

Равновесное состояние нанокластеров C_{60} , C_{70} , C_{72} и локальные дефекты молекулярного остова

© О.Е. Глухова, А.И. Жбанов

Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского,
410601 Саратов, Россия

E-mail: GlukhovaOE@info.sgu.ru, ZhbanovAI@info.sgu.ru

(Поступила в Редакцию в окончательном виде 19 февраля 2002 г.)

Проведены теоретические исследования стабильности фуллеренов C_{60} и C_{70} , нанотрубок C_{60} и C_{72} при удалении из остова кластеров от 2 до 12 атомов. Установлено сохранение стабильного состояния молекул C_n с четным числом атомов, что подтверждается экспериментальными исследованиями мономолекулярного распада кластеров с числом атомов $n \geq 30$. Определено изменение межъядерных расстояний и потенциала ионизации нанокластеров в зависимости от числа удаленных атомов. Обнаружено, что с появлением указанных дефектов ионизационный потенциал нанокластеров уменьшается на 0.5–0.8 eV. Расчеты электронного спектра осуществлялись по полуэмпирической модели сильной связи Харрисона в модификации Гудвина. Предложена новая параметризация межатомных матричных элементов гамильтониана и атомных термов для углеродных нанокластеров.

Работа частично поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (грант № 98-02-17970) и МНТЦ (грант № 1024f-99).

После открытия углеродных нанокластеров интерес к изучению их свойств с каждым годом стремительно растет. Это вызвано совершенствованием технологий синтеза кластеров в макроскопическом объеме с большими перспективами практических применений.

В настоящее время разработано немало эффективных способов получения нанокластеров, в том числе при сжигании углеводородов, в „контактной дуге“, при резистивном и высокочастотном нагреве в атмосфере инертных газов, с помощью испарения графитовых микрочастиц в термической плазме при атмосферном давлении [1]. Одним из наиболее простых, эффективных и распространенных способов является дуговой разряд в атмосфере инертных газов с использованием графита в качестве электродов [2,3]. Однако многие вопросы по образованию нанокластеров из горячей хаотической углеродной плазмы [4] остаются неясными. Их обсуждению посвящен ряд работ [1,4,5].

Разработка эффективных технологий синтеза нанокластеров привела к появлению новых областей исследования. Обнаружение сверхпроводящих свойств легированных фуллеритов [6] стимулировало интерес к исследованию кристаллической фазы фуллерена [7] и появление новой области физики молекулярных кристаллов — физики фуллеритов. Возможность получения с участием фуллеренов металлосодержащих органических соединений, обладающих ферромагнетизмом [8], открыла большие перспективы развития металлоорганической химии фуллеренов [9]. Приоритетным направлением использования кластеров считается также синтез на основе фуллеренов-полимеров [10], в которых в отличие от кристаллического фуллерита молекулы связаны не ван-дер-ваальсовыми, а химическими связями. Пленки с нанотрубными кластерами (нано-

трубками) являются перспективным материалом для конструирования сверхминиатюрных электровакуумных приборов [11].

В связи с широким применением в различных отраслях химии и физики, продолжающимся совершенствованием технологий синтеза нанокластеров и комплексных соединений на их основе не угасает интерес к изучению свойств этих многочастичных молекул. Известно, что фуллерены C_{60} отличаются высокой химической и механической устойчивостью. Изучается их устойчивость к внешним деформациям. Формальная оценка модуля объемного сжатия показывает, что фуллерен C_{60} имеет меньшую сжимаемость, чем кристаллы алмаза [12].

Наряду с этим практическое применение нанокластеров требует исследования электронной структуры, сродства к электрону и ионизационного потенциала молекулы, определяющих химические свойства кластеров (в частности, в синтезе органических полупроводников с участием фуллеренов) и эмиссионные свойства при использовании пленок с нанотрубными кластерами в качестве автокатода.

В ряде работ, посвященных синтезу и изучению физических свойств углеродных нанокластеров, показано, что в процессе их получения наряду с привычными идеальными кластерами с правильной молекулярной структурой образуются кластеры с каркасом, лишенным ряда атомов [11].

Проблема стабильности кластеров при элиминировании нескольких пар атомов и целых фрагментов теоретически изучалась многими учеными в направлении предсказания устойчивости молекулы к отрыву атомов, изменения длин связей и геометрии остова в целом; оценки изменения энтальпии в результате процесса разложения; изучения электронной оболочки молекулы с

образовавшимися разорванными связями; исследования образования эндоэдральных соединений путем введения в раскрывающийся фуллерен постороннего атома.

Исследование стабильности кластеров в указанных работах проводилось по двум моделям фрагментации.

В работах [13,14] в качестве механизма фрагментации фуллеренов рассматривался метод Райса, который подразумевает перед исключением пар атомов предварительную Стоун–Вейлс изомеризацию [15], которая в результате поворота на 90° C–C-связи между соседними гексагонами переводит исходный фуллерен в изомер с более низкой симметрией (C_{2v}). Согласно методу Райса, при элиминировании одной или нескольких пар атомов фуллерен сохраняет замкнутой электронную оболочку, меняя при этом группу симметрии. Авторами [13] была теоретически подтверждена стабильность фуллерена C_{60} при исключении C_2 , C_4 , C_6 и фуллерена C_{62} при исключении C_2 , оценена энтальпия Стоун–Вейлс изомеризации и дезинтеграции C_{60} , было доказано существование по крайней мере одного стабильного изомера фуллерена C_{30} . В рамках метода Райса авторы [14] исследовали процесс фрагментации катионов углеродных кластеров C_n^+ ($3 \leq n \leq 60$), продемонстрировав их высокую термодинамическую стабильность.

Другой метод фрагментации фуллеренов применялся в работе [16] с целью изучения процесса образования эндоэдральных соединений. Метод основан на приближении сильной связи молекулярной динамики. Авторами [16] подтверждена высокая термическая стабильность фуллерена C_{60} , который до 3000 К сохраняет остов с флуктуацией длин связей $\pm 0.4 \text{ \AA}$ („флоппи фаза“ [17]), и исследована модель дезинтеграции фуллерена с открытием „окна“, образованного сначала 9, а затем 13 и 16 атомами (по мере отделения фрагментов C_2 , C_4 и C_5 при достижении температуры $\sim 5000 \text{ K}$). Показано снижение энергетического барьера с 8.7 до 3.5 eV для атома гелия при прохождении его внутрь фуллерена сквозь 9-атомное „окно“ по сравнению с кольцом гексагона.

Кроме изучения фуллеренов проводились теоретические исследования ab initio физических свойств однослойных нанотрубных углеродных структур без купола и при отрыве более протяженных фрагментов с образованием открытой нанотрубки с ровной и скошенной каймой [18]. Авторами [18] было показано, что при появлении неспаренных электронов оборванные связи замыкаются на одну из связей sp^2 -гибридизации, тем самым замыкая электронную оболочку молекулы. При этом образуется сильная двойная связь, сокращающая расстояние между ядрами с 1.41 (для исходной молекулы) до 1.27 Å.

Нами были исследованы модели кластеров без нескольких атомов в предположении замкнутой оболочки, как и в работе [18].

1. Новая параметризация модели сильной связи Харрисона в модификации Гудвина для расчета электронной структуры углеродных нанокластеров

Расчет метрических характеристик каркаса и электронного спектра углеродных нанокластеров осуществлялся нами с помощью модифицированной полуэмпирической модели сильной связи Харрисона [19]. Выбор именно этой модели обусловлен несколькими причинами. Теоретический расчет электронного спектра многочастичных молекул из первых принципов требует больших затрат ресурсов компьютера [6], в то время как полуэмпирические методы эффективно используются для расчета микро- и макроскопических углеродных систем [20]. К достоинствам схемы Харрисона относится работа с гамильтонианом, построенным в реальном пространстве, в базисе s - и p -орбиталей внешних электронных слоев атомов углерода. Это позволяет рассчитывать метрические характеристики каркаса и электронные уровни при различных локальных изменениях в структуре молекулы. Волновые функции валентных электронов различных атомов приближенно считаются неперекрывающимися. Существует несколько модификаций схемы Харрисона, в том числе модификация Гудвина для расчета зонной структуры алмаза и графита [21].

Для расчета метрических характеристик каркаса и электронного спектра кластера минимизируется его полная энергия E по длинам связей

$$E = E_{\text{bond}} + E_{\text{rep}}, \quad (1)$$

где E_{bond} — энергия зонной структуры, E_{rep} — феноменологическая энергия, учитывающая межэлектронное и межъядерное взаимодействия.

Феноменологическая энергия представляется суммой парных отталкивательных потенциалов

$$E_{\text{rep}} = \sum_{i < j} V_{\text{rep}}(|r_i - r_j|), \quad (2)$$

где i, j — номера взаимодействующих атомов, r_i, r_j — декартовы координаты. Функция V_{rep} определяется выражением [21]

$$V_{\text{rep}}(r) = V_{\text{rep}}^0 \left(\frac{1.54}{r} \right)^{4.455} \times \exp \left\{ 4.455 \left[- \left(\frac{r}{2.32} \right)^{22} + \left(\frac{1.54}{2.32} \right)^{22} \right] \right\}, \quad (3)$$

где $V_{\text{rep}}^0 = 10.92 \text{ eV}$. Энергия зонной структуры определяется формулой

$$E_{\text{bond}} = 2 \sum_n \varepsilon_n, \quad (4)$$

где ε_n — энергия заполненного состояния с номером n , собственное значение гамильтониана (множитель 2 учитывает спин электрона).

Таблица 1. Атомные термы углерода и равновесные интегралы перекрытия (в eV)

Параметризация	ε_s	ε_p	$V_{ss\sigma}^0$	$V_{sp\sigma}^0$	$V_{pp\sigma}^0$	$V_{pp\pi}^0$
Гудвин [21]	-5.163331	2.28887	-4.43338	3.78614	5.65984	-1.82861
Наст. раб.	-10.932	-5.991	-4.344	3.969	5.457	-1.938

Межатомные матричные элементы гамильтониана определялись по формуле [21]

$$V_{ija}(r) = V_{ija}^0 \left(\frac{1.54}{r} \right)^{2.796} \times \exp \left\{ 2.796 \left[- \left(\frac{r}{2.32} \right)^{22} + \left(\frac{1.54}{2.32} \right)^{22} \right] \right\}, \quad (5)$$

где r — расстояние между атомами, i, j — орбитальные моменты волновых функций, α — индекс, указывающий тип связи (σ или π). Предложенные Гудвином значения атомных термов $\varepsilon_s, \varepsilon_p$ и равновесных интегралов перекрытия $V_{ss\sigma}^0, V_{sp\sigma}^0, V_{pp\sigma}^0, V_{pp\pi}^0$ приведены в табл. 1. Эта модификация применялась в работе [22] для расчета электронного и колебательного спектров фуллерена C_{60} (рис. 1). При этом полученные для фуллерена длины связей (одинарная $r_1 = 1.463 \text{ \AA}$ и двойная $r_2 = 1.418 \text{ \AA}$) и энергетическая щель между последним заполненным и первым незаполненным уровнями в электронном спектре ($E_g = 1.7 \text{ eV}$) неплохо согласовались с экспериментом: $r_1 = 1.45 \pm 0.01 \text{ \AA}$, $r_2 = 1.4 \pm 0.01 \text{ \AA}$ и $E_g = 1.7\text{--}1.9 \text{ eV}$ [23]. Однако непосредственное использование параметризации Гудвина для матричных элементов гамильтониана не позволяет определить по электронному спектру потенциал ионизации, что несколько сужает область ее применения.

Мы предлагаем новую параметризацию межатомных и диагональных матричных элементов углеродных нанокластеров, лишенную отмеченного недостатка.

Наша первая попытка улучшить параметризацию состояла в том, что мы оставили величины равновесных интегралов перекрытия $V_{ss\sigma}^0, V_{sp\sigma}^0, V_{pp\sigma}^0, V_{pp\pi}^0$ неизменными, такими же как у Гудвина, а для атомных термов углерода ε_s и ε_p взяли в качестве начального приближения значения, предложенные Харрисоном [19] ($\varepsilon_s = -17.52, \varepsilon_p = -5.97 \text{ eV}$), и стали их варьировать. Мы увеличивали ε_s и ε_p на одинаковое число электрон-вольт и сдвигали электронный спектр так, чтобы энергетическое положение наивысшего электронного уровня соответствовало экспериментальному значению потенциала ионизации фуллерена C_{60} (наиболее изученного углеродного кластера), равному $I = 7.61 \text{ eV}$ [6]. Величины атомных термов углерода оказались на 3 eV больше по сравнению с аналогичными значениями Харрисона (параметризация по Харрисону и Гудвину в табл. 1). Однако рассчитанные при этих значениях ε_s и ε_p длины связей фуллерена ($r_1 = 1.470 \text{ \AA}, r_2 = 1.425 \text{ \AA}$) и энергетическая щель ($E_g = 1.64 \text{ eV}$) существенно отличаются (в сторону ухудшения) от экспериментальных значений

по сравнению с аналогичными величинами, полученными теоретически с параметризацией Гудвина [23].

Поэтому мы предприняли другую попытку улучшения параметризации и стали варьировать как атомные термы углерода, так и межатомные матричные элементы. Модификация атомных термов углерода и равновесных интегралов перекрытия проводилась нами так, чтобы длины связей r_1 и r_2 , величина энергетической щели E_g и потенциал ионизации I соответствовали аналогичным экспериментальным значениям для фуллерена C_{60} . Для этого минимизировалась сумма квадратов отклонений рассчитываемых нами длин связей r_1 и r_2 , величины энергетической щели E_g и потенциала ионизации I от их истинных (взятых из эксперимента) значений, приведенных выше. При каждом изменении одного из оптимизированных параметров (атомных термов углерода и равновесных интегралов перекрытия) величины r_1, r_2, E_g, I рассчитываются нами минимизацией полной энергии молекулы по длинам связей, что осуществляется примерно за 80 итераций, т.е. 80 раз диагонализировалась матрица 240×240 . В результате атомные термы углерода и межатомные матричные элементы были определены за 1000 итераций с точностью 10^{-4} . Для расчета собственных значений гамильтониана мы использовали метод Хаусхолдера [24], как и в работе [22], а для минимизации — метод Хука–Дживса. Предлагаемые нами матричные элементы гамильтониана приведены в табл. 1. При этом для фуллерена найдено: $r_1 = 1.4495 \text{ \AA}, r_2 = 1.4005 \text{ \AA}, E_g = 1.96 \text{ eV}$ и $I = 7.6099 \text{ eV}$.

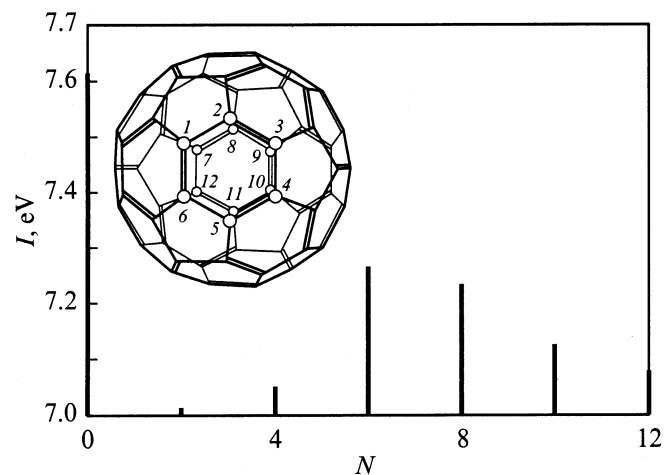


Рис. 1. Изменение потенциала ионизации фуллерена C_{60} при удалении двенадцати атомов. Цифрами обозначены последовательно удаляемые атомы.

Для всех трех рассмотренных модификаций схемы Харрисона в соответствии с размерностями неприводимых a -, t -, g - и h -представлений группы точечной симметрии Y_h , к которой относится фуллерен C_{60} , электронный спектр характеризуется одно-, трех-, четырех- и пятикратно вырожденными состояниями.

С целью апробации новой параметризации матричных элементов в модифицированной схеме Харрисона рассчитанные метрические характеристики остова фуллерена C_{70} сравнивались с известными значениями, установленными численно по спектру потерь энергии электронов при упругом рассеянии на C_{70} в газообразном состоянии [20].

2. Стабильное состояние фуллеренов C_{60} , C_{70} и нанотрубок C_{60} , C_{72}

Экспериментальные исследования фуллеренов C_{60} демонстрируют необычайно высокую стабильность этих кластеров [20]. При мономолекулярном распаде углеродных кластеров с $n \geq 30$ или фотодиссоциации обнаруживается высокая „выживаемость“ молекул с четным числом атомов. Этот факт объясняется отделением структурного фрагмента C_2 [20].

Нами теоретически исследовались геометрические параметры молекулярного остова и электронный спектр углеродных кластеров при отделении фрагментов с четным числом атомов.

Методика расчета метрических характеристик остова и электронного спектра кластера заключается в следующем.

Рассчитывается полная энергия молекулы. Межъядерные расстояния задаются нами в начальном приближении. Далее они уточняются путем минимизации энергии молекулы, при этом параметрами минимизации являются искомые межъядерные расстояния. Число рассчитываемых межъядерных расстояний определяет время счета. Например, на обнаружение величин восьми длин связей и четырех диаметров каркаса фуллерена C_{70} затрачивается в несколько десятков раз больше машинного времени, чем на определение двух длин связей фуллерена C_{60} . В случае оптимизации нами дополнительных межъядерных расстояний или координат отдельных атомов с целью уточнения геометрии каркаса время счета значительно увеличивается. В результате вычисляются геометрия остова молекулы и электронный спектр.

Известно, что по электронному спектру можно оценить потенциал ионизации молекулы. Согласно теореме Купманса, он представляет собой полную энергию иона, образующегося при удалении одного электрона, и выявляется из энергетического спектра молекулы как абсолютное значение энергии последнего заполненного уровня. При этом изменением геометрии, сопровождающим ионизацию, и незамкнутостью электронной оболочки новой системы для больших молекул пренебрегают [25].

Представляется интересным исследование мультиплетности стабильного состояния углеродных кластеров. Подобное исследование требует проведения теоретико-группового анализа каждого кластера, однако применяемый нами метод расчета электронного спектра не позволяет учесть мультиплетность. В рамках нашего метода основное (многоэлектронное) состояние молекулы C_n определяется заполнением $4n$ -валентными электронами $2n$ низших одноэлектронных состояний (одноэлектронное приближение). Тем не менее обзор ряда статей по исследованию стабильности фуллеренов [13–15], электронного строения нанотрубок [20], физических свойств фуллеренов [26], гиперфуллеренов [27] и нанотрубок [28,29] показывает, что анализом мультиплетности состояния кластера при этом можно пренебречь.

3. Фуллерен C_{70}

Фуллерен C_{70} , относящийся к группе точечной симметрии D_{5h} , представляет собой замкнутую сфероидную молекулу, состоящую из 25 шестиугольников и 12 пятиугольников. Два пентагона образуют противоположные грани, находящиеся на максимальном для этой молекулы удалении друг от друга (рис. 2). Геометрия каркаса характеризуется четырьмя диаметрами, высотой и восьмью различными межъядерными расстояниями [30]. Один из диаметров d_1 (табл. 2) задает окружность, лежащую в плоскости симметрии σ_h перпендикулярно главной оси вращения C_5 , проходящей через центры пентагонов. Три других диаметра определяют окружности, лежащие в плоскостях, параллельных σ_h . Диаметр d_2 (табл. 2) окружности, отстоящей от σ_h на один слой, меньше d_1 ; отсюда следует вывод о существовании перетяжки в плоскости σ_h [30]. Высотой h (табл. 2) фуллерена считается расстояние между пентагонами. Межъядерные

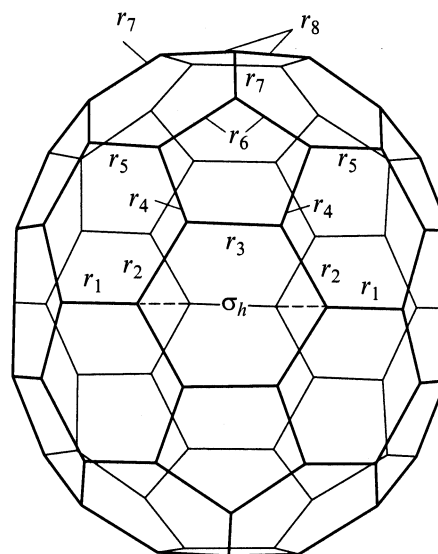


Рис. 2. Фуллерен C_{70} .

расстояния составляют следующие С–С-связи (табл. 2): связь r_1 между шестиугольниками, лежащая в плоскости σ_h ; связь r_2 между пятиугольником и шестиугольником, опирающимся одним ребром на σ_h ; связь r_3 в пятиугольнике, общая с шестиугольником, пересекаемым σ_h ; связь r_4 , общая для пятиугольника и шестиугольника, опирающегося на σ_h ; связь r_5 между неправильными пятиугольниками; связь r_6 в пятиугольнике, общая с шестиугольником, примыкающим к пентагону; связь r_7 между пентагоном и неправильным пятиугольником; связь r_8 в пентагоне.

По описанной методике нами рассчитаны геометрические параметры фуллерена C_{70} с различными параметризациями матричных элементов: Гудвина, Харрисона–Гудвина и предлагаемой нами (табл. 1). Результаты приведены в табл. 2. Из расчетов следует, что принятая нами параметризация справедлива. Метрические параметры структуры фуллерена хорошо согласуются с величинами, приводимыми в [30]. Электронный спектр определяется одно- и двухкратно вырожденными орбитальными мультиплетами разной энергии в соответствии с размерностями неприводимых a - и e -представлений группы D_{5h} . При этом из сравнения диаметра окружности (табл. 2) в σ_h с другими следует, что перетяжки в плоскости симметрии σ_h у фуллерена не существует. Этот результат качественно подтверждается расчетами с разными параметризациями матричных элементов (табл. 2).

Исследовано поведение фуллерена C_{70} при последовательном удалении по два и более атомов из гексагонов. Оптимизированы координаты атомов с оборванными связями и рассчитаны электронные спектры молекул C_{68} , C_{66} , C_{64} , C_{62} , C_{60} , C_{58} . Порядок удаления атомов показан на рис. 3. Первыми из кластера удалялись два атома с номерами 1 и 2, затем четыре атома с номерами 1–4, в последней реакции – два

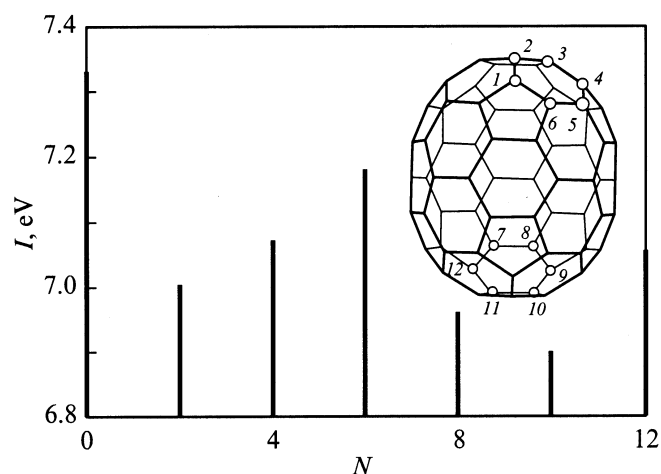


Рис. 3. Изменение потенциала ионизации фуллерена C_{70} при удалении двенадцати атомов.

фрагмента, содержащие атомы 1–12. Как было отмечено выше, оболочка кластера при элиминировании нескольких атомов или целого фрагмента остается замкнутой. По мере удаления атомов из кластера наблюдалось увеличение полной энергии, смещение последнего заполненного электронного терма в область положительных значений и увеличение теплоты дезинтеграции. Изменение потенциала ионизации показано на рис. 3, а в табл. 3 отображен рост теплоты реакции получения из данного кластера все менее и менее многоатомной молекулы. Однако результаты расчетов энтальпии показывают, что при удалении вместо нескольких пар C_2 одного кольца C_6 (C_{64}) или при удалении наряду с несколькими парами C_2 одного или двух колец C_6 (C_{62} , C_{60} , C_{58}) теплоту реакции можно понизить, что согласуется с результатами подобных исследований для фуллерена C_{60} [13].

Таблица 2. Некоторые метрические характеристики остова фуллерена C_{70} (в Å)

	Эксперимент [20]	Параметризация	
		Гудвин	Наст. раб.
Длины связей			
r_1	$1.41^{+0.03}_{-0.01}$	1.466	1.454
r_2	1.39 ± 0.01	1.438	1.421
r_3	$1.47^{+0.01}_{-0.03}$	1.448	1.433
r_4	1.46 ± 0.01	1.462	1.448
r_5	1.37 ± 0.01	1.414	1.396
r_6	1.47 ± 0.01	1.459	1.446
r_7	1.37 ± 0.01	1.419	1.401
r_8	1.464 ± 0.009	1.462	1.449
Некоторые диаметры и высота			
d_1	6.94 ± 0.05	7.18	7.12
d_2	6.99 ± 0.05	7.01	6.93
h	7.8 ± 0.01	8.00	7.92

4. Фуллерен C_{60}

Рассмотрен случай, когда атомы, расположенные в двух противоположных шестиугольниках, поочередно по два вырываются из молекулы. Оптимизированы координаты атомов с оборванными связями и рассчитаны электронные спектры молекул C_{58} , C_{56} , C_{54} , C_{52} , C_{50} , C_{48} (рис. 1). Порядок удаления атомов остается прежним (как у фуллерена C_{70}). Длины связей симметричной молекулы C_{48} изменились: $r_1 = 1.466$ Å и $r_2 = 1.378$ Å. Как и у фуллерена C_{70} , с удалением атомов из кластера полная энергия возрастает, ионизационный потенциал уменьшается (рис. 1), энтальпия дезинтеграции увеличивается (табл. 3). Величины теплот реакции при получении C_{58} , C_{56} , C_{54} в целом согласуются с аналогичными значениями из [13,14], но не совпадают полностью в силу использования авторами этих работ другого метода дезинтеграции фуллерена C_{60} (метода Райса), применения для расчетов метода MNDO, исследования

Таблица 3. Энтальпия дезинтеграции углеродных кластеров C_{60} , C_{70} , C_{72}

Фуллерен C_{60} (Y_h)		Нанотрубка C_{60} (D_{6h})	
Реакция: $C_{60} \rightarrow$	Теплота ΔH , kcal/mol	Реакция: $C_{60} \rightarrow$	Теплота ΔH , kcal/mol
$C_{58} + C_2$	392.58 (17.07 eV)	$C_{58} + C_2$	5947.52 (258.59 eV)
$C_{56} + 2C_2$	610.42	$C_{56} + 2C_2$	6116.83
$C_{54} + 3C_2$	816.75	$C_{54} + 3C_2$	6285.93
$C_{54} + C_6$	631.48	$C_{54} + C_6$	6100.66
$C_{52} + 4C_2$	1235.24	$C_{52} + 4C_2$	6634.69
$C_{52} + C_2 + C_6$	1049.97	$C_{52} + C_2 + C_6$	6449.40
$C_{50} + 5C_2$	1440.12	$C_{50} + 5C_2$	6826.15
$C_{50} + 2C_2 + C_6$	1049.97	$C_{50} + 2C_2 + C_6$	6640.87
$C_{48} + 6C_2$	1640.04	$C_{48} + 6C_2$	7003.26
$C_{48} + 2C_6$	1269.49	$C_{48} + 2C_6$	6632.71
Фуллерен C_{70} (D_{5h})		Нанотрубка C_{72} (D_{6d})	
Реакция: $C_{70} \rightarrow$	Теплота ΔH , kcal/mol	Реакция: $C_{72} \rightarrow$	Теплота ΔH , kcal/mol
$C_{68} + C_2$	393.23 (17.10 eV)	$C_{70} + C_2$	7080.84 (307.86 eV)
$C_{66} + 2C_2$	599.22	$C_{68} + 2C_2$	7253.89
$C_{64} + 3C_2$	797.86	$C_{66} + 3C_2$	7476.48
$C_{64} + C_6$	612.60	$C_{66} + C_6$	7256.21
$C_{62} + 4C_2$	1191.43	$C_{64} + 4C_2$	7894.69
$C_{62} + C_2 + C_6$	1006.17	$C_{64} + C_2 + C_6$	7676.21
$C_{60} + 5C_2$	1407.85	$C_{62} + 5C_2$	8112.14
$C_{60} + 2C_2 + C_6$	1222.59	$C_{62} + 2C_2 + C_6$	7901.87
$C_{58} + 6C_2$	1596.83	$C_{60} + 6C_2$	8334.86
$C_{58} + 2C_6$	1226.30	$C_{60} + 2C_6$	7908.31

авторами [14] не нейтрального фуллерена, а катиона C_{60}^+ . Как и в случае фуллерена C_{70} , наблюдалась тенденция снижения теплоты реакции при элиминировании одного или двух колец C_6 .

Можно заключить, что фуллерены C_{60} и C_{70} сохраняют стабильное состояние, несмотря на некоторые нарушения геометрии остова.

5. Нанотрубки C_{60} и C_{72}

Нами также исследованы нанотрубные кластеры C_{60} и C_{72} (рис. 4 и 5). Они имеют одинаковую форму куполов и отличаются лишь числом шестиугольников в каркасе. По сравнению с фуллеренами C_{60} и C_{70} нанотрубки C_{60} и C_{72} мало изучены, и поэтому нами сначала были определены для них длины связей. В отличие от авторов работы [20] мы обнаружили не четыре, а пять длин С-С-связей: в шестиугольнике на „крышке“ ($r_1 = 1.452 \text{ \AA}$); связь, общая для двух пятиугольников ($r_2 = 1.475 \text{ \AA}$); связь, общая с шестиугольником, не лежащим на „крышке“ кластера ($r_3 = 1.460 \text{ \AA}$); в этом же шестиугольнике имеются еще два типа связи ($r_4 = 1.448 \text{ \AA}$, $r_5 = 1.467 \text{ \AA}$). Электронный спектр нанотрубок образован одно- и двукратно вырожденными мультиплетами согласно размерностям неприводимых a -, b - и e -представлений группы D_{6h} (для нанотрубки C_{60}) и D_{6d} (для нанотрубки C_{72}), базис приводимого представления которой образуют p -орбитали.

Исследование нанотрубок с деформированным куполом (C_{58} , C_{56} , C_{54} , C_{52} , C_{50} , C_{48} и C_{70} , C_{68} , C_{66} , C_{64} , C_{62} , C_{60}) и без куполов (C_{54} , C_{48} и C_{66} , C_{60} на рис. 3 и 4) показало устойчивость кластеров к подобным дефектам молекулярного остова, сравнительно малое изменение координат атомов с оборванными связями, увеличение энергии молекулы и энергии последнего заполненного уровня. Изменение потенциала ионизации с уменьшением атомов углерода в куполе демонстрируется на рис. 4

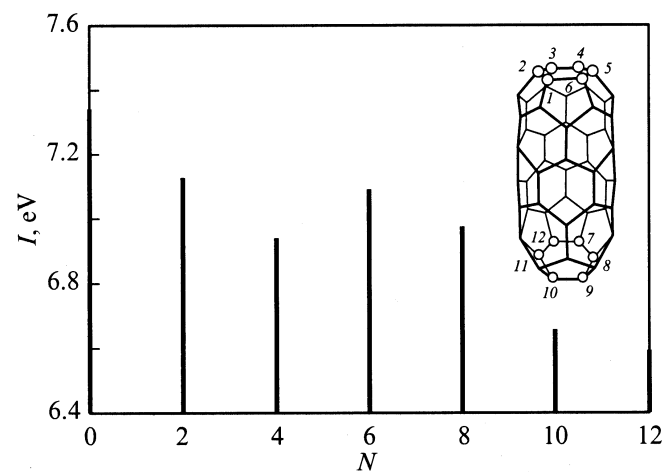


Рис. 4. Изменение потенциала ионизации нанотрубки C_{60} при удалении двенадцати атомов.

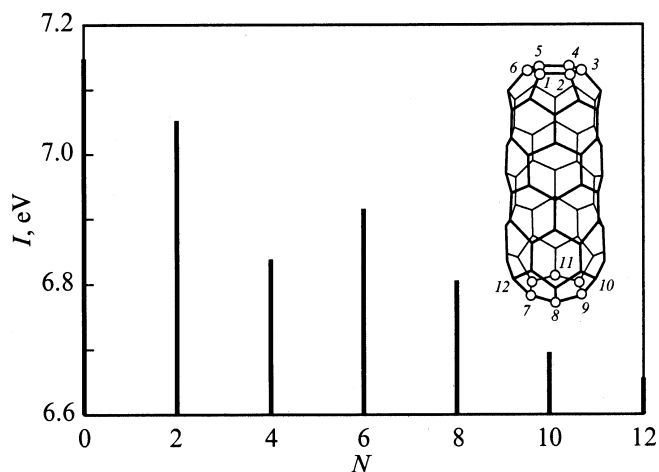


Рис. 5. Изменение потенциала ионизации нанотрубки C_{72} при удалении двенадцати атомов.

и 5 (порядок удаления атомов сохраняется таким же, как и для фуллеренов). Для нанотрубок, сохраняющих симметрию, проведена коррекция каркаса путем оптимизации длин связей. Для нанотрубок C_{54} и C_{66} $r_1 = 1/421$, $r_2 = 1.476$, $r_3, r_4 = 1.428$, $r_5 = 1.441$ Å. Для нанотрубок C_{48} и C_{60} $r_3 = 1.410$, $r_4 = 1.441$, $r_5 = 1.432$ Å. Изменение энтальпии реакции отражено в табл. 3. Как и для фуллеренов, энтальпия снижается при элиминировании одного или двух колец C_6 наряду с парами атомов C.

6. Обсуждение результатов

Теоретическое исследование устойчивости фуллеренов C_{60} , C_{70} и нанотрубок C_{60} , C_{72} с дефектами молекулярной структуры выявило следующее.

В случае потери четного числа атомов нанокластеры не распадаются. В местах локальных дефектов наблюдается коррекция остова кластеров, соответствующая восстановлению равновесного состояния.

Обнаружен эффект снижения ионизационного потенциала кластеров при удалении нескольких пар атомов. Возможно, это объясняется коррекцией остова и большим значением отношения числа удаленных атомов к суммарному числу атомов в молекуле. Установлено также, что с ростом числа удаленных атомов понижение потенциала ионизации становится менее заметным и он постепенно немного увеличивается.

Подтверждена возможность снижения энтальпии фрагментации фуллеренов при элиминировании не отдельных пар атомов углерода, а целых фрагментов (одного или более колец C_6). Обнаружена аналогичная тенденция энтальпии при дезинтеграции углеродных трубок. При этом наблюдаются много большие значения теплот фрагментации углеродных трубок по сравнению с фуллеренами. Причины этого авторам неясны, и работы, в которых эта проблема обсуждается, нам неизвестны.

Данная работа дает возможность предсказать некоторые свойства молекул в деформированном остовом, лишенном ряда атомов. Такие молекулы образуются при синтезе в макроскопических объемах углеродных нанокластеров. В частности, по изменению электронного спектра и потенциала ионизации можно качественно оценивать их эмиссионную способность. Данная работа позволяет сделать вывод о том, что запланированное появление определенного рода дефектов в ходе синтеза углеродных нанокластеров позволит получить требуемые свойства.

Список литературы

- [1] Д. Афанасьев, И. Блинов, А. Богданов, Г. Дюжев, В. Каратаев, А. Кругликов. *ЖТФ*, **64**, 10, 76 (1994).
- [2] J.P. Hare, H.W. Kroto, R. Taylor. *Chem. Phys. Lett.* **177**, 394 (1991).
- [3] W.A. Scrivens, J.M. Tour. *J. Org. Chem.* **57**, 6932 (1992).
- [4] H. Kroto. *Pure & Appl. Chem.* **62**, 407 (1990).
- [5] R.F. Curl. *Mature* **363**, 14 (1993).
- [6] В.М. Локтев. *ФНТ* **18**, 3, 217 (1992).
- [7] С.В. Козырев, В.В. Роткин. *ФТП* **27**, 9, 1409 (1993).
- [8] B. Morosin, C. Henderson, J.E. Schrieber. *Appl. Phys.* **59**, 179 (1994).
- [9] P.J. Fagan, J.C. Calabrese, B. Malone. *Acc. Chem. Res.* **25**, 134 (1992).
- [10] F. Wudl. *Acc. Chem. Res.* **25**, 157 (1992).
- [11] N.I. Sinitsyn, Yu.V. Gulyaev, G.V. Torgashov, L.A. Chernozatonskii, Z.Ya. Kosakovshaya, Yu.F. Zakharchenko, N.A. Kiselev, A.L. Musatov, A.I. Zhanov, Sh.T. Mevlyut, O.E. Glukhova. *App. Surf. Sci.* **111**, 145 (1997).
- [12] R.S. Ruoff, A.L. Rouff. *Appl. Phys. Lett.* **59**, 1553 (1991).
- [13] R.E. Stanton. *J. Phys. Chem.* **96**, 111 (1992).
- [14] J.J. Novoa, M.-H. Whangbo. *New J. Chem.* **18**, 457 (1994).
- [15] R.E. Stanton, D.J. Wales. *Chem. Phys. Lett.* **128**, 501 (1986).
- [16] E. Kim, D.-H. Oh, C.W. Oh, Y.H. Lee. *Synth. Met.* **70**, 1495 (1995).
- [17] S.G. Kim, D. Tomanek. *Phys. Rev. Lett.* **72**, 2418 (1994).
- [18] S. Han, J. Ihm. *Phys. Rev.* **B61**, 15, 9986 (2000).
- [19] У. Харрисон. *Электронная структура и свойства твердых тел*. Мир, М. (1983). Т. 1. 382 с.
- [20] Е.Г. Гальперн, И.В. Станкевич, Л.А. Чернозатонский, А.Л. Чистяков. *Письма в ЖЭТФ* **55**, 8, 469 (1992).
- [21] L. Goodwin. *J. Phys.: Cond. Matter.* **3**, 3869 (1991).
- [22] Н.В. Хохряков, С.С. Савинский. *ФТТ* **36**, 12, 3524 (1994).
- [23] J.R.D. Copley, D.A. Neumann, R.L. Cappelletti, W.A. Kamitakahara. *Phys. Chem. Sol.* **53**, 1, 1353 (1992).
- [24] Р. Уилкинсон. *Справочник алгоритмов на языке АЛГОЛ. Линейная алгебра. Машиностроение, М.* (1976). 389 с.
- [25] Р. Заградник, Р. Полак. *Основы квантовой химии*. Мир, М. (1979). 504 с.
- [26] Т.Л. Макарова. *ФТП* **35**, 3, 257 (2001).
- [27] M.I. Heggie, M. Terrones, B.R. Eggen, G. Jungnickel, R. Jones, C.D. Latham, P.R. Briden, H. Terrones. *Phys. Rev.* **B57**, 21, 13 339 (1998).
- [28] L. Lou, P. Nordlander, R.E. Smalley. *Phys. Rev.* **B52**, 3, 1429 (1995).
- [29] L. Lou, P. Nordlander. *Phys. Rev.* **B54**, 23, 16 659 (1996).
- [30] А.В. Елецкий, Б.М. Смирнов. *УФН* **136**, 2, 33 (1993).