

Гибриды карбина и фуллерена

А. Р. Сабиров^{1*}, И. В. Станкевич⁺, Л. А. Чернозатонский^{*1)}

⁺Институт элементоорганических соединений РАН, 119991 Москва, Россия

^{*}Институт биохимической физики РАН, 119991 Москва, Россия

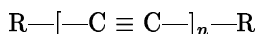
Поступила в редакцию 25 декабря 2003 г.

Описан новый класс квазилинейных углеродных молекул $[C_{60}]_n[C_m]_{n-1}$, состоящих из n фуллеренов C_{60} и связывающих их $n - 1$ линейных фрагментов C_m карбинового типа с системой сопряженных связей. Обсуждаются возможные геометрические конфигурации таких молекул и кристаллов на их основе. На основе оптимизации структур эмпирическим (ММ+), полуэмпирическим (PM3) и неэмпирическим (HF/6-21) методами показана их энергетическая стабильность.

PACS: 61.48.+c

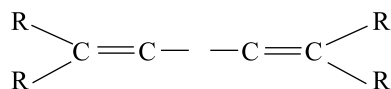
Открытие таких аллотропных форм углерода как карбин, фуллерены и нанотрубы стимулировало исследования, ориентированные на моделирование структуры новых углеродных материалов и прогнозирование их свойств [1–6]. Поскольку атомы углерода могут находиться в одном из трех гибридных состояний: sp , sp^2 или sp^3 , возможно существование практически бесконечного числа кристаллических форм углерода, в которых присутствуют атомы углерода с одним и тем же или с различными типами гибридизации, причем эти атомы могут быть расположены на поверхностях с различной топологией. Возможность существования бесконечного числа кристаллических модификаций углерода была обоснована в работе [1] (см. также обзоры [2, 3]).

В настоящей работе мы обсуждаем возможность существования нового класса гибридных углеродных структур, образованных из фуллеренов и связывающих их линейных углеродных фрагментов карбинового типа. Напомним, что карбиновыми формами называют углеродный материал, состоящий преимущественно из углеродных цепочек (см. обзор [4]). Известно, что существует два типа молекул, содержащих достаточно протяженные цепи линейного углерода: полиины ($RC_{2n}R'$) и кумулены ($R_2C_nR'_2$), где через R или R' обозначены одновалентные атомы (например, H, F, Cl) или функциональные группы (например, CN_3 , C_6H_5). В системах полиинового типа $RC_{2n}R$



углеродный фрагмент состоит из чередующихся простых и тройных связей и все атомы углерода на-

ходятся в sp -гибридном состоянии. В кумуленовых системах $R_2C_nR_2$:



формально все связи C–C двойные, а концевые атомы углерода находятся в sp^2 гибридном состоянии [1]. Поэтому для насыщения свободной валентности этих атомов используются по две функциональные группы или по два одновалентных атома. Отметим, что концевые группы CR_2 и CR'_2 в кумуленах с нечетным числом атомов углерода могут быть повернуты относительно друг друга на угол 90° .

В случае кумуленовых систем в качестве фрагментов R и R' могут служить атомы углерода одной из двойных связей фуллерена. Поэтому кажется возможным образование молекул, состоящих из двух фуллеренов, например C_{60} , связанных между собой только линейными углеродными цепями кумуленового типа (рис.1).

В фуллерене C_{60} имеется шесть двойных связей, центры которых расположены по вершинам октаэдра. Поэтому фуллерены C_{60} можно “сшить” карбиновыми цепочками в квази-одномерные (1D), квазидвумерные (2D) и трехмерные (3D) кристаллические структуры. В квазидвумерной структуре соединение цепочек с фуллеренами C_{60} возможно разными способами. Поэтому не должно быть геометрических противоречий для существования таких же фаз, что и для структур из полимеров чистого C_{60} : “орторомбической” (упакованные линейные цепи), “тетрагональной” и ромбоэдрической (упакованные слои) [6].

Цель настоящей работы – оценить возможность существования некоторых мономерных и полимер-

¹⁾e-mail: cherno@sky.chph.ras.ru

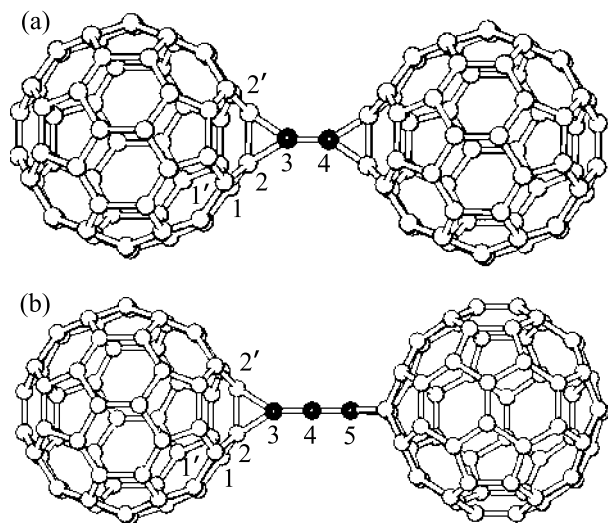


Рис.1. Соединение фуллеренов посредством карбиновой цепочки: $C_{60}C_2C_{60}$ (a), $C_{60}C_3C_{60}$ (b). Цифрами указаны атомы, геометрические расположения которых относительно друг друга приведены в табл.1 и 2

Таблица 1

Длины связей в области соединения фуллеренов (данные расчета структур HF/6-21 методом)

Тип молекулы	Длина связи, Å				
	1-2	2-2'	2-3	3-4	4-5
$[C_{60}]_2[C_2]$	1.492	1.629	1.461	1.287	-
$[C_{60}]_2[C_3]$	1.493	1.612	1.466	1.274	-
$[C_{60}]_2[C_4]$	1.493	1.614	1.465	1.279	1.258
$[C_{60}]_2[C_5]$	1.493	1.610	1.467	1.278	1.262
$[C_{60}]_3[C_2]_2$	1.492	1.629	1.460	1.286	-
$[C_{60}]_3[C_3]_2$	1.493	1.612	1.466	1.274	-
$[C_{60}]_3[C_4]_2$	1.493	1.614	1.465	1.279	1.258
$[C_{60}]_3[C_5]_2$	1.495	1.579	1.476	1.281	1.266

Таблица 2

Валентные углы атомов в области соединения фуллерена и кумулена (данные расчета структур HF/6-21 методом)

Тип молекулы	Валентный угол, град			
	121'	123	232'	233'
$[C_{60}]_2[C_2]$	105.34	126.57	67.79	146.10
$[C_{60}]_2[C_3]$	105.36	126.41	66.69	146.69
$[C_{60}]_2[C_4]$	105.35	126.44	66.86	146.57
$[C_{60}]_2[C_5]$	105.35	126.40	66.56	146.72
$[C_{60}]_3[C_2]_2$	105.33	126.58	67.84	146.08
$[C_{60}]_3[C_3]_2$	105.29	126.43	66.68	146.66
$[C_{60}]_3[C_4]_2$	105.31	126.45	66.86	146.57
$[C_{60}]_3[C_5]_2$	105.13	126.19	64.69	147.65

ных структур-гибридов карбина и фуллеренов. Для этого были проведены квантовохимические расчеты кластеров углерода гибридного типа, состоящих из двух (рис.1) и трех (рис.2) фуллеренов C_{60} , соединенных линейными углеродными цепочками с числом атомов C от двух до пяти, а также некоторых их 2D и 3D кристаллических структур.

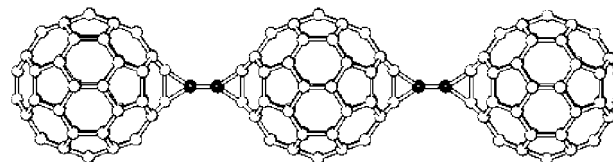


Рис.2. Гибридный кластер углерода $[C_{60}]_3[C_2]_2$, который можно рассматривать как фрагмент полимера $([C_{60}][C_2])_n$

Расчеты димеров и тримеров проведены полуэмпирическим методом PM3 и неэмпирическим методом Хартри-Фока (HF/6-21G) с использованием пакета программ для квантовохимических расчетов GAMESS [7], а расчеты 1D, 2D и 3D кристаллических структур - эмпирическим методом молекулярной механики (силовое поле MM+, программа HYPERCHEM-6) в кластерном приближении.

Схема PM3 является одной из параметризаций метода модифицированного пренебрежения дифференциальным перекрытием (MNDO) [8]. В методе MNDO рассматриваются только валентные электроны, причем игнорируется перекрытие атомных орбиталей (АО) различных атомов, но учитываются двухэлектронные интегралы от АО, принадлежащих одному атому, что позволяет более корректно, чем в других полуэмпирических методах, учитывать взаимодействие неподеленных электронных пар.

В расчетах *ab initio* замена электронных интегралов эмпирическими параметрами не используется, а проводится полная процедура самосогласования с вычислением всех электронных интегралов. В качестве базисных функций используются АО, которые аппроксимируются гауссовыми примитивами. Нами использовался валентно-расщепленный базис (6-21G), то есть остовные и валентные орбитали представлялись различными наборами гауссовых примитивов, что необходимо для более аккуратного учета электронного состояния при наличии химической связи [8].

Данные методы в настоящее время широко применяются для расчетов фуллереновых и нанотрубных структур.

Результаты расчетов и их обсуждение. Геометрическая структура кластеров углерода, которые состоят из двух молекул фуллерена, связанных между собой линейной углеродной цепочкой, рассчитывалась путем полной оптимизации энергии по координатам атомов. В случае кластеров, содержащих три молекулы фуллерена, вычисления проводились при симметрии D_{2h} , что дало возможность существенно сэкономить расчетное время. Мы обнаружили, что полная оптимизация (без ограничения по симметрии) кластеров, содержащих две молекулы фуллерена, приводит к той же симметрии D_{2h} . Длины связей и валентные углы в области присоединения к фуллеренам линейных фрагментов приведены в табл.1, 2 (нумерация атомов по рис.1). Для структур с нечетным числом атомов углерода в линейном фрагменте эмпирические и полуэмпирические методы предсказывали наличие стабильного состояния, в котором расположения всех фуллеренов относительно оси симметрии, проходящие через линейные фрагменты, одинаковы. Однако в результате расчетов методом *ab initio* установлено, что наиболее стабильной является конфигурация, в которой фуллереновые фрагменты через один развернуты на 90° относительно оси цепочки.

Результаты расчетов кластеров, содержащих три фуллерена C_{60} , можно использовать для оценок параметров квази-одномерных периодических структур, состоящих из бесконечного числа чередующихся фуллеренов и углеродных цепочек с повторяющимися элементарными фрагментами вида $C_{60}=C=C$, $C_{60}=C=C=C$, ... Заметим, что элементарная ячейка кристалла из фрагментов с нечетным числом атомов вдвое больше ячейки кристалла с четным числом атомов в цепях между фуллеренами. В этом случае атомная структура ячейки обладает зеркально-поворотной симметрией относительно оси цепочки и плоскости, перпендикулярной этой оси, проходящей посередине между фуллеренами, то есть помимо поворота на угол 90° геометрических изменений фуллеренов не происходит.

Для оценки относительной стабильности рассмотренных гибридных структур углерода использовались разности теплот образования гибридных структур (или их полных энергий) и их фрагментов: фуллеренов C_{60} и молекул C_2 , C_3 , C_4 , C_5 , см. табл.3. Из данных этой таблицы следует, что все рассмотренные конфигурации оказались энергетически выгодными, причем их стабильность существенно выше, чем у димера $[C_{60}]_2$, получающегося в результате реакции “2+2”-циклоприсоединения [2, 6, 9]. Следует отметить существенно меньшую стабильность

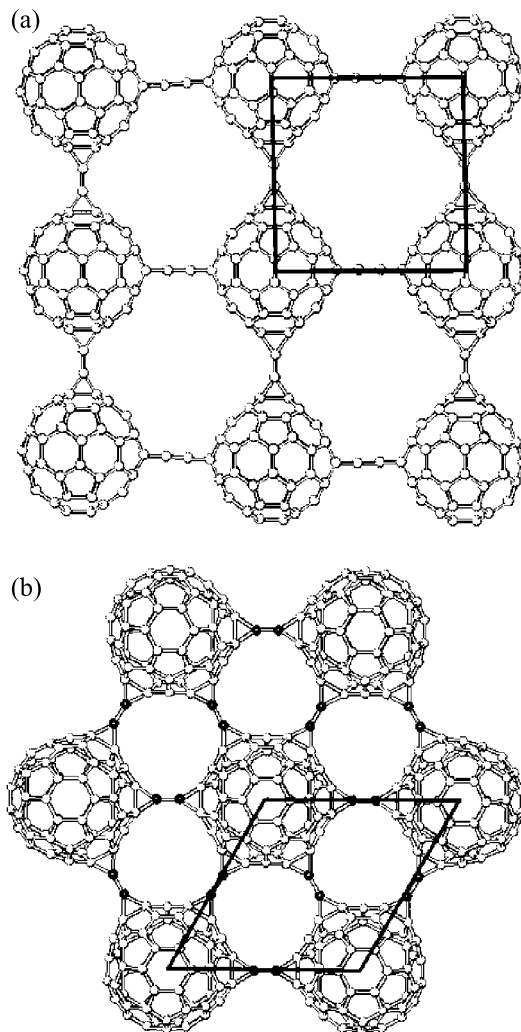


Рис.3. Квазидвумерные фуллерен-кумуленовые кристаллы $C_{60}C_2$ с прямоугольной (а) и гексагональной (б) решетками. Прямыми линиями отмечены элементарные ячейки кристаллов

рассмотренных систем с нечетным числом атомов в кумуленовых фрагментах по отношению к аналогичным системам с четным числом атомов. Кроме того, следует отметить, что стабильность систем с четным числом атомов растет как с увеличением длины углеродных цепочек, так и с увеличением числа фуллереновых фрагментов.

В табл.3 приведены рассчитанные значения потенциалов ионизации молекул. Они оказались несколько ниже, чем у фуллерена C_{60} (7.63 эВ [2]), и слабо меняются при переходе от одной молекулы к другой.

Нами были также рассчитаны 1D, 2D и 3D структуры из связанных углеродными цепочками фуллеренов C_{60} (см. рис.3 и 4). Расчетный фрагмент

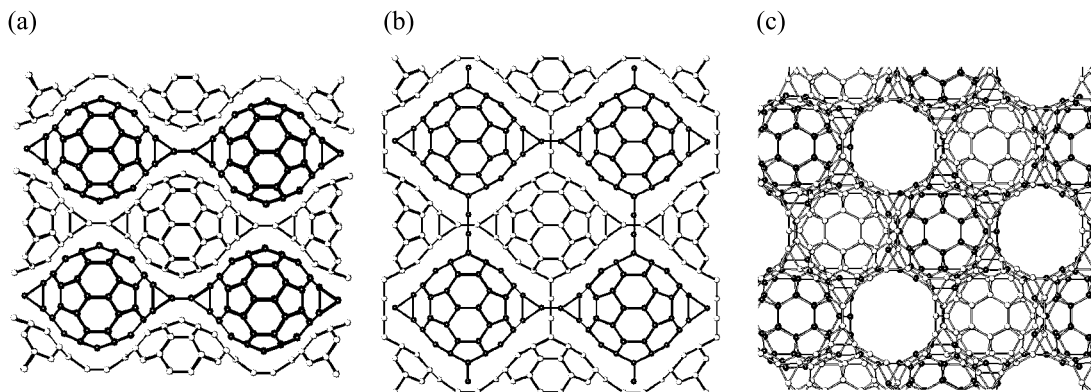


Рис.4. Структуры 3D кристаллических фаз на основе фуллерен-карбин гибридов $C_{60}C_2$ (вид в направлении [001]): ромбическая “О” (а), ромбическая “Т” (b) и гексагональная (с). Темными и светлыми кружками показаны атомы молекул, расположенных в соседних плоскостях (001) и (00 1/2), соответственно

Таблица 3

Основные энергетические характеристики структур, полученные HF/6-21 методом: теплоты образования (ΔH_f), энергии диссоциации на фуллерены и кумулены (ΔE), потенциалы ионизации (I)

Тип молекулы	ΔH_f , ккал/мол·ат	ΔE , ккал/мол·ат	I , эВ
$[C_{60}]_2$ "2 + 2"	13.22	0.42	
$[C_{60}]_2[C_2]$	13.78	1.80	8.01
$[C_{60}]_2[C_3]$	13.93	1.06	8.05
$[C_{60}]_2[C_4]$	14.07	2.23	7.99
$[C_{60}]_2[C_5]$	14.20	1.03	8.03
$[C_{60}]_3[C_2]_2$	13.85	2.53	7.94
$[C_{60}]_3[C_3]_2$	14.67	1.01	7.53
$[C_{60}]_3[C_4]_2$	14.39	3.13	7.91
$[C_{60}]_3[C_5]_2$	15.02	1.14	7.25

содержал порядка 3000 атомов. Период цепочечной (1D) структуры ($a = 11.13 \text{ \AA}$) оказался близким к рассчитанному *ab initio* значению (11.06 \AA) расстояния между молекулами тримера. Соответствующая ей 3D О-фаза (по аналогии с полимерной О-фазой C_{60} [6]) с объемноцентрированной ромбической решеткой группы симметрии $I\bar{m}m\bar{m}$ (рис.4а) оказалась энергетически более выгодной по сравнению с цепочечной 1D структурой, что видно из сравнения упругих энергий (табл.4). Такая фаза оказывается самой стабильной из всех рассмотренных структур. У 2D структур (ромбической – рис.3а и гексагональной – рис.3b) параметр элементарной ячейки так же близок к значению 11.06 \AA . Соответствующие им фазы (“тетрагональная” Т-фаза симметрии $I\bar{m}m\bar{m}$ – рис.4b, и гексагональная – рис.4с, симметрии $P\bar{6}m2$) оказываются тоже энергетически более выгодными по сравнению с 2D фазами (табл.4).

Таблица 4

Параметры кристаллической решетки и энергии напряжений кристаллических фаз полимеров $C_{60}C_2$ по данным центральных фрагментов кластерных структур (≤ 3000 атомов), оптимизированных методом ММ+

Фаза $C_{60}C_2$	a_1 , \AA	a_2 , \AA	a_3 , \AA	E_{st} , ккал/мол·ат
1D цепочка	11.12	–	–	10.96
2D ромбическая, $I\bar{m}m\bar{m}$ гексагональная, $P\bar{6}m2$	11.13	$a_2 = a_1$	–	16.45
	11.32	$a_2 = a_1$	–	18.50
3D О-фаза, $I\bar{m}m\bar{m}$ Т-фаза, $I\bar{m}m\bar{m}$ гексагональная, $P\bar{6}m2$	11.14	9.79	12.23	10.50
	11.11	$a_2 = a_1$	11.18	15.56
	11.30	$a_2 = a_1$	13.83	17.70

Таким образом, энергетические оценки дают основание полагать, что при подходящих условиях синтеза, например, в условиях одновременного испарения C_{60} и углеродных цепочечных фрагментов C_2 – C_5 , образование таких структур весьма вероятно.

Электронным свойствам структур из рассмотренных гибридов, которые по предварительным оценкам являются полупроводниками с меньшей шириной запрещенной зоны, чем у кристаллов из C_{60} , будет посвящена отдельная работа.

Большие параметры кристаллической решетки и наличие двойных связей С–С в цепочных фрагментах позволят надежно идентифицировать такие структуры среди полимерных фаз C_{60} , например, методами электронного парамагнитного резонанса, рентгеноструктурного анализа, спектроскопии комбинационного рассеяния света и др.

Работа выполнена при поддержке Российской научно-технической программы “Управляемый синтез фуллеренов и других атомных кластеров”.

-
1. И. В. Станкевич, М. В. Никеров, Д. Ф. Бочвар, *Успехи химии* **7**, 1101 (1984).
 2. M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, and P. C. Eklund, *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*, Academic Press, London, 1995.
 3. U. H. F. Bunz, Y. Rubin, and Y. Tobe, *Chem. Soc. Rev.* **28**, 107 (1999).
 4. Ю. В. Кудрявцев, С. В. Евсюков, М. Б. Гусева и др., *Изв. АН, сер. хим.* **3**, 450 (1993).
 5. В. И. Соколов, И. В. Станкевич, *Успехи химии* **62**, 455 (1993).
 6. M. Nunez-Regueiro, L. Marques, J.-L. Hodeau et al., *Phys. Rev. Lett.* **74**, 278 (1994).
 7. M. W. Schmidt, K. K. Baldrige, J. A. Boatz et al., *J. Comput. Chem.* **14**, 1347 (1993).
 8. Н. Ф. Степанов, *Квантовая механика и квантовая химия*, М.: Мир, 2001.
 9. M. Rao, P. Zhou, K.-A. Wang et al., *Science* **259**, 955 (1993).