

Фуллереновая модель кремниевых нановолокон

Е. Ф. Шека¹⁾, Е. А. Никитина, В. А. Заец⁺²⁾, И. Я. Гинзбург⁺

Российский университет дружбы народов, Москва, Россия

⁺Институт проблем химической физики РАН, 142432 Черноголовка, Московская обл., Россия

Поступила в редакцию 16 января 2001 г.

После переработки 3 июля 2001 г.

Осуществлен вычислительный (квантово-химический) эксперимент по конструированию газоосажденного кремниевого нановолокна. Предложена модель двуступенчатой полимеризации с молекулой фуллерена Si_{60} в качестве основного структурного элемента. Формирование олигомеров молекулы с числом членов от 3 до 8 объясняет обнаруживаемые экспериментально дискретные величины ширины волокон. Образование “монетного столбика” олигомеров приводит к росту волокна в длину. Показано, что обе стадии энергетически выгодны с явным преимуществом в пользу высокоспинового состояния, что ставит вопрос о принадлежности кремниевых нановолокон к молекулярным магнетикам.

PACS: 36.40.+d, 61.46.+w

Кремниевые нановолокна, синтезированные из газообразного атомарного кремния на поверхности высокоориентированного пиролитического графита [1], представляют собой новый вид наноразмерного кремния. Как было показано, образованию волокон предшествуют компактные шарообразные кластеры кремния, обнаруживаемые на поверхности графита при покрытиях, далеких от монослойного. Эти кластеры слабо связаны с поверхностью и обладают значительной кинетической энергией, приобретенной при зарождении в высоконагретом атомарном газе. Они легко диффундируют вдоль поверхности и охотно коагулируют, что приводит к образованию пучков нановолокон, когда давление атомарного газа превышает некоторое критическое значение. Эта эмпирическая картина легла в основу предложенной авторами фуллерен-полимерной структуры волокон с фуллереновой структурой Si_{24} в качестве основного строительного элемента полимера. Однако, объясняя в общем возможность продольного роста волокна как полимерной цепи, авторы не касаются вопроса о толщине волокна, которая, как следует из их же экспериментов, строго детерминирована и изменяется дискретным образом, составляя 3, 4, 7 и 10 нм. В то же время, оставаясь в рамках фуллерен-полимерной модели, естественно предположить, что толщина волокна также формируется в процессе полимеризации фуллерена, так что фуллереновые олигомеры разной длины ответственны за строго фиксированную, с одной стороны, и дискрет-

но изменяющуюся, с другой, толщину волокна. Из приведенных выше значений толщин очевидно, что линейный размер “мономера”, формирующего олигомер, должен быть порядка 1 нм, что намного превышает поперечный размер молекулы Si_{24} . В настоящей работе проведен вычислительный синтез кремниевого волокна в предположении двухступенчатой полимеризации фуллерена Si_{60} в качестве мономерного звена. Первая часть этого вычислительного эксперимента состояла в подробном исследовании самого фуллерена, полимеризации/олигомеризации которого посвящена вторая часть работы.

Вычисления проведены на основе полуэмпирического метода квантовой химии AM1 [2]. Этот SCF LCAO-МО метод основан на одноэлектронном приближении Хартри-Фока в валентном базисе при выполнении следующих предположений: 1) волновые функции соседних атомов не перекрываются; 2) из оставшихся молекулярных интегралов рассматриваются только двуэлектронные двуцентровые, вклад которых регулируется соответствующими параметрами, полученными при сравнении результатов расчета с экспериментальными данными по некоторому набору опорных соединений. Расчеты были проведены в последовательном однопроцессорном [3] и параллельном многопроцессорном [4] вариантах. В последнем случае вычисления производились на двух кластерах из 16 процессоров: кластере Intel PIII на основе процессоров Pentium III 667 MHz, объединенных по технологии 100Mbit Fast Ethernet коммутатором 3COM, и кластере MBC-1000M Alpha 21264.

Мономер Si_{60} . Теоретически существование молекулы Si_{60} рассматривалось неоднократно (см. ра-

¹⁾ e-mail: sheka@icp.ac.ru

²⁾ Временное пребывание.

боту [5] и ссылки в ней). Экспериментальные попытки синтезировать или обнаружить кремниевые фуллерены начались практически сразу же после открытия углеродных аналогов. Однако, как оказалось, кремниевые кластеры с чистой нетерминированной поверхностью чрезвычайно реакционно способны и могут быть получены в молекулярных пучках лишь в условиях высокого вакуума (см. [6, 7] и ссылки в них). Низкая плотность числа кластеров не позволяет провести надежную идентификацию их состава и структуры. Вследствие этого пока имеются лишь косвенные экспериментальные свидетельства существования кремниевых фуллеренов типа Si_{60} . Так, еще 10 лет назад было обнаружено, что при адсорбции аммиака на положительных ионах Si_n^+ среднее число молекул аммония, связанных с одним ионом Si_n^+ , составляет 6 [8]. В аналогичных опытах с углеродными ионами число 6 достигалось только при адсорбции аммиака на ионах C_{60}^+ [9]. Возможно, что нановолокна [1], обсуждаемые в статье, являются другим косвенным свидетельством существования этого фуллерена.

Таблица 1

Основные характеристики молекулы Si_{60}

	Si_{60}		
	размер, нм $\langle x \rangle_{max}/\langle y \rangle_m$ ах	теплота образования, ккал/моль	дипольный момент, Дебай
Стартовая стр.	1.17/1.14		
Синглет	1.08/1.02	1315.08	0.000
Триплет	1.44/1.29	1028.52	0.159
Квинтет	1.46/1.20	1031.35	0.183
Септет	1.39/1.28	1029.28	0.154

Основным отличием настоящего исследования от прежних работ явилось проведение расчетов не только для синглетной, но и для высокоспиновых конфигураций. Фуллерен Si_{60} является открытой кремниевой структурой, характеризуемой высокой свободной валентностью всех своих атомов, в связи с чем следовало ожидать, что его основное состояние, как и в случае других открытых структур кремния [10–12], стабилизируется за счет упорядоченного расположения спинов в более высоких по спине состояниях. Исходная структура молекулы была сконструирована по образу ее углеродного прототипа C_{60} , длины всех связей Si–Si имели значение 2.35 Å, характерное для кубического кристаллического кремния. Полученная структура является геометрически замкнутой без видимых следов насилия. Подвергнутая полному оптимизационному циклу в поиске минимума

полной энергии, исходная структура преобразуется в равновесные, рассчитанные для синглетного, триплетного, квинтетного и септетного спиновых состояний. Все полученные структуры имеют конфигурацию усеченного икосаэдра, состоящего из 20 гексагонов и 12 пентагонов, и выглядят в значительной мере одинаковыми. Максимальные горизонтальные и вертикальные размеры молекул приведены в табл.1. Как видно из таблицы, размеры молекулы в синглетном состоянии наименьшие, при этом оба размера меньше таковых для стартового состояния (1.17/1.14 нм). В высоких спиновых состояниях размеры молекулы, наоборот, заметно увеличиваются по сравнению со стартовыми и лежат в узком интервале значений³⁾.

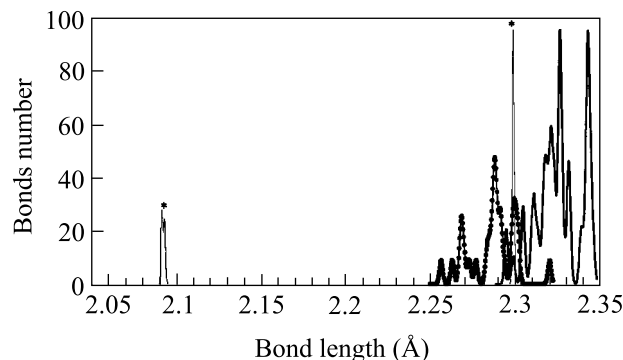


Рис.1. Распределение длин связей в молекуле Si_{60} . При построении кривых использовалась гауссова функция $\exp(-l^2/\lambda^2)$ с параметром уширения $\lambda = 0.0005 \text{ \AA}$

Размер и форма молекулы определяются распределением по длинам Si–Si-связями. На рис.1 два узких пика при 2.094 и 2.298 Å, отмеченных звездочками, относятся к синглетной структуре. Первый из них относится к укороченной сопряженной Si=Si-связи, в то время как второй пик описывает одиночные Si–Si-связи⁴⁾. На одну короткую связь приходятся две длинные. Дипольный момент практически равен нулю, симметрия молекулы I_h . Полученная картина полностью аналогична таковой для молекулы⁵⁾ C_{60} , так что можно говорить об $sp^{2.5}$ -конфигурации для кремниевых атомов в синглетном состоянии молекулы.

³⁾ Для соотнесения полученных структур минимуму полной энергии в расчете проверялись знаки вторых производных энергии по координатам молекулы.

⁴⁾ Порядок связи определялся по индексу Вайберга [13], который составляет 1.685 и 1.078 для короткой и длинной связей, соответственно.

⁵⁾ Соответствующие значения длин C–C-связей, согласно нашему расчету, составляют 1.384 и 1.463 Å, индексы Вайберга – 1.495 и 1.078, соответственно.

Рис.2. Распределение спиновой плотности по атомам фуллерена Si₆₀

Набор пиков в области 2.25–2.35 Å описывает структуру молекулы в триплетном состоянии, образованную в этом спиновом состоянии лишь одиночными Si–Si-связями. Кривая с точками и сплошная кривая описывают связи, отвечающие коротким и длинным связям синглетной молекулы, соответственно. Как и ранее, каждой “короткой” связи в интервале 2.25–2.30 Å отвечают две “длинные” связи в интервале 2.30–2.35 Å. Ширина распределения составляет 0.1 Å, что свидетельствует о “размытии” симметрии в положении атомов по отношению к симметрии синглетной молекулы I_h . Действительно, симметрия молекулы в триплетном состоянии понижается до C_i , что является причиной отклонения значений дипольных моментов молекулы, приведенных в табл.1, от нулевых. Симметрия молекулы в квинтетном и септетном спиновых состояниях C_i , и распределение длин связей эквивалентно триплетному.

В табл.1 приведены также теплоты образования молекулы. Как видно из данных, энергии молекулы Si₆₀ в высокоспиновых состояниях существенно меньше энергии синглетного состояния и лежат в узком интервале шириной 2–3 ккал/моль. Таким образом, основное состояние молекулы Si₆₀ является спин-смешанным вследствие квазивырожденности энергии молекулы по спину. При этом электронная конфигурация атомов соответствует sp^3 -гибридизации, которая поддерживается отличной от нуля спиновой плотностью на атомах в дополнение к электронной плотности, которая от-

ветственна за образование трех химических связей данного атома с окружающими.

Полученный результат продолжает тенденцию, обнаруженную для открытых кремниевых структур на примере молекулы Si₂ [10], кристаллических поверхностей Si(111)(7×7) [11] и Si(001)(2×1) [12], триплетные конфигурации которых оказываются энергетически существенно (на 20-40%) более выгодными. Наличие спиновой плотности в основном состоянии этих структур ставит их в ряд объектов, обладающих молекулярным магнетизмом [14]. Благодаря недавним экспериментам с применением СТМ с поляризационным анализом [15] и изучением генерации второй гармоники [16] молекулярный магнетизм поверхности кремния (111)(7×7), предсказанный ранее [11], стал экспериментальной реальностью.

На рис.2 показано распределение спиновой плотности в молекуле Si₆₀ в триплетном состоянии. Аналогичны зависимости для квинтета и септета. При построении зависимости спиновые плотности были выстроены в ряд по возрастанию. Как видно из рисунка, функция распределения достаточно симметрична относительно отрицательных и положительных значений, разброс которых не превышает 14%. Вследствие этого для визуализации распределения спиновой плотности по атомам молекулы может быть использовано двухцветное изображение, при котором светлая и темная маркировка атомов отвечает его положительной или отрицательной спиновой плотности. “Раскрашенная” подобным образом молекула Si₆₀

показана на вставке рис.2 для трех спиновых состояний. Как видно из рисунка, пятнистая структура распределения спиновой плотности характерна для всех спиновых состояний.

Олигомеризация молекул Si_{60} . Как следует из табл.1, максимальный поперечный размер молекулы Si_{60} составляет 1.08 и 1.44 нм для синглетной и триплетной структур, соответственно. Если предположить, что эта молекула является основным строительным элементом кремниевого волокна в [1], то формирование волокна можно себе представить как размножение вдоль него цепочек, состоящих из двух, трех, пяти молекул. Косвенным подтверждением возможности такого процесса является обнаруженная недавно фотополимеризация молекул C_{60} (речь идет о димерах и тримерах), осажденных на поверхность кремния [17]. Как было показано, данные СТМ хорошо объясняются “гантельной” структурой димера, при которой молекулы обращены друг к другу осевыми гексагонами, между которыми образуются химические связи C–C, так что место соединения представляет собой правильную шестигранную призму. Эта структура места контакта двух фуллереновых молекул была использована нами при построении моделей цепочек олигомеров $\{Si_{60}\}_n$ при n , принимающем все значения от двух до восьми. Расчеты этих моделей проводились с полным циклом оптимизации структуры для спин-синглетной и спин-триплетной конфигураций. Было показано, что олигомеры строятся простым наращиванием цепочки через шестигранный призмный контакт. Структура цепочек в синглетном и триплетном состояниях на глаз не

Таблица 2

Теплоты образования олигомеров молекулы Si_{60} , ккал/моль

	Синглет		Триплет	
	ΔH	$\Delta H/\text{мол.}$	ΔH	$\Delta H/\text{мол.}$
Si_{60}	1315.08		1028.52	
$2 \cdot Si_{60}$	2438.17	-96	1969.28	-44
$3 \cdot Si_{60}$	3571.25	-125	2721.09	-122
$4 \cdot Si_{60}$	4697.50	-144	3768.64	-86
$5 \cdot Si_{60}$	5823.82	-150	4513.92	-126
$6 \cdot Si_{60}$	6950.12	-157	5437.97	-122
$7 \cdot Si_{60}$	8076.41	-161	6170.18	-147
$8 \cdot Si_{60}$	9202.74	-165	7046.04	-148

различима. В табл.2 приведены теплоты образования олигомеров и энергии связи молекул в них, $E_{св}$, в расчете на одну молекулу, определенную в соответствии со следующим соотношением

$$E_{св} = \{\Delta H[\{Si_{60}\}_n] - n\Delta H[Si_{60}]\}/n,$$

где $\Delta H[\{Si_{60}\}_n]$ и $\Delta H[Si_{60}]$ представляют собой теплоты образования n -го олигомера и свободной молекулы, соответственно, в заданном спиновом состоянии.

Как следует из приведенных данных, полимеризация и/или олигомеризация молекул Si_{60} является энергетически выгодной. Второе заключение относится к утверждению энергетической благоприятности для преимущественного образования олигомеров в высокоспиновой конфигурации, поскольку во всех случаях теплота образования олигомера в триплетном состоянии оказывается существенно ниже. На рис.3 представлена зависимость энергии связи

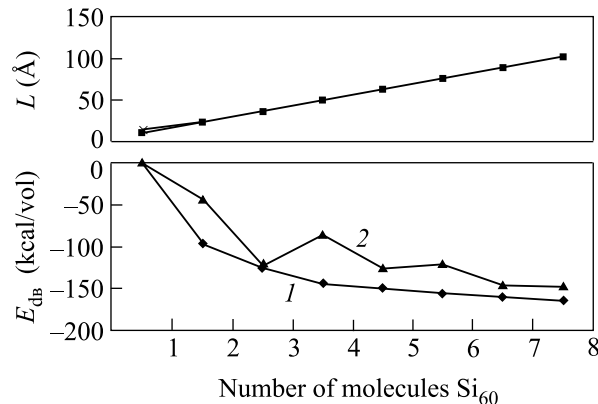


Рис.3. Энергия связи E_{bd} (внизу) и длина олигомера L (вверху) в зависимости от числа молекул мономера: 1 – синглет, 2 – триплет

$E_{св}$ и линейного размера олигомера от числа мономерных звеньев. Как видно из рисунка, синглетная и триплетная конфигурации практически равноценны с точки зрения энергии связи. В обоих случаях наблюдается постепенный рост энергии связи по мере увеличения числа молекул в цепи. Однако если для синглетной конфигурации этот рост монотонен, то для триплетной он заметно модулирован, что может на энергетическом уровне объяснять наличие определенной модуляции и в вероятности образования олигомеров разного состава. Так, с энергетической точки зрения благоприятны для образования олигомеры с числом 3 ($L = 3.66$ нм), затем 5 и 6 ($L = 6.24-7.54$ нм) и затем 7 и 8 ($L = 8.85-10.15$ нм). Эти данные позволяют объяснить наблюдение в эксперименте [1] толстых пучков нановолокон с толщиной 4, 7 и 10 нм. В данной модели нет волокон толщиной 3 нм. Однако судя по экспериментальным данным, приведенным в [1], пучки соответствующих волокон малочисленны и малоинтенсивны. Можно полагать, что в их образовании принимает участие фуллерен более низкого состава.

Рис.4. Распределение спиновой плотности по атомам олигомеров $5 \cdot \text{Si}_{60}$ и $8 \cdot \text{Si}_{60}$ в спин-триплетном состоянии

Кремниевые нановолокна на основе фуллеренов являются открытыми структурами со смешанным по спину основным состоянием, вследствие чего их также следует отнести к молекулярным магнетикам. Ожидаемое своеобразие магнитных свойств связано со спиновой плотностью, распределение которой по атомам олигомера аналогично таковому для свободной молекулы на рис.2. На рис.4 это распределение визуализировано двуцветным образом для триплетного состояния пентамера и октамера. Очевидно, что при удлинении олигомера распределение приобретает хорошо заметные черты фрактального характера.

Если фиксированная ширина волокна задается олигомером определенной длины, то рост волокна в длину возможен лишь при эффективной вторичной полимеризации, но уже олигомеров. Межоллигомерное взаимодействие в данной работе было исследовано на примере двух димеров и двух тримеров. В расчете на один олигомер E_{ce} составляет величину, сравнимую с энергией взаимодействия молекул в олигомере.

В выполненном в настоящей работе вычислительном эксперименте установлено, что кремниевые фуллерены Si_{60} характеризуются смешанным по спину основным состоянием из-за близкого к вырождению равенства теплоты образования молекулы в различных высокоспиновых состояниях. Атомные конфигурации кремниевых атомов отвечают sp^3 -гибридизации, которая поддерживается значительной по величине спиновой плотностью на атомах в дополнение к электронной плотности, обеспечивающей химическое связывание этого атома с соседними. Рассматривая эту молекулу в качестве основного строительного элемента, в работе предложена модель образования кремниевого нановолокна в резуль-

тате двух полимеризационных процессов: первичного, обуславливающего образование олигомера молекул Si_{60} , определяющих толщину волокна, и вторичного, связывающего олигомеры друг с другом при росте волокна в длину. На основе этой модели нановолокна представляют собой открытые структуры с высокой свободной валентностью составляющих их атомов и высокоспиновой конфигурацией основного состояния. Высокая спиновая плотность на атомах должна проявляться в своеобразных магнитных свойствах этого нового вещества, являющегося молекулярным магнетиком.

1. B. Marsen and K. Sattler, *Phys.Rev.* **60B**, 11593 (1999).
2. M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, E. F. Healey, J. J. P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 3902 (1985).
3. В. А. Заец, *Программный комплекс квантово-химических расчетов CLUSTER-Z1*, Институт химии поверхности НАН Украины, Киев, 1991.
4. П. К. Берзигияров, В. А. Заец, И. Я. Гинзбург и др., *Программный комплекс параллельных квантово-химических расчетов в sp -базисе MP-AM1*, Институт проблем химической физики РАН, 2000.
5. Li Bao-xing, Cao Pei-lin, and Que Duan-lin, *Phys. Rev.* **61B**, 1685 (2000).
6. L. R. Anderson, S. Maruyama, and R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.* **176**, 348 (1991).
7. U. Ray and M. F. Jarrold, *J. Chem. Phys.* **94**, 2631 (1991).
8. M. F. Jarrod, Y. Ijiri, and U. Ray, *J. Chem. Phys.* **94**, 3607 (1991).
9. A. Iirsh, Q. Li, and F. Wudl, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **30**, 1309 (1991).
10. *Молекулярные постоянные неорганических соединений*, под ред. К. С. Краснова, Л.: Химия, 1979.
11. V. Khavryutchenko, E. Sheka, M. Aono, and D.-H. Huang, *Phys. Low-Dim. Struct.* №3/4, 81 (1998).
12. E. F. Sheka, *First International Symposium on Nanoarchitectonics Using Suprainteraction – NASI-1*, Tsukuba, Japan, 13-15 November 2000, p.28.
13. K. B. Wiberg, *Tetrahedron* **24**, 1083 (1968).
14. *Molecular Magnetism*, Eds. K. Itoh and M. Kinoshita, Tokyo: Kodansha and Gordon and Breach, 2000.
15. Z. H. Wu, T. Nakayama, and M. Aono (RIKEN), 1999, процитировано М. Аоно на *First International Symposium on Nanoarchitectonics Using Suprainteraction – NASI-1*, Tsukuba, Japan, 13-15 November 2000.
16. T. Suzuki, V. Venkataraman, and M. Aono, *First International Symposium on Nanoarchitectonics Using Suprainteraction – NASI-1*, Tsukuba, Japan, 13-15 November 2000, p. 64.
17. T. Nakayama, J. Onoe, K. Nakatsuji et al., *Surf. Rev. Lett.* **6**, 1073 (1999).