

Химия одного элемента: С

sp^2 -гибридизация

12

C

 $Z = 6$

e^- : $1s^2 2s^2 2p^2$ - основное состояние.

гибридизация атомных орбиталей углерода

Валентное состояние атома

C: $1s^2 2s 2p^3$ $|2s\rangle |2p_x\rangle |2p_y\rangle |2p_z\rangle$

sp^2 - гибридизация

$$|1\rangle = |2p_z\rangle; \quad |2\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}} (|2s\rangle + \sqrt{2} |2p_x\rangle);$$

$$|3\rangle = (\sqrt{2} |2s\rangle - |2p_x\rangle + \sqrt{3} |2p_y\rangle) \cdot \frac{1}{\sqrt{6}}$$

$$|4\rangle = (\sqrt{2} |2s\rangle - |2p_x\rangle - \sqrt{3} |2p_y\rangle).$$

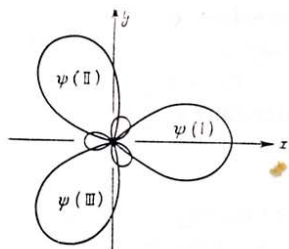
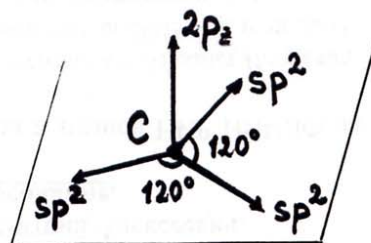
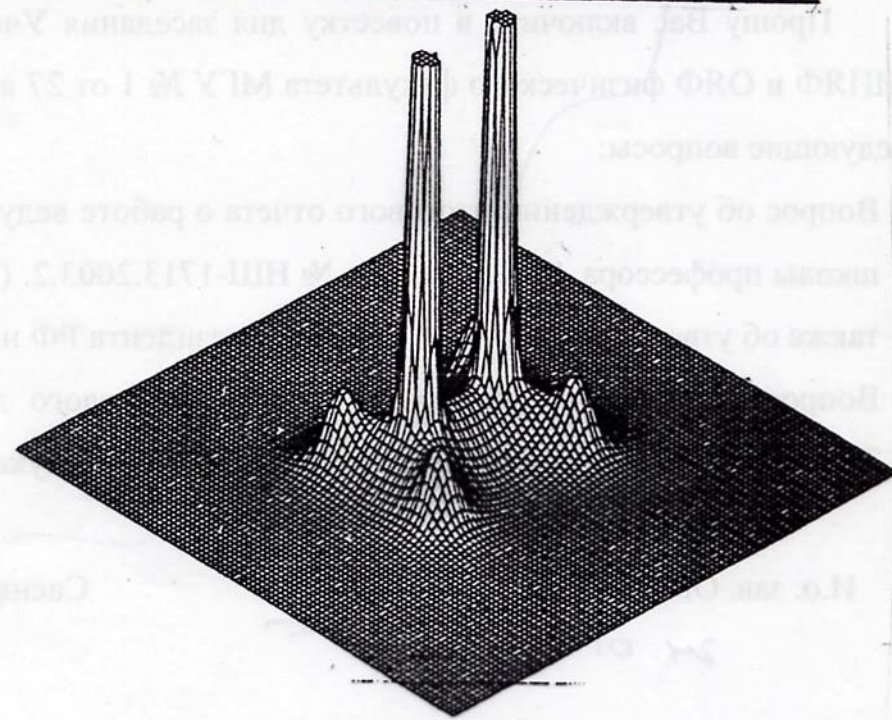
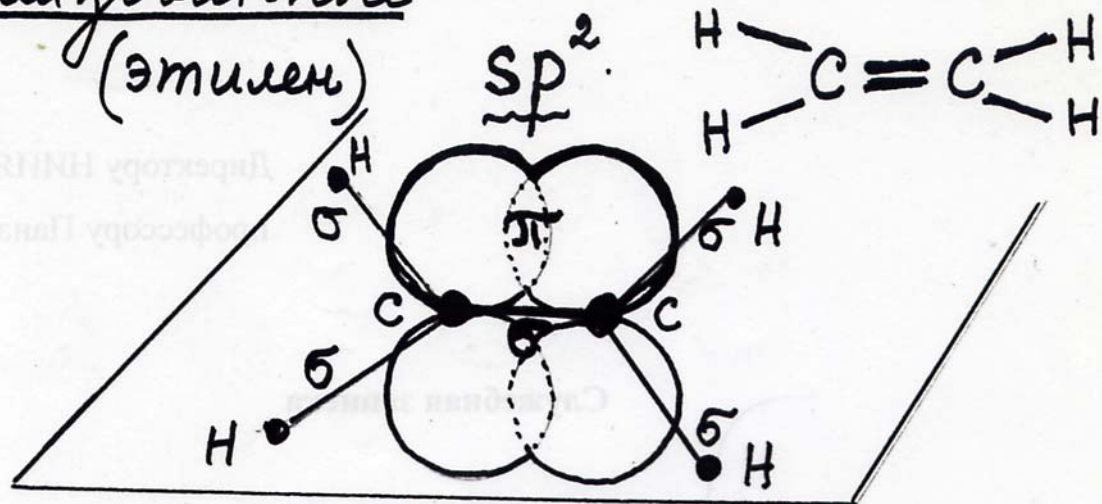


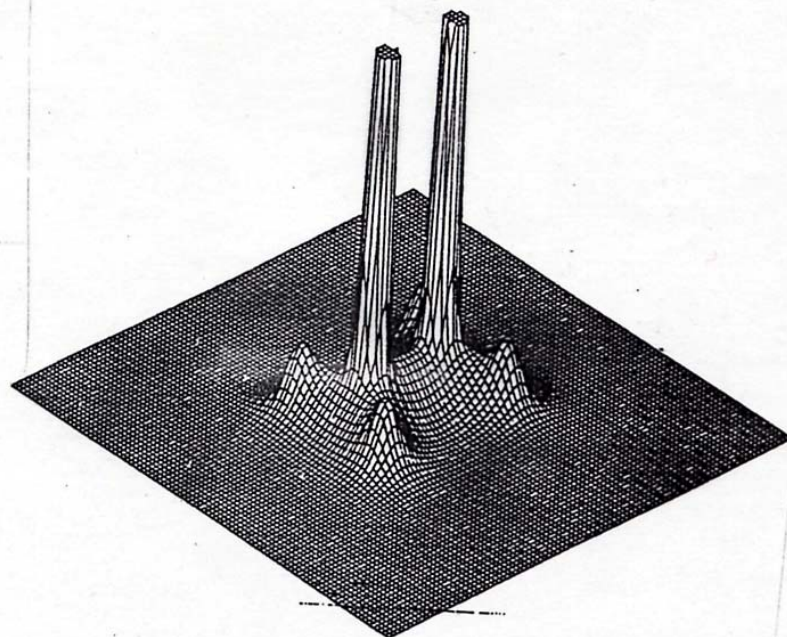
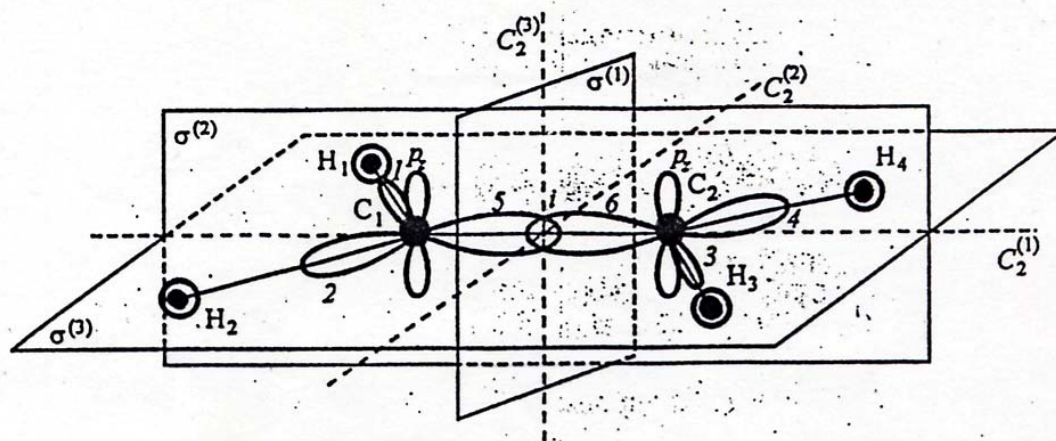
Рис. Три тригональные sp^2 -гибридные АО.



Сопряженные связи:
локализованные
 C_2H_4 (этилен)

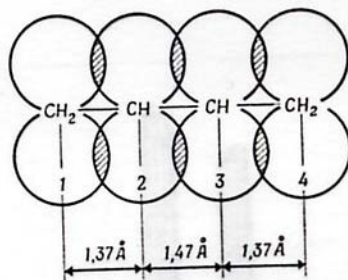
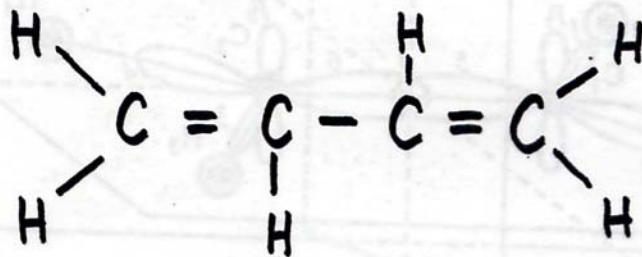
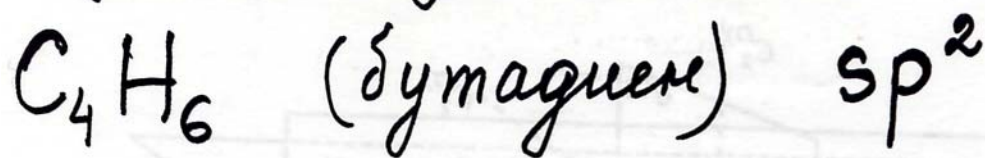


Инвариантность гамильтониана молекулы этилена относительно преобразований групп симметрий

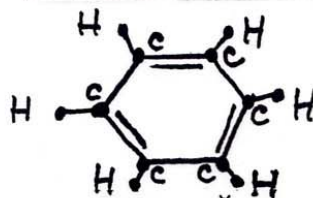
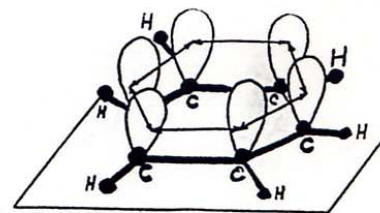
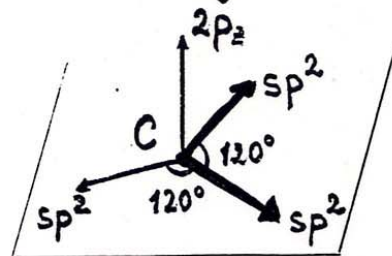
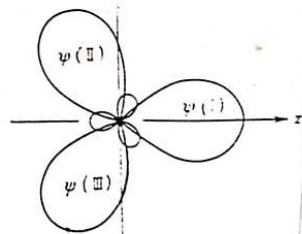


Isometric projection of the total electron density in ethene

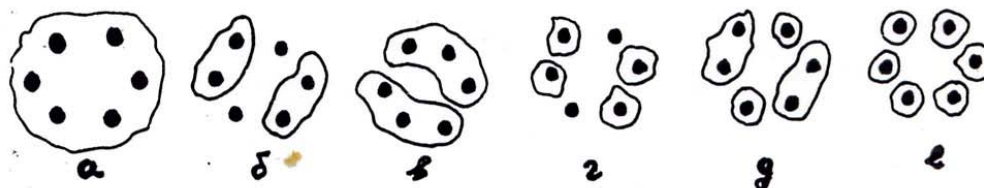
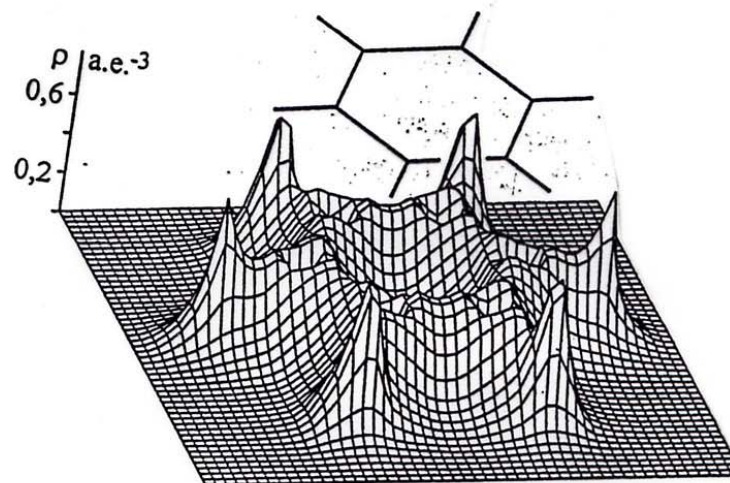
Сопряженные. связи:
делокализованные



C_6H_6 : бензол : sp^2



Распределение валентной электронной плотности в молекуле бензола:
сечение в плоскости молекулы



Двумерная решётка – графит (sp^2)

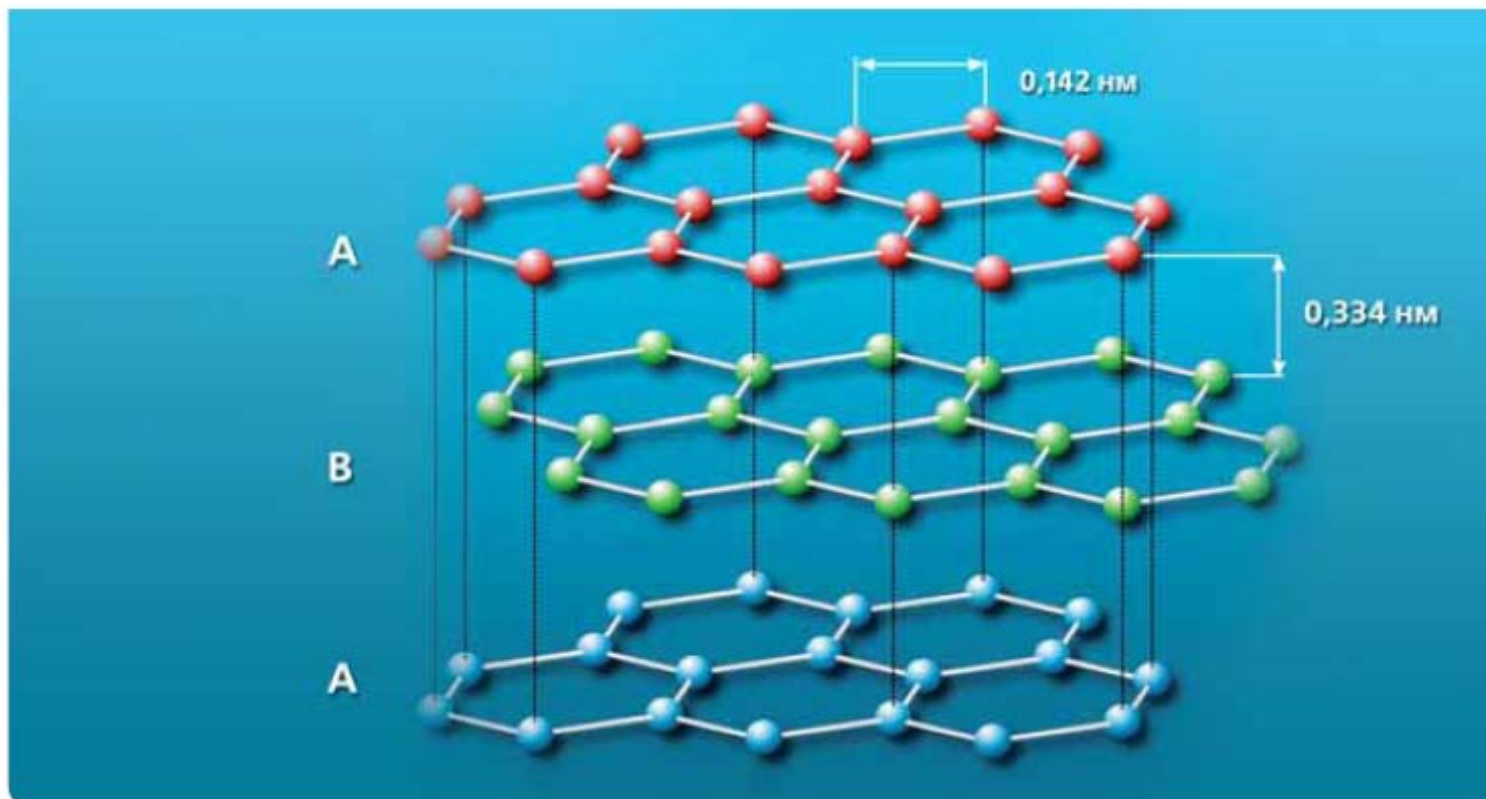
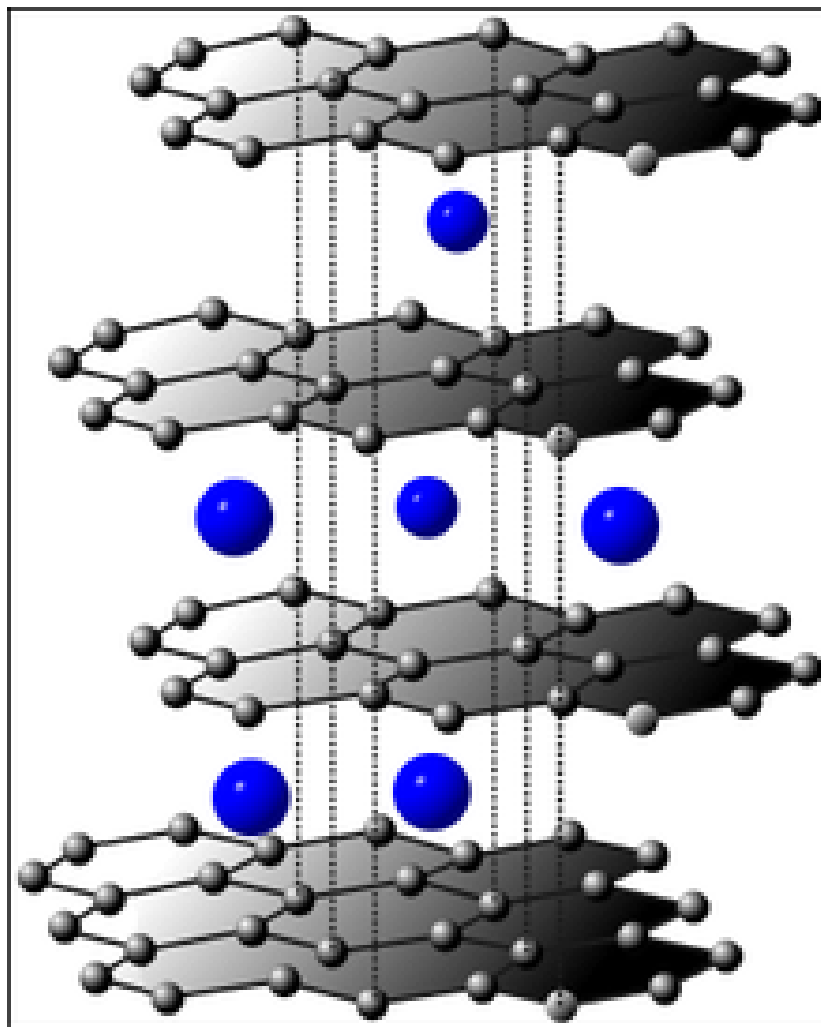


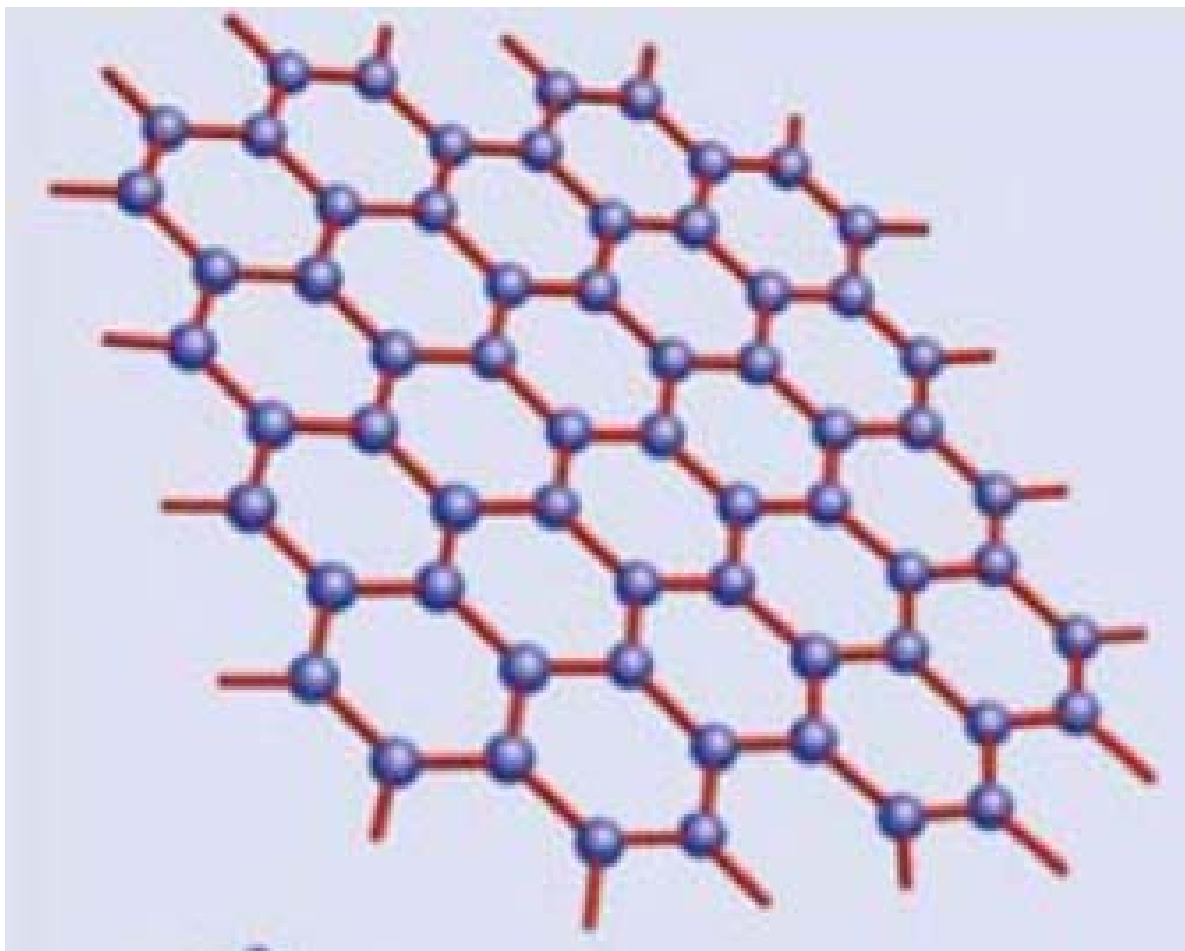
Рис. 6. Кристаллическая структура графита



Интеркалированный графит



Лист графита



Графен

Нобелевская премия по физике 2010 года
«За новаторские эксперименты по исследованию
двумерного материала графена»

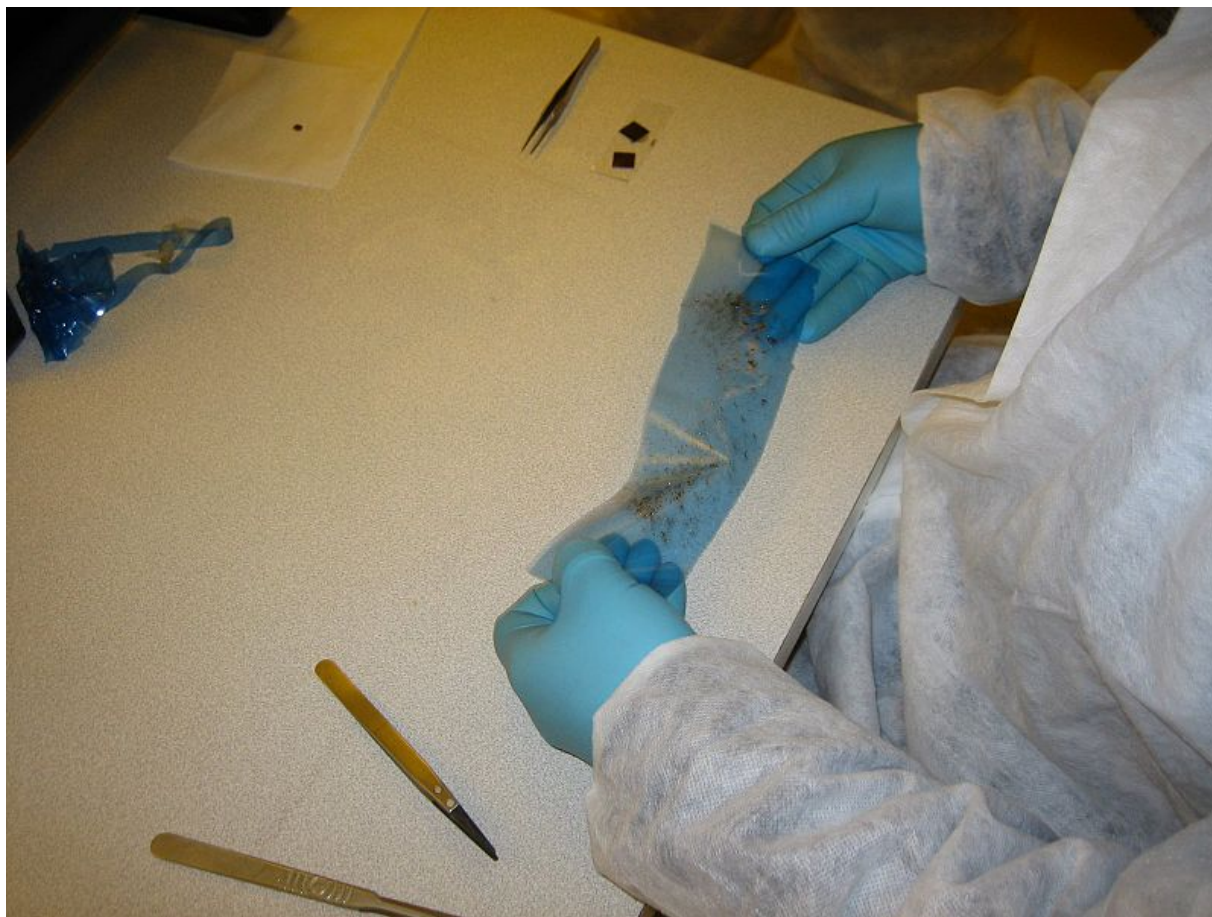
Андрей Гейм



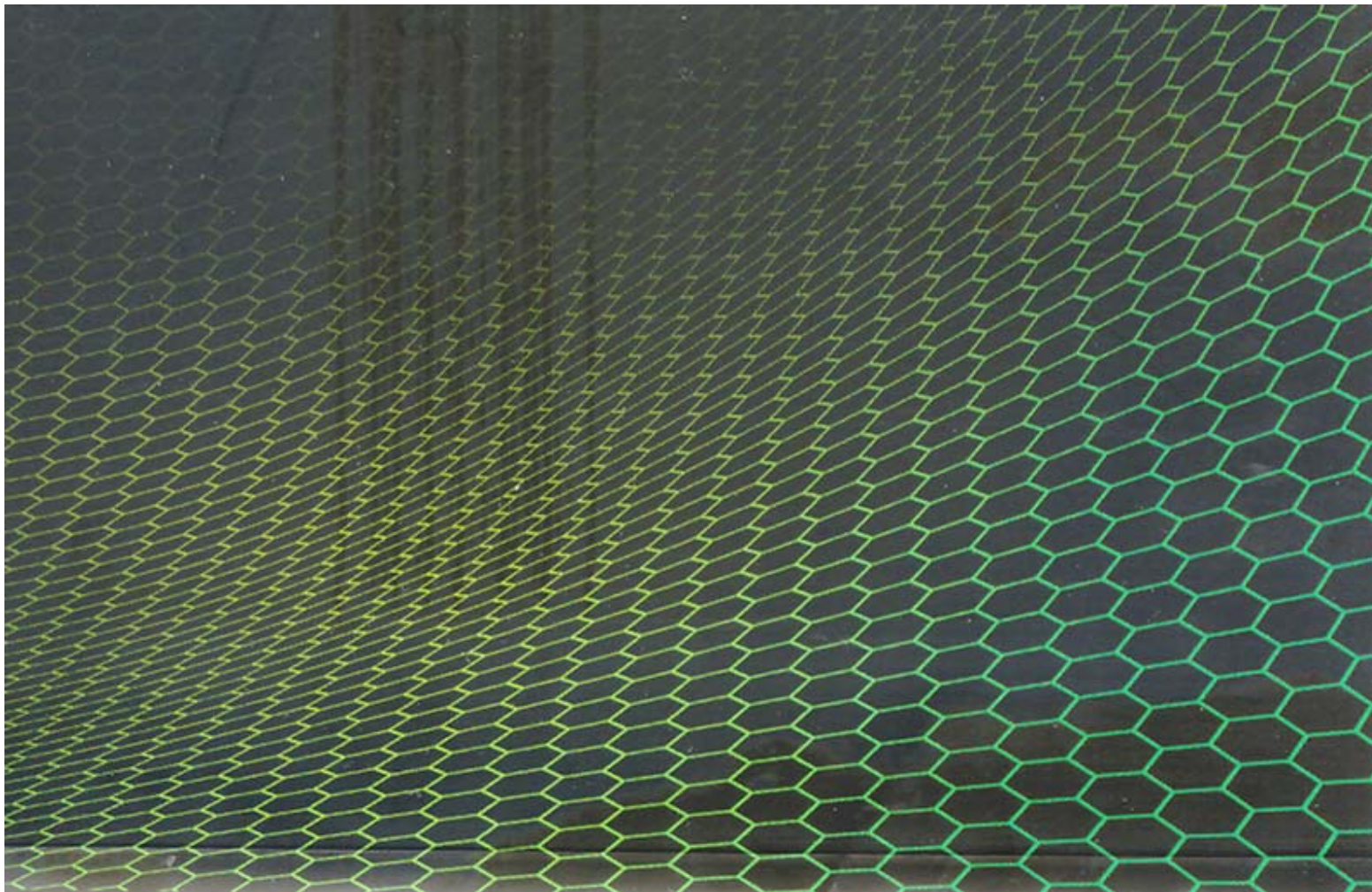
Константин Новосёлов



Получение графена



Двумерный кристалл?



Кристаллическая структура

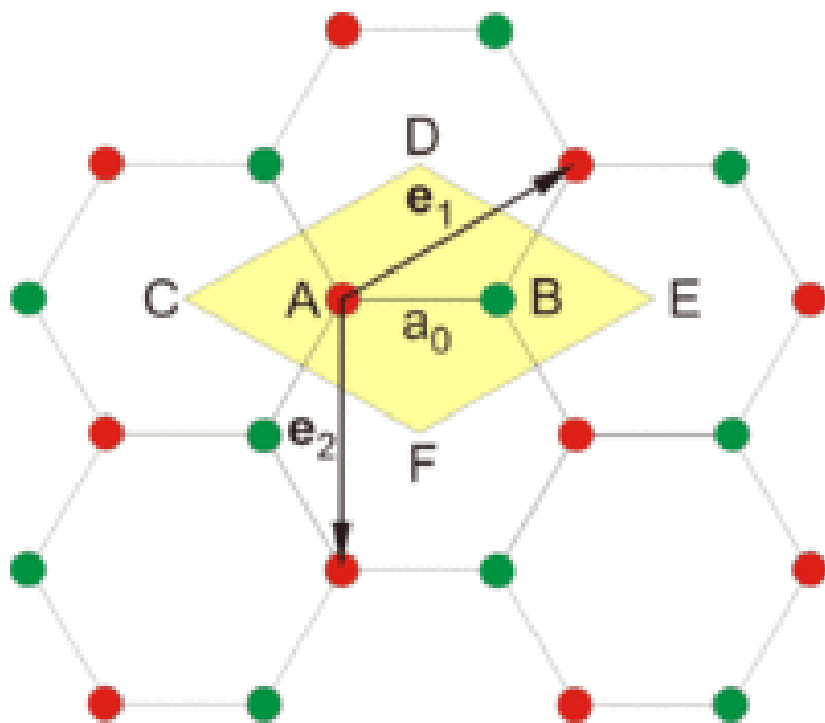
Изображение
гексагональной решётки
графена.

Жёлтым цветом показана
элементарная ячейка,

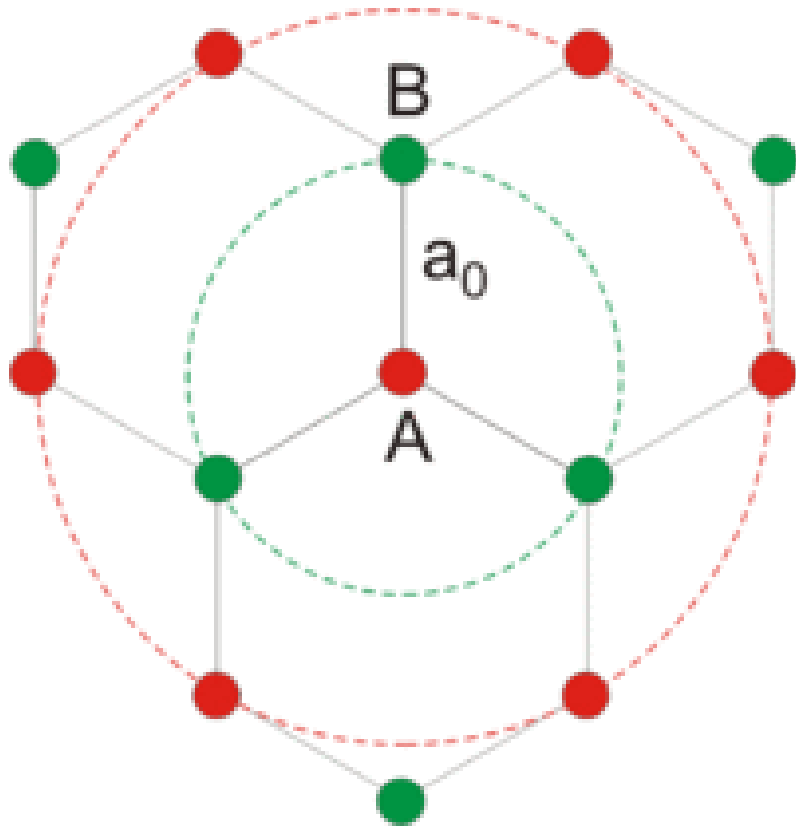
Красным и зелёным
цветами показаны узлы
различных

подрешёток кристалла.

$\mathbf{e}_1$ и $\mathbf{e}_2$ — вектора
трансляций



Зонная структура графена I



Ближайшие атомы в окружении центрального узла (A) решётки. Красная пунктирная окружность соответствует ближайшим соседям из той же самой подрешётки кристалла (A), а зелёная окружность соответствует атомам из второй подрешётки кристалла (B)

Зонная структура графена II

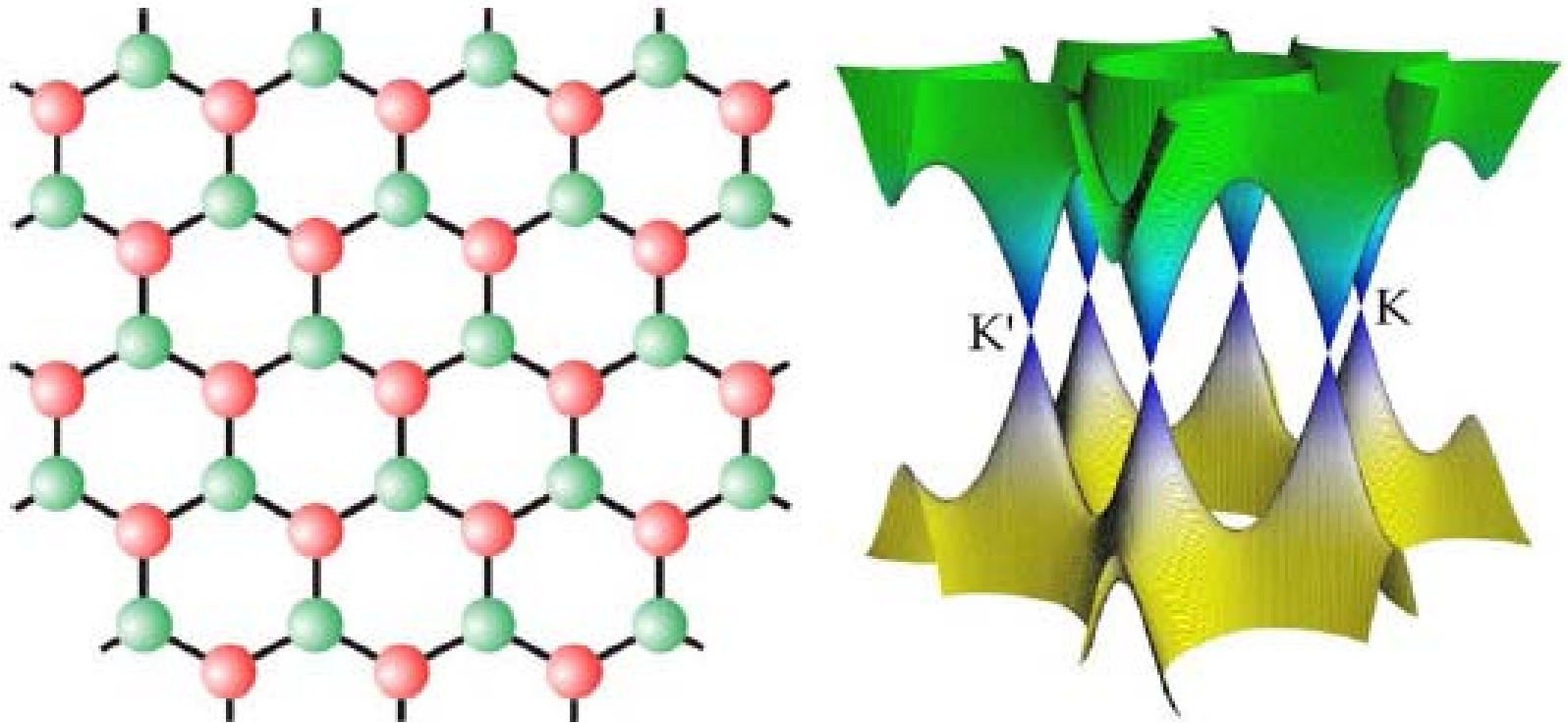


Рис.1(а) Кристаллическая структура графена. Две подрешетки обозначены разным цветом

(б) Зонная структура графена. Зоны проводимости и валентная соприкасаются в точках К и К'

Графен – двумерный кристалл

С точки зрения своих электронных свойств, графен является двумерным полупроводником с нулевой запрещенной зоной (Рис.16). Квазичастицы в графене имеют линейный закон дисперсии $E = \hbar k v_F$ подобно безмассовым релятивистским частицам, где роль скорости света играет Фермиевская скорость $v_F \approx c / 300$. Вследствие линейности спектра, можно ожидать, что поведение квазичастиц в графене будет в корне отличаться от поведения квазичастиц в обычных металлах и полупроводниках, имеющих параболический закон дисперсии и подобных свободным электронам.

Графен стал первым и пока самым ярким представителем нового класса материалов – двумерных кристаллов. Фактически, с открытием графена появилась новая научная парадигма – “релятивистская” физика твердого тела, в которой квантовые релятивистские явления (часть которых не реализуема даже в физике высоких энергий) могут быть теперь исследованы в обычных лабораторных условиях. Уникальность электронных свойств графена обусловлена тем, что носители заряда в нем подобны безмассовым релятивистским фермионам и описываются релятивистским уравнением Дирака, а не уравнением Шредингера. Впервые в твердотельном эксперименте можно исследовать все нюансы и многообразие квантовой электродинамики.

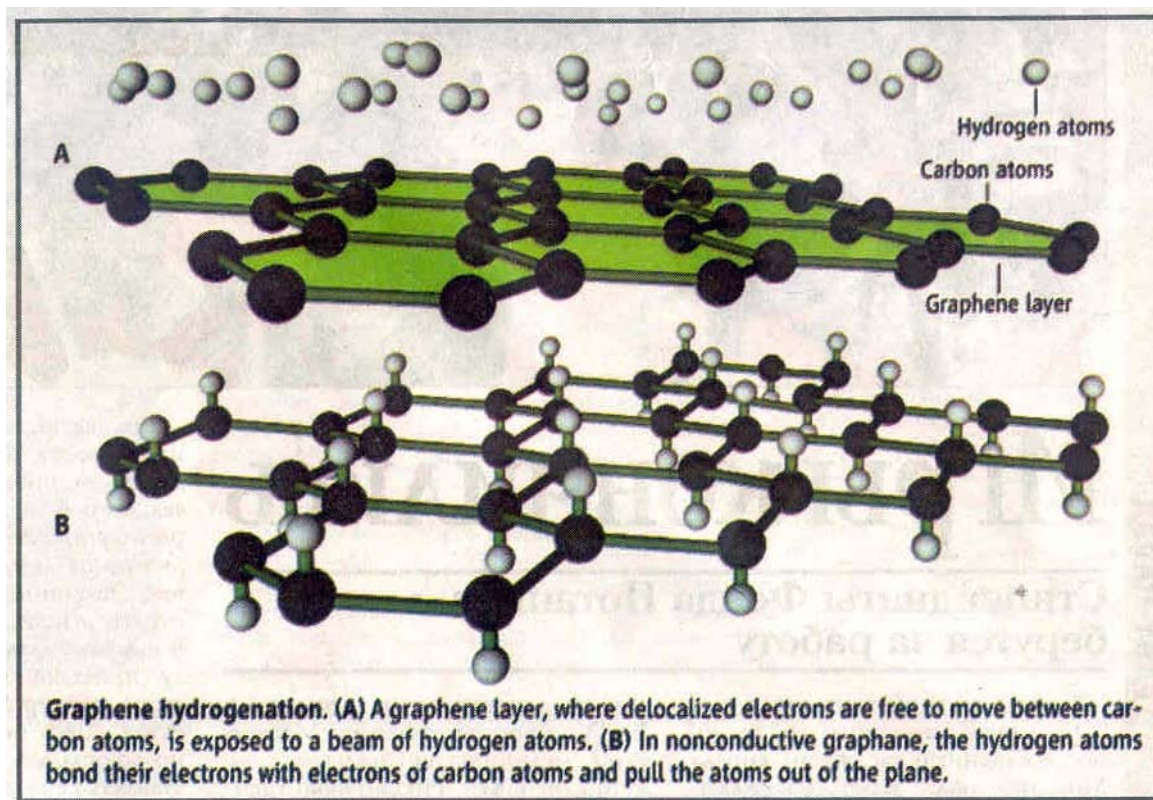
Graphene is the strongest material known to man at 200 times stronger than steel. It is the thinnest possible material feasible, and scientists have said that it almost conducts electricity too well to be used in computers.

If you had a saran-wrap thin piece of graphene, an elephant standing on a pencil might not be able to break it.

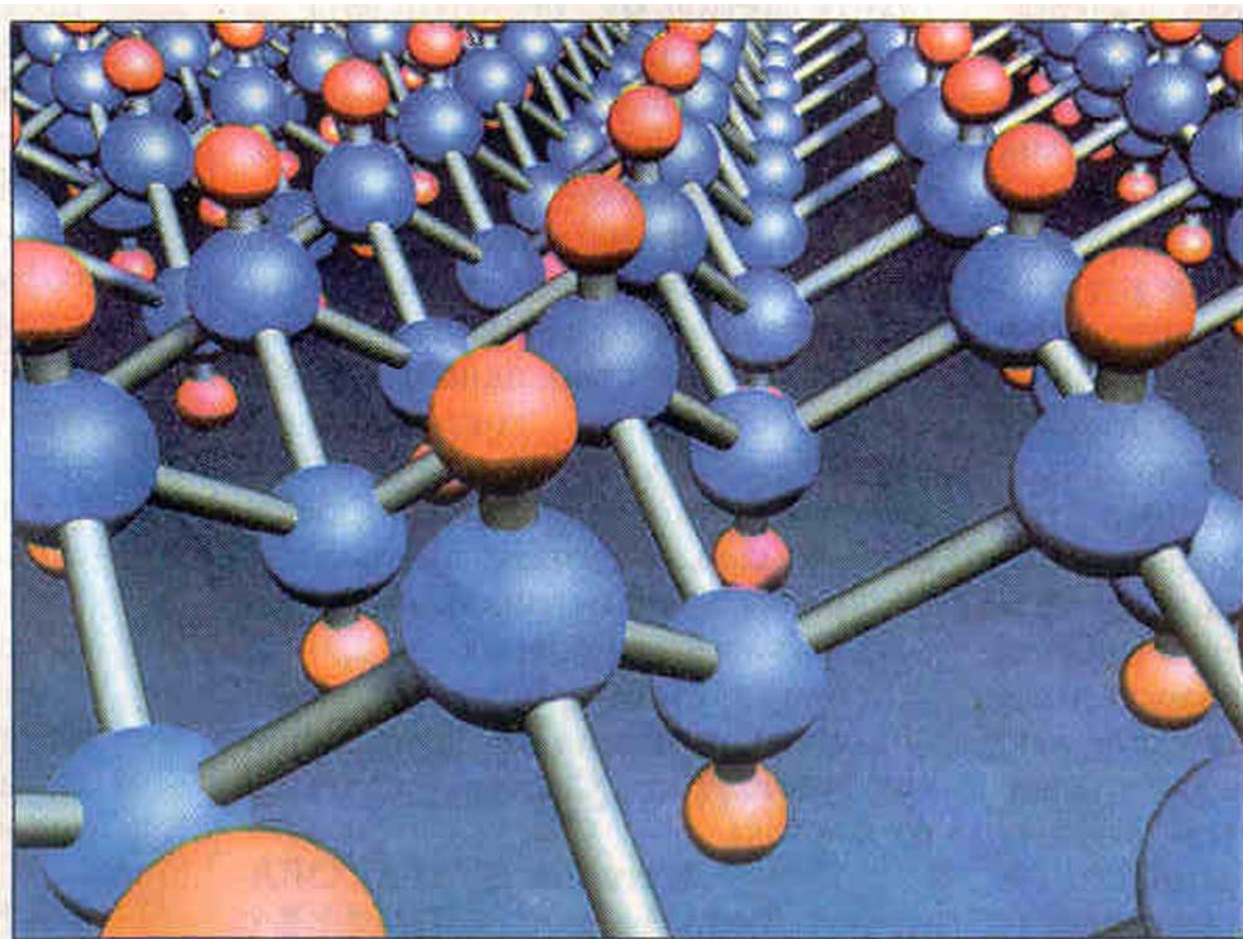
Graphene has the properties to revolutionize electronics and countless other aspects of the world.

It may very well change our lives forever.

Графан I



Графан II



Силицен

$^{12}\text{C}_6$

Графен (graphene) $1s^2 2s^2 2p^2$

Число электронов (протонов):

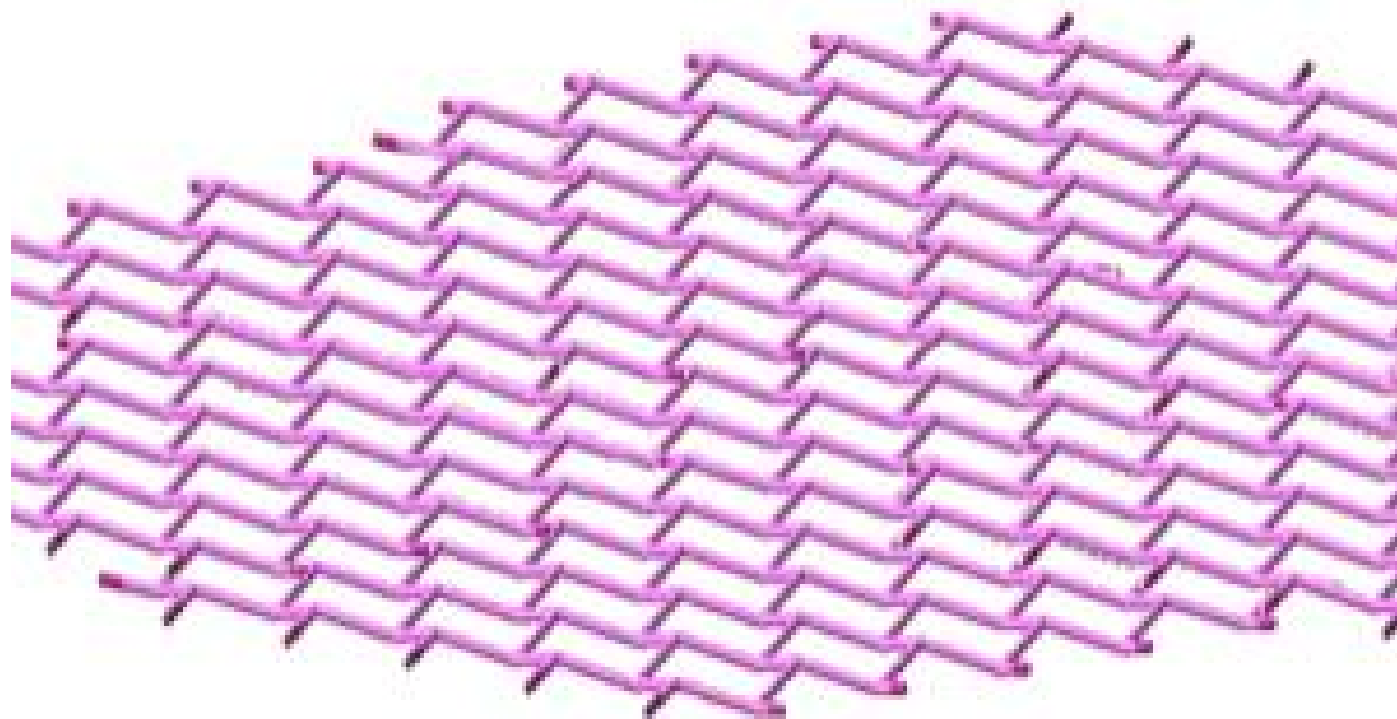
2 4

$^{28}\text{Si}_{14}$

Силицен (silicene) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$

Число электронов (протонов):

2 8 4



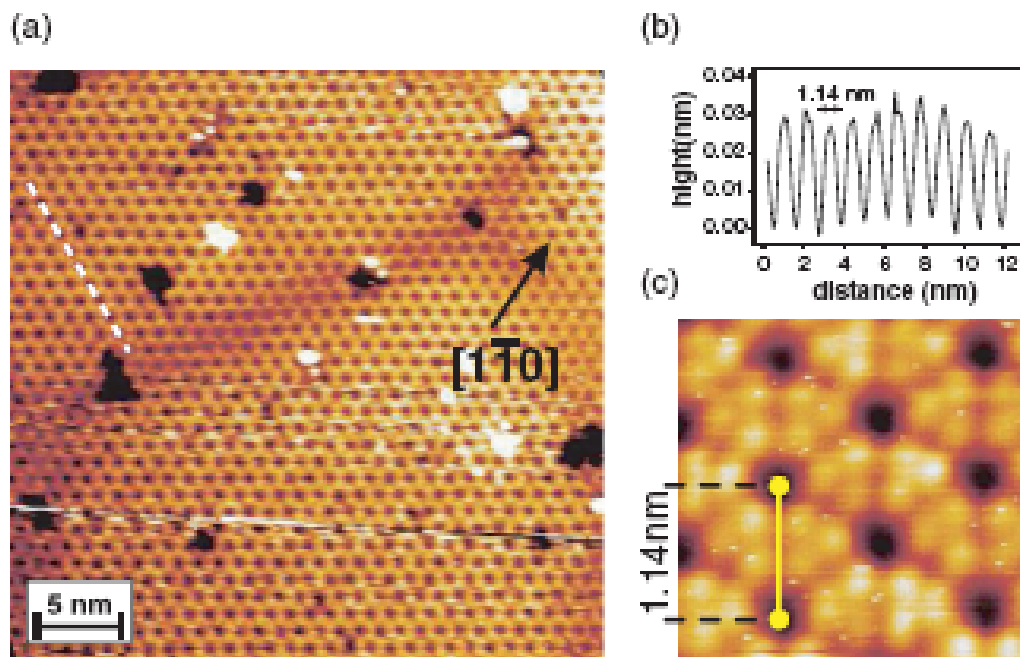


FIG. 2 (color). (a) Filled-states STM image of the 2D Si layer on Ag(111)-(1 $\times$ 1) ($U_{\text{bias}} = -1.3$ V, $I = 0.35$ nA). Clearly visible is the honeycomblike structure. (b) Line profile along the dashed white line indicated in (a). The dark centers in the STM micrograph are separated by 1.14 nm, corresponding to 4 times the Ag(111) lattice constant, in agreement with the (4 $\times$ 4) symmetry. (c) High-resolution STM topograph (3 $\times$ 3 nm, $U_{\text{bias}} = -1.3$ V, $I = 0.35$ nA) of the Si adlayer.

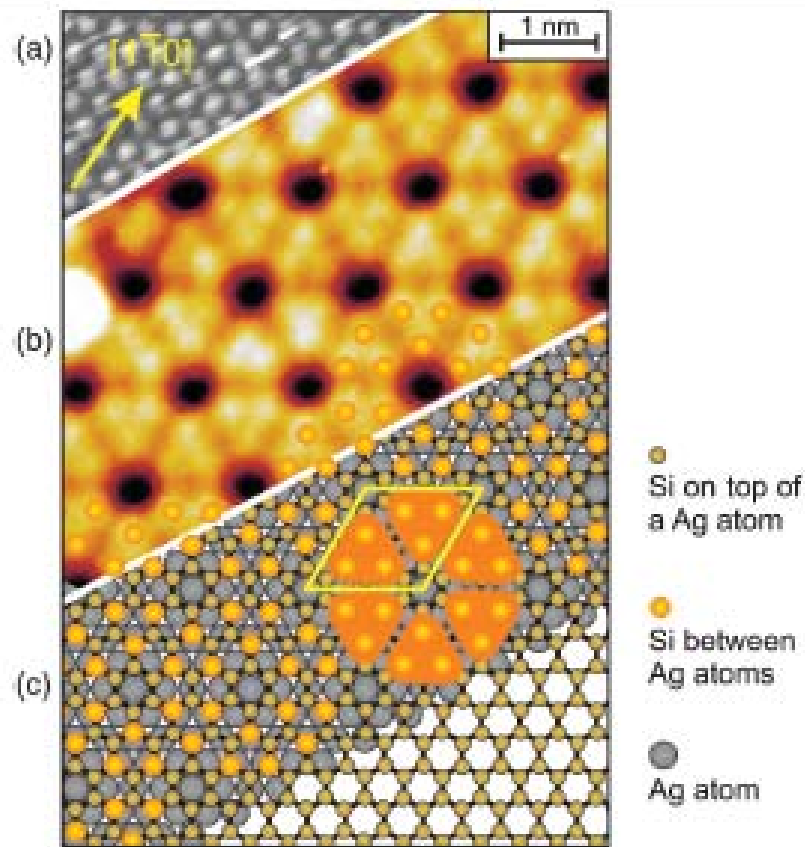


FIG. 4 (color). Construction of the atomic structure model for the 2D Si adlayer. Filled-states STM images of (a) the initial clean Ag(111)-(1 $\times$ 1) surface ($U_{\text{bias}} = -0.2$ V, $I = 1.93$ nA) and (b) the (4 $\times$ 4) silicene sheet ($U_{\text{bias}} = -1.4$ V, $I = 0.29$ nA). (c) Model of silicene on Ag(111). Si atoms sitting on top of Ag atoms are highlighted as larger orange balls, resembling the measured STM image. In the bottom right corner, the ball-and-stick model for the freestanding silicene layer is shown with an Si-Si distance of 0.22 nm.

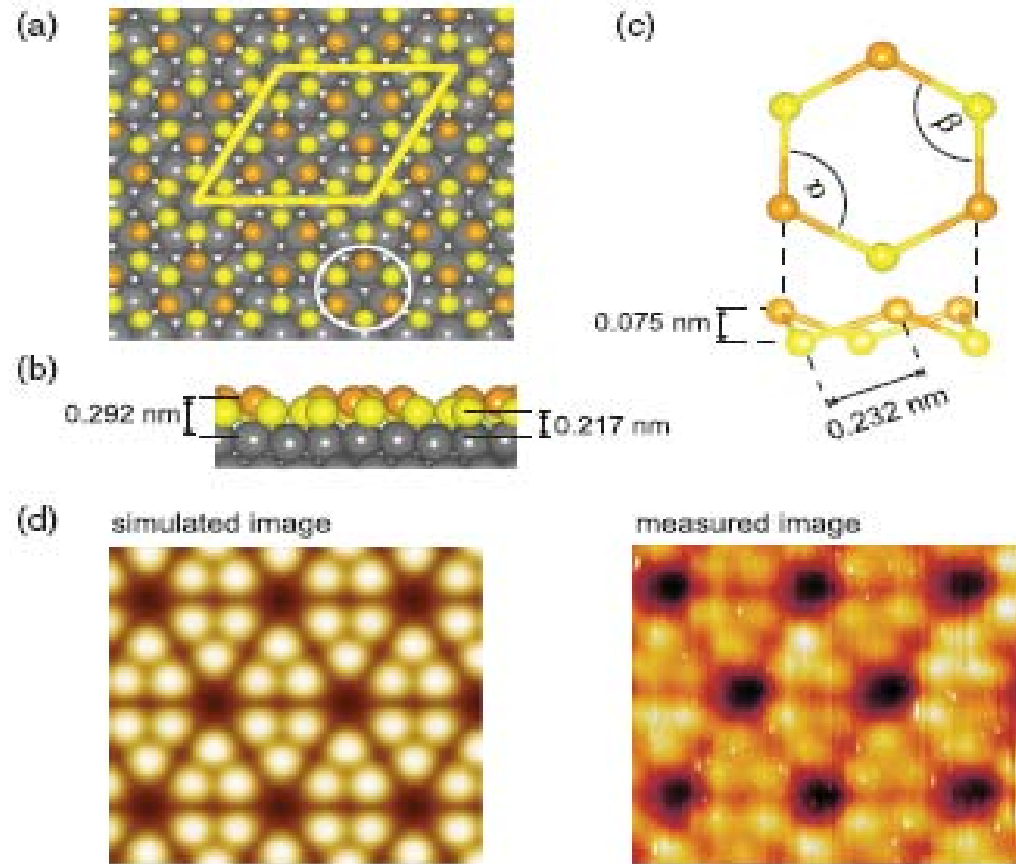


FIG. 5 (color). DFT results for the silicene on Ag(111). (a) Top view of the fully relaxed atomic geometries of the model for silicene on the Ag(111) surface from Fig. 3. (b) Side view of (a). (c) Enlarged image of the hexagonal silicene ring indicated by the white circle in (a). (d) Simulated STM image (left) for the structure shown in (a). The simulated image exhibits the same structural features as those observed in the experimental STM image (right), i.e., a hexagonal arrangement of the triangular structure around dark centers.

$^{28}\text{Si}_{14}$ Силицен (silicene) Графеноподобный двумерный силикон

PRL 108, 155501 (2012)

PHYSICAL REVIEW LETTERS

week ending
13 APRIL 2012



Silicene: Compelling Experimental Evidence for Graphenelike Two-Dimensional Silicon

Patrick Vogt,^{1,2,*} Paola De Padova,^{3,†} Claudio Quaresima,¹ Jose Avila,⁴ Emmanouil Frantzeskakis,⁴
Maria Carmen Asensio,⁴ Andrea Resta,¹ Bénédicte Ealet,¹ and Guy Le Lay^{1,3}

¹*Aix-Marseille University, CNRS-CINaM, Campus de Luminy, Case 913, 13288, Marseille Cedex 09, France*

²*Technische Universität Berlin, Institut für Festkörperphysik, Hardenbergstrasse 36, 10623 Berlin, Germany*

³*CNR-ISM, via Fosso del Cavaliere 100, Rome, Italy*

⁴*Synchrotron SOLEIL, Saint Aubin, BP 48 91192 Gif-sur-Yvette, France*

(Received 28 December 2011; published 12 April 2012)

Because of its unique physical properties, graphene, a 2D honeycomb arrangement of carbon atoms, has attracted tremendous attention. Silicene, the graphene equivalent for silicon, could follow this trend, opening new perspectives for applications, especially due to its compatibility with Si-based electronics. Silicene has been theoretically predicted as a buckled honeycomb arrangement of Si atoms and having an electronic dispersion resembling that of relativistic Dirac fermions. Here we provide compelling evidence, from both structural and electronic properties, for the synthesis of epitaxial silicene sheets on a silver (111) substrate, through the combination of scanning tunneling microscopy and angular-resolved photoemission spectroscopy in conjunction with calculations based on density functional theory.

**Силицен был предсказан теоретически,
как наноматериал со складчатой
структурой поверхности толщиной в
один атом и распределением электронов,
обладающих свойствами фермионов
Дирака.**

**В настоящее время исследователи и инженеры испытывают
определенные трудности в интегрировании графена с
электронными системами, соглашаясь, что кремниевый аналог
графена – силицен – мог бы решить эти проблемы.**

$^{72}\text{Ge}_{32}$

Германицен (*germanicene*).



Число электронов (протонов):

2 8 18 4

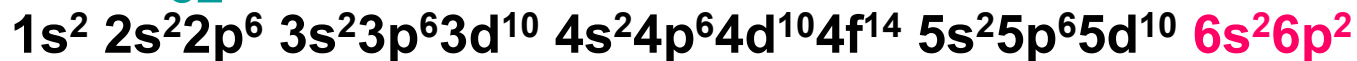
$^{118}\text{Sn}_{50}$



Число электронов (протонов):

2 8 18 18 4

$^{208}\text{Pb}_{82}$



Число электронов (протонов):

2 8 18 32 18 4

¹²**C** $Z = 6$

e^- : $1s^2 2s^2 2p^2$ - основное состояние.

гибридизация атомных орбиталей углерода

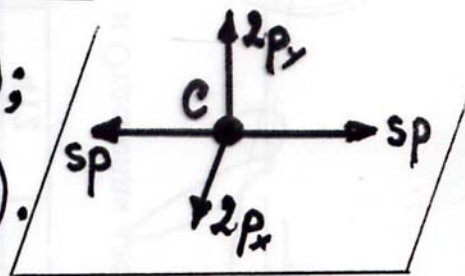
Валентное состояние атома

C: $1s^2 2s^2 2p^2$ $|2s\rangle |2p_x\rangle |2p_y\rangle |2p_z\rangle$

sp - гибридизация

$$|1\rangle = |2p_x\rangle; \quad |3\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|2s\rangle + |2p_z\rangle);$$

$$|2\rangle = |2p_y\rangle; \quad |4\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|2s\rangle - |2p_z\rangle).$$



Одномерные молекулы углерода – карбины

Поликумуленовые цепи: $=C=C=C=C=C=$
до 2000 атомов С в цепи

Полиацетиленовые цепи: $\equiv C-C\equiv C-C\equiv C-C\equiv$
 $HC_{33}N$; carbon star chemistry

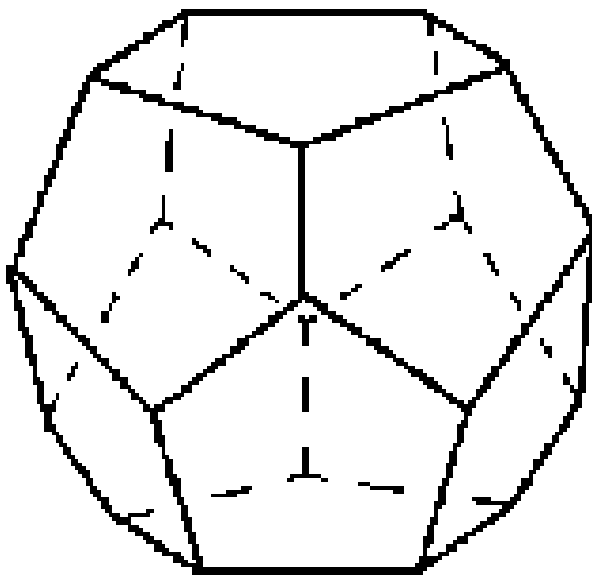
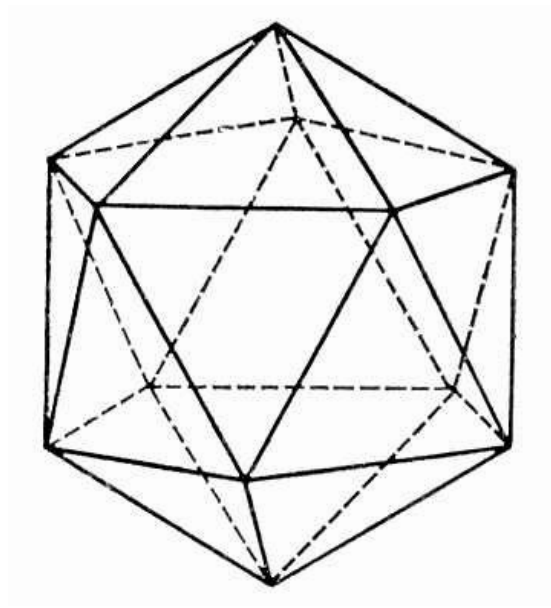
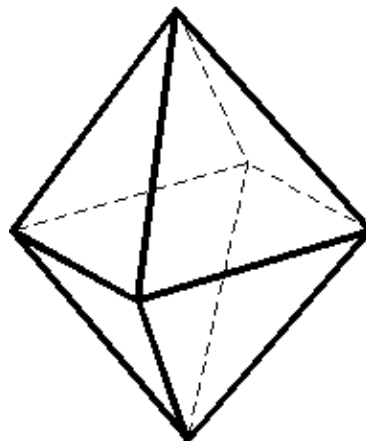
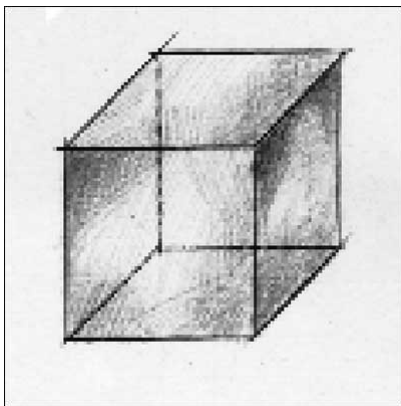
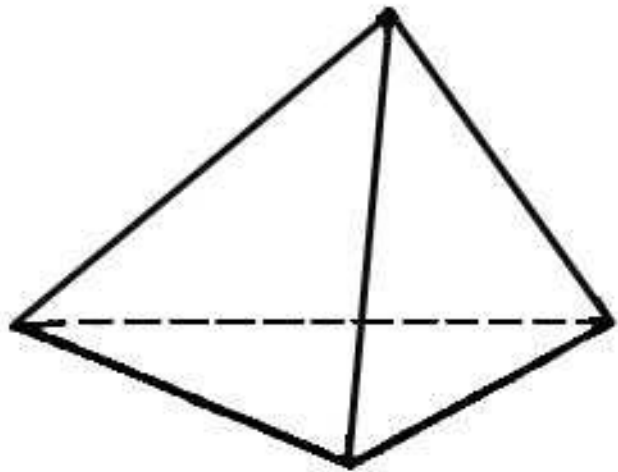
«Сети Эйлера»

Для **многогранников** существуют "проекты" строительства. Один из них имеет вид следующей формулы:

$$12 = 3n_3 + 2n_4 + 1n_5 + 0n_6 - 1n_7 - 2n_8 - \dots$$

Правильные многогранники:

- **тетраэдр**: $n_3 = 4$; 4 треугольные грани, 6 ребер, 4 вершины по 3 сходящихся ребра;
- **куб**: $n_4 = 6$; 6 квадратных граней, 12 ребер, 8 вершин по 3 сходящихся ребра;
- **додекаэдр**: $n_5 = 12$; 12 пятиугольных граней, 30 ребер, 20 вершин по три сходящихся ребра;
- **октаэдр**: 8 треугольных граней, 12 ребер, 6 вершин по 4 сходящихся ребра;
- **икосаэдр**: 20 треугольных граней, 30 ребер, 12 вершин по 5 сходящихся ребер.



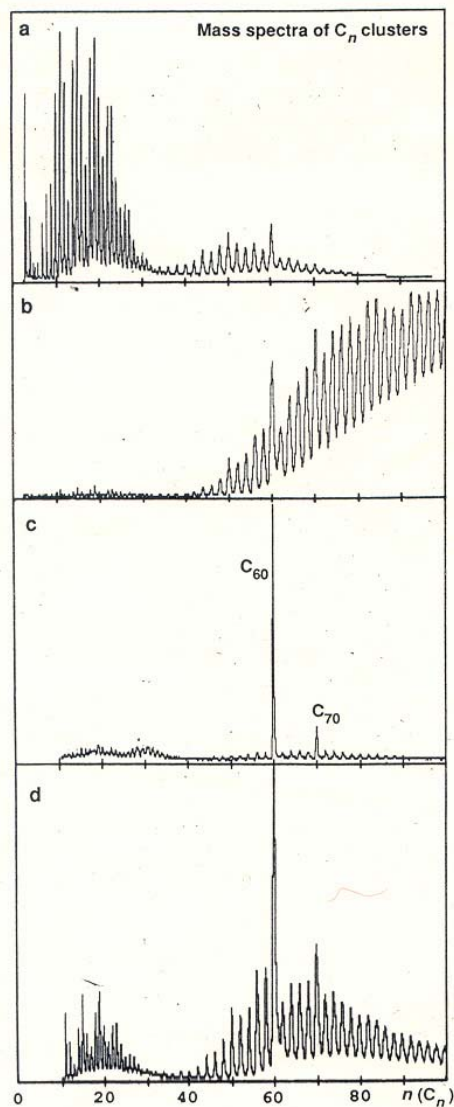


Fig. 1. Mass spectra under various conditions. (a) Moderate clustering: both polyynic chain precursors ($n < 36$) and fullerenes ($n > 20$) observed. (b) Significant clustering: only even clusters (all fullerenes?) detected. (c) Extensive clustering: C_{60} and C_{70} remain and appear to be dominant because the very large clusters are well above the detection range. (d) Clustering similar to (c) but at about 100 times the ionizing laser flux: extensive fragmentation of large clusters (particles) into fullerenes and chain precursors occurs.

Только из одних шестиугольников построить многогранник нельзя. Если добавить 12 пятиугольников, то многогранник замкнется с любым числом шестиугольников.

n_6 может быть любым числом.

Теореме Эйлера в частности удовлетворяет **усеченный икосаэдр**. "Отсечем" в икосаэдре 12 вершин. Тогда плоскости среза образуют 12 необходимых пятиугольников, а 20 треугольных граней превратятся в 20 шестиугольных граней.

Такой многогранник имеет право на существование:

$$12 = 1(n_5 = 12) + 0(n_6 = 20)$$

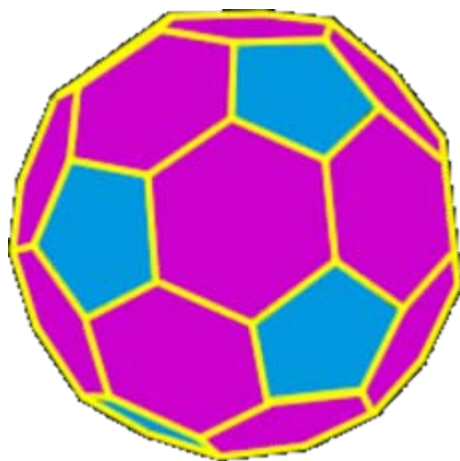
“bucky – ball”

**R.B.Fuller. Inventions – The Patented
Works of Buckminster Fuller.
St.Martin’s Press. New York, 1983**

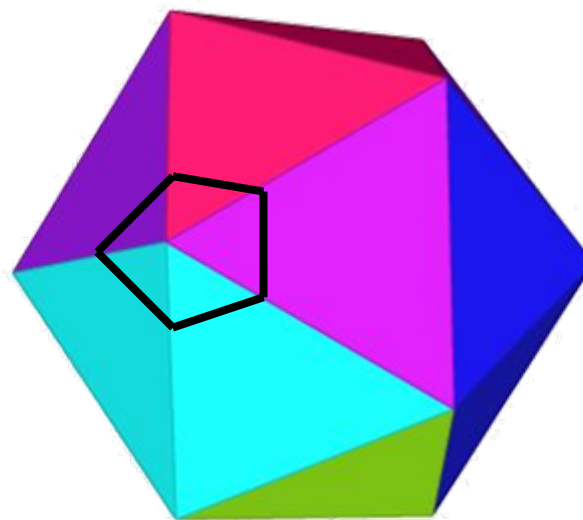


ФОРМА ФУЛЛЕРЕНА C₆₀

Икосаэдр – самая устойчивая форма для кластеров (молекул) с двойными связями. Форму икосаэдра имеют кластеры инертных газов



60 атомов углерода

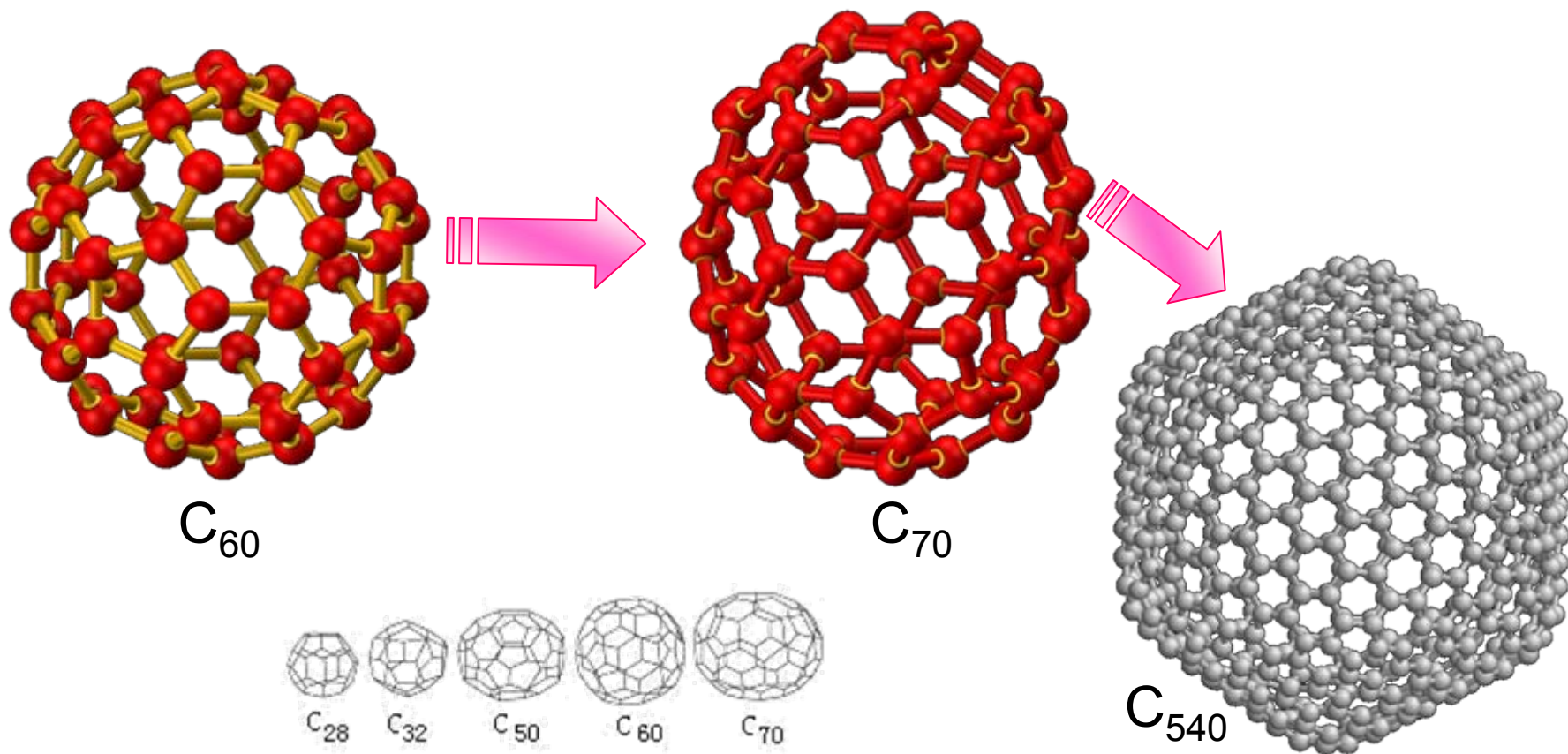


12 атомов углерода

Усеченный икосаэдр – устойчивая форма фуллерена C₆₀



ФОРМЫ ФУЛЛЕРЕНОВ



- ✓ Формула Эйлера $n_5 + 0n_6 + \dots = 12$
- ✓ C_{60} , C_{70} , C_{82} , C_{84} , C_{240} , C_{540}
- ✓ Правило изолированных пятиугольников

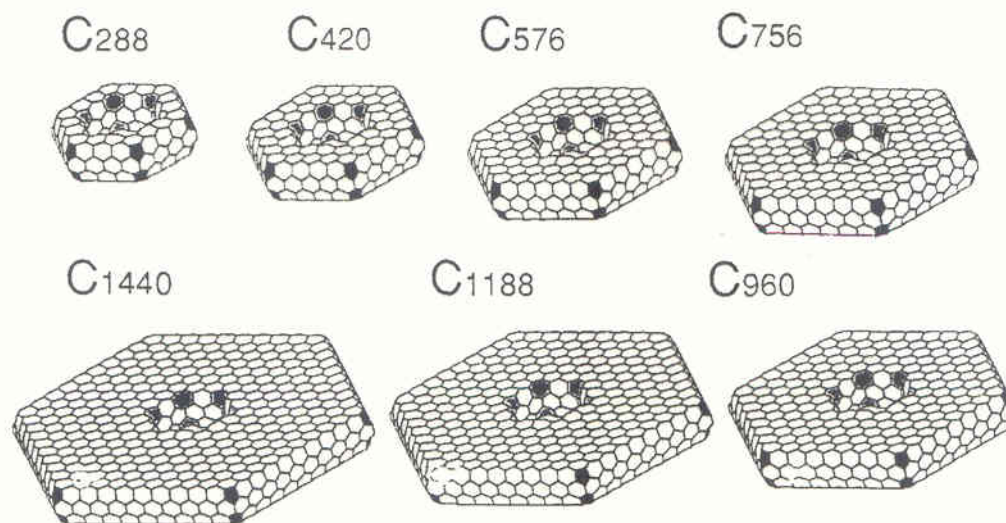


Fig. 8. Optimized shallow toroidal structures: the subscripts indicate the number of the carbon atoms in the torus; pentagons and heptagons are shaded.

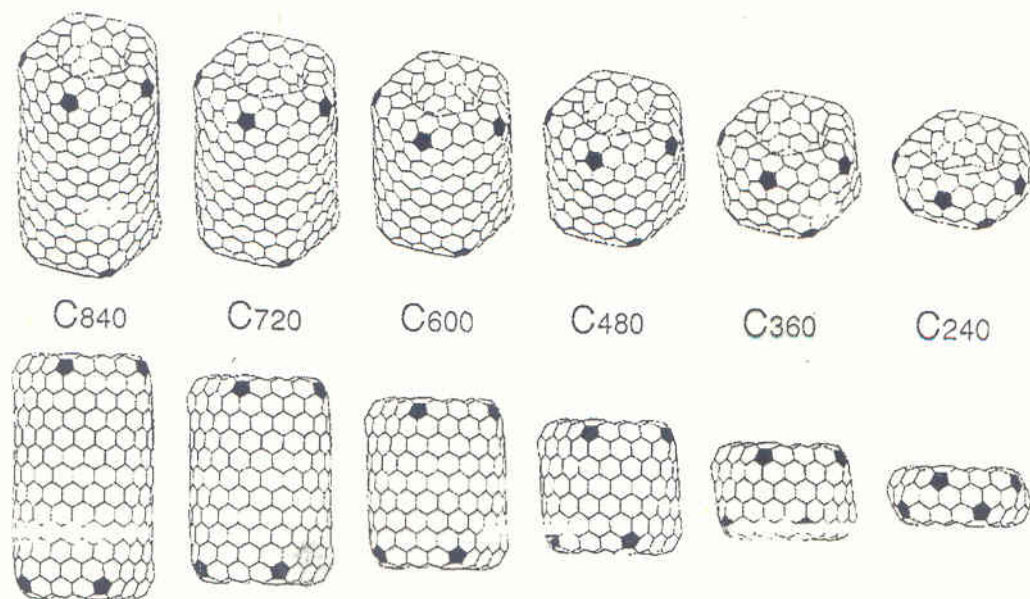


Fig. 7. Optimized structures of the tori shown by elongation to height: pentagons and heptagons are shaded; top views and side views are shown in each case.

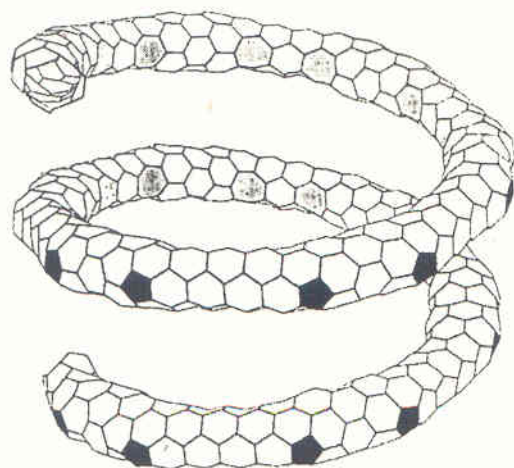


Fig. 10. Helically coiled form C_{540} : one pitch contains a torus C_{540} .

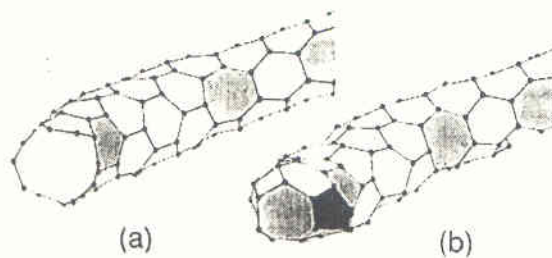


Fig. 11. Edge of the helix C_{540} : (a) initial state and, (b) reconstructed form of the edge; the edge contains a square, heptagon, pentagons and hexagons.

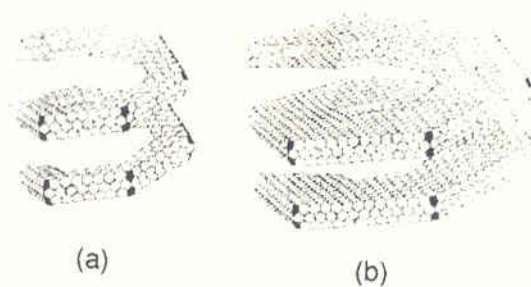


Fig. 12. Elongated helical structures (a) helix C_{756} and (b) helix C_{2160} .

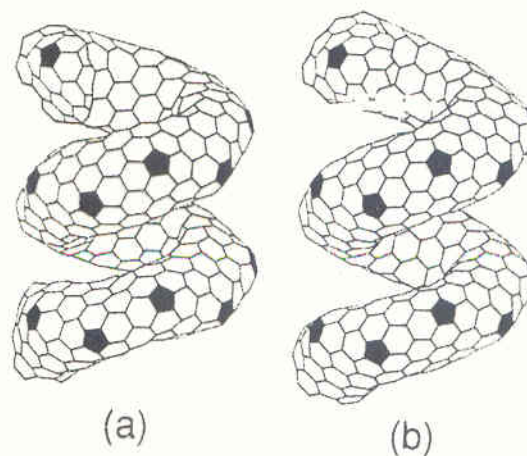
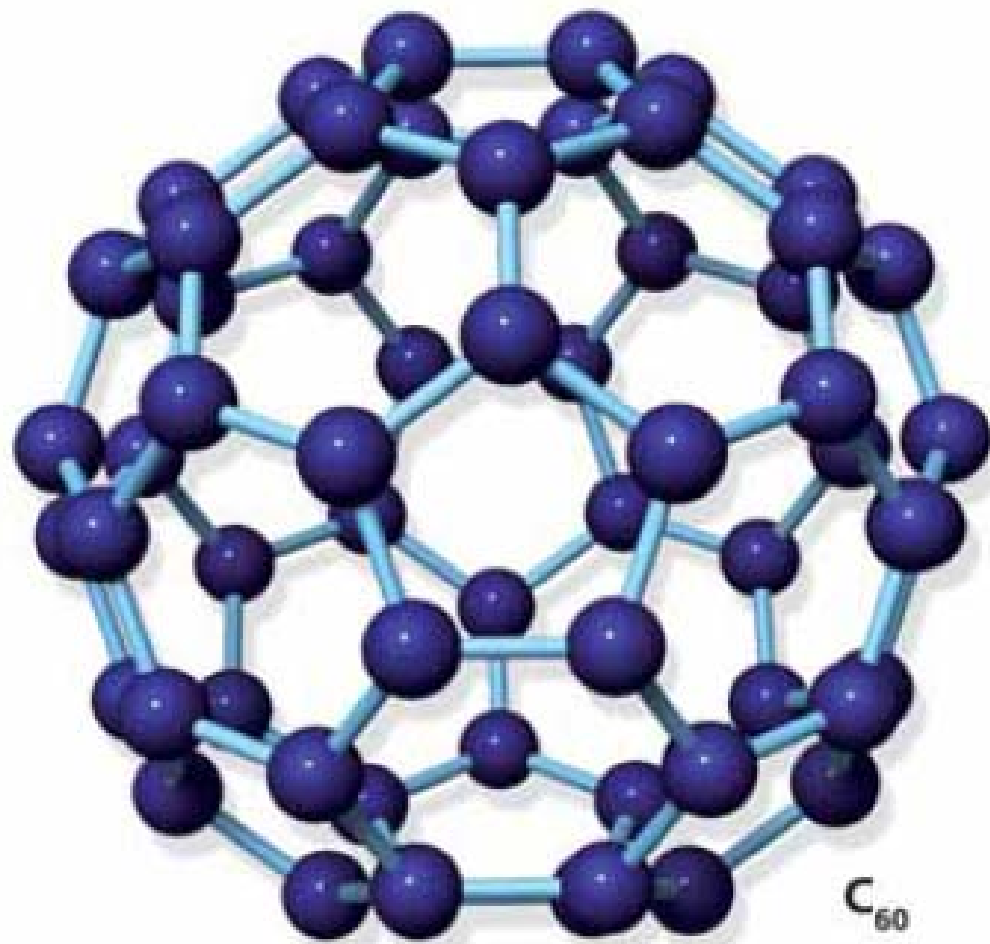
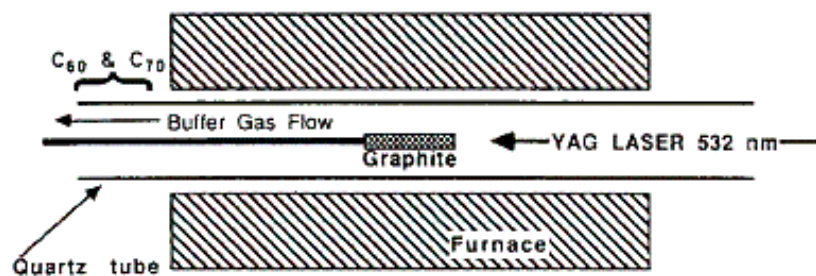
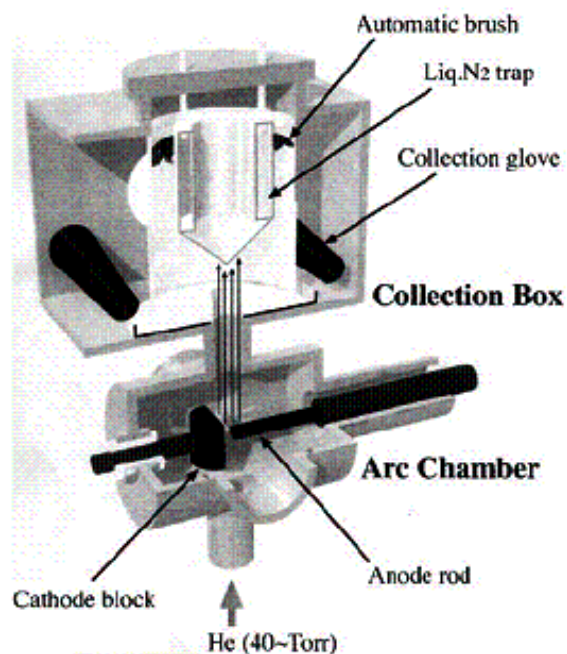


Fig. 9. Helically coiled form C_{160} : one pitch contains a torus C_{160} . (a) coil length = 12.9 Å and, (b) coil length = 13.23 Å. The tiling pattern of heptagons in the inner ridge line is changed, though the pattern of pentagons in the outer ridge line remains upon changing the coil length.



ПРОИЗВОДСТВО ФУЛЛЕРЕНОВ



- ✓ Испарение углерода в дуговом разряде или в поле лазера
- ✓ Критическая температура $T \sim 800^\circ$
- ✓ Конвекция
- ✓ Получается смесь разных фуллеренов

ОТКРЫТИЕ ФУЛЛЕРЕНОВ

нобелевская премия 1996 г.

H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl, R.E. Smalley
C₆₀: Buckminsterfullerene// Letter to Nature 318, 162 (1985)

Фуллерены были получены при испарения графита в дуговом разряде в отсутствии кислорода при $T \sim 1000^\circ$.

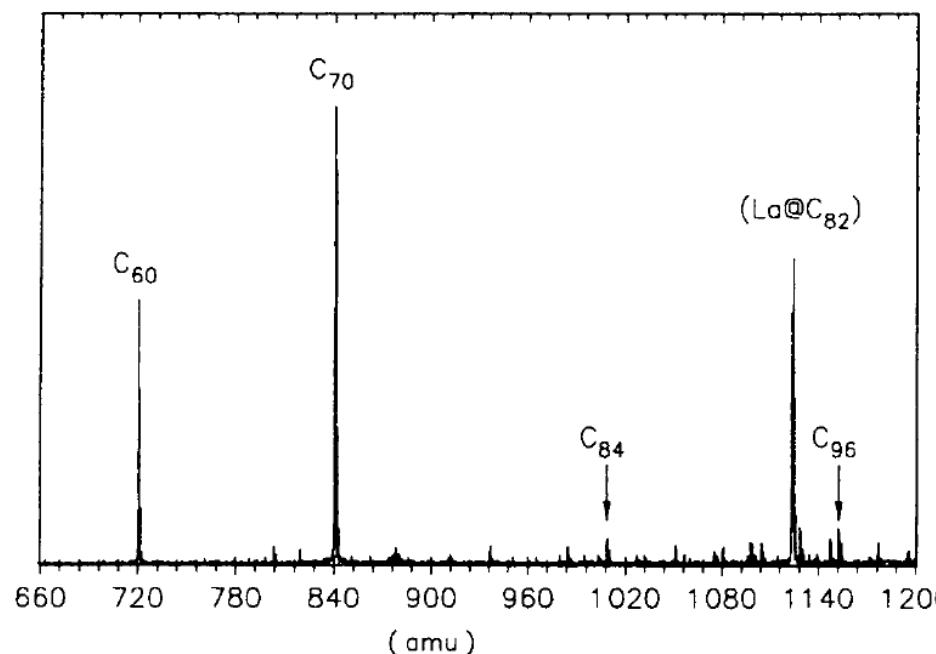


Fig. 1 A football (in the United States, a soccerball) on Texas grass. The C₆₀ molecule featured in this letter is suggested to have the truncated icosahedral structure formed by replacing each vertex on the seams of such a ball by a carbon atom.



W. Kraetschmer, K. Fostiropoulos,
D. Lamb, D. R. Huffman
**Solid C₆₀ a new form of
carbonyl**// Nature, 347, 354 (1990)

Стабильность C₆₀ открыли
три профессора и два студента:
H W Kroto (School of Chem.
and Mol. Sci., Brighton, UK), проф.,
J R Heath, студент,
S C O'Brien, студент,
R F Curl, R E Smalley (Rice Univ.
Houston, USA), профессора.
Nature (London) 318 (1985) 162

Метод получения макроскопических
доз (1 г/час):

W Kraetschmer, L D Lamb,

K Fostiropoulos, D R Huffman

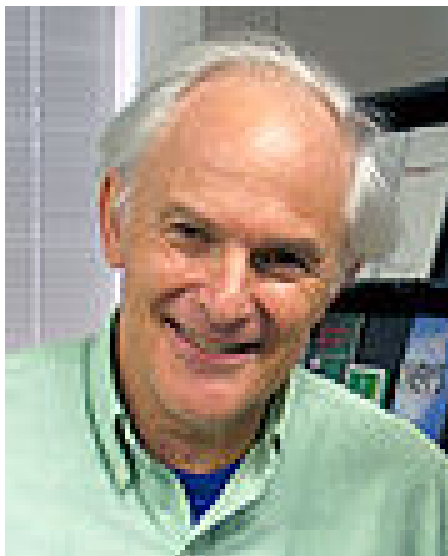
Nature (London) 347 (1990) 354

Нобелевская премия по химии 1996 года «За открытие фуллеренов»

Роберт
Кёрл

*фотография в
архиве
Нобелевского
комитета
отсутствует*

Харольд
Крото



Ричард Смелли



В. А. Милашев

АЛМАЗ

Легенды и действительность

Издание второе,
переработанное и дополненное



ЛЕНИНГРАД «НЕДРА»
ЛЕНИНГРАДСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
1981

ческого углерода стимулируют поиски новых углеродных материалов. Весьма перспективным направлением таких исследований является синтез гибридных веществ, сочетающих отдельные свойства алмаза, графита и карбина. Первые шаги в этом направлении уже сделаны. Из каменного угля получено углеродное стекло, сочетающее жаропрочность и химическую устойчивость графита со свойствами полупроводника и обладающее еще меньшей плотностью. Поиски продолжались.

И вот в середине 70-х годов советские химики-теоретики Д. А. Бочвар и Е. Г. Гальперн, проведя квантовомеханический расчет, пришли к выводу о возможности существования двух новых молекул углерода. Обе эти молекулы относятся к категории не полимеров, как алмаз, графит и карбин, а представляют собой многогранники. Одна из этих гипотетических молекул образована 12 пятиугольниками с особым образом чередующимися двойными связями и получила название карбододекаэдра (рис. 37). Вторая молекула должна иметь еще более сложное строение — это многогранник, состоящий из 12 пятиугольников и 20 шестиугольников (рис. 38). В ней также некоторые атомы имеют двойные связи. Эту молекулу называли карбо-S-икосаэдром. В отличие от полимеров углерода (алмаза, графита и карбина) карбододекаэдр и карбо-S-икосаэдр имеют вполне определенное число атомов в молекуле: первый — C_{20} , второй — C_{60} . Оба углеродных многогранника еще не получены и синтез их представляет огромные трудности. Поэтому пока можно лишь фантазировать, какими свойствами будут обладать эти системы.

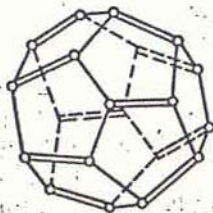


Рис. 37. Вычисленная атомная структура молекулы карбододекаэдра — теоретически возможной, но еще не синтезированной модификации кристаллического углерода.

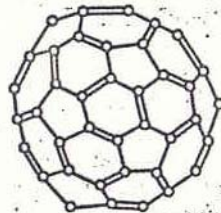


Рис. 38. Вычисленная атомная структура молекулы карбо-S-икосаэдра — теоретически возможной, но еще не синтезированной модификации кристаллического углерода.

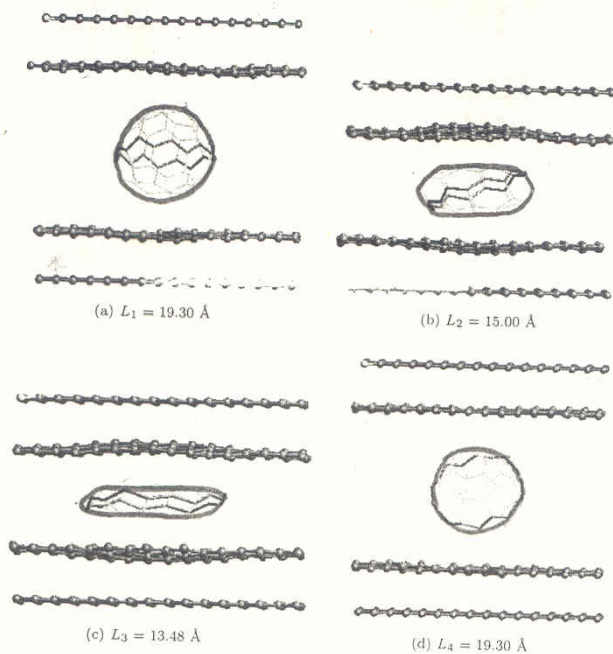


Fig. 1. Snapshots of atomic positions for the C60 system: (a) the initial equilibrium state $L_1 = 19.30 \text{ \AA}$; (b) $L_2 = 15.00 \text{ \AA}$; (c) $L_3 = 13.48 \text{ \AA}$; (d) the equilibrium state after decompression, $L_4 = L_1$. L is the distance between rigid layers. The dark lines represent bonds, which are elongated during compression.

Table 1. Distance between rigid layers in the equilibrium state for four systems.

Fullerene	C20	C36	C60	C70
Distance ($\text{\AA}$): L_1	16.57	17.94	19.30	20.22

quench the system with 50 time steps after each displacement and achieved the same results.

The supercell dimensions in the x - and y -plane were $19.95 \text{ \AA}$ and $17.28 \text{ \AA}$. The restoring pressure was determined by averaging the sum of the forces on the rigid atoms in the direction of compression and dividing by the area of the supercell defined by the periodic boundaries.

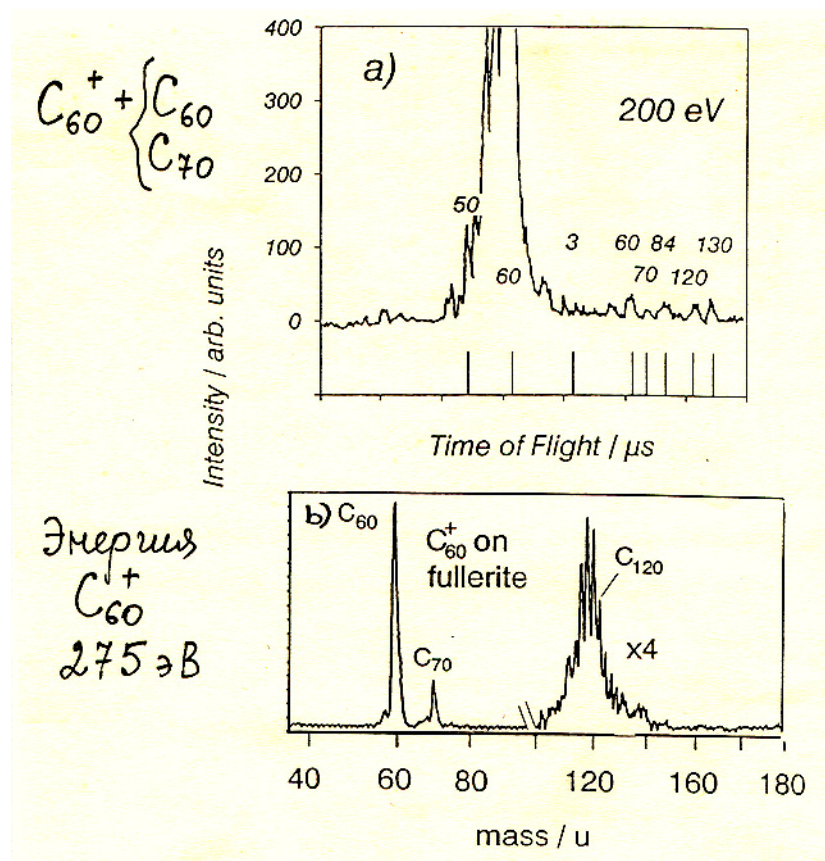
Потенциал ионизации C_{60} равен $7.54 \pm 0,04$ эВ

Спектры комбинационного рассеяния (типы колебаний, обусловленные симметрией системы) на смеси паров C_{60} и C_{70} (всего 174 типа колебаний) :

cm^{-1}	Теория	cm^{-1}	Эксперимент	Тип колебаний
	эВ		эВ	
1469	0.182	1627 - 1830	0,20 - 0,23	растяжение и сжатие пятиугольников
497	0.062	510 - 660	0,06 - 0,08	"дышащие колебания"
273	0.034	273 - 283		сфера преобразуется в эллипсоид ("тыквенная" мода)

$C_{60} + 100\gamma$ (1000 импульсов за 30 секунд ArF,
 $\lambda=6,3$ эВ) $\rightarrow$ ИК

РЕАКЦИИ С ФУЛЛЕРЕНАМИ



Верхний рисунок: Спектр масс фрагментов столкновения C_{60}^+ с C_{60} и C_{70} при энергии 200 эВ в системе центра масс. Видны результаты синтеза.
 Нижний рисунок: Спектр масс фрагментов при столкновении иона C_{60}^+ с энергией 275 эВ с поверхностью кристаллической плёнки из C_{60} .

Сборка:

$$C_{58} + C_{62} = 2C_{60} + 5.8 \text{ эВ};$$

$$C_{10} + C_{12} + 2C_{18} + C_2 = C_{60};$$

$$2C_{10} + 2C_{20} + C_{24} = C_{84};$$

$$C_{10} + C_8 + C_{20} + C_{16} + 3C_2 = C_{60}$$