{28}$ (solid) (2)	94.5611

* Образование кристалла C_{28} (solid) и $Zn@C_{28}$ (solid) типа алмаза (1) или лонсдейлита (2).

Таблица 3. Постоянные решетки a , c и плотность ρ кристаллических модификаций C_{28} и $Zn@C_{28}$ (расчеты методом АМ1)

Система*	a , nm	c , nm	ρ , g/cm ³
C_{28} (1)	1.6110	—	1.07
C_{28} (2)	1.1292	1.8462	1.10
$Zn@C_{28}$ (1)	1.6074	—	1.28
$Zn@C_{28}$ (2)	1.1427	1.8542	1.27

* Структура типа алмаза (1) и лонсдейлита (2).

Для эндофуллера $Zn@C_{28}$ различие энергий их ассоциации в кристаллы с разными структурами велико (> 60 kcal/mol), причем наиболее вероятно образование кристалла $Zn@C_{28}$ со структурой лонсдейлита. Следовательно, введение атомов в полость фуллера C_{28} способно заметно изменить реакционную способность каркаса C_{28} и в результате сместить равновесие в сторону образования той или иной кристаллической модификации.

В табл. 3 представлены оценки постоянных решеток a , c и плотности гипотетических кристаллов фуллеренов C_{28} и $Zn@C_{28}$, полученные при расчетах оптимизированной геометрии модельных кластеров. В частности, согласно нашим расчетам, для гипералмаза C_{28} $a = 1.611$ nm, что хорошо согласуется с результатами зонных DFT–LDA расчетов (1.64 nm [12]), свидетельствуя о корректности использованной модели. Плотность кристаллов C_{28} и $Zn@C_{28}$ оказывается почти в 3 раза меньше, чем у алмаза (табл. 3).

Модельные плотности состояний кристаллических модификаций C_{28} и $Zn@C_{28}$ очень близки (рис. 2). Так, в кристаллах C_{28} квазиостовные $C2s$ -состояния с небольшой примесью $C2p$ -состояний образуют набор полос в интервале от -20 до -13 eV ниже уровня Ферми (E_F). Верхняя занятая полоса составлена преимущественно $C2p$ -состояниями, ответственными за σ - и π -связи в фуллеренах C_{28} , причем π -связи образуют четко выделенные пики плотности состояний вблизи E_F . Дно зоны проводимости формируют $C2p$ -состояния. Для обеих кристаллических модификаций C_{28} характерен полупроводниковый тип спектра с шириной запрещенной щели около 2 eV.

Спектры электронных состояний аналогичных твердофазных форм $Zn@C_{28}$ заметно отличаются. В целом относительное положение и ширина полос, соответствующих $2s$ - и $2p$ -состояниям атомов углерода, близки к таковым для кристаллов C_{28} . Однако в спектре гипералмаза $Zn@C_{28}$ заполненная зона $Zn4s$ -состояний (пик А на рис. 2) расположена выше верхних занятых π -зон углерода, в результате ширина запрещенной щели данной фазы уменьшается до ~ 1.6 eV. $Zn3d$ -состояния локализованы в интервале от -20 до -16 eV.

Спектр кристалла $Zn@C_{28}$ со структурой лонсдейлита имеет металлоподобный тип. Вновь распределение состояний углерода в целом повторяет спектр кристал-

ла C_{28} со структурой лонсдейлита, но резко меняется энергетическое положение состояний атомов цинка: $Zn3d$ -состояния располагаются в интервале от -12 до -11 eV, а $Zn4s$ - и $C2p$ -состояния образуют зону смешанного типа, пересекающую уровень Ферми.

Межатомные взаимодействия в кристаллах C_{28} и $Zn@C_{28}$ носят ковалентный характер (рис. 3), основную роль в их организации играют эффекты перекрытия состояний $C2s$ – $C2p$ и $C2p$ – $C2p$. Заселенность связей наиболее значительна между атомами углерода, образующими в каркасе C_{28} гексагоны. Более слабые связи наблюдаются между атомами этих колец и атомами, образующими вершины трех пентагонов. Еще менее прочными являются связи между атомами, через которые соединяются фуллерены (табл. 4). В то же время величины их заселенностей сравнимы, что принципиально отличает данные кристаллы от „классических“ фуллеритов (например, ГЦК- C_{60}) — молекулярных кристаллов, где слабые связи между отдельными молекулами осуществляются за счет сил Ван-дер-Ваальса [20–23]. Связи атомов Zn с атомами углерода отсутствуют.

Таким образом, сравнительный анализ энергетических и электронных состояний кристаллических форм фуллера C_{28} и эндофуллера $Zn@C_{28}$ показал, что внедрение в объем C_{28} атома цинка, не играющего существенной роли в стабилизации свободной (молекулярной) формы малого фуллера, может оказать критическое действие как на реакционную способность каркаса C_{28}

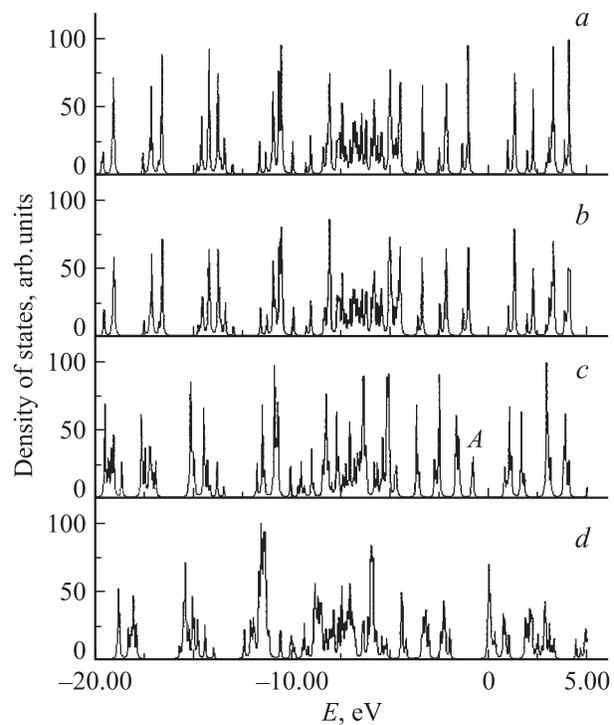


Рис. 2. Модельные плотности электронных состояний для различных кристаллов (структур). a — C_{28} (алмаз), b — C_{28} (лонсдейлит), c — $Zn@C_{28}$ (алмаз), d — $Zn@C_{28}$ (лонсдейлит). Уровень Ферми соответствует значению 0 eV.

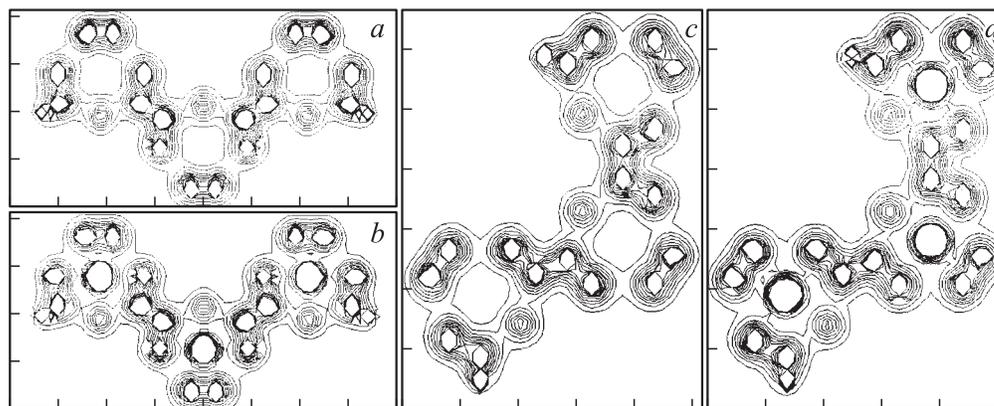


Рис. 3. Распределения электронной плотности для кристаллов C_{28} (a) и $Zn@C_{28}$ (b) со структурой алмаза и C_{28} (c) и $Zn@C_{28}$ (d) со структурой лонсдейлита.

Таблица 4. Заселенность связей для атомов типа C1–C8 (см. рис. 1) в кристаллических модификациях C_{28} и $Zn@C_{28}$ (расчеты методом дискретного варьирования)

Система*	Связь**	Заселенность, e	Связь	Заселенность, e	Связь	Заселенность, e
C_{28} (1)	C1–C2	0.372	C2–C3	0.431	C3–C4	0.830
$Zn@C_{28}$ (1)	C1–C2	0.371	C2–C3	0.452	C3–C4	0.927
C_{28} (2)	C1–C2	0.365	C2–C3	0.406	C3–C4	0.547
	C5–C6	0.370	C5–C7	0.433	C7–C8	0.533
$Zn@C_{28}$ (2)	C1–C2	0.367	C2–C3	0.410	C3–C4	0.444
	C5–C6	0.343	C5–C7	0.452	C7–C8	0.526

* Структуры типа алмаза (1) и лонсдейлита (2).

** Все взаимодействия атомов Zn–C1, 2 антисвязывающие (заселенность меньше нуля).

и возможность получения его критических модификаций, так и на электронные свойства последних. Важно подчеркнуть, что данные фазы являются ковалентными кристаллами, система взаимодействий в которых формируется за счет гибридных связей между атомами углерода соседних фуллеренов. Следует ожидать, что присутствие в объеме C_{28} атомов M , стабилизирующих изолированные наночастицы, будет способствовать получению на основе данных эндофуллеренов молекулярных кристаллов со слабыми ван-дер-ваальсовыми связями (подобно фуллеритам C_{60}).

Список литературы

- [1] T. Guo, M.D. Diener, Y. Chai, M.J. Alford, R.E. Haufler, S.M. McClure, T. Ohno, J.H. Weaver, G.E. Scuseria, R.E. Smalley. *Science* **257**, 1661 (1993).
- [2] C. Piskoti, J. Yarger, A. Zettl. *Nature* **393**, 771 (1998).
- [3] T. Guo, R.E. Smalley, G.E. Scuseria. *J. Chem. Phys.* **99**, 352 (1993).
- [4] P.R.C. Kent, M.D. Towler, R.J. Needs, G. Rajagopal. *Phys. Rev. B* **62**, 15 394 (2000).
- [5] Yu.N. Makurin, A.A. Sofronov, A.I. Gusev, A.L. Ivanovsky. *Chem. Phys.* **270**, 293 (2001).
- [6] B.I. Dunlap, O.D. Haebleren, N. Roesch. *J. Phys. Chem.* **96**, 9095 (1992).
- [7] M.R. Pederson, N. Laouini. *Phys. Rev. B* **48**, 2733 (1993).
- [8] K. Jackson, E. Kaxiras, M.R. Pederson. *Phys. Rev. B* **48**, 17 556 (1993).
- [9] K. Jackson, E. Kaxiras, M.R. Pederson. *J. Phys. Chem.* **98**, 7805 (1994).
- [10] Z. Chen, H. Jiao, M. Buehl, A. Hirsch, W. Thiel. *Theor. Chem. Acc.* **106**, 352 (2001).
- [11] K. Choho, G. Van de Woude, G. Van Lier, P. Geerlings. *J. Mol. Struct. (Theochem)* **417**, 265 (1997).
- [12] E. Kaxiras, L.M. Zeger, A. Antonelli, Y. Juan. *Phys. Rev. B* **49**, 8446 (1994).
- [13] D.M. Bylander, L. Kleinman. *Phys. Rev. B* **47**, 10 967 (1993).
- [14] N. Breda, R.A. Brogila, G. Colo, G. Onida, D. Provasi, E. Vigezzi. <http://xxx.lanl.gov/pdf/cond-mat/0001133>.
- [15] M.J.S. Dewar, E.G. Zorbisch, E.F. Healy. *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 3902 (1985).
- [16] E. Baerends, D.E. Ellis, P. Ros. *Chem. Phys.* **5**, 41 (1973).
- [17] M.R. Press, D.E. Ellis. *Phys. Rev. B* **35**, 4438 (1987).
- [18] O. Gunnarsson, B.I. Lundqvist, P. Ros. *Phys. Rev. B* **13**, 4274 (1976).
- [19] W.J. Zhu, Z.Y. Pan, Y.K. Ho, Y.X. Wang. *J. Appl. Phys.* **88**, 6836 (2000).
- [20] F. Diederich, M. Gomez-Lopez. *Chem. Soc. Rev.* **28**, 263 (1999).
- [21] K.E. Geckeler, S. Samal. *Polym. Int.* **48**, 743 (1999).
- [22] M. Prato. *Top. Curr. Chem.* **199**, 173 (1999).
- [23] P. Moriarty. *Rep. Prog. Phys.* **64**, 297 (2001).