

THREE-DIMENSIONAL POLYMERIZED CUBIC PHASE OF FULLERENES C₂₈

Popov A.P.¹, Bazjin I.V.

Chair of informatics,
Rostov State Pedagogical University,
Bolshaya Sadovaya Str. 33, Rostov-on-Don, 344007 Russia

Introduction

The first discovered solid phase of fullerenes C₆₀ represents typical molecular crystal. Later it was established that high pressure applied to solid C₆₀ at high temperature induces polymerization of C₆₀. Since then small clusters of C₆₀ of low dimensionality and symmetry are investigated both theoretically and experimentally. In this paper the geometry of big cluster (C₂₈)₈ is under consideration (this cluster is only a fragment of polymerized crystal phase of C₂₈ with simple cubic symmetry).

Results and discussions

The equilibrium configuration of cubic cluster (C₂₈)₈ is found, geometric parameters of cluster, heat of formation and density of one-electron states are calculated. The choice of molecule C₂₈ as base unit for construction of polymerized structure is not casual. Firstly, C₂₈ is typical representative of small fullerenes class, secondly, molecules C₂₈ possess T_d-symmetry, and besides near each of three reciprocal perpendicular two-fold axis on the opposite sides of molecule six pairs of atoms are disposed, which take part in formation of bridge-like bonds between neighboring molecules in polymerized structure. Bonds of similar kind are observed and well studied in polymerized structure of C₆₀. Essential difference from C₆₀ is absence in molecules C₂₈ the centre of inversion and "vertical" planes of symmetry, containing two-fold axis. As sequence, parameter of crystal lattice for considered polymerized structure is two-time more than distance between centers of nearest molecules in cluster. Calculations are performed in scheme, which used empirical Tersoff-Brenner method

[1,2] for approximate determination of equilibrium geometry with following quantum chemistry calculations in framework of semi empirical PM3 method [3], making also more precise geometrical parameters of equilibrium configuration. Ab initio Hartree-Fock method RHF [4] in basis STO-3G and 3-21G is applied for calculations of full energy, heat of formation and one-electron states density at fixed geometry of structure only at the last stage.

The results of our calculations are not in contradiction with earlier investigations [5,6], devoted to studying of fullerenes polymerized phases.

Conclusions

Geometrical parameters, heat of formation and density of one-electron states for big cubic cluster (C₂₈)₈ are determined in result of quantum chemistry calculations. The existence of polymerized cubic crystal structure of C₂₈ is assumed.

References

1. Tersoff J., Phys. Rev. B, 1988, v.38, p.9902.
2. Brenner D.W., Phys. Rev. B, 1990, v.38, p.9902.
3. Stewart J.J.P., J. Comput. Chem., 1989, v.10, p. 209; Stewart J.J.P., J. Comput. Chem., 1989, v.10, p.221.
4. Hartree D.R., Proc. Phil. Mag., 1928, v.24, p.89; Fok V.A., Izv. AN USSR, 1935, v.2, p.169.
5. Iwasa Y. et al., Science, 1995, v.264, p.1570.
6. Ocada S., Saito S., Phys. Rev. B, 1997, v.55, p.4039.

¹ E-mail: shenri_revenu@mail.ru

ТРЕХМЕРНЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ СТРУКТУРЫ КУБИЧЕСКОЙ СИММЕТРИИ НА ОСНОВЕ ФУЛЛЕРЕНОВ C₂₈

Попов А.Ц.², Бажин И.В.

Кафедра информатики,

Ростовский Государственный Педагогический Университет,
ул. Большая Садовая 33, Ростов-на-Дону, 344007 Россия

Введение

Первоначально открытая твердая фаза фуллерена C₆₀ представляет собой типичный молекулярный кристалл. Позднее было установлено, что под действием большого давления при высоких температурах происходит полимеризация фуллерена. С тех пор небольшие фрагменты полимеризованных структур C₆₀ малой размерности и низкой симметрии изучались и теоретически, и экспериментально. В данной работе предпринято исследование геометрии крупного кластера, состоящего из 8 молекул малого фуллерена C₂₈ и являющегося лишь фрагментом кристаллической полимерной структуры, обладающей простой кубической симметрией.

Результаты и обсуждение

Определена равновесная конфигурация кластера кубической симметрии, состоящего из 8 молекул C₂₈, рассчитаны его геометрические параметры, вычислена теплота образования и плотность одноэлектронных состояний. Выбор в качестве основного строительного материала именно молекул C₂₈ не случаен. Во-первых, C₂₈ является типичным представителем класса малых фуллеренов, во-вторых, молекулы C₂₈ обладают симметрией T_d, причем вблизи каждой из трех взаимно перпендикулярных осей симметрии второго порядка на противоположных сторонах молекул располагается по паре атомов, которые и участвуют в образовании мостиковых связей, соединяющих соседние молекулы в полимеризованной структуре. Подобного типа связи хорошо изучены, поскольку являются характерными для полимерных структур на основе фуллерена C₆₀. Существенное отличие от случая C₆₀ связано с отсутствием у молекул C₂₈ центра симметрии и «вертикальных» плоскостей симметрии, содержащих оси второго порядка. Это приводит, в частности, к тому, что постоянная кристаллической решетки, фрагментом которой является

рассматриваемый кластер, в два раза превышает расстояние между центрами соседних молекул в кластере. Расчеты выполнялись по схеме, сочетающей применение эмпирического метода Терсоффа-Бреннера [1,2] для приближенного определения равновесной геометрии с последующим квантовохимическим расчетом в рамках полуэмпирического метода PM3 [3], уточняющим также и параметры равновесной конфигурации. Лишь на заключительном этапе для расчета электронной структуры (при уже найденной и фиксированной геометрии) применялся неэмпирический метод Хартри-Фока [4] в базисах STO-3G и 3-21G.

Результаты расчетов не противоречат данным других работ [5,6], посвященных исследованию полимерных структур на основе фуллеренов.

Выводы

На основе квантовохимических расчетов найдены геометрические параметры, теплота образования и плотность одноэлектронных состояний большого кубического кластера (C₂₈)₈. Как следствие, предполагается возможность существования полимерной кристаллической структуры C₂₈, обладающей кубической симметрией.

Литература

1. Tersoff J., Phys. Rev. B, 1988, v.38, p.9902.
2. Brenner D.W., Phys. Rev. B, 1990, v.38, p.9902.
3. Stewart J.J.P., J. Comput. Chem., 1989, v.10, p. 209; Stewart J.J.P., J. Comput. Chem., 1989, v.10, p.221.
4. Hartree D.R., Proc. Phil. Mag., 1928, v.24, p.89; Фок В.А., Изв. АН СССР, 1935, т.2, 169.
5. Iwasa Y. et al., Science, 1995, v.264, p.1570.
6. Ocada S., Saito S., Phys. Rev. B, 1997, v.55, p.4039.

² E-mail: shenri_revenu@mail.ru