

Электронные взаимодействия в двумерных полимерах C_{60}

© Л.Г. Булушева, А.В. Окотруб

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук,
630090 Новосибирск, Россия

E-mail: bul@che.nsk.su

(Поступила в Редакцию 25 марта 2005 г.)

Электронная структура тетрагонального и ромбоэдрического полимеров C_{60} исследована методом рентгеновской эмиссионной спектроскопии. По сравнению с молекулярным кристаллом C_{60} образование межмолекулярных ковалентных связей в двумерных слоях приводит к уширению максимумов SK_{α} -спектров, понижению плотности высокоэнергетических состояний и увеличению ширины валентной полосы полимеров. Интерпретация экспериментальных данных проводится по результатам расчетов каркаса C_{60} , образующего восемь и двенадцать ковалентных связей, в приближении теории функционала плотности. Показано, что электронные взаимодействия между C_{60} в полимеризованных слоях обеспечиваются молекулярными орбиталями двух типов, которые в основном располагаются на 0.5–3 и ~ 5 eV ниже уровня Ферми.

PACS: 61.48.+c, 71.15.Mb

1. Введение

Прочные межатомные связи углеродного каркаса и слабые межмолекулярные взаимодействия определяют структурные изменения фуллерита C_{60} под воздействием давления [1]. Предполагается, что внешнее давление обеспечивает минимальное расстояние между двойными связями (связь, общая для двух гексагонов C_{60}) соседних молекул, которые взаимодействуют по типу [2 + 2]-циклоприсоединения. Число межмолекулярных связей зависит от условий синтеза, а именно: от давления и температуры. В настоящее время получены три кристаллические формы полимеризованного C_{60} : ромбическая фаза, состоящая из линейных цепочек [2]; тетрагональная [3] и ромбоэдрическая [4] фазы, в слоях которых каркасы C_{60} связаны ковалентными связями с четырьмя и шестью соседями соответственно. Расстояния между центрами молекул полимеризованных слоев превышают 9 Å, поэтому данные соединения фактически являются двумерными полимерами. Квантово-химические расчеты зонной электронной структуры линейной цепочки и тетрагонального и гексагонального слоев C_{60} в приближении сильной связи показали, что полимеры являются полупроводниками и увеличение числа межмолекулярных ковалентных связей приводит к сужению энергетической щели [5,6]. Данные выводы были подтверждены при расчетах трехмерных структур в приближении локальной электронной плотности [7,8]. Согласно результатам расчета линейного кластера $(C_{60})_3$ полуэмпирическим методом РМЗ, верхняя занятая молекулярная орбиталь (МО) полимеризованной структуры является орбиталью π -типа и электронная плотность, связанная с этой орбиталью, локализована на центральном каркасе [9]. Образование межмолекулярных σ -связей осуществляется посредством МО, расположенных на ~ 3.5 eV ниже потолка валентной зоны тримера.

Наибольший интерес исследователей вызывает ромбоэдрический полимер C_{60} , свойства которого, как оказалось, можно варьировать при изменении температуры

синтеза [10]. Были получены образцы, характеризующиеся металлической проводимостью в слое [11] и ферромагнитным поведением [12,13]. Экспериментальное изучение электронной структуры ромбоэдрического полимера было проведено с использованием рентгеновской эмиссионной спектроскопии [14,15]. Показано, что ковалентное связывание молекул C_{60} в основном приводит к уширению полос, расположенных вблизи вершины валентной зоны полимера. Предполагается, что необычные свойства полимера связаны с изменением характера межмолекулярной связи при неравновесных условиях синтеза [14,16]. Однако расчет методом сильной связи гексагональных слоев, различающихся взаимным расположением соседних каркасов, не выявил заметных различий в теоретических рентгеновских спектрах моделей [14].

Целью настоящей работы является выявление изменений в электронной структуре C_{60} , происходящих при увеличении числа ковалентных связей в двумерном полимере. Плотность состояний в валентной полосе тетрагонального и ромбоэдрического полимеров исследована методом рентгеновской эмиссионной спектроскопии, интерпретация экспериментальных данных проводится по результатам расчетов C_{60} , образующего восемь и двенадцать ковалентных связей, в приближении функционала электронной плотности.

2. Эксперимент

Тетрагональный и ромбоэдрический полимеры C_{60} были получены из порошкообразного фуллерена чистой 99.9% (производство Term USA, Berkeley, CA). Образцы фуллерена помещались в тороидальную камеру, подвергались давлению 2.2 и 6 GPa и затем при постоянном давлении быстро нагревались до температуры 600 и 725°C для синтеза тетрагональной и ромбоэдрической фаз C_{60} . Детали приготовления полимеризованных образцов даны в работах [3,17].

Рентгеновские эмиссионные спектры фуллерита C_{60} , тетрагонального и ромбоэдрического полимеров C_{60} были измерены на лабораторном спектрометре. В качестве кристалла-анализатора использовался монокристалл бифталана аммония; для учета нелинейной эффективности отражения кристалла применялась математическая процедура, описанная в [18]. Образцы наносились на медную подложку и охлаждались в вакуумной камере рентгеновской трубки до температуры жидкого азота. Рентгеновская трубка работала при напряжении 6 кВ и токе 0.5 А. Энергия рентгеновских полос определена с точностью ± 0.15 eV, спектральное разрешение составляло 0.4 eV.

3. Детали расчета

Рассчитанные структуры показаны на рис. 1. В структурах 1, 2 четыре и шесть молекул этилена соответственно присоединены к двойным связям молекулы C_{60} с образованием четырехчленных колец. Структуры 1, 2 являются минимальными фрагментами тетрагонального и гексагонального слоев полимеризованного фуллерена соответственно. Расчет структур проводился с использованием трехпараметрического гибридного функционала Беке [19] и корреляционного функционала Ли, Янга и Парра [20] (B3LYP метод) в рамках пакета квантово-химических программ Jaguar [21]. Атомные орбитали (АО) описывались базисным набором 6-31G. Геометрии молекулы C_{60} и структур 1, 2 были соответственно оптимизированы в точечных группах симметрии I_h , D_{2h} и D_{3d} аналитическим методом до величины градиента $5 \cdot 10^{-5}$ а.е. По результатам оптимизации геометрии длины неэквивалентных связей в молекуле фуллерена C_{60} равны 1.461 и 1.392 Å. Полученные значения хорошо согласуются с данными электронно-дифракционных измерений газообразного C_{60} : 1.458 и 1.401 Å [22]. Длина связи между каркасом C_{60} и молекулой этилена составляет 1.57 Å, длина второй связи четырехчленного цикла (межатомная связь в C_{60}) равна 1.63 Å. Соответствующие величины, определенные из рентгеноструктурных измерений полимеров C_{60} , равны 1.60 и 1.62 Å (тетрагональная фаза [23]), 1.58 и 1.61 Å (ромбоэдрическая фаза [24]). Расчет правильно предсказывает большее значение длины внутримолекулярной связи четырехчленного цикла и хорошо согласуется с результатами исследования структуры ромбоэдрического полимера. Данный результат указывает на то, что этиленоподобный фрагмент может рассматриваться как часть соседней молекулы C_{60} полимеризованного слоя.

Рентгеновский спектр эмиссии возникает в результате заполнения предварительно созданных вакансий на внутренних уровнях соединения валентными электронами [25]. Благодаря дипольным правилам отбора рентгеновский переход в углеродном соединении осуществляется между $2p$ - и $1s$ -орбиталями атома углерода. Теоретические спектры строились по результатам квантово-химических расчетов основного состояния молекулы фуллерена и структур 1, 2. Энергия рентгеновского перехода полагалась равной разности энергий валентного (i) и внутреннего (j) уровней

$$E_{ij} = \varepsilon_i - \varepsilon_j. \quad (1)$$

При расчете интенсивности рентгеновского перехода использовалось допущение, что благодаря локализации $1s$ -АО углерода рентгеновский переход происходит в пределах одного и того же атома А. Интенсивность

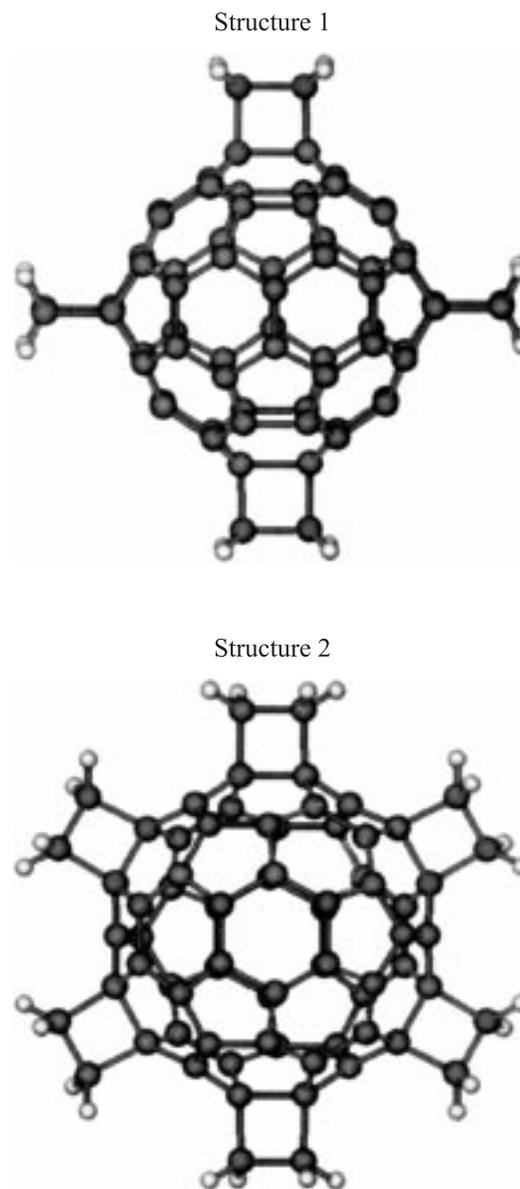


Рис. 1. Фрагменты тетрагонального (структура 1) и гексагонального (структура 2) слоев полимеризованного фуллерена. Светлые шары — атомы водорода, присоединенные к граничным атомам фрагментов.

линии вычислялась по формуле

$$I_{ij} = \sum_A \sum_n \sum_m |C_{jm}^A C_{in}^A|^2, \quad (2)$$

где A обозначает углеродные атомы молекулы, C_{jm} и C_{in} — коэффициенты, с которыми $1s$ -АО и $2p$ -АО входят в состав j -й и i -й МО. Для структур 1, 2 SK_α -спектры рассчитывались для 60 атомов углеродного каркаса. Полученные интенсивности были нормированы на максимальное значение и уширены линиями Лоренца с полушириной на полувысоте 0.5 eV.

Графическое представление МО структуры 1 было получено с использованием пакета Molden [26].

4. Результаты и их обсуждение

Рентгеновские эмиссионные спектры фуллерита C_{60} , тетрагонального и ромбоэдрического полимеров C_{60} сравниваются на рис. 2. SK_α -спектр C_{60} показывает четыре максимума A , B , C и D , расположенных при 282.0, 280.7, 278.2 и 276.1 eV. Детальная интерпретация спектра проведена в работах [18,27]. Высокоэнергетические максимумы A и B соответствуют π -системе молекулы фуллерена, низкоэнергетический максимум D относится к σ -системе каркаса. Максимум C формируется в результате рентгеновских переходов как с π -, так и с σ -МО. Образование ковалентных межмолекулярных связей в результате полимеризации приводит к уширению отмеченных максимумов в SK_α -спектрах тетрагональной и ромбоэдрической фаз (линии 2, 3 на рис. 2). В спектрах полимеров наблюдается полное исчезновение щели между максимумами A и B и уменьшение щели между парами максимумов B , C и C , D . Высокоэнергетические линии в SK_α -спектрах полимеров представлены одним максимумом, интенсивность которого ниже интенсивности максимумов A , B спектра C_{60} . Кроме того, SK_α -спектры полимерных фаз обнаруживают повышение интенсивности в интервале 283–284 eV, что может рассматриваться как увеличение ширины валентной полосы в результате полимеризации. Увеличение числа ковалентных связей с восьми до двенадцати в полимеризованных слоях C_{60} оказывает небольшое, но определенно фиксируемое влияние на спектральный профиль. По сравнению со спектром тетрагонального полимера SK_α -спектр ромбоэдрического полимера C_{60} обнаруживает понижение интенсивности высокоэнергетической полосы и полное исчезновение щели между особенностями C и D .

Парциальные плотности занятых $C2p$ -состояний и теоретические SK_α -спектры, построенные по результатам расчета молекулы C_{60} и структур 1, 2, представлены на рис. 3. Рис. 3, *a* соответствует плотности $2p$ -состояний в валентной полосе молекулы C_{60} . Подобно SK_α -спектру фуллерита C_{60} (линия 1 на рис. 2) в плотности занятых $C2p$ -состояний молекулы выделяются четыре максимума. Высокоэнергетический максимум A соответствует

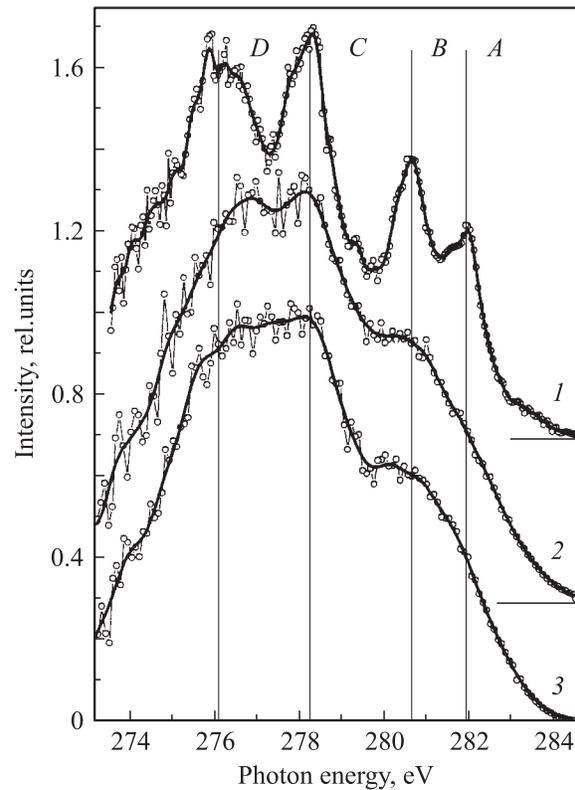


Рис. 2. SK_α -спектры, измеренные для фуллерита C_{60} (1), тетрагональной (2) и ромбоэдрической (3) фаз полимеризованного C_{60} .

верхней занятой МО h_u -симметрии, имеющей энергию -6.4 eV. Максимум B , расположенный при -7.7 eV, формируется двумя МО симметрии h_g и g_g . Энергия низкоэнергетических максимумов C и D составляет около -10.1 и -12.3 eV соответственно. Наблюдается хорошее согласие между экспериментом и теорией для относительных интенсивностей максимумов и расстояний между ними. SK_α -спектры, построенные по результатам квантово-химического расчета структур 1 и 2, представлены на рис. 3, *d*. В отличие от профилей на рис. 3, *a* SK_α -спектры двумерных полимеров характеризуются уширением максимумов, что приводит к уменьшению энергетических щелей между ними. В спектре, построенном для гексагонального полимера, щель между особенностями C и D практически отсутствует. Кроме того, интенсивность высокоэнергетического максимума A заметно ниже, чем в спектре тетрагонального полимера, а также той, что следует из плотности электронных состояний молекулы C_{60} . Различия, наблюдаемые в рассчитанных спектральных профилях икосаэдрической молекулы C_{60} и структур 1, 2, соответствуют изменениям SK_α -спектров фуллерита и полимерных фаз C_{60} (рис. 2). Данные изменения могут быть связаны как с расщеплением вырожденных МО при понижении симметрии углеродного каркаса в полимерном слое, так и с образованием межмолекулярных ковалентных

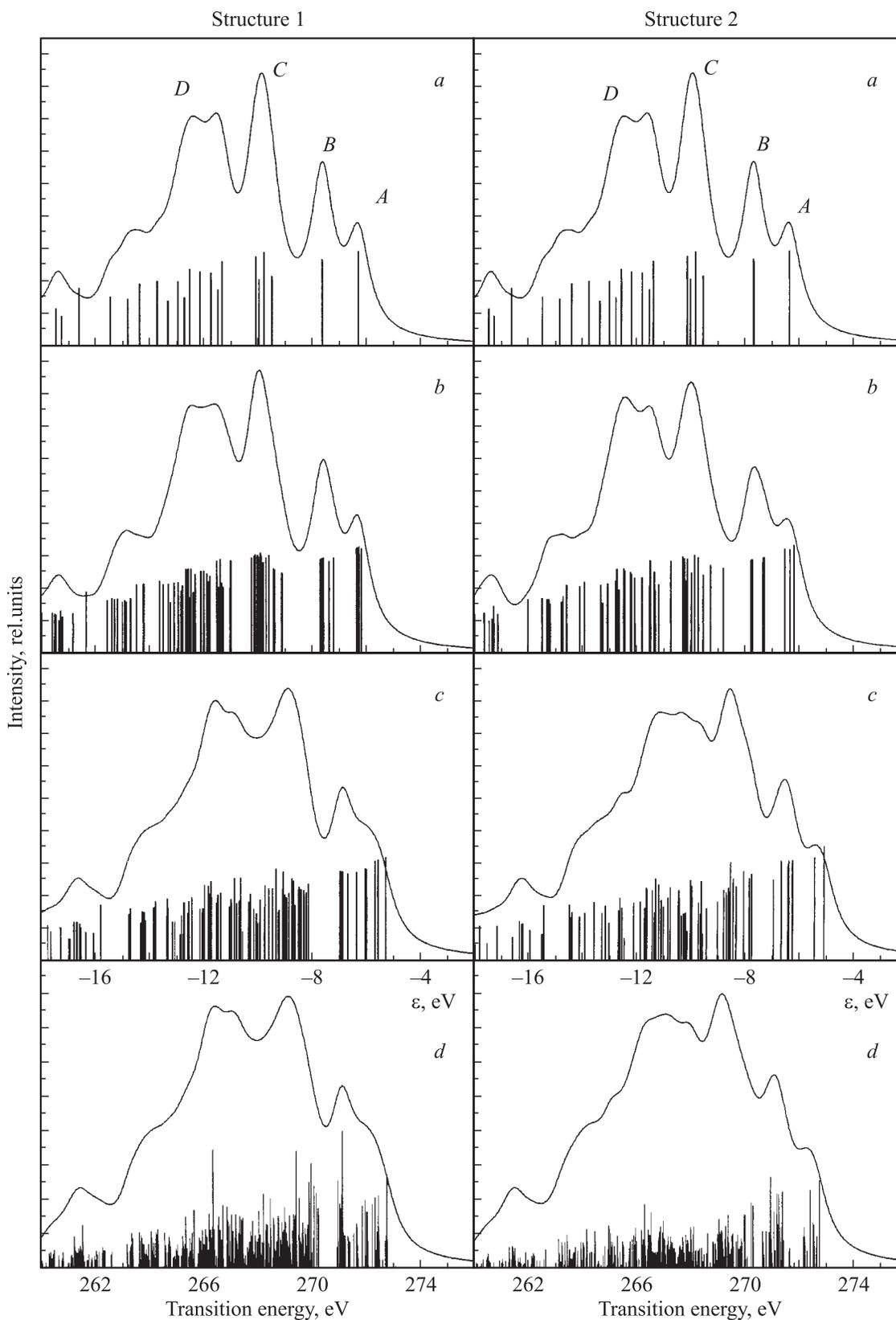


Рис. 3. Сравнение плотностей занятых $C2p$ -состояний, рассчитанных для икосаэдрической молекулы C_{60} (a), индивидуального каркаса C_{60} (b) симметрии D_{2h} (структура 1) и D_{3d} (структура 2), каркаса C_{60} (c), являющегося частью структуры 1 и структуры 2, и SK_{α} -спектров (d) тетрагонального полимера C_{60} (структура 1) и гексагонального полимера C_{60} (структура 2). Данные для структуры 1 приведены слева, для структуры 2 — справа.

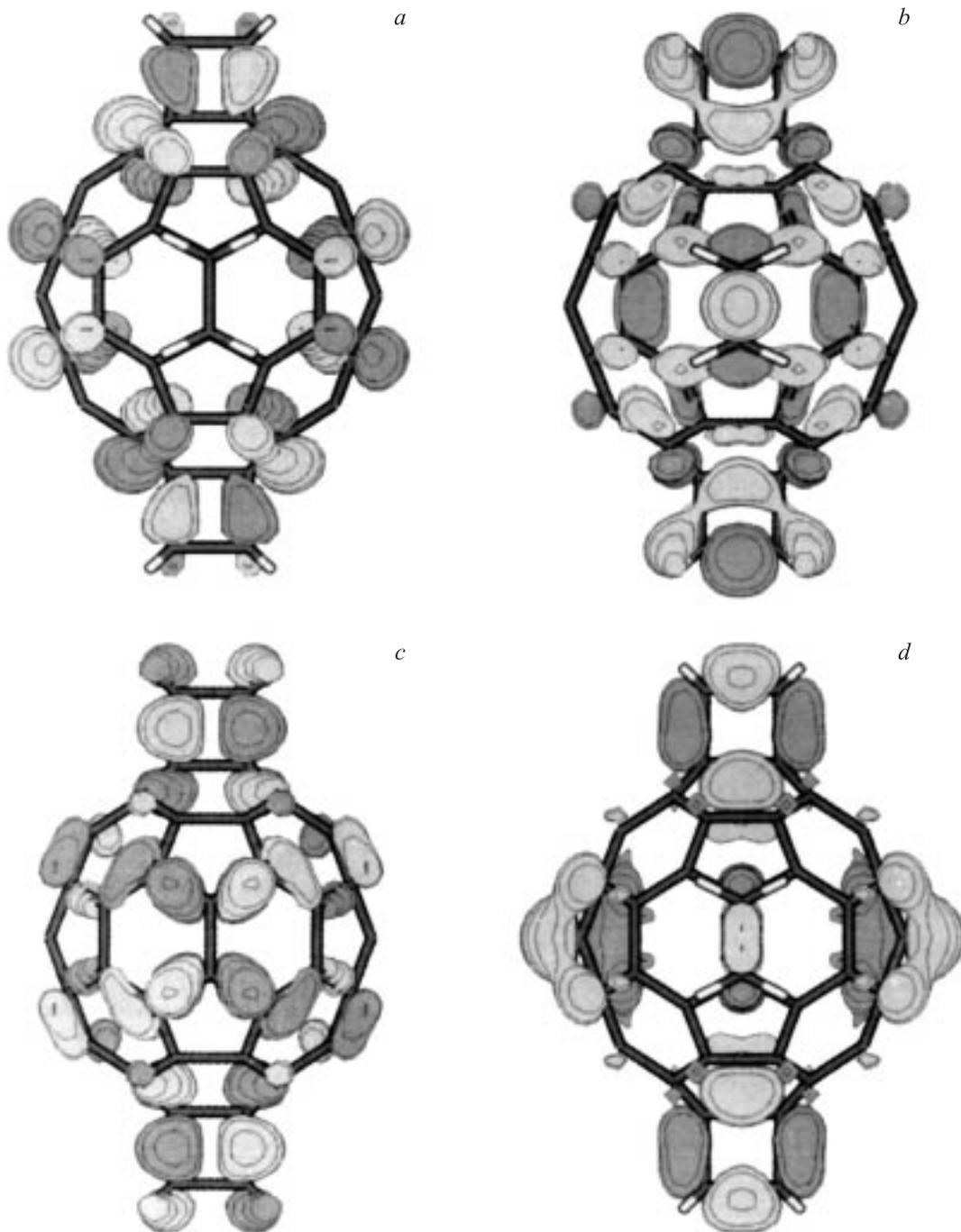


Рис. 4. Графическое представление четырех типов (*a–d*) молекулярных орбиталей, обеспечивающих межмолекулярные взаимодействия в структуре 1. Изменение цвета соответствует изменению фазы волновой функции.

связей. Дополнительные рентгеновские переходы, возникающие в результате расщепления $1s$ -уровней углерода, также могут приводить к уширению спектральных полос.

Для того чтобы определить, как из упомянутых выше причин оказывает наибольшее влияние на SK_α -спектры полимеров C_{60} , были рассчитаны плотности $2p$ -состояний каркаса C_{60} , имеющего такую же геометрию, как в полимерном слое (рис. 3, *b*) и каркаса C_{60} , образующего ковалентные связи в структу-

рах 1, 2 (рис. 3, *c*). Профили на рис. 3, *b* демонстрируют изменение плотности занятых $2p$ -состояний каркаса C_{60} в результате понижения его симметрии до D_{2h} и D_{3d} . Более значительные структурные искажения каркаса D_{3d} симметрии приводят к большему энергетическому расщеплению МО. Тем не менее сохранение в обоих профилях на рис. 3, *b* энергетических щелей между основными максимумами указывает на то, что понижение симметрии C_{60} в результате полимеризации не явля-

ется определяющим фактором в изменении $СК_{\alpha}$ -спектра. Профили на рис. 3, *c* показывают, как вовлечение искаженного углеродного каркаса в формирование восьми (структура 1) и двенадцати (структура 2) ковалентных связей влияет на плотность $2p$ -состояний углерода. Основные изменения заключаются в увеличении энергии верхних занятых МО структуры 1 и структуры 2 на 0.9 и 1 eV соответственно и появлении МО в энергетических интервалах, разделяющих максимумы плотностей электронных состояний. Видно, что профили на рис. 3, *c* практически совпадают с теоретическими $СК_{\alpha}$ -спектрами двумерных полимеров. Следовательно, межмолекулярные взаимодействия оказывают основное влияние на электронную структуру полимерных слоев C_{60} . Сравнение профилей на рис. 3, *c* и *d* показывает, что учет расщепления внутренних $С1s$ -уровней действительно приводит к появлению дополнительных линий в $СК_{\alpha}$ -спектре полимеров, в результате чего несколько уменьшается щель между максимумами *B* и *C*. Однако данный фактор имеет очень небольшое влияние на форму спектра.

По результатам анализа графических представлений МО структур 1, 2 было выделено четыре основных типа орбиталей, обеспечивающих межмолекулярные связи в полимере. Наиболее характерные из выделенных МО, различающиеся характером электронных взаимодействий, показаны на рис. 4 для структуры 1. Электронная плотность МО первого типа распределена радиально относительно поверхности углеродного каркаса, что приводит к π -взаимодействиям между sp^2 -гибридизованными атомами и σ -взаимодействиям между атомами соседних молекул (рис. 4, *a*). Такие орбитали расположены в энергетическом интервале между максимумами *A* и *B* (для структуры 1 от -6.0 до $-6,7$ eV). МО второго типа также являются π -орбиталями, однако их более связующий характер обуславливает электронные взаимодействия между всеми атомами четырехчленного кольца (рис. 4, *b*). Эти орбитали в основном появляются с высокоэнергетической стороны максимума *C* (интервал от -8.1 до -8.6 eV для структуры 1), приводя к уменьшению щели между максимумами *B* и *C*. Уширение максимума *C* со стороны низких энергий (интервал от -8.4 до -9.2 eV для структуры 1) обеспечивается МО третьего типа, посредством которых осуществляются σ -взаимодействия между sp^2 -гибридизованными атомами углеродного каркаса и между атомами соседних молекул (рис. 4, *c*). МО четвертого типа являются энергетически более глубокими орбиталями и располагаются между максимумами *C* и *D* (для структуры 1 от -10.3 до -11.1 eV). Эти МО обеспечивают σ -связь между атомами каркаса, в том числе и между атомами четырехчленного кольца (рис. 4, *d*). Соответствующие МО структуры 2 занимают более широкие энергетические интервалы, что приводит к более заметным изменениям в плотности состояний C_{60} при образовании двенадцати ковалентных связей.

5. Заключение

Образование тетрагональных и гексагональных полимеризованных слоев C_{60} осуществляется посредством восьми и двенадцати ковалентных связей между соседними молекулами. Сравнительное исследование электронной структуры фуллерита C_{60} и тетрагональной и ромбоэдрической полимерных фаз C_{60} методом рентгеновской эмиссионной спектроскопии показало, что в результате полимеризации происходят уширение валентной полосы C_{60} , понижение плотности высокоэнергетических состояний и возникновение дополнительных МО. Данные изменения более заметны в $СК_{\alpha}$ -спектре ромбоэдрического полимера. Рассмотрены три фактора, оказывающих влияние на спектральный профиль полимеров: энергетическое расщепление валентных МО, расщепление внутренних уровней, образование ковалентных связей в слое. Квантово-химические расчеты модельных структур в приближении теории функционала плотности показали, что основной причиной изменений электронной структуры двумерных полимеров по сравнению с икосаэдрическим C_{60} являются межмолекулярные электронные взаимодействия. Эти взаимодействия осуществляются между парами атомов соседних молекул либо между всеми атомами четырехчленного цикла и характерны как для высокоэнергетических МО π -типа, так и для более глубоких МО σ -типа.

Авторы благодарят В.А. Давыдова за предоставление образцов и Т.Л. Макарову за обсуждение результатов.

Список литературы

- [1] B. Sundqvist. *Physica B* **265**, 208 (1999).
- [2] M. Nunez-Rugueiro, L. Marques, J.-L. Hodeau, O. Bethoux, M. Perroux. *Phys. Rev. Lett.* **74**, 278 (1995).
- [3] V.A. Davydov, L.S. Kashevarova, A.V. Rakhmanina, V. Agafonov, H. Allouchi, R. Ceolin, A.V. Dzyabchenko, V.M. Senyavin, H. Szwarc. *Phys. Rev. B* **58**, 14 786 (1998).
- [4] G. Oszlanyi, L. Forro. *Solid State Commun.* **93**, 265 (1995).
- [5] C.H. Xu, G.E. Scuseria. *Phys. Rev. Lett.* **74**, 274 (1995).
- [6] V.V. Belavin, L.G. Bulusheva, A.V. Okotrub, D. Tomanek. *J. Phys. Chem. Sol.* **61**, 1901 (2000).
- [7] S. Okada, S. Saito. *Phys. Rev. B* **55**, 4039 (1997).
- [8] S. Okada, S. Saito. *Phys. Rev. B* **59**, 1930 (1999).
- [9] A.V. Okotrub, L.G. Bulusheva, Yu.V. Shevstov, L.N. Mazalov, O.A. Gudaev, V.K. Malinovskii. *Phys. Low-Dim. Struct.* **5/6**, 103 (1997).
- [10] T.L. Makarova, B. Sundqvist, Y. Kopelevich. *Synth. Met.* **137**, 1335 (2003).
- [11] T.L. Makarova, B. Sundqvist, P. Scharff, M.E. Gaevski, E. Olsson, V.A. Davydov, A.V. Rakhmanina, L.S. Kashevarova. *Carbon* **39**, 2203 (2001).
- [12] T.L. Makarova, B. Sundqvist, R. Hohnе, P. Esquinazi, Y. Kopelevich, P. Scharff, V.A. Davydov, L.S. Kashevarova, A.V. Rakhmanina. *Nature (London)* **413**, 716 (2001).
- [13] R.A. Wood, M.H. Lewis, M.R. Lees, S.M. Bennington, M.G. Cain, N. Kitamura. *J. Phys.: Cond. Matter* **14**, 385 (2002).

- [14] A.V. Okotrub, V.V. Belavin, L.G. Bulusheva, V.A. Davydov, T.L. Makarova, D. Tomanek. *J. Chem. Phys.* **115**, 5637 (2001).
- [15] D.W. Boukhavalov, P.F. Karimov, E.Z. Kurmaev, T. Hamilton, A. Moewes, L.D. Finkelstein, M.I. Katsnelson, V.A. Davydov, A.V. Rakhmanina, T.L. Makarova, Y. Kopelevich, S. Chiuzbaian, M. Neumann. *Phys. Rev. B* **69**, 115 425 (2004).
- [16] V.V. Belavin, L.G. Bulusheva, A.V. Okotrub, T.L. Makarova. *Phys. Rev. B* **70**, 155 402 (2004).
- [17] В.А. Давыдов, Л.С. Кашеварова, А.В. Рахманина, В.М. Сеньявин, В. Агафонов, Р. Сеоля, А. Шварк. *Письма в ЖЭТФ* **68**, 881 (1998).
- [18] A.V. Okotrub, L.G. Bulusheva. *Full. Sci. Tech.* **6**, 405 (1998).
- [19] A.D. Becke. *J. Chem. Phys.* **98**, 5648 (1993).
- [20] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr. *Phys. Rev. B* **37**, 785 (1988).
- [21] Jaguar 3.5. Schrodinger Inc. Portland, OR (1998).
- [22] B. Narymbetov, V. Agafonov, V.A. Davydov, L.S. Kashevarova, A.V. Rakhmanina, A.V. Dzyabchenko, V.I. Kulakov, R. Ceolin. *Chem. Phys. Lett.* **367**, 157 (2003).
- [23] K. Hedberg, L. Hedberg, D.S. Bethune, C.A. Brown, H.C. Dorn, R.D. Johnson, M. de Vries. *Science* **254**, 410 (1991).
- [24] X. Chen, S. Yamanaka, K. Sato, Y. Inoue, M. Yasukawa. *Chem. Phys. Lett.* **356**, 291 (2002).
- [25] D.S. Urch. In: *Electron Spectroscopy — Theory Techniquet and Applications / Eds G.R. Brundle, A.D. Baker. Academic Press (1979). Vol. 3. P. 1.*
- [26] G. Schaftenaar, J.H. Noordik. *J. Comput.-Aided Mol. Design* **14**, 123 (2000).
- [27] J.-H. Guo, Y. Luo, O. Vahtras, P. Skytt, N. Wassdahl, H. Ågren, J. Nordgren. *Chem. Phys. Lett.* **227**, 98 (1994).