

# Новая кристаллическая форма углерода на основе фуллерена $C_{36}$ : моделирование структуры и электронного строения

Е. Г. Гальперн<sup>+</sup>, А. Р. Сабилов<sup>+\*</sup>, И. В. Станкевич<sup>+</sup>, А. Л. Чистяков<sup>+</sup>, Л. А. Чернозатонский\*

<sup>+</sup>Институт элементоорганических соединений РАН, 117813 Москва, Россия

\*Институт биохимической физики РАН, 117977 Москва, Россия

Поступила в редакцию 29 марта 2001 г.

Предложена новая кристаллическая аллотропная модификация углерода, состоящая из ковалентно связанных фуллеренов  $C_{36}$  симметрии  $D_{6h}$ . Проведено моделирование структуры элементарной ячейки этого кристалла. Установлено, что параметры этой ячейки ( $a = b = 6.695 \text{ \AA}$ ,  $c = 6.763 \text{ \AA}$ ) близки к экспериментальным данным. Рассчитана зонная структура спектра валентных электронов. Использован метод кристаллических орбиталей. Установлено, что ширина запрещенной зоны составляет  $\sim 1.9 \text{ эВ}$ . Обсуждается структура энергетических зон квазиодномерных макромолекул  $[C_{36}]_n$ ,  $n \gg 1$ , в зависимости от способа связывания мономеров.

PACS: 61.48.+c, 71.20.Tx

Открытие и синтез в макроколичествах фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$  [1, 2] генерировали огромный поток междисциплинарных исследований этих новых аллотропных форм углерода. Так, например, были расшифрованы кристаллические структуры фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$ . Было обнаружено, что наиболее доступные в настоящее время фуллерены  $C_{60}$  образуют в обычных условиях молекулярный кристалл с плотной упаковкой. При воздействии на  $C_{60}$  видимого или ультрафиолетового света в 1993 г. обнаружена фотополимеризация таких кластеров углерода [3], которую можно интерпретировать как результат реакции (2+2)-циклоприсоединения – широко известной в химии углеводородов [4]. Позднее под воздействием давления и температур были открыты новые полимерные структуры на основе  $C_{60}$ : как слоистые (2D) [5, 6], так и трехмерные (3D) [7, 8]. Полимеризация других фуллеренов исследована только на примере кластера  $C_{70}$ . В этом случае также обнаружено несколько полимерных фаз [9, 10].

Недавние работы по синтезу и определению строения малых фуллеренов  $C_{36}$  [11, 12] стимулировали появление новых теоретических исследований свойств таких кластеров и их прогнозирование (см. статьи [12–15] и ссылки в них). Заметим, что на возможность существования фуллерена  $C_{36}$  (1), структура которого представлена на рис.1, обращалось внимание в работах [16, 17]. В этих статьях указывалось также, что кластер  $C_{36}$  вследствие напряженности углеродного каркаса должен быть более реакционно способен, чем фуллерен  $C_{60}$ .

В принципе, возможно существование нескольких изомеров фуллерена  $C_{36}$ , в том числе высокосимметричного кластера симметрии  $D_{6h}$ . Экспериментальные данные свидетельствуют в пользу образования изомера ( $D_{6h}$ )- $C_{36}$  [11], хотя расчеты показывают, что более стабильным должен быть изомер более низкой симметрии  $D_{2d}$  [14, 15]. В работе [17] установлено, что основное состояние фуллерена  $C_{36}$  симметрии  $D_{6h}$  триплетно. Поэтому такой изомер должен иметь повышенную склонность к димеризации и к образованию полимерных структур. Кроме того, симметрия  $D_{6h}$  накладывает достаточно жесткие условия не только на структуру самой молекулы, но и на расположение молекул в ковалентном кристалле, образованного из таких фуллеренов. Поэтому фуллерен ( $D_{6h}$ )- $C_{36}$  представляет особый интерес как структурный модуль при моделировании новых форм углерода.

Фуллерен ( $D_{6h}$ )- $C_{36}$  может образовывать димеры нескольких типов [12, 14–16]. Три из них, 2–4, представляющие наибольший интерес, приведены на рис.1. Структуру димера 2 можно интерпретировать как результат реакции (2+2)-циклоприсоединения. При этом в области связывания соседних мономеров образуется четырехчленный цикл. Димер 3 можно рассматривать как результат реакции (4+4)-циклоприсоединения. В этом случае ковалентные связи образуются между атомами 1,1' и 4,4' (рис.1). В димере 4 в области связывания мономеров образуется гексагональная призма. Отметим, что ранее такой способ связывания двух мономеров был

## Теплоты образований кластеров углерода 1–4, найденные методом MNDO/PM3

Мультиплетность	Кластер	$\Delta H_f$ , ккал/моль	$\Delta H_f$ , ккал/моль/ $C_{36}$
1	$(D_{6h})$ - $C_{36}$ (1)	840.8	840.8
3	$(C_{2v})$ - $C_{36}$ (1)	821.0	821.0
1	$(C_{36})_2$ (2)	1724.96	862.4
1	$(C_{36})_2$ (3)	1535.8	769.9
1	$(C_{36})_2$ (4)	1596.6	798.3

предложен в работе [18] для гипотетических структур из фуллеренов  $C_{60}$ , а затем в [19] аналогичный подход использован для моделирования гипотетических кристаллов из фуллеренов  $C_{60}$  вытянутой формы (барреленов).

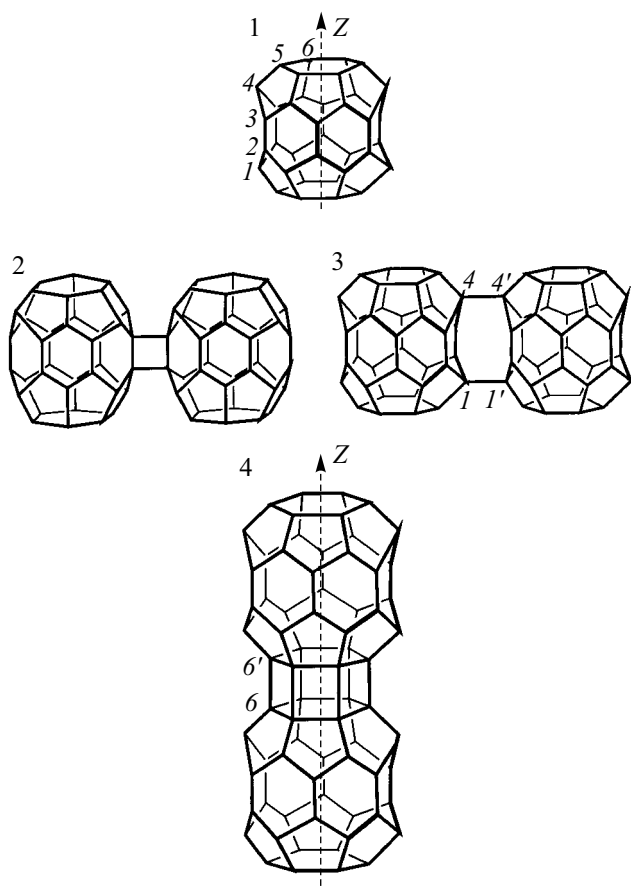


Рис.1. Схемы  $(D_{6h})$ - $C_{36}$  молекулы (1) и димеров (2–4) с тремя различными способами связывания

В таблице приведены значения теплоты образования димеров 2–4, найденные нами методом Хартри-Фока в валентном приближении MNDO/PM3, широко применяемого при расчетах геометрии и электронного строения каркасных молекул и их производ-

ных, в результате оптимизации энергии этих систем по геометрическим параметрам. (Использован пакет программ GAMESS [20] для рабочей станции DEC 3000 Alpha AXP 400X.) Из таблицы следует, что наиболее стабильным является димер 3. Реакция образования димера 2 из двух мономеров эндотермична, а аналогичная реакция образования димера 4 экзотермична. Отметим, что длины связей между мономерами в ряду кластеров 2, 3 и 4 монотонно увеличиваются от 1.51 Å до 1.56 Å. Кроме того, в кластере 3 валентный угол 4'–4–5 составляет 134°, а в кластере 4 аналогичный угол 4–6–6' еще больше отличается от значений классических валентных углов (109° и 120°) и равен 149°. При таком большом значении валентного угла следует ожидать заметного участия некоторых орбиталей четырехкоординационных атомов углерода во взаимодействии с остаточными сопряженными системами соседних мономеров.

Олигомерные и полимерные структуры на основе кластера  $(D_{6h})$ - $C_{36}$  обсуждались в ряде работ (см., например, [13–15, 21, 22]). В работах [15, 21] рассматривался квазидвумерный слой из ковалентно связанных фуллеренов  $(D_{6h})$ - $C_{36}$ . В работах [14, 22] исследовались так называемые клатратные структуры, в которых кластеры  $(D_{6h})$ - $C_{36}$  использовались как основные структурные блоки, связанные между собой атомами углерода, размещенными в межмолекулярных полостях.

В настоящей работе мы предлагаем новую 3D кристаллическую структуру (5, рис.2) на базе фуллеренов  $(D_{6h})$ - $C_{36}$ , построенную следующим образом: в пределах одного слоя каждый баррелен связан с каждым из шести соседей двумя ковалентными связями, такими же, как и в димере 3, а с верхним и нижним соседями он, аналогично случаю димера 4, образует по две гексагональные призмы из  $sp^3$ -гибридизованных атомов. Данная кристаллическая структура принадлежит пространственной группе симметрии  $P6/mmm$ , в элементарной ячейке содержится 36 атомов.

Моделирование структуры элементарной ячейки кристалла 5 также проводилось в рамках квантово-

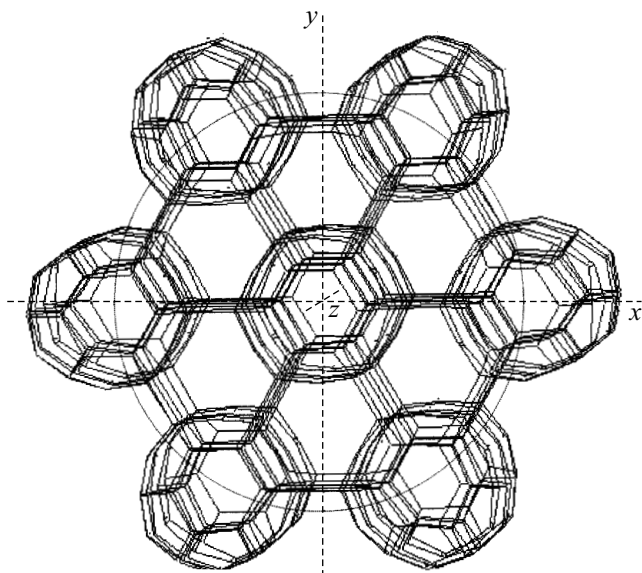


Рис.2. Фрагмент кристалла **5** гексагональной  $D_{6h}$ -симметрии из 3D полимеризованных фуллеренов ( $D_{6h}$ )- $C_{36}$ . Пунктирной линией обозначена проекция сферы (ее центр в центре симметрии внутреннего кластера  $C_{36}$ ) на плоскость [001], ограничивающая фрагмент кристаллической решетки из 264 атомов углерода. Этот фрагмент использован при расчете параметров элементарной ячейки кристалла **5**. Параметры элементарной ячейки равны:  $a = 6.695 \text{ \AA}$ ,  $c = 6.763 \text{ \AA}$

химического метода MNDO/PM3. Отметим, что этот метод был использован ранее при описании структуры квазидвухмерного слоя фуллеренов ( $D_{6h}$ )- $C_{36}$  [21]. Параметры гексагональной ячейки **5** и координаты атомов выбирались в результате оптимизации энергии углеводородной молекулы  $C_{264}H_{132}$  (**6**) симметрии  $D_{6h}$ . Углеродный остов молекулы **6** состоит из центрального кластера ( $D_{6h}$ )- $C_{36}$  и “половинок” восьми смежных с ним кластеров  $C_{36}$ . Этот фрагмент решетки вырезается из структуры кристалла **5** сферой с центром, расположенным в центре симметрии внутреннего кластера  $C_{36}$ . Проекция этой сферы на плоскость  $z = 0$  указана на рис.2 пунктиром. Оборванные связи C–C заменялись на связи C–H. В результате оптимизации геометрии этой гигантской углеводородной молекулы, состоящей из 396 атомов, определены координаты неэквивалентных атомов в элементарной ячейке кристалла: C(1): 0.414, 0.207, 0.099; C(2): 0.384, 0, 0.214; C(3): 0.237, 0, 0.386 (на рис.1 эти атомы обозначены 3, 4, 5 соответственно) и параметры соответствующей гексагональной решетки:  $a = 6.695 \text{ \AA}$ ,  $c = 6.763 \text{ \AA}$ .

Электронный спектр кристаллической структуры **5** рассчитывался методом кристаллических орбиталей в валентном приближении расширенного метода Хюккеля (ЕНТ) по программе, описанной в [23]. На рис.3 показана зонная структура спектра кристалла **5** и его зона Бриллюэна. Из рисунка видно, что кристалл **5** представляет собою полупроводник с запрещенной зоной ширины  $\sim 1.88 \text{ эВ}$ .

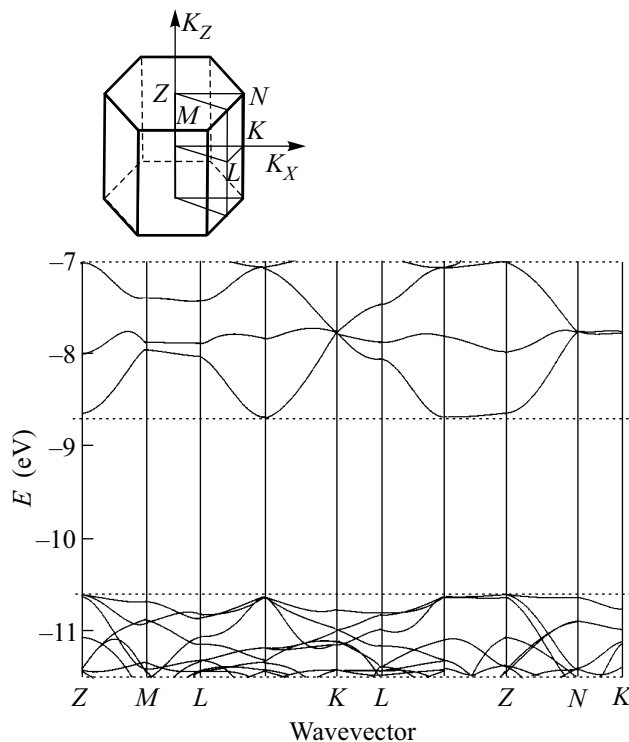


Рис.3. Зонная структура кристалла **5** гексагональной  $D_{6h}$ -симметрии из 3D полимеризованных кластеров ( $D_{6h}$ )- $C_{36}$  (наверху – первая зона Бриллюэна)

В отличие от так называемых клатратных структур симметрии  $D_{6h}$  на основе  $C_{36}$  [22], содержащих дополнительные атомы в полостях между фуллеренами, рассмотренная структура состоит только из молекул  $C_{36}$  и имеет в электронном спектре не диэлектрическую (7 эВ), а полупроводниковую щель. Параметры  $a$  и  $c$  соответствующей элементарной ячейки оказались немного ближе к экспериментальному значению  $6.68 \text{ \AA}$ , чем в наиболее энергетически устойчивом  $C_{36+4}$  клатрате [22] ( $a = 6.91 \text{ \AA}$ ,  $c = 6.23 \text{ \AA}$ ). Отметим также, что на поверхности рассматриваемого кристалла вершины  $C_{36}$  молекул ([001] плоскость) по структуре совпадают со слоем молекул  $C_{36}$ , соединенных (4+4) циклами [21], а боковые их грани ([100] плоскость) – со структурой цепочек  $C_{36}$

(7), соединенных гексагонными призмами. Поэтому в рассмотренном кристалле локализованные на этих структурах как на дефектах поверхностные состояния (они лежат внутри запрещенной зоны кристалла 5) могут давать картину “тонкой” структуры в электронном спектре, наблюдаемую при сканирующей туннельной спектроскопии поверхности нанокристаллической пленки  $C_{36}$  [12].

В кристалле 5 реализуются два способа связывания мономеров, которые определяют зонную структуру его электронного спектра. В этой связи представляет интерес сравнить спектры линейных макромолекул, в которых используется только один тип связывания мономеров: либо как в димере 3, либо как в димере 4. Первый случай был исследован в работе [21], где показано, что соответствующий линейный полимер  $[C_{36}]_n$ ,  $n \gg 1$ , имеет полупроводниковый спектр с шириной запрещенной зоны  $\sim 1$  эВ. Квазиодномерная макромолекула 7 со связями между мономерами второго типа (рис.1, 4) ранее не исследовалась. Структура повторяющегося звена линейного полимера 7 определялась на основании расчета тримера  $(C_{36})_3$ . Результаты расчетов электронного спектра этой макромолекулы представлены на рис.4. Из этого рисунка видно, что в спектре мак-

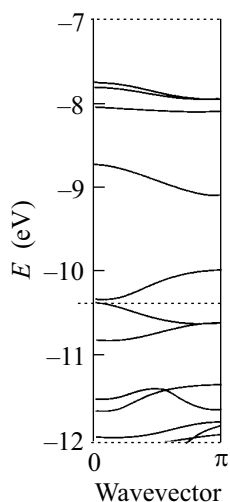


Рис.4. Зонная структура квазиодномерного линейного полимера 7, в котором связи между соседними мономерами  $(D_{6h})-C_{36}$  образуют гексагональную призму

ромолекулы 7 содержится достаточно узкая запрещенная зона ширины 0.06 эВ. По-видимому, такой характер спектра связан с необычно большими значениями одного из валентных углов каждого из че-

тырехкоординированных атомов углерода, достигающим  $150^\circ$ . Макромолекулу 7 можно рассматривать как (6.0)-нанотрубу с дефектами, приводящими к образованию гофрированной структуры, которая тем не менее не сказывается существенно на электропроводящих свойствах.

В работе проведено моделирование геометрической и электронной структуры новой кристаллической аллотропной формы углерода симметрии  $D_{6h}$ , состоящей из 3D полимеризованных барреленов  $(D_{6h})-C_{36}$ . Параметры элементарной ячейки этого кристалла наиболее близко соответствуют экспериментальным данным [11, 12]. Этим данным соответствует полупроводниковый характер электронного спектра рассмотренной структуры. Из-за наличия трети  $sp^2$ -гибридизированных атомов в кристалле (1) следует ожидать, что рассмотренная структура будет иметь достаточно большую твердость, аналогично структурам из 3D полимерных фуллеренов  $C_{60}$  [7, 8]. В дальнейшем мы планируем вычислить фоновый спектр рассмотренного кристалла  $C_{36}$ , оценив объемный модуль упругости и моды, активные в спектрах комбинационного рассеяния, а также его дифракционную рентгеновскую картину для более достоверной идентификации в эксперименте.

Отметим, что существование кластера  $C_{36}$ , полученного авторами статьи [11], было подтверждено недавно [24] с помощью электронной микроскопии высокого разрешения.

Работа выполнена в рамках программ Российского фонда фундаментальных исследований и Российской научно-технической программы “Физика конденсированных сред”, направление “Фуллерены и атомные кластеры”, INTAS-00-237.

1. H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien et al., *Nature* **318**, 162 (1985).
2. W. Krätschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos, and D. R. Huffman, *Nature* **347**, 354 (1990).
3. A. M. Rao, P. Zhou, K.-A. Wang et al., *Science* **259**, 955 (1993).
4. R. B. Woodward and R. Hoffmann, *The Conservation of Orbital Symmetry*, Academic Press, NY, 1970.
5. Y. Ivasa, T. Arima, R. M. Fleming et al., *Science* **264**, 1570 (1994).
6. M. Nuniez-Regueiro, L. Marques, J.-L. Hodeau et al., *Phys. Rev. Lett.* **74**, 278 (1995).
7. V. D. Blank, S.G. Buga, N.R. Serebrynaya et al., *Phys. Lett.* **A220**, 149 (1996).
8. L. A. Chernozatonskii, N.R. Serebrynaya, and B. N. Mavrin, *Chem. Phys. Lett.* **316**, 199 (2000).

9. A. M. Rao, M. Menon, K.-A. Wang et al., *Chem. Phys. Lett.* **224**, 106 (1994).
10. V. D. Blank, N. R. Serebrynaya, G. A. Dubitskii et al., *Phys. Lett.* **A248**, 415 (1998).
11. C. Piskoti, J. Yarger, and A. Zettl, *Nature* **393**, 771 (1998).
12. P. G. Collins, J. C. Grossman, M. Côté et al., *Phys. Rev. Lett.* **82**, 165 (1999).
13. J. C. Grossman, M. Côté, S. Louie, and M. L. Cohen, *Chem. Rev. Lett.* **284**, 344 (1998).
14. M. Menon and E. Richter, *Phys. Rev.* **B60**, 13322 (1999).
15. P. W. Fowler, T. Heine, K. M. Rogers et al., *Chem. Phys. Letters.* **300**, 369 (1999).
16. L. A. Chernozatonskii, *Phys. Lett.* **A55**, 483 (1991).
17. Е. Г. Гальперн, И. В. Станкевич, Л. А. Чернозатонский, А. Л. Чистяков, *Письма в ЖЭТФ* **55**, 483 (1992).
18. M. O'Keeffe, *Nature* **352**, 674 (1991).
19. L. A. Chernozatonskii, *Chem. Phys. Lett.* **209**, 229 (1993).
20. M. W. Schmidt, K. K. Baldrige, J. A. Boatz et al., *J. Comp. Chem.* **14**, 1347 (1993).
21. E. G. Gal'pern, I. V. Stankevich, A. L. Chistyakov, and L. A. Chernozatonskii, *J. Mol. Graf. & Modelling* (2001), in press.
22. M. Menon, E. Richter, and L. Chernozatonskii, *Phys. Rev.* **B61**, 15420 (2000).
23. Д. А. Бочвар, Е. Г. Гальперн, И. В. Станкевич, *ЖСХ* **29**, 26 (1988).
24. T. Oku, T. Hirano, M. Kuno et al., *Mater. Science and Engineering* **B74**, 206 (2000).