

Ab initio дослідження стабільності наноалмазу

Л. І. Овсяннікова

Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН
Украины, Киев, e-mail: avilon@ukr.net

В рамках методу функціоналу електронної густини B3LYP/3-21d досліджено структурні, когезійні і електронні властивості вуглецевих наночастинок розміром в 120 атомів вуглецю і діаметром близько 1,2 нм у вигляді цибулинної форми вуглецю, сферичного алмазоподібного нанокристаліту та його гідрованого аналогу. Показано, що нанокристаліт є метастабільним по відношенню до оніону. Найбільше відповідають показникам масивного алмазу характеристики гідрованої алмазоподібної частинки $C_{120}H_{72}$.

Ключевые слова: наноалмаз, вуглець, фулерен.

Вступ

Досягнення останніх років показали, що створення нових матеріалів на основі наноалмазу та нанорозмірних алмазоподібних структур відіграє провідну роль в науці і промисловості. Ряд принципових питань про механізм утворення, фізичні і фізико-хімічні властивості наноалмазів залишається нез'ясованим, в тому числі про стабільність наноалмазів, структурні фазові переходи від наноалмазу до цибулинної форми вуглецю і далі до графіту [1, 2].

Відомо, що в макророзмірах найбільш стабільною фазою вуглецю є графіт. Алмаз по відношенню до нього метастабільний. Різниця в енергії між двома фазами — тільки 0,02 еВ/ат. Проте через високий бар'єр активації для фазового переходу потрібно дуже високі температури, тиски і використання каталізатора. У нанодіапазоні фазова діаграма вуглецю має на додаток до тиску і температури ще й параметр — кластерний розмір [3]. Автори повідомляють про краще узгодження експериментальних тиск-об'єм-температурних даних, з обчисленнями, в яких використано "нановуглецеву" фазову діаграму, ніж з обчисленнями, отриманими з рівнянь станів масивного вуглецю. Результати також свідчать, що вуглецеві частинки близько 10^3 — 10^4 атомів можуть існувати в рідкому стані при нижчих температурах, ніж масивний вуглець. Аналіз оптимізованої геометрії очищеної поверхні наноалмазу показав, що стабільність різновидів нановуглецю досить складна [4]. Моделі з перших принципів демонструють, що в межах розмірів 1—3 нм для сферичних кластерів кристалічна морфологія визначає кластерну стабільність. В той час, коли поверхні кубічних кристалів наноалмазу мають структури, подібні до масивних алмазів, поверхні октаедричних, кубоктаедричних і сферичних кластерів показують перехід від sp^3 - до sp^2 -зв'язку. Переважне відшарування поверхонь (111) починається для кластерів за розміром субнанометрового діапазону і просуває кластерний перехід до ендофулеренів для маленьких кластерів (десятки атомів) і оніонподібним оболонкам з алмазним ядром — для великих [4]. Очищена поверхня наноалмазних

кластерів проходить зовнішню реконструкцію, і частинка переходить до кластера з алмазним ядром і фулереноподібною оболонкою. В роботі [5] запропоновано оригінальні структурні моделі так званих ікосаедричних наноалмазів, а в роботі [6] представлено чисельні оцінки їх стабільності. Показано, що при розмірах частинки менше 3,3 нм більш енергетично вигідними є багатооболонкові каркасні структури — I_h оніони, а при розмірах більших 3,3 нм найбільш стійкими є частинки ікосаедричного алмазоподібного нанокристаліта. За основу кожної частинки при моделюванні структури в роботі [6] був прийнятий малий фулерен C_{20} .

В даній роботі проведено дослідження електронної структури і стабільності наноалмазів у вигляді цибулинної форми вуглецю, сферичного алмазоподібного нанокристаліту та його гідрованого аналогу з використанням власної моделі наноалмазної частинки C_{120} [7].

Модель та методика обчислення

Для дослідження стабільності наноалмазних частинок застосовано модель алмазоподібної частинки кубічної симетрії C_{120} розміром 1,2 нм [7]. Модель побудовано на основі ядра із кластера C_{24} , який є полою фулереноподібною частинкою симетрії T_h і складений 6 квадратними і 8 шестикутними гранями. Особливість цього кластера полягає в тому, що він може служити структурною одиницею періодичних цеолітоподібних структур з кубічною ґраткою, де всі атоми об'єднані sp^3 -зв'язками [8, 9]. Ядро декороване структурними фрагментами кубічного алмаза — вуглецевими тетраедрами таким чином, що відповідно до фізико-хімічної моделі [10] до кожного атома ядра доданий атом вуглецю, який є місцем росту наступного алмазного шару. В моделі кластера наноалмаза C_{120} 48 атомів об'єднані sp^3 -зв'язками, а 72 атома — sp^2 -зв'язками. Альтернативний оніон $C_{24}@C_{96}$ складається з внутрішнього фулерена C_{24} і зовнішнього C_{96} , всі зв'язки в кластері sp^2 -типу. Оскільки при синтезі в атмосфері реакторів присутній водород, було також вивчено внесок пасивуючого впливу водню на стабільність наноалмазу.

Проведено обчислення гідрованого аналога наноалмазної частинки — кластера $C_{120}H_{72}$, який включає зв'язки C—H для кожного поверхневого атома вуглецю з sp^2 -конфігурацією (рис. 1). Обчислення виконане в рамках методу гібридного функціоналу електронної щільності B3LYP з набором базисних функцій 6—31G(d). Оптимізацію геометрії проведено методом градієнтного спуску. Енергію когезії кластера розраховано як різницю між його повною енергією й повною енергією розділених

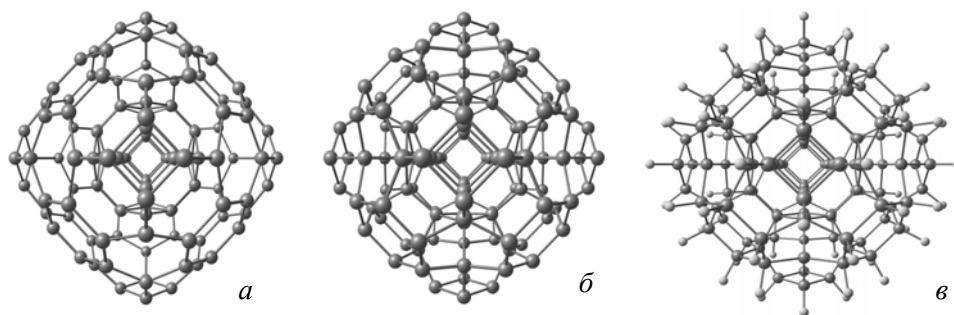


Рис. 1. Моделі оніону $C_{24}@C_{96}$ (а), алмазоподібної частинки C_{120} (б) та гідрованого наноалмазу $C_{120}H_{72}$ (в).

невзаємодіючих n атомів вуглецю без обліку енергії нульових коливань. Середню енергію С—С зв'язку розраховано як енергію когезії кластера, поділену на число зв'язків в кластері. В роботі використаний комплекс квантово-хімічних програм GAMESS'09 [11] та програми візуалізації обчислень ChemCraft і Molekel 5,4 [12].

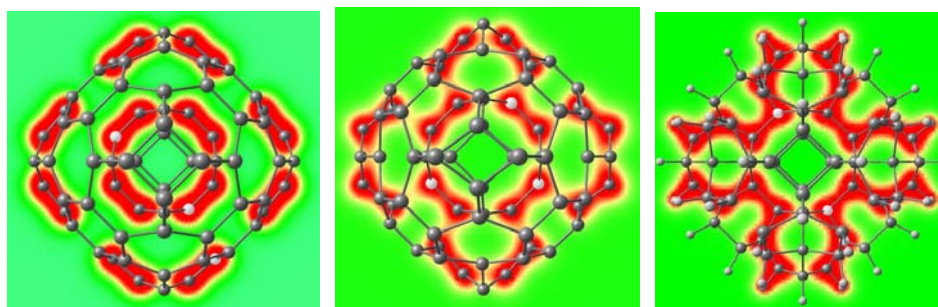
Результати та їх обговорення

Обчислено оптимізовану геометрію, повну енергію і електронну густину алмазоподібних частинок (таблиця, рис. 2). В результаті оптимізації геометрії збереглася двооболонкова структура оніону $C_{24}@C_{96}$, у частинки C_{120} зі змішаним sp^3/sp^2 -типом зв'язку відбулася графітізація на два шля з відстанню між шлюями у середньому 0,182 нм, що близько до довжини 0,17—0,18 нм простого С—С зв'язку у напружених вуглеводнях [13]. Розмір частинки склав приблизно 1,2 нм. При оптимізації геометрії гідрованої частинки розшарування не спостерігалось, всі атоми зберегли sp^3 -конфігурацію. Як видно на картах електронної густини (рис. 2), в оніоні $C_{24}@C_{96}$ між зовнішнім і внутрішнім шлюями вона майже відсутня. Для алмазоподібної частинки C_{120} між атомами внутрішнього і зовнішнього шарів добре видно наявність електронної густини, для гідрованого наноалмазу $C_{120}H_{72}$ розподіл електронної густини між атомами внутрішнього і зовнішнього шарів свідчить про С—С зв'язок між ними.

Аналіз енергії когезії на атом і енергії С—С зв'язку показав, що перевагу в стабільності має оніон $C_{24}@C_{96}$ — частинка з sp^2 -зв'язками, частинка C_{120} відносно неї метастабільна. У частинці C_{120} у процесі оптимізації відбувається зміна першої координаційної сфери й типу хімічного зв'язку по відношенню до стартових значень. Енергії когезії і зв'язку С—С для C_{120} становлять 7,79 і 5,18 еВ відповідно. Порівняння із значеннями енергій σ -зв'язку алмазу (355,9 кДж/моль) та графіту (418,7—460,6 кДж/моль) [14] (в перерахунку 3,689 і \sim 4,56 еВ відповідно) вказує на те, що частинка C_{120} має властивості скоріше графіту, ніж алмазу.

Повна енергія наночастинок в перерахунку на атом С, енергія когезії на атом, енергія С—С зв'язку, ширина енергетичної щілини

Частинка	$-E/\text{ат. С, еВ}$	$E_c/\text{ат. С, еВ}$	$E_{C-C}, \text{еВ}$	$E_g, \text{еВ}$
$C_{24}@C_{96}$	1035,79	7,82	5,23	1,091
C_{120}	1035,74	7,79	5,19	3,366
$C_{120}H_{72}$	1034,43	6,49	3,81	6,071



$C_{24}C_{96}$

C_{120}

$C_{120}H_{72}$

Рис. 2. Карты електронної густини оніону $C_{24}C_{96}$, алмазоподібної частинки C_{120} та гідрованого наноалмазу $C_{120}H_{72}$.

Щодо гідрованої частинки, то довжина зв'язку С—С і валентні кути в кластері $C_{120}H_{72}$ близькі до класичних алмазних і складають для атома з тетраедричною координаційною сферою 0,157 нм і $109,57^\circ$ відповідно. Енергія когезії в перерахунку на атом вуглецю і зв'язку С—С для $C_{120}H_{72}$ становлять 6,49 і 3,81 еВ відповідно, ширина забороненої щілини — 6,071 еВ. При обробці результатів обчислень для кластера $C_{120}H_{72}$ був відкинута внесок С—Н зв'язків в енергію кластера. При аналізі ширини забороненої щілини треба враховувати, що наближення використаного метода обчислень призводять до заниження її значень. Таким чином, найбільше відповідають показникам масивного алмазу характеристики гідрованої алмазоподібної частинки $C_{120}H_{72}$.

Висновки

Дослідження стабільності алмазоподібного кластера C_{120} і його альтернативного аналога — двооболонкового оніона $C_{24}@C_{96}$ показало, що нанокристаліт розміром 1,2 нм є метастабільним по відношенню до оніону. Найбільше відповідають показникам масивного алмазу характеристики гідрованої алмазоподібної частинки $C_{120}H_{72}$.

Розроблена модель гідрованого алмазоподібного кластера кубічної точкової симетрії забезпечує адекватний опис алмазоподібної частинки і може бути застосована для дослідження впливу домішок на електронну структуру наноалмазу.

1. Долматов В. Ю. О механизме детонационного синтеза наноалмазов // Сверхтвердые материалы. — 2008. — 4. — С. 25—34.
2. Олейник Г. С. К механизму формирования наноразмерных частиц алмаза детонационного синтеза, получаемого из продуктов разложения взрывчатых веществ // Там же. — 2008. — 3. — С. 3—30.
3. Vicelli J. A. Carbon particle phase transformation kinetics in detonation waves / J. A. Vicelli and F. H. Ree // J. Appl. Phys. — 2000. — 88. — P. 683—690.
4. Barnard A. S. Structural relaxation and relative stability of nanodiamond morphologies / A. S. Barnard, S. P. Russo and I. K. Snook // Diam. Rel. Mater. — 2003. — 12. — P. 1867.
5. Шевченко В. Я. Икосаэдрический алмаз / В. Я. Шевченко, А. Е. Мадисон // Физика и химия стекла. — 2006. — 32, № 1. — С. 118.
6. Еняшин А. Н. Атомная структура, стабильность и электронное строение икосаэдрических наноалмазов и онионов / А. Н. Еняшин, А. Л. Ивановский // Физика тв. тела. — 2007. — 49, вып. 2. — С. 378—383.
7. Овсянникова Л. И. Модель и свойства наноалмазной частицы C_{120} // Математические модели и вычислительный эксперимент в материаловедении. — К. : Ин-т пробл. материаловедения НАН Украины. — 2012. — Вып. 14. — С. 99—104.
8. Покропивный В. В. Структура "кубического графита" — простой кубический фуллерит ПКФ- C_{24} / В. В. Покропивный, А. В. Покропивный // Физика тв. тела. — 2004. — 46, № 2. — С. 380—382.
9. Бекенев В. Л. Электронная структура и модули упругости новой аллотропы углерода — простого кубического фуллерита ПКФ- C_{24} / В. Л. Бекенев, В. В. Покропивный // Там же. — 2006. — 48, № 7. — С. 1324—1328.
10. Толочко Б. П. Физико-химическая модель детонационного синтеза наноалмазов / Б. П. Толочко, В. М. Титов, А. П. Чернышев. — Новосибирск : Ин-т ядерной физики им. Г. И. Будкера СО РАН, 2005.

11. Schmidt M. W. GAMESS from Iowa state university / [M. W. Schmidt, K. K. Baldrige, J. A. Boatz et al.] // J. Comput. Chem. — 1993. — 14. — P. 1347—1363.
12. Portmann S. MOLEKEL: An interactive molecular graphics tool // Chimia. — 2000. — No. 54. — P. 766—770.
13. Химический энциклопедический словарь / Ред. И. Л. Кнунянц. — М. : Сов. энциклопедия, 1983. — 792 с.
14. Алмаз: (Справ.) / [Д. В. Федосеев, Н. В. Новиков, А. С. Вишнеvский, И. Г. Теремецкая] / Под ред. Н. В. Новикова. — К. : Наук. думка, 1981. — 78 с.

Ab initio исследование стабильности наноалмаза

Л. И. Овсянникова

В рамках метода функционала электронной плотности B3LYP с набором базисных функций 6-31d исследованы структурные, когезионные и электронные свойства углеродных наночастиц размером в 120 атомов углерода и диаметром около 1,2 нм в виде луковичной формы углерода, сферического алмазоподобного нанокристаллита и его гидрированного аналога. Показано, что нанокристаллит метастабильен по отношению к ониону. Наиболее близки массивному алмазу характеристики гидрированной алмазоподобной частицы C₁₂₀H₇₂.

Ключевые слова: наноалмаз, углерод, фуллерен.

Ab initio study to stabilities of the nanodiamond

L. I. Ovsiannikova

The structural, cohesive, and electronic properties of a carbon nanoparticles have been investigated within the framework of the electron density functional method (B3LYP) with a set of 6-31G(d) basis functions. These particles possess 120 atoms of carbon, diameter beside 1,2 nm and have a form: onion, spherical diamondlike nanocrystal and its analogue are saturated by hydrogen. The investigations showed that a spherical diamondlike nanocrystal is metastable to onion. The properties of the nanodiamond particle C₁₂₀H₇₂ is most close to the bulk diamond.

Keywords: nanodiamond, carbon, fulleren.