

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ**АНТИАРОМАТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРЕМНИЕВЫХ ФУЛЛЕРЕНОВ****Усманова Сайёра Адиловна***PhD докторант, Национальный университет Узбекистана,
Узбекистан, г. Ташкент***Мухтаров Адил Позирович***канд. физ.-мат. наук, доцент, Алмалыкский филиал НИТУ МИСиС,
Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: amukhtarov@gmail.com***Акбаров Хамдам Икрамович***д-р хим. наук, проф., Национальный университет Узбекистана,
Узбекистан, г. Ташкент***ANTIAROMATIC PROPERTIES OF THE SILICON FULLERENES****Sayyora Usmanova***PhD student, National University of Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent***Adil Mukhtarov***Candidate of Science, Senior Lecturer, Almalyk Branch of NUST MISiS
Uzbekistan, Tashkent***Hamdam Akbarov***Doctor of Science, prof., National University of Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent***АННОТАЦИЯ**

Делокализация электронов на поверхности наночастиц определяют их уникальные свойства. Проведены исследования степени делокализации и образования поверхностных связей в кремниевых фуллеренах от Si₂₀ до Si₁₀₀ по Вайбергу-Майеру на базе натуральных орбиталей методом функционала локальной плотности. Si₂₀ и Si₆₀ найдены наиболее устойчивыми. Показано, что энергия образования связей, степень делокализации и количество несвязанных валентных электронов зависят от размера кластера, что объяснено антиароматическими свойствами π-связей кремниевых фуллеренов.

ABSTRACT

The delocalization of electrons on the surface of nanoparticles determines their unique properties. The study of the degree of delocalization and the formation of surface bonds in silicon fullerenes from Si₂₀ to Si₁₀₀ has been carried out using Wiberg-Mayer indexes on the basis of natural orbitals by local density functional method. Si₂₀ and Si₆₀ are found to be the most stable. It is shown that the bond formation energy, the degree of delocalization, and the number of unbound valence electrons depend on the cluster size, which is explained by the antiaromatic properties of the π-bonds of silicon fullerenes.

Ключевые слова: кремниевые фуллерены, делокализация, индекс Вайберга-Майера, ароматичность.

Keywords: silicon fullerenes, delocalization, Wiberg-Mayer indexes, aromaticity.

Открытие углеродных фуллеренов привело к интенсивному поиску и изучению фуллереноподобных наночастиц других элементов и неорганических соединений. Первым претендентом в этой гонке стал

кремний, элемент, наиболее близкий по свойствам к углероду. Однако было обнаружено, что кремниевые фуллерены не могут поддерживать идеальную кар-

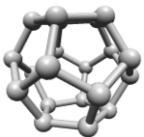
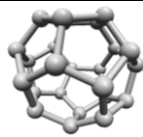
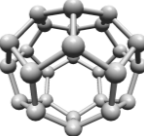
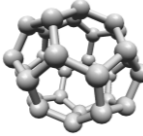
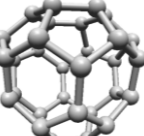
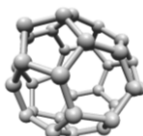
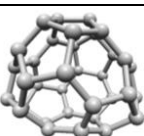
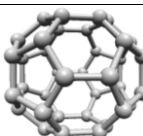
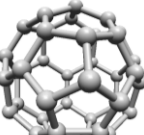
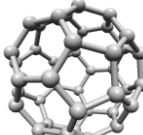
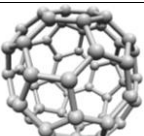
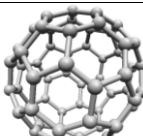
касную структуру, как углеродные фуллерены. Расчеты теории функционала плотности показали, что даже с инкапсулированными частицами почти все эндоэдральные кремниевые фуллерены демонстрируют сильно сморщенные каркасные структуры по сравнению с их углеродными аналогами. В частности, структуры фуллерена и нанотрубок кремния можно стабилизировать путем инкапсуляции металла или водородного захвата [1-3]. В рамках приближения MINDO/3 с учетом межатомных взаимодействий методом Монте-Карло были оптимизированы структуры фуллеренов Si_n и Si_nH_n с размерами $20 < n < 60$ и стабильность полых кластеров кремния, состоящих более чем из 36 атомов. Показан рост энергии связи с увеличением их размера. В то же время теоретические и экспериментальные исследования показали, что полые наночастицы кремния с магическим числом атомов, как в углеродных фуллеренах, например Si_{60} , будут нестабильными. Таким образом, кремниевые фуллерены имеют другие магические числа, чем углеродные [4]. Также было предсказано, что проволоки диаметром 3–7 нм и длиной не менее 100 нм имеют атомную конфигурацию на основе Si_{24} -подобного фуллерена для нанопроволок [5]. Фуллерен кремния, содержащий пять атомов кремния внутри, приводит к образованию короны, окруженной π -связями с фуллереном. Эта модель ли-

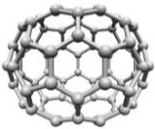
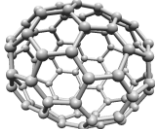

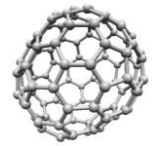
шена оборванных связей и дает уникальные структуры для кластеров Si_{33} , Si_{39} и Si_{45} с очень низкой реакционной способностью [6]. Вычислительным экспериментом было показано, что молекулы фуллерена Si_{60} полимеризуются с образованием кремниевых нанопроволок [7]. Они выполнили оптимизацию низкоэнергетических геометрических структур кремниевых кластеров Si_{39} , Si_{40} , Si_{50} , Si_{60} , Si_{70} и Si_{80} методом функционала локальной плотности [8]. Однако, несмотря на большое количество исследований, характер делокализации электронов на поверхности фуллереновой сферы и вопрос об ароматичности π -связей остаются открытыми по сей день.

В данной работе мы исследуем стабильные формы кремниевых фуллеренов с использованием метода функционала локальной плотности с обменно-корреляционным потенциалом Бекке-Пердью на основе валентной двойной дзета с поляризационными функциями [9]. Оптимизация геометрии проводилась с сохранением симметрии модели. В таблице 1 приведены формы и энергии связей рассматриваемых 16 кластеров кремния фуллеренового типа из библиотеки Йошида [10], состоящих от 20 до 100 атомов. Для определения степени делокализации электронов был использован индекс Вайберга-Майера (ВМ) [11], вычисленные программой JANPA [12] на базе набора натуральных и оптимизированных по свойствам локализованных орбиталей (CLPO).

Таблица 1.

Энергии связей на атом и формы кремниевых фуллеренов

№	Кол-во атомов	Форма	$E_{св}$, эВ	№	Кол-во атомов	Форма	$E_{св}$, эВ
1	20		4,91	2	24		4,88
3	26		4,75	4	28		4,74
5	30		4,77	6	32		4,78
7	34		4,80	8	36		4,83
9	38		4,81	10	40		4,83
11	50		4,89	12	60		4,93

13	70		4,91	14	80		4,83
15	90		4,86	16	100		4,88

Как правило, устойчивость структуры углеродных фуллеренов объясняется правилом изолированных пятиугольников, согласно которому в стабильных конфигурациях фуллеренов, пятиугольники не должны иметь общих граней. Таким условиям удовлетворяют только фуллерены C_{60} и C_{70} , и фуллерены с числом атомов менее 60 являются неустойчивыми. Полученные результаты для кремниевых фуллеренов (рис. 1) показывают, что самые высокие энергии связей между атомами проявляют Si_{20} и Si_{60} . Причина такого различия между углеродными и кремниевыми фуллереновыми структурами, по-видимому, кроется в характере образования π -связей в фуллеренах типа

C_n и Si_n . Углеродные фуллерены образуют почти совершенные π -связи с индексом ВМ равным ~ 1.30 , аналогичным значениям ВМ для молекулы бензола. Индекс несвязанных электронов $\xi_{несв}$ составляет для C_n фуллеренов 0,01 и это значение является разностью эффективного заряда атома и суммы всех индексов ВМ данного атома. В случае фуллереноподобных кластеров кремния, $\xi_{несв}$ составляет от 0,03 для Si_{60} до 0,16 для Si_{24} , что указывает на частичное образование π -связи и является значением доли несвязанного состояния валентных негибризованных р-орбиталей кремния, что придает кластеру радикальный характер.

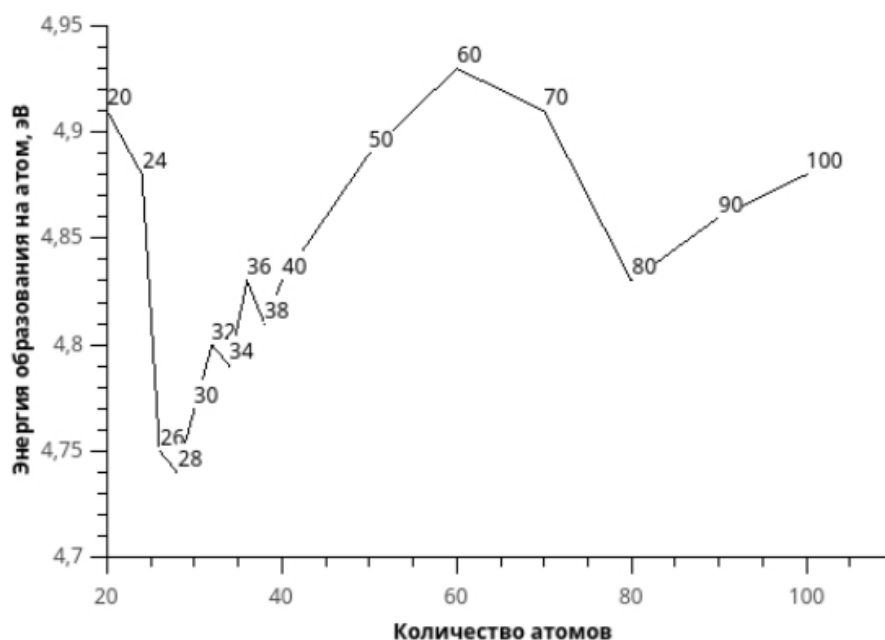


Рисунок 1. Диаграмма зависимости энергии образования Si-фуллерена от размера

Из рисунке 1 видно, что межатомные энергии связей растут с увеличением размера кластера. В диапазоне от Si_{20} до Si_{28} энергия связи уменьшается, затем от Si_{28} до Si_{60} увеличивается, что связано с количеством гексагонов, появление в начале которых приводит к усилению делокализации π -электронов согласно правилу Хюккеля и дестабилизирует структуру из-за антироматического характера кольца. Следует отметить, что Si_{28} в этом отношении самая симметричная форма, где идет симметричное чередование шестиугольников и пятиугольников, далее количество шестиугольных колец увеличивается, тогда как число пятиугольных колец во всех фуллеренах остается равным 5.

В таблице 2 приведены индексы Вайберга-Майера принятые для выражения несвязанных и делокализованных электронов для фуллереноподобных кластеров кремния. Здесь, N - количество негибризованных р-электронов, а также количество атомов кластера; $N_{св}$ - сумма индексов Вайберга-Майера атомов со всеми другими атомами и выражает степень участия электронов его внешней оболочки в образовании связей; N_1 - сумма индексов Вайберга-Майера атомов с соседними атомами, связанными σ -связью; $E_{несв}$ - сумма индексов Вайберга-Майера несвязанных негибризованных валентных р-электронов, равная разности $N - N_{св}$; $E_{делок}$ - сумма индексов Вайберга-Майера, являющийся показателем степени

делокализации электрона и вычисляемый путем вычета $N_{св}-N_1$; $\xi_{делок}$ - индекс Вайберга-Майера делокализации, приходящийся на каждый π -электрон; $\xi_{несв}$ -

индекс Вайберга-Майера несвязанных электронов на каждый негибридизованный валентный p -электрон.

Таблица 2.

Индексы Вайберга-Майера для различных полых кластеров Si

N	$N_{св}$	N_1	$E_{несв}$	$E_{делок}$	$\xi_{делок}$	$\xi_{несв}$
20	77,00	64,69	3,00	12,31	0,72	0,15
24	92,13	75,81	3,87	16,31	0,81	0,16
32	125,25	108,51	2,75	16,74	0,57	0,09
40	157,63	139,17	2,37	18,45	0,49	0,06
50	197,78	176,37	2,22	21,41	0,45	0,04
60	238,17	215,69	1,83	22,47	0,39	0,03
70	275,34	244,79	4,66	30,55	0,47	0,07

Из рисунка 2 видно, что с ростом размера кластера, степень делокализации и несвязанности электронов валентных оболочек уменьшаются до тех пор, пока размер не достигнет 60 атомов, затем снова плавно растет. Данная тенденция нарушается фуллереном Si_{24} . Уменьшение степени делокализации π -электронов с ростом размера кластера показывает, что в кремниевых сферических системах, в отличие от углеродных, кривизна структуры ведет к повышению перекрытия p -орбиталей и последующему увеличению делокализации электронов. Однако рост

делокализации электронов ведет к дестабилизации структур с ненулевой кривизной. В этом проявляется антиароматичность подобных структур и любая делокализация в таких молекулах ведет к понижению энергии связей между атомами. Таким образом, кремниевые фуллерены Si_{20} и Si_{60} являются наиболее относительно стабильными среди других форм из-за минимального количества свободных p -электронов, не участвующих в образовании связей между атомами и наименьшего значения степени делокализации π -электронов.

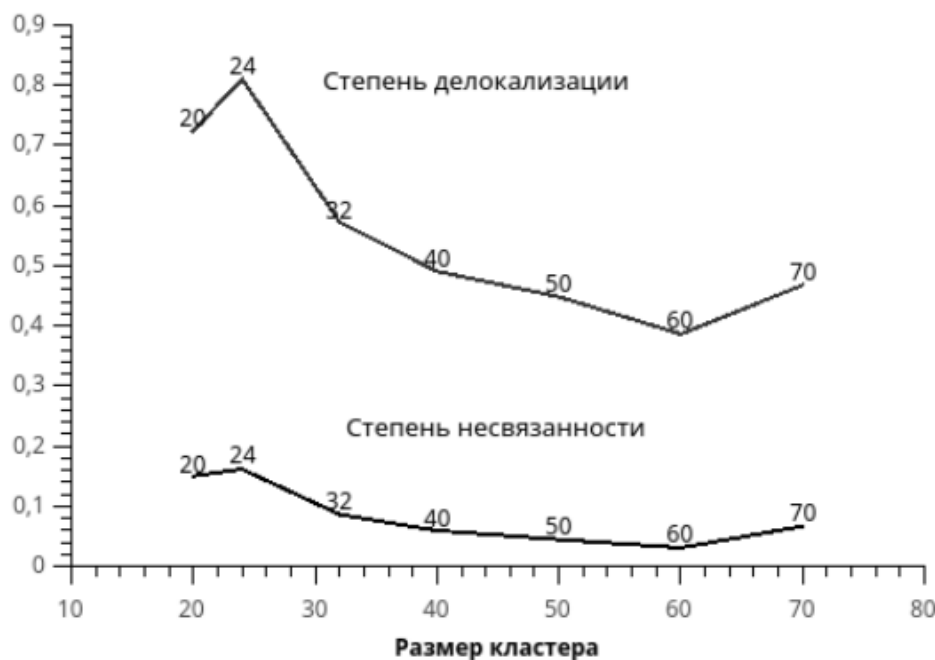


Рисунок 2. Диаграмма зависимости степени делокализации и несвязанности электрона в зависимости от размера кластера

Заключение

Несмотря на то, что уникальные свойства наночастиц, в основном, определяются свойствами их поверхности, в частности свойствами электронной подсистемы поверхностных атомов, детальному исследованию данного вопроса в литературе уделяется мало внимания. Нами проведены исследования степени делокализации и образования поверхностных связей в кремниевых фуллеренах, содержащих от 20

до 100 атомов с использованием метода функционала локальной плотности. Химические связи количественно изучались с применением индексов Вайберга-Майера натуральных орбиталей.

Было обнаружено, что наиболее стабильными из всех фуллереновых структур кремния являются Si_{20} и Si_{60} . Вместе с тем, выявлено, что с ростом размера кластера межатомные энергии связей увеличива-

ются, тогда как степени делокализации и несвязанности электронов валентных оболочек уменьшаются. Такая тенденция наблюдается до Si₆₀, затем происходит обратный процесс. Сделано предположение, что уменьшение делокализации π-электронов с ростом размера кластера связано с повышением перекрытия р-орбиталей и последующим увеличением делокализации электронов при искривлении структуры в

кремниевых структурах, тогда как в углеродных фуллеренах такой процесс приводит к обратному эффекту. Так как делокализация приводит к уменьшению устойчивости геометрической структуры, кремниевые фуллерены оказываются антиароматическими относительно π-связей.

Список литературы:

1. Kumar V. Nanosilicon. Elsevier, Oxford, 2007, p.368.
2. Gao Yi, Zeng X.C. M₄@Si₂₈, M=Al, Ga...: Metal-encapsulated tetrahedral silicon fullerene // The journal of Chemical Physics - 2005 - N.123 - p.204325-4.
3. Галашев А.И. Термическая неустойчивость фуллеренов кремния, стабилизируемых водородом. Компьютерный эксперимент // ФТП – 2008 – Т.42, N.5 - с.611-617.
4. Ischenko A.A., Fetisov G.V., Aslanov L.A. Nanosilicon Properties, Synthesis, Applications, Methods of Analysis and Control. CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton, FL, 2014. p.706.
5. Marsen B., Sattler R. // Phys Rev B -1999 – V.60 - p.11593.
6. Pan Jun, Ramakrishna Mushti V. Magic Numbers of Silicon Clusters // Physical Review B – 1994 – V.50 – N.20 - pp.15431–15434.
7. Sheka Y.F., Nikitina Y.A., Zayets V.A., Ginzburg I.Y. Fullerenovaya model' kremniyevykh nanovolokon // Pis'ma v ZHETF (Russian Letters to JETP) – 2001 – V.74 – N.3 - p.195-199.
8. Yoo Soohaeng, Shao N., Zeng X. C. Structures and relative stability of medium- and large-sized silicon clusters. VI. Fullerene cage motifs for low-lying clusters Si₃₉, Si₄₀, Si₅₀, Si₆₀, Si₇₀, and Si₈₀ // The journal of Chemical Physics – 2008 – V.128 – p.104316-9.
9. Neese, F. Software update: the ORCA program system, version 4.0 // Wiley Interdiscip. Rev.: Comput. Mol. Sci. – 2018 N.8 – p.e1327.
10. [Http://www.cochem2.tutkie.tut.ac.jp/Fuller/Fuller.html](http://www.cochem2.tutkie.tut.ac.jp/Fuller/Fuller.html)
11. Mayer I. Bond order and valence indices: A personal account // Journal of computational chemistry. – 2007. – V.28. – N.1. – p.204-221.
12. Николаенко Ю., Булавин Л.А., Ховорун Д.М. JANPA: кроссплатформенная реализация с открытым исходным кодом Natural Population Analysis на платформе Java // Вычислительная и теоретическая химия – 2014 – Т.1050 - с.15-22.