

ВЛАСТИВОСТІ КАРБОНОВИХ НАНОКЛАСТЕРІВ З ДЕФЕКТАМИ КРИСТАЛІЧНОЇ СТРУКТУРИ

Карпенко О.С.

Інститут хімії поверхні імені О.О. Чуйка НАН України, karpenkooksana@ukr.net

Ранні дослідження властивостей дефектів в кристалічній граді графіту були викликані необхідністю з'ясування суті процесів, які відбуваються в графітових сповільнювачах нейтронів атомних реакторів. Після встановлення факту, що одноатомний шар вуглецевих гексагонів (графен) може розглядатися як основний структурний елемент більшості вуглецевих структур, роботи в цій області значно інтенсифікувалися. Важливу роль в дослідному встановленні впливу дефектів різного типу на електронні, оптичні, електричні і механічні властивості графена зіграла теоретична модель, згідно якої носії заряду в ньому можуть розглядатися як частинки з нульовою масою спокою, які описуються рівнянням Дірака.

В роботі наведені результати розрахунків (методом теорії функціоналу густини з обмінно-кореляційним функціоналом B3LYP в базисі 6-31 G**) двох наборів карбонových нанокластерів. Кожний представник першого набору утворювався з попереднього додаванням додаткових гексагонів по його периферії. Кластер C_{24} , що містив 7 гексагонів, був вибраний як початковий. Розглядалися кластери C_{24} , C_{54} , C_{96} , C_{150} та C_{216} . Периферійні атоми вуглецю даного набору мали некомпенсовані висячі валентні зв'язки. Моделі другого набору були утворені з моделей першого, додаванням по їх периферії атомів гідрогену до атомів вуглецю, тобто вони були молекулами поліциклічних ароматичних вуглеводнів.

Оскільки основні властивості всіх досліджених нанокластерів практично не залежать від їх розміру, тому їх зміни при введенні вакансій різних типів зручно прослідкувати на одному представникові з кожного набору, зокрема C_{96} та $C_{96}H_{24}$, що містять по 37 гексагонів (рис. 1).

В таблиці наведені енергії рівноважних станів бездефектних кластерів C_{96} та $C_{96}H_{24}$, а також структур, отриманих з останніх видаленням одного, двох або більшої кількості атомів вуглецю з їх кристалічної решітки.

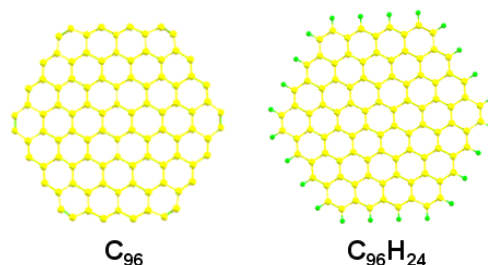


Рис.1 Кластер C_{96} та молекула $C_{96}H_{24}$

Таблиця – Повні енергії молекули (eV) $C_{96}H_{24}$, бездефектного кластера C_{96} і кластерів, що містять вакансії для різних спінових станів

Мультиплетність електронного стану (M)	К л а с т е р и							
	$C_{96}H_{24}$	C_{96}	$C_{96-1(1)}$	$C_{96-2(1)}$	$C_{96-1(2)}$	$C_{96-2(2)}$	C_{96-6}	$C_{96-6}H_{24}$
1	0	7,58	7,14	8,58	6,92	7,04	8,94	3,00
3	1,38	1,56	0	0	0	-5,29	0	0
5	2,81	0	2,19	0,95	2,98	0	1,06	1,10
7	4,32	0,97	—	—	—	0,91	4,73	—

Як і слід було очікувати, для поліциклічної ароматичної молекули $C_{96}H_{24}$, що не містила вакансії, основний електронний стан синглетний. Найнижча енергія бездефектного кластера C_{96} відповідає мультиплетності 5, тобто в ньому кількість електронів із спіном *up* (α -підсистема) на 4 перевищує кількість електронів зі спіном *down* (β -підсистема). Наслідок такої некомпенсованості α - і β -підсистем – поява магнітних властивостей у кластера C_{96} з парним числом електронів. З рис. 2а, на якому наведений розподіл спінової густини (σ) на атомах бездефектного кластера C_{96} , видно, що σ зосереджена на периферійних атомах зигзагоподібних країв кластера. Чітко простежується чергування її позитивних і негативних

значень. Заряди на атомах практично однакові як на краях, так і на трьохкоординуваних атомах графенової сітки.

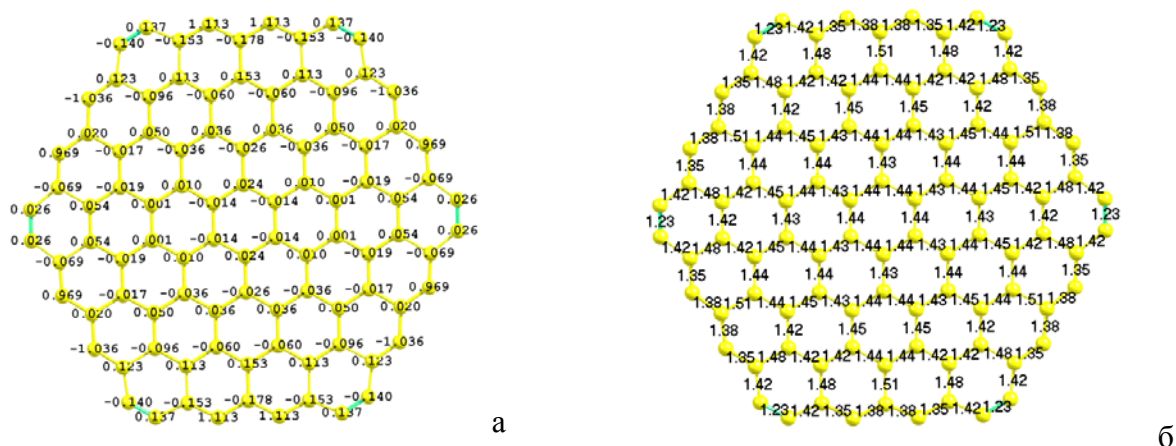


Рис. 2 Розподіл спінової густини на атомах бездефектного кластера C₉₆ (а) та довжини хімічних зв'язків (б) в ньому для основного електронного стану (M=5)

Для всіх кластерів першого набору характерною є поява в місцях, де сходяться зигзагоподібні краї, потрійних зв'язків, про що свідчить їх довжина 1,235 Å (рис. 2б), а найнижчим енергіям, за винятком C₂₄, відповідають вищі мультиплети, причому зазор між синглетним і основним станом зростає із збільшенням розміру кластера.

Крім кластера C₉₆ ідеальної будови розглянуті наступні структури, утворені: видаленням одного атома вуглецю C₉₆₋₁₍₁₎; двох несуміжних атомів вуглецю C₉₆₋₂₍₁₎; пари суміжних атомів вуглецю C₉₆₋₁₍₂₎; двох несуміжних пар атомів вуглецю C₉₆₋₂₍₂₎ і шести атомів вуглецю з центральної його частини.

Утворення кластера C₉₆₋₁₍₁₎ пов'язане з витратою енергії в ~ 7,1 еВ, що добре узгоджується з експериментальними даними і результатами теоретичних розрахунків, які наявні в літературі. Енергія релаксації дефектної структури невелика і складає всього лише 0,40 еВ. З трьох атомів з висячими зв'язками, які оточують вакансію, два зближуються на відстань ~ 2,06 Å з утворенням пентагона, а висячий зв'язок третього атома залишається незадіяним. Саме цей атом вуглецю дещо (~ 0,18 Å) виходить з площини, в якій розташовані решта всіх атомів. Результатом взаємодії електрона на цьому висячому зв'язку зі всією рештою електронів π-системи є те, що основний електронний стан кластера буде триплетним, тобто – спін-поляризованим. Утворення пентагона є наслідком прояву в таких системах ефекту Янна-Теллера, що призводить до пониження локальної симетрії в розташуванні атомів навколо вакансії. Магнітний момент такого кластера складає 1,02 магнетона Бора.

Для кластера C₉₆₋₂₍₁₎ основний стан триплетний, але в ньому є два атоми з висячими зв'язками, які достатньо помітно взаємодіють один з одним. Це є наслідком того, що на кожному з цих атомів σ сягає майже одиниці (– 0,937) і має однакові знаки. В цьому кластері відстань С–С між зближеними атомами в утвореному пентагоні коротша, ніж в кластері C₉₆₋₁₍₁₎, що характерно для сильно скорельованих систем.

Видалення пари суміжних атомів вуглецю з кластера C₉₆ приводить до утворення восьмичленного циклу, довжини С–С зв'язків в його основному електронному стані (M=3) приблизно дорівнювали довжині відповідного зв'язку в насичених вуглеводнях.

Таким чином, всі кластери, що містять вакансії розглянутих типів, спін-поляризовані, тобто, не дивлячись на наявність в них парного числа електронів, їх основні електронні стани мають мультиплетності M=3 та M=5. Такі системи проявляють типовий парамагнетизм, вклад в який вносять як периферійні атоми кластерів, так і атоми, що оточують вакансії. Стабілізація магнітного стану, в основному, забезпечується атомами, суміжними з вакансіями.