

ELECTRONIC STRUCTURE AND THERMODYNAMICS OF FULLERENES AND NANOSTRUCTURES

Gorvachev Yu.M.*, **Dehtyaruk V.I.**, **Siman M.I.**,
Fiyalka L.I., **Shvartsman Ye.Y.**

Institute for Problems of Materials Science of National Academy of Science of Ukraine
3 Krzhyzhanovsky st., Kyiv, 03142, Ukraine

Introduction

From literature and our data, it is known that in the homologous row of fullerenes C_N , where $N \rightarrow \infty$, a change in their energetic stability is observed [1, 2]. According to our more precise calculations, the stability is connected to the degree of sp^2 – hybridization of carbon atom valence electrons. Table 1 illustrates this correlation.

Table 1. Calculated energetic characteristics of fullerenes

Form	Name	Atomization energy, eV/at	sp^2 - hybridization, %
C_1	One atom	0	0
C_2	Dipole	2.0	80
C_4	Tetrahedron	2.9	81
C_6	Octahedron	3.2	82
C_8	Cube	3.8	83
C_{12}	Icosahedron	4.5	84
C_{20}	Dodecahedron	5.5	85
C_{60}	Footballene	6.9	86
C_{76}	--	6.6	83
C_{84}	--	6.1	82.5
C_{90}	--	5.8	82
C_{240}	--	4.4	81
C_{900}	--	3.2	80

As seen, the fullerene C_{60} (footballene) markedly differs from the others: its atomization energy and degree of hybridization of the sp^2 - configuration are maximal, which indicates to the highest stability of footballene compared to that of the other fullerenes in the homologous row of allotropic carbon. The summarized values of the atomization energy were used in our calculation of a number of thermodynamic functions.

Results and discussion

The following thermodynamic functions have been calculated: enthalpy ($\Delta H_{0,293 K}$), heat

capacity (C), entropy (S_0), and free energy (Gibbs potential) ($-\Delta\Phi_{0,293 K}$). The calculation technique was based on the data on atomization energies (E_a), obtained by the GO-LCAO method for objects under study. A quantitative analysis of their elastic-dynamic behavior, was performed with framework of the one-parameter model for atom-atom interaction energy [2]. Calculated were the modulus of dilatation (β , kg / sm^2), amorphization temperature (T_m , K), Debye temperature (θ_D , K), factor of linear-thermal expansion (α_T , K^{-1}), heat conductivity (λ , J / $cm \cdot s$); heat capacity (C_p , J/g · K):

$$\beta = (z \cdot E_a \cdot 1,602 \cdot 10^{-12}) / 2d^3;$$

$$T_m = (E_a \cdot 1,602 \cdot 10^{-12}) / (21 \cdot k);$$

$$\theta_D = (11 / 4 \cdot 10^{-6}) \cdot (E_a / A)^{0.5} \cdot \hbar / (d \cdot k);$$

$$\alpha_T = k / (z \cdot E_a \cdot 1,602 \cdot 10^{-12});$$

$$\lambda_\phi = (z^{0.5} \cdot E_a \cdot k \cdot 1,602 \cdot 10^{-12}) / (d \cdot \hbar);$$

$$C_p = (6kT^2/\theta_D^2)(1.5-T/\theta_D)/M; \text{ for } T < \theta_D.$$

Here z – the coordination number for the nearest atoms, d – the average distance between these atoms (cm), $k=1,38 \cdot 10^{-16}$, erg.K $^{-1}$, $\hbar = 1,05 \cdot 10^{-27}$, erg.s. (Boltzmann and Planck constants, respectively).

The characteristics obtained are presented in Table 2.

Table 2. Elastic - dynamic characteristics of fullerenes under normal conditions

C_m	$\beta 10^{-6}$	T_m	θ_D	$\alpha_T 10^6$	λ_ϕ	C_p
C_4	1.95	1590	659	7.1	.065	1.22
C_6	2.86	1750	692	4.8	.083	1.14
C_8	2.55	2080	754	5.4	.085	1.01
C_{12}	3.02	2470	821	4.6	.101	0.88
C_{20}	3.69	3015	907	3.8	.124	0.75
C_{60}	4.63	3780	1016	3.0	.155	0.63
C_{76}	4.43	3620	994	3.1	.148	0.65
C_{84}	4.09	3340	955	3.4	.137	0.69
C_{90}	3.89	3180	932	3.6	.130	0.72
Graphite	4.97	4060	1053	2.8	.166	0.59
Diamond	7.74	4740	1140	1.8	.224	0.52

These characteristics were used as initial data in the definition of thermodynamic functions of

Send by e-mail: Phil02@ukr.net

fullerenes on the basis of the following equations:

$$\begin{aligned}\Delta H_T &= -E_a + \int C_p dT \\ \Delta S_T &= \int (C_p/T) dT \\ \Delta \Phi_T &= \Delta H_T - T \cdot \Delta S_T.\end{aligned}$$

The results of the calculations are summarized in Table 3.

Table 3. Thermodynamic functions of fullerenes at 300 and 800 K

C _m	-ΔH _T , eV/at		ΔS _T · 10 ⁴ , eV/(at · K)		-ΔΦ _T , eV/at	
	T=300, K	800, K	T=300, K	800, K	T=300, K	800, K
C ₄	2.88	2.78	3.19	9.45	2.79	2.02
C ₆	3.18	3.08	2.96	9.24	3.10	2.34
C ₈	3.79	3.69	2.57	8.89	3.71	2.98
C ₁₂	4.49	4.40	2.23	8.63	4.42	3.71
C ₂₀	5.49	5.40	1.89	8.31	5.43	4.74
C ₆₀	6.89	6.81	1.55	7.64	6.85	6.20
C ₇₆	6.59	6.51	1.61	7.78	6.54	5.88
C ₈₄	6.09	6.00	1.73	8.03	6.04	5.36
C ₉₀	5.79	5.70	1.80	8.17	5.74	5.05
Graphite	7.40	7.32	1.45	7.39	7.36	6.73
Diamond	8.64	8.57	1.26	6.80	8.61	8.03

These results indicate to the following :

- 1) They confirm the exceptional position of the C₆₀ fullerene reported in our previous article [2]. Both elastic - dynamical characteristics and thermodynamic functions of the fullerenes studied testify to the maximal energetic stability and strength of footballene C₆₀.
- 2) Despite the fact that under normal conditions all fullerenes, including C₆₀, are inferior to other carbon modifications (diamond, graphite) in thermodynamic characteristics, they are stable enough and do not transform into other carbon modifications.

All characteristics above mentioned were calculated for consolidated state of fullerenes, that is, without taking into account the effect of their free surface. Through the geometrical analysis of fullerenes, it was established that correlation between the diameters of carbon atom d (c) and fullerene D (f) can be described by the following expression:

$$D(f) = d(c) \cdot \ln N \cdot (2.6 - 0.22 \cdot \ln N). \quad (a)$$

Here N – the index in the formula of the fullerene C_N. By using these geometrical ratios in calculation of correlation between the surface E (s) and volume E (v) energies in nanoscale objects, a similar dependence can be deduced in a general form:

$$E(v) = 4.8 \cdot E(s) \cdot \ln N \cdot (1 - 0.11 \cdot \ln N). \quad (b)$$

Here the parameter N stands for the number of atoms (or molecules) coming onto the surface of a nanoparticle. The relationship between the numbers of atoms in the volume and the surface layer is defined by expression (a). The ratios obtained are resulted in Figure 1.

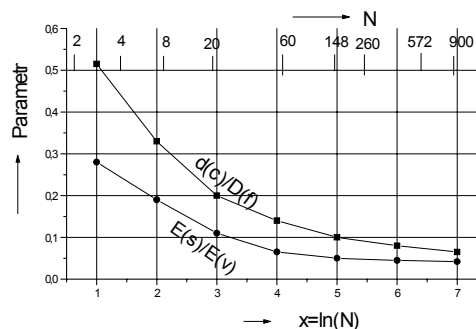


Fig. 1. Relationship between the diameters of carbon and fullerene (d_c/D_f) and surface and volume energies (E_s/E_v) in nanoparticles.

Conclusions

On the basis of the data obtained the following conclusions have been made:

- Energetic stability of carbon fullerenes, including the stablest of them C₆₀, is 1.5-2 times higher than that of compact carbon modifications (graphite and diamond).
- The reason for this consists in lower degree of hybridization of sp² – configurations of valence electrons and loosening action of surface atom states in these objects.

References

1. Корнілов М.Ю., Ісаєв С.Д. Розп'яті фулерени та воскреслі нанотрубки // Пульсар. – 1998. – № 1. – С. 14-21.
2. Ю.М. Горячев, Н.И. Симан и др. К вопросу о связи электронного строения и термодинамических свойств фуллеренов // Сб. Электронное строение и св-ва тугоплавких соединений и сплавов... – Киев. – 2000. – С. 34-38.

ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ И ТЕРМОДИНАМИКА ФУЛЛЕРЕНОВ И НАНОСТРУКТУР

Горячев Ю.М.*, Дехтярук В.И., Симан Н.И.,
Фиялка Л.И., Шварцман Е.И.

Институт проблем материаловедения НАН Украины,
ул. Кржижановского 3, Киев, 03142 Украина

Введение

Из литературных и собственных данных известно, что в гомологическом ряду фуллеренов C_N , где $N \rightarrow \infty$, происходит закономерное изменение их энергетической стабильности [1, 2]. Согласно уточненным нашим расчетам эта стабильность однозначно связана со степенью “sp²” – гибридизации валентных электронов атомов углерода. Иллюстрация такого положения приведена в таблице 1.

Таблица 1. Расчетные энергетические характеристики фуллеренов

Форма	Наименование	Энерг. атомизац., эВ/ат	Гибридизация “sp ² ”, %
C ₁	Изолиров.	0	0
C ₂	Диполь	2.0	80
C ₄	Тетраэдр	2.9	81
C ₆	Октаэдр	3.2	82
C ₈	Куб	3.8	83
C ₁₂	Икосаэдр	4.5	84
C ₂₀	Додекаэдр	5.5	85
C ₆₀	Футболен	6.9	86
C ₇₆	--	6.6	83
C ₈₄	--	6.1	82.5
C ₉₀	--	5.8	82
C ₂₄₀	--	4.4	81
C ₉₀₀	--	3.2	80

Из приведенных видно, что фуллерен C₆₀ (футболен) заметно отличается от остальных фуллеренов: энергия атомизации и степень гибридизации конфигурации “sp²” у него максимальны. Это является показателем наибольшей стабильности у этого фуллерена среди других в гомологическом ряду аллотропического вида углерода. Приведенные энергии атомизации нами использованы для расчета целого ряда термодинамических функций фуллеренов.

Результаты и обсуждение

Расчитаны следующие термодинамические функции: энтальпия ($\Delta H^{\circ}_{293\text{ К}}$), теплоемкость (C_p), энтропия (S°) и свободная энергия

(потенциал Гиббса) – $\Delta \Phi^{\circ}_{293\text{ К}}$. Методика расчета заключалась в следующем: Исходя из расчета методом ГО ЛКАО энергии атомизации (E_a) исследуемых объектов, проводился следующий количественный анализ их упруго-динамического состояния в рамках приближений однопараметрической модели энергии межатомного взаимодействия [2]: Вычислялись упругий модуль всестороннего сжатия (β , кг/см²), температура аморфизации (T_m , К), температура Дебая (θ_D , К), коэффициент линейнотермического расширения (α_T , К⁻¹), коэффициент теплопроводности (λ , Дж / см · с); коэффициент теплоемкости (C_p , Дж / г · К):

$$\beta = (z \cdot E_a \cdot 1,602 \cdot 10^{-12}) / 2d^3;$$

$$T_m = (E_a \cdot 1,602 \cdot 10^{-12}) / (21 \cdot k);$$

$$\theta_D = (11 / 4 \cdot 10^{-6}) \cdot (E_a / A)^{0,5} \cdot \hbar / (d \cdot k);$$

$$\alpha_T = k / (z \cdot E_a \cdot 1,602 \cdot 10^{-12});$$

$$\lambda_{\phi} = (z^{0,5} \cdot E_a \cdot k \cdot 1,602 \cdot 10^{-12}) / (d \cdot \hbar);$$

$$C_p = (6kT^2/\theta_D^2)(1.5 - T/\theta_D)/M; \text{ для } T < \theta_D.$$

Здесь z – координационное число ближайшего окружения, d – среднее расстояние между атомами в таком окружении (см), $k=1,38 \cdot 10^{-16}$, эрг.К⁻¹, $\hbar = 1,05 \cdot 10^{-27}$, эрг.сек. (постоянные Больцмана и Планка соответственно).

Расчитанные таким способом характеристики приведены в таблице 2.

Таблица 2. Упруго-динамические характеристики фуллеренов в нормальных условиях.

C _N	$\beta 10^{-6}$	T _m	θ_D	$\alpha_T 10^6$	λ_{ϕ}	C _p
C ₄	1.95	1590	659	7.1	.065	1.22
C ₆	2.86	1750	692	4.8	.083	1.14
C ₈	2.55	2080	754	5.4	.085	1.01
C ₁₂	3.02	2470	821	4.6	.101	0.88
C ₂₀	3.69	3015	907	3.8	.124	0.75
C ₆₀	4.63	3780	1016	3.0	.155	0.63
C ₇₆	4.43	3620	994	3.1	.148	0.65
C ₈₄	4.09	3340	955	3.4	.137	0.69
C ₉₀	3.89	3180	932	3.6	.130	0.72
Графит	4.97	4060	1053	2.8	.166	0.59
Алмаз	7.74	4740	1140	1.8	.224	0.52

E-mail: Phil02@ukr.net

Эти характеристики были использованы в качестве исходных данных для определения термодинамических функций фуллеренов. Эти функции вычислялись следующим образом:

$$\begin{aligned}\Delta H_T &= -E_a + \int C_p dT \\ \Delta S_T &= \int (C_p/T) dT \\ \Delta \Phi_T &= \Delta H_T - T \cdot \Delta S_T.\end{aligned}$$

Результаты этих вычислений приведены в таблице 3.

Таблица 3. Термодинамические функции фуллеренов при 300 и 800 К

C _N	-ΔH _T , eV/at		ΔS _T · 10 ⁴ , eV/(at·K)		-ΔΦ _T , eV/at	
	T=300, К	800, К	T=300, К	800, К	T=300, К	800, К
C ₄	2.88	2.78	3.19	9.45	2.79	2.02
C ₆	3.18	3.08	2.96	9.24	3.10	2.34
C ₈	3.79	3.69	2.57	8.89	3.71	2.98
C ₁₂	4.49	4.40	2.23	8.63	4.42	3.71
C ₂₀	5.49	5.40	1.89	8.31	5.43	4.74
C ₆₀	6.89	6.81	1.55	7.64	6.85	6.20
C ₇₆	6.59	6.51	1.61	7.78	6.54	5.88
C ₈₄	6.09	6.00	1.73	8.03	6.04	5.36
C ₉₀	5.79	5.70	1.80	8.17	5.74	5.05
Графит	7.40	7.32	1.45	7.39	7.36	6.73
Алмаз	8.64	8.57	1.26	6.80	8.61	8.03

Из приведенных данных видно следующее:

- 3) Экстремальное состояние C₆₀ среди прочих фуллеренов, отмеченное нами в упомянутых выше статьях [2,], подтверждается приведенными результатами. Как упругодинамические характеристики рассмотренных фуллеренов, так и их термодинамические функции свидетельствуют о максимальной энергетической устойчивости и прочности футболена C₆₀.
- 4) Не смотря на то, что в термодинамическом отношении в нормальных условиях все фуллерены, включая C₆₀, уступают другим модификациям углерода алмазу, графиту, саже, характеристики которых также приведены в таблицах 2, они вполне устойчивы и в нормальных условиях не переходят в другие модификации углерода.

Все приведенные выше характеристики вычислены для консолидированного состояния фуллеренов, неучитывающего влияния свободной их поверхности. При геометрическом анализе фуллеренов установлено, что связь диаметров атомов углерода d(c) и диаметров фуллеренов D(f) может быть

описана следующим эмпирическим соотношением:

$$D(f) = d(c) \cdot \ln N \cdot (2.6 - 0.22 \cdot \ln N). \quad (a)$$

Здесь N – индекс в выражении формулы фуллерена C_N. Распространяя эти геометрические соотношения на общие вопросы связи поверхностной E(s) и объемной E(v) энергий в наномасштабных объектах, может быть выведена подобная зависимость в отношении этих энергий в общем случае:

$$E(v) = 4.8 \cdot E(s) \cdot \ln N \cdot (1 - 0.11 \cdot \ln N). \quad (b)$$

В этом соотношении под параметром N подразумевается число атомов (или молекул), выходящих на поверхность наночастицы, а отношение числа атомов объема и поверхностного слоя определяется соотношением (a). Выведенные соотношения приводятся на рисунке.

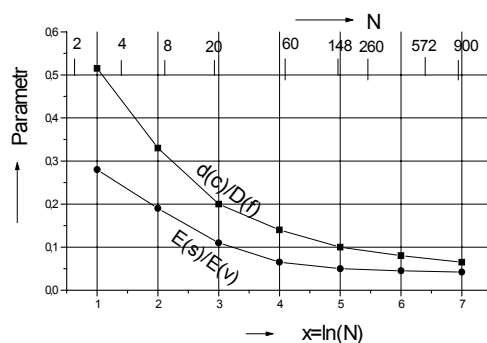


Рис. Связь диаметров углерода и фуллерена (d_c/D_f) и поверхностной и объемной энергий (E_s/E_v) в наночастицах.

Выводы

На основании приведенных данных сделаны следующие выводы:

- Энергетическая стабильность углеродных фуллеренов, включая наиболее устойчивый C₆₀, в полтора – два раза меньше, чем у компактных модификаций углерода (графита и алмаза).

- Причина этого заключается в более низкой степени гибридизации “sp²”- конфигураций валентных электронов и в разрыхляющем влиянии поверхностных состояний атомов.

Литература

3. Корнілов М.Ю., Ісаєв С.Д. Розп’яті фулерени та воскреслі нанотрубки // Пульсар. – 1998. – № 1. – С. 14-21.
4. Ю.М. Горячев, Н.И. Симан и др. К вопросу о связи электронного строения и термодинамических свойств фуллеренов // Сб. Электронное строение и св-ва тугоплавких соединений и сплавов... – Киев. – 2000. С. 34-38.