

## Об энергетической стабильности нанокластеров углерода

© С.В. Козырев, Д.В. Лещев, И.В. Шаклеина

Институт высокопроизводительных вычислений и баз данных,  
198005 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: kozyrev@fn.csa.ru, Leschev@Softhome.net

(Поступила в Редакцию 10 июля 2000 г.

В окончательной редакции 5 октября 2000 г.)

Предложен метод оценки энергетической стабильности углеродных нанокластеров. Проведено сравнение устойчивости кластеров различных структур: алмаза и графита, тубуленов и графита. Предложены две серии стабильных кластеров, обладающих новыми структурами: алм-ен и алм-ин. Проведено сравнение малых графитовых кластеров, включающих атомы бора, которые играют существенную роль в реакции образования фуллеренов.

Работа поддержана Российской программой "Фуллерены и атомные кластеры" (грант 3-7-98).

Исследование процессов образования, роста и преобразований углеродных нанокластеров (УНК) является фундаментальной проблемой современной науки о наноматериалах [1]. Наиболее детальное теоретическое описание микроскопических свойств нанокластеров получают квантово-химическими методами. Однако специфика кластерных систем (широкий диапазон размеров и структур, необычная валентность, наличие сильно делокализованных электронов, существенный вклад поверхностной энергии) приводит к тому, что в данный момент ни один из существующих квантово-химических методов не является оптимальным, и появляется необходимость сравнивать результаты расчетов различными методами между собой. Возникающие при этом проблемы особенно существенны при сравнении энергетической стабильности УНК.

Отличительной чертой кластеров как состояния вещества является немонотонная зависимость их свойств от количества частиц (молекул, атомов, ионов) в кластере. В отличие от молекул кластер обладает "индивидуальностью" — начиная с некоторого  $N$  числа атомов в кластере различных устойчивых структур "бесконечно много". В том числе это означает, что в эксперименте измеряются усредненные величины и могут иметь место мезоскопические эффекты.

Все бесконечное многообразие кластеров из  $N$  атомов можно разбить на ряд множеств. С точки зрения квантово-химического расчета в каждое множество объединены кластеры, которые сходятся к одному и тому же положению атомов в процессе оптимизации геометрии. Очевидно, что такое разбиение будет зависеть от метода расчета, способа и параметров оптимизации. В дальнейшем под индивидуальным УНК будет подразумеваться один из представителей множества определенной долины поверхности потенциальной энергии, в частности кластер с геометрией, соответствующей минимуму этой долины.

В связи с вышесказанным следует отдельно обсудить проблему описания (построения) индивидуального УНК. Формально любые два кластера, даже незначительно отличающиеся положением атомов, иногда приходится

считать различными — настолько могут различаться их свойства. Однако, за исключением случаев, когда положения всех атомов точно известны, для определения кластера достаточно структурной диаграммы, построенной по определенным правилам. Такой единообразный подход позволил бы избежать путаницы при сравнении кластеров.

Например, структуру каждого индивидуального УНК можно описать следующим образом: основной элемент  $A$  (аналог элементарной ячейки), способ построения  $T_i$  (набор операций симметрии) из основного элемента всего кластера и набор дефектов  $D_i$ . В итоге каждый кластер является результатом последовательного применения вышеуказанных операций к основному элементу —  $\Sigma D_i(\Sigma T_i(A))$ . При построении элементарной ячейки используются средние длины связей и валентные углы, за исключением специальных случаев. Формально в элементарную ячейку входит не только положение атомов, но и кратность связи между ними.

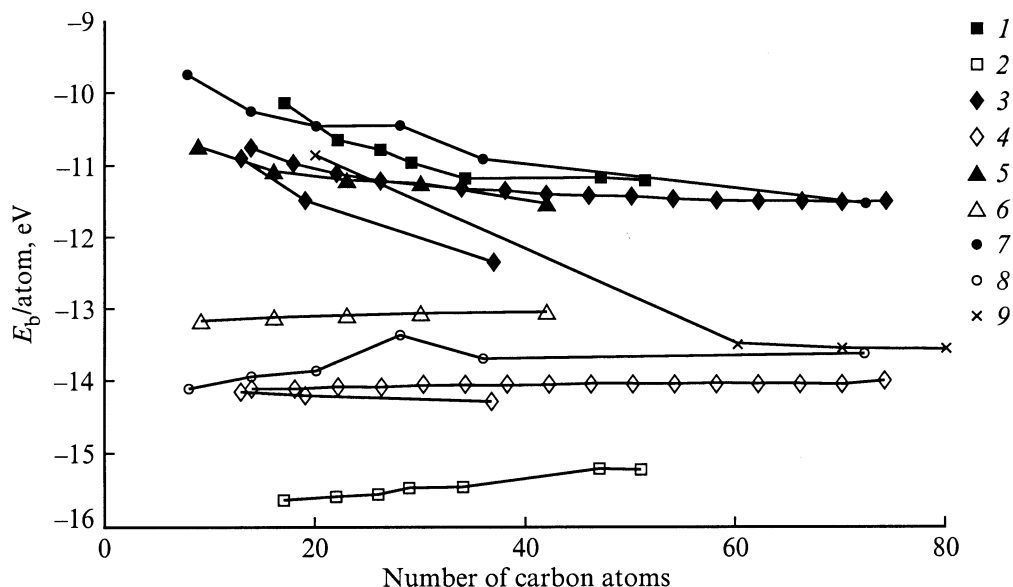
### 1. Определение стабильности УНК

Для определения энергетической стабильности УНК нами предложен метод, позволяющий сравнивать стабильность кластеров с различным числом атомов, причем как в вакууме, так и в конденсированной фазе. Подход основан на приписывании каждому кластеру определенного удельного энергетического параметра — энергии условного атома (ЭУА) или энергии условной связи (ЭУС).

Алгоритм определения ЭУА углеродного кластера из  $N$  атомов следующий.

1) Строится кластер, при этом все болтающиеся связи заполняются стабилизирующими элементами (водородными или псевдоуглеродными атомами). Заполнение болтающихся связей необходимо для избежания сильной зависимости оптимизированной геометрии кластера, его электронных свойств и энергии от метода расчета.

2) Квантово-химическими методами его геометрия оптимизируется, и рассчитывается энергия кластера.



**Рис. 1.** ЭУА кластеров углерода. 1, 2 — алмаз (ряд получен с использованием углеродного каркаса молекулы адамантана), 3, 4 — графен (кластеры содержат целое число колец), 5, 6 — алм-ен (образованы из основного элемента углеродного остова бициклоктатриена), 7, 8 — алм-ин (образованы из основного элемента углеродного остова тетраэтилметана), 9 — ряд фуллеренов, штриховой линией обозначены "круглые" графеновые кластеры [2]. 1, 3, 5, 7, 9 — с учетом энергии болтающихся связей, 2, 4, 6, 8 — без него.

3) Энергия кластера делится на общее число связей в кластере (данная величина соответствует ЭУС) и затем умножается на валентность (число связей атома), характерную для атома углерода в кластере (валентность может быть и дробной); полученная величина и есть ЭУА.

Сравнение величин ЭУА кластеров позволяет определить их относительную энергетическую стабильность, которая тем больше, чем больше абсолютное значение ЭУА. Анализируя энергии близких по структуре кластеров, можно разделить вклады связей углерод–углерод и углерод–водород. Как правило, энергия связи С–Н меньше на 20–25% энергии связи С–С, и при проведении сравнения энергий серий кластеров можно учесть эту поправку, считая, что стабилизация происходит за счет связи с углеродными атомами. Однако учитывать такую поправку для сравнения индивидуальных УНК не имеет смысла — при усреднении потеряется их индивидуальность.

Для вычисления верхней границы диапазона, в который может попасть энергия кластера при различной степени поверхностной стабилизации, необходимо из полной энергии вычесть энергию связей С–Н ( $E_{УС} \cdot N_H$ ) и пересчитать ЭУА. При сравнении серий кластеров имеет смысл сравнивать именно диапазоны возможных значений ЭУА.

Предложенный алгоритм был использован для УНК со следующими структурами: алмаза, графита, нанотрубки, алм-ена, алм-ина и фуллерена. Все расчеты проводились с помощью программы HyperChem 4.5 для SGI на OCTANE workstation. Для оптимизации геометрии

молекул использовался метод PM3, который в настоящее время считается лучшим для этой цели полуэмпирическим методом. Для больших систем использовалась схема PM3/MM2, дающая, как показали предварительные расчеты, тот же качественный результат, что и использование PM3.

## 2. Стабильность алмазных и графитовых УНК

Нами была проведена сравнительная оценка стабильности алмазных и графитовых нанокластеров. Выполненные расчеты показывают (рис. 1), что алмазные кластеры более устойчивы, чем фрагменты графена. Однако при учете поправки на разницу в энергиях между связями углерод–углерод и углерод–водород их относительная стабильность меняется. Это означает, что стабильность углеродного нанокластера полностью определяется взаимодействиями на его поверхности.

Интересно отметить, что даже кластеры, уже обладающие некоторыми характерными свойствами объемного материала, являются еще достаточно малыми с точки зрения определяющей роли поверхности для их стабилизации. Например, оценка разницы HOMO–LUMO в 5.6 eV, характерной для зонной структуры алмаза, достигается уже при числе атомов порядка  $10^2$  в кластере (в зависимости от базовых параметров, используемых при расчете: 200 атомов — 1) схема расчета MM2/MINDO3; 60 атомов — 2) схема расчета PM3/MINDO3).

### 3. Стабильность нанотрубок

Предложенный алгоритм был использован для оценки стабильности нанотрубок. Общепринято, что энергия образования нанотрубок не зависит от типа симметрии и определяется только радиусом цилиндра  $R$ .

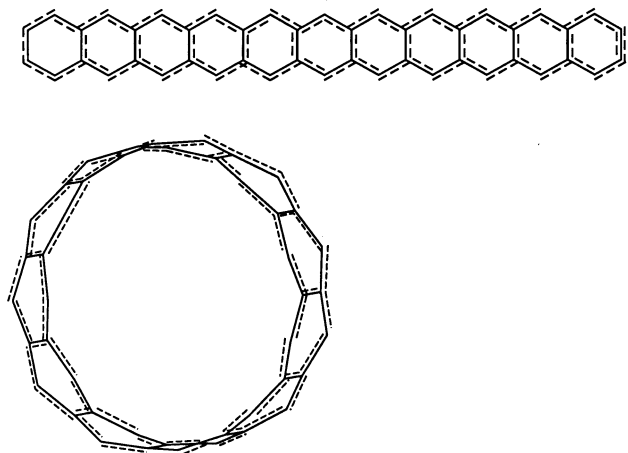


Рис. 2. Полоска графена и кольцо нанотрубки.

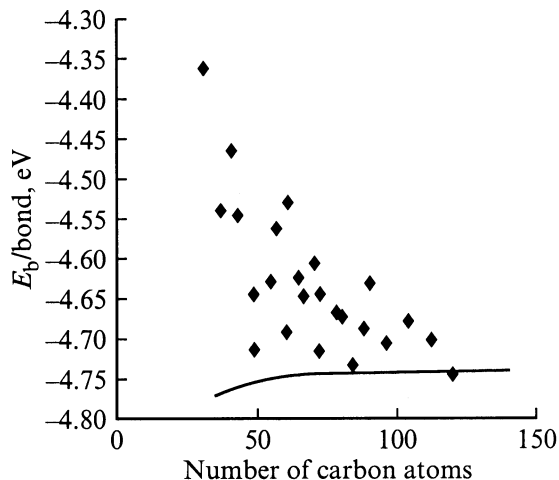


Рис. 3. Зависимость энергии  $E_b$ , приходящейся на связь С–С, от числа атомов углерода для графитового фрагмента (сплошная линия) и тубуленов.

Были рассчитаны энергии линейных цепочек графена (до четырех рядов) и колец нанотрубок (рис. 2). На рис. 3 изображены величины энергии связи  $E_b$ , пересчитанной на одну связь С–С, в зависимости от числа атомов для полоски графена и кольца нанотрубки. Как видно из приведенных данных, достаточно большие нанотрубки (более 100 атомов) имеют ту же энергию связи, что и фрагменты графена.

В соответствии с теорией химической связи каждый атом углерода в графите образует три одинаковые  $\sigma$ -связи с соседними атомами углерода в плоскости, а

незадействованная в  $\sigma$ -связывании  $p_z$ -орбиталь располагается перпендикулярно этой плоскости. Перекрывание  $p_z$ -орбиталей приводит к возникновению  $\pi$ -связывания и дополнительной стабилизации за счет сопряжения (ароматичности). При изгибании графена в трубку происходит уменьшение перекрывания  $p_z$ -орбиталей и ослабление  $\pi$ -связей, но вместе с тем стабилизация за счет частичного заполнения болтающихся связей [2].

Проведенные расчеты показывают, что для достаточно больших радиусов (от 5 Å и 7 бензольных колец) потеря энергии за счет уменьшения перекрывания  $p_z$ -орбиталей компенсируется, и нанотрубка оказывается практически одинаковой по энергии с фрагментом графена (для трубок малых радиусов оказывается существенным отталкивание противоположных сторон трубки). Отсюда можно сделать вывод, что только кинетические параметры процесса (наличие катализатора, материал для роста кластера и т.д.) определяют, образуется ли нанотрубка или графеновый кластер. Такая же ситуация имеет место при получении синтетических алмазов, когда подбор кинетических параметров полностью определяет эффективность процесса синтеза.

### 4. Стабильные УНК с новой структурой

Отметим, что, хотя алмаз является самым твердым материалом, энергия связи в графитовой плоскости больше, чем в алмазе. Мы попытались сконструировать трехмерные фазы углерода, сочетающие в себе свойства алмаза и графита. Фаза, содержащая одинарные и двойные связи, была названа алм-ен (основным элементом

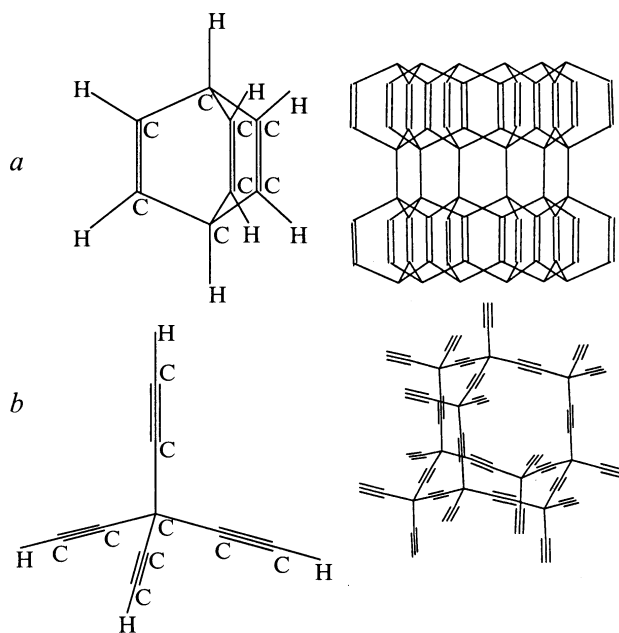


Рис. 4. Структуры нанокластеров. *a* — бициклооктатриен (показаны водородные атомы) и УНК структуры алм-ена, *b* — тетраэтинилметан (показаны водородные атомы) и УНК структуры алм-ина.

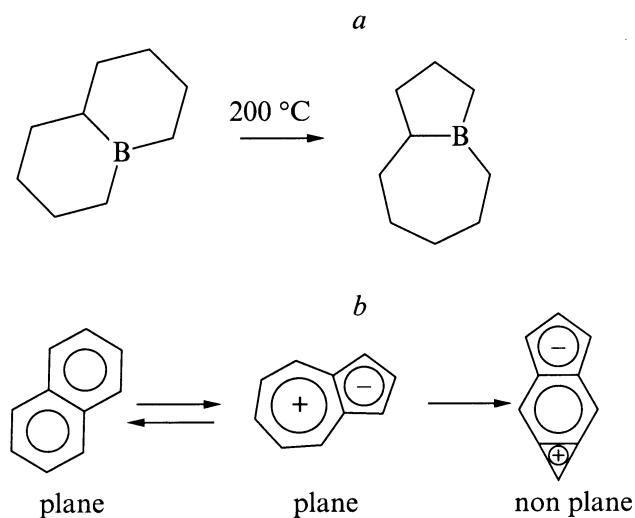


Рис. 5. Реакции превращения структуры 6-6 в 5-7 (а) и изгибания плоского кластера (b).

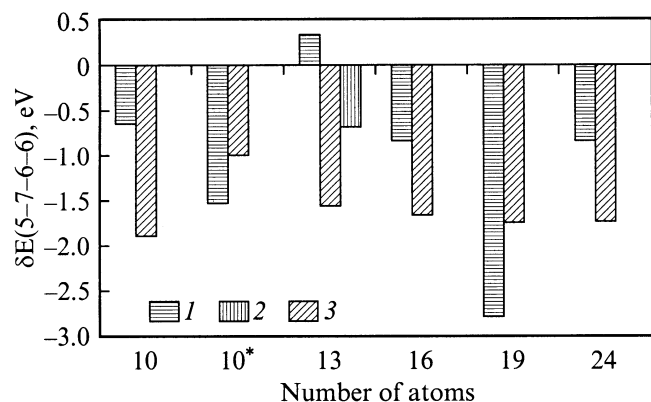


Рис. 6. Зависимость  $\Delta E$  (5-7-6-6) от числа атомов в кластере. 1 — атом бора на границе кластера, 2 — атом бора в центре кластера, 3 — чисто углеродные кластеры. 10\* — отрицательно заряженный кластер.

является молекула бициклооктатриена), а одинарные и тройные связи — алм-ин (основной элемент — молекула тетраэтилметана) (рис. 4).

Из полученных расчетных данных (рис. 1) следует, что кластеры таких структур по энергии лежат в диапазоне ЭУА алмазных и графитовых кластеров и, следовательно, могут существовать в природе. Если кристаллические фазы таких структур будут синтезированы, это будут очень легкие и твердые материалы.

Теоретически существует бесконечно большое многообразие кластеров, содержащих бензольные кольца, двойные и одинарные связи. Их общую структуру можно представить себе, если попытаться пространственно неоднородно переводить структуру алмаза в графит и остановиться в некотором промежуточном состоянии (при переходе из алмазной структуры в графитовую кольца остова циклогексана алмаза переходят в бензольные

кольца графита). Данная фаза будет термодинамически неустойчивой по отношению к преобразованию в алмаз или графит и может существовать только в виде УНК за счет поверхностных взаимодействий.

## 5. Образование тяжелых фуллеренов и атом бора

Предложенный алгоритм был применен для оценки стабильности малых графеновых кластеров с включением атомов бора. В органической химии одной из особенностей поведения бора являются реакции перемещения углерод-углеродных связей, типа приведенных на рис. 5 (образование так называемого дефекта 5-7). Также возможно, что дефект 5-7 ответствен за изгибание плоских частей графена в фуллерен. Мы провели ряд расчетов образования дефекта 5-7 в малых графитовых кластерах (расчет проводился по общей схеме, однако для простоты энергия на атом не пересчитывалась). Из приведенных на рис. 6 данных видно, что присутствие бора существенно понижает разницу энергий кластеров структур 6-6 и 5-7, что должно способствовать более частому образованию дефектов 5-7. Таким же способом рассчитывались энергии отрицательно заряженных кластеров, и было получено, что для системы из двух колец (нафталина) присутствие заряда тоже способствует понижению разницы в энергиях.

На наш взгляд, эти результаты следует принимать во внимание при анализе процессов образования фуллеренов методом электродугового разряда, поскольку установлено [3], что присутствие атомов бора в электрической дуге способствует образованию тяжелых фуллеренов.

## Список литературы

- [1] Ю.Е. Лозовик, А.М. Попов. УФН **167**, 7, 751 (1997).
- [2] В.В. Роткин, Р.А. Сурис. ФТТ **41**, 5, 809 (1999).
- [3] L.V. Golubev, V.I. Karataev, S.I. Shevchenko, A.Ya. Vul'. Abstracts of IWFAС' 97. St. Petersburg (1997). P. 76.