

# Кластерные *ab initio* расчеты для галогено-фуллеренов $C_{60}F_{24}$ , $C_{60}Cl_{24}$ и $C_{60}Br_{24}$

© О.Е. Квятковский, М.Г. Шеляпина\*, Б.Ф. Щеголев\*\*, Л.С. Воротилова\*\*\*, И.Б. Захарова\*\*\*\*

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

\* Санкт-Петербургский государственный университет,  
198904 Санкт-Петербург, Россия

\*\* Институт физиологии им. И.П. Павлова Российской академии наук,  
199034 Санкт-Петербург, Россия

\*\*\* Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук,  
199155 Санкт-Петербург, Россия

\*\*\*\* Санкт-Петербургский государственный технический университет,  
195251 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: Kvyatkovskii@pop.ioffe.rssi.ru

С помощью кластерных *ab initio* расчетов изучены равновесная геометрия, электронная структура и колебательные свойства молекул  $C_{60}$ ,  $C_{60}F_{24}$ ,  $C_{60}Cl_{24}$  и  $C_{60}Br_{24}$ .

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 99-02-18170 и 00-02-16919).

В последнее время значительный интерес проявляется к свойствам легированных фуллеренов [1,2]. В работах [3–8], посвященных галогено-фуллеренам  $C_{60}X_n$  ( $X = F, Cl, Br$ ), было обнаружено, что атомы галогенов изменяют характер химических связей углеродного каркаса и существенно влияют на оптические спектры этих соединений. В данной работе с использованием кластерных *ab initio* расчетов изучены равновесная геометрия, электронная структура и природа химической связи, а также колебательные спектры молекул  $C_{60}$ ,  $C_{60}F_{24}$ ,  $C_{60}Cl_{24}$  и  $C_{60}Br_{24}$ . Оптимизация геометрии была выполнена в предположении, что атомы галогена занимают позиции "1,4" на поверхности фуллерена [4]. Эта структура реализуется для  $C_{60}Br_{24}$  [4], однако для  $C_{60}F_{24}$  и  $C_{60}Cl_{24}$  более предпочтительной, по-видимому, является структура с заполнением позиций "1,2" [8]. Основываясь на результатах работ [4,9], мы выбрали для всех молекул точечную группу  $T_h$ . Расчеты выполнены с использованием версии PC GAMESS [10] пакета программ для квантово-химических расчетов GAMESS (US) QC package [11] с использованием базисного набора 3–21 G в рамках ограниченного метода Хартри–Фока (RHF).

В табл. 1 и 2 представлены параметры равновесной структуры, а также атомные заряды Милликена и значения порядков связей (bond orders). Квантово-химическое определение порядка связи приведено в [12]. Из табл. 1 видно, что в  $C_{60}F_{24}$  атомы фтора заряжены отрицательно в соответствии с правилом электроотрицательностей Полинга, в то время как в  $C_{60}Cl_{24}$  и  $C_{60}Br_{24}$  атомы галогенов заряжены положительно, а атомы углерода  $C_1$  играют роль анионов в противоречии с правилом Полинга. Наши расчеты показывают (см. табл. 2), что картина химических связей внутри углеродного каркаса в молекулах  $C_{60}X_{24}$  существенно отличается от соответ-

ствующей картины для молекулы чистого фуллерена  $C_{60}$ , в соответствии с экспериментальными результатами [4] для  $C_{60}Br_{24}$ . Кроме того, найдено, что при переходе от чистого фуллерена  $C_{60}$  к галогено-фуллеренам  $C_{60}X_{24}$  сильно меняется характер одинарных и двойных связей внутри углеродного каркаса: порядок связи для одинарных связей убывает, а для двойных связей растет одновременно с уменьшением длин двойных связей. Это означает, что двойные связи в  $C_{60}X_{24}$  становятся значительно сильнее и более локализованными, чем в чистом фуллерене. Эти результаты находятся в качественном

**Таблица 1.** Атомные заряды Милликена и расстояния от атомов до центра фуллерена

Соединение	Атом	Заряд Милликена	$R_0, \text{Å}$
$C_{60}$	$C_1$	–0.000017	3.52(Expt: 3.5)
	$C_2$	0.000016	
	$C_3$	0.000009	
$C_{60}F_{24}$	F	–0.329	5.145
	$C_1$	0.240	3.766
	$C_2$	0.082	3.574
	$C_3$	0.048	3.406
$C_{60}Cl_{24}$	Cl	0.160	5.597
	$C_1$	–0.555	3.740
	$C_2$	0.262	3.551
	$C_3$	0.265	3.435
$C_{60}Br_{24}$	Br	0.221	5.722
	$C_1$	–0.623	3.745
	$C_2$	0.263	3.537
	$C_3$	0.271	3.433

Примечание. Атомы  $C_1$  занимают позиции  $C1$  и  $C4$ , атомы  $C_2$  — позиции  $C5$  и  $C6$ , атомы  $C_3$  — позиции  $C2$  и  $C3$  в обозначениях работы [4].  $R_0$  — расстояние от атома до центра фуллерена.

**Таблица 2.** Длины и значения порядков соответствующих связей в молекулах фуллерена и галогено-фуллеренов

Соединение	Связь	Длина связи Å	Порядок связи
C <sub>60</sub>	C <sub>1</sub> -C <sub>2,3</sub>	1.45 (Expt: 1.44 [2])	1.13
	C <sub>3</sub> -C <sub>3</sub>		
	C <sub>2</sub> =C <sub>2</sub>	1.37 (Expt: 1.39 [2])	1.48
	C <sub>1</sub> =C <sub>3</sub>		
C <sub>60</sub> F <sub>24</sub>	C <sub>1</sub> -C <sub>n</sub>	1.53 <sub>1-2</sub> , 1.52 <sub>1-3</sub> , 1.50 <sub>1-3</sub>	0.85 <sub>1-2</sub> , 0.82 <sub>1-3</sub> , 0.81 <sub>1-3</sub>
	C <sub>n</sub> =C <sub>n</sub>	1.31 <sub>2-2</sub> , 1.31 <sub>3-3</sub>	1.89 <sub>2-2</sub> , 1.83 <sub>3-3</sub>
	C <sub>1</sub> -F	1.385	0.96
C <sub>60</sub> Cl <sub>24</sub>	C <sub>1</sub> -C <sub>n</sub>	1.51 <sub>1-2</sub> , 1.51 <sub>1-3</sub> , 1.49 <sub>1-3</sub>	0.87 <sub>1-2</sub> , 0.86 <sub>1-3</sub> , 0.85 <sub>1-3</sub>
	C <sub>n</sub> =C <sub>n</sub>	1.31 <sub>2-2</sub> , 1.32 <sub>3-3</sub>	1.92 <sub>2-2</sub> , 1.84 <sub>3-3</sub>
	C <sub>1</sub> -Cl	1.86	1.05
C <sub>60</sub> Br <sub>24</sub>	C <sub>1</sub> -C <sub>n</sub>	1.51 <sub>1-2</sub> , 1.51 <sub>1-3</sub> , 1.49 <sub>1-3</sub> (Expt: 1.50 [4])	0.87 <sub>1-2</sub> , 0.86 <sub>1-3</sub> , 0.86 <sub>1-3</sub>
	C <sub>n</sub> =C <sub>n</sub>	1.31 <sub>2-2</sub> , 1.32 <sub>3-3</sub> (Expt: 1.34 [4])	1.92 <sub>2-2</sub> , 1.84 <sub>3-3</sub>
	C <sub>1</sub> -Br	1.98 (Expt: 1.99 [4])	1.02

согласии с результатами квантово-химических расчетов [13]. В качестве теста для пригодности используемого нами метода были выполнены расчеты колебательного спектра для чистого фуллерена C<sub>60</sub>. Найденные нами частоты и интенсивности четырех ИК мод симметрии T<sub>1u</sub> (575, 610, 1242, 1549 см<sup>-1</sup> и 1.01, 0.14, 0.29, 0.36 Debye<sup>2</sup>/Å<sup>2</sup> a.m.u. соответственно) находятся в удовлетворительном согласии с результатами *ab initio* расчетов методом DEPT [8] и экспериментом [14]. На рисунке представлены ИК спектры для C<sub>60</sub>F<sub>24</sub>, C<sub>60</sub>Cl<sub>24</sub> и C<sub>60</sub>Br<sub>24</sub>. Из сравнения частей рисунка *c* и *d* видно, что рассчитанный ИК спектр для C<sub>60</sub>Br<sub>24</sub> удовлетворительно передает структуру экспериментального ИК спектра для C<sub>60</sub>Br<sub>24</sub> [4].

Перечислим наиболее интересные особенности рассчитанных спектров.

1) Спектры C<sub>60</sub>Cl<sub>24</sub> и C<sub>60</sub>Br<sub>24</sub> похожи, заметно отличаясь от спектра C<sub>60</sub>F<sub>24</sub> для частот ниже 1500 см<sup>-1</sup>.

2) В спектрах всех молекул C<sub>60</sub>X<sub>24</sub> имеется щель в области частот 1500–1800 см<sup>-1</sup>.

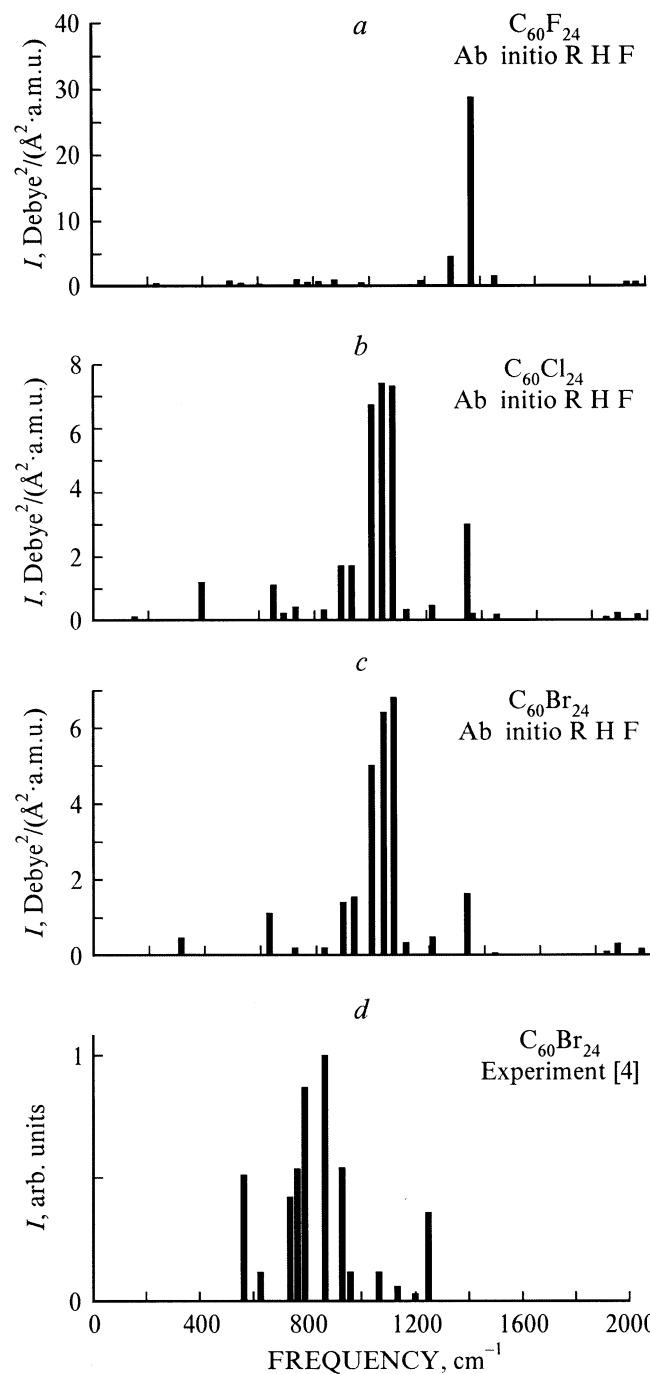
3) В области высоких частот 1800–2000 см<sup>-1</sup> спектры всех молекул C<sub>60</sub>X<sub>24</sub> формируются из колебаний двойных связей (включают только колебания атомов C<sub>2</sub> и C<sub>3</sub>). Всего в этой области имеется восемь мод (без учета вырождения), из них три ИК моды. Это находится в соответствии с результатами теоретико-группового анализа и экспериментальными данными для C<sub>60</sub>Br<sub>24</sub> [4].

4) В C<sub>60</sub>F<sub>24</sub> выше 1400 см<sup>-1</sup>, в C<sub>60</sub>Cl<sub>24</sub> выше 700 см<sup>-1</sup> и в C<sub>60</sub>Br<sub>24</sub> выше 450 см<sup>-1</sup> все колебательные моды являются с большой точностью чисто углеродными (атомы галогенов не участвуют в этих колебаниях).

5) В C<sub>60</sub>Cl<sub>24</sub> для частот ниже 140 см<sup>-1</sup> и в C<sub>60</sub>Br<sub>24</sub> для частот ниже 100 см<sup>-1</sup> все колебательные моды с большой точностью являются чисто галогенными.

6) Все моды, связанные с изменением длин связей галоген-углерод (stretching carbon-halogen modes), и другие смешанные галоген-углеродные моды лежат в области частот 140–700 см<sup>-1</sup> для C<sub>60</sub>Cl<sub>24</sub> и 100–450 см<sup>-1</sup> для C<sub>60</sub>Br<sub>24</sub> соответственно.

Отметим, что вычисленные частоты примерно на 10% превосходят частоты экспериментального спектра. Одним из интересных следствий проведенного анали-



Колебательный ИК спектр молекул C<sub>60</sub>X<sub>24</sub>: *a, b, c* — расчеты (данная работа), *d* — эксперимент [4]. *a* — C<sub>60</sub>F<sub>24</sub>, *b* — C<sub>60</sub>Cl<sub>24</sub>, *c* и *d* — C<sub>60</sub>Br<sub>24</sub>.

за является то, что группа из семи наиболее интенсивных ИК мод, наблюдаемых в  $C_{60}Br_{24}$  в диапазоне  $550-1250\text{ cm}^{-1}$ , соответствует колебаниям углеродного каркаса. Таким образом, три ИК моды с симметрией  $T_{1u}$ , которые по симметричным соображениям могут быть связаны с изменением длины связи бром-углерод [4,6], должны находиться в области частот  $100-400\text{ cm}^{-1}$ .

Расчеты частично были выполнены с использованием высокопроизводительного вычислительного кластера Санкт-Петербургского государственного университета.

## Список литературы

- [1] The Fullerenes / Ed. by H.W. Kroto, J.E. Fisher, D.E. Cox. Pergamon, Oxford (1993).
- [2] А.В. Елецкий, Б.М. Смирнов. УФН **165**, 977 (1995).
- [3] P.L. Birkett, P.B. Hitchcock, H.W. Kroto, R. Taylor, D.R.M. Walton. Nature **357**, 479 (1992).
- [4] F.N. Tebbe, R.L. Harlow, D.B. Chase, D.L. Thorn, G.C. Campbell, J.C. Calabrese, N. Herron, R.J. Young, E. Wasserman. Science **256**, 822 (1992).
- [5] P.R. Birkett, H.W. Kroto, R. Taylor, D.R.M. Walton, R.I. Grose, P.J. Hendra, P.W. Fowler. Chem. Phys. Lett. **205**, 399 (1993).
- [6] M.R. Resmi, L. George, S. Singh, T. Pradeep, K.U. Sankar. J. Mol. Structure **435**, 11 (1997).
- [7] M.F. Limonov, Yu.E. Kitaev, A.V. Chugreev, V.P. Smirnov, Yu.S. Grushko, S.G. Kolesnik, S.N. Kolesnik. Phys. Rev. **B57**, 7586 (1998).
- [8] P.J. Fagan, B. Chase, J.C. Calabrese, D.A. Dixon, R. Harlow, P.J. Krusic, N. Matsuzawa, F.N. Tebbe, D.L. Thorn, E. Wasserman. In Ref. [1]. P. 75.
- [9] P. Giannozzi, S. Baroni. J. Chem. Phys. **100**, 8537 (1994).
- [10] A.A. Granovsky. [www http: // classic.chem.msu.su / gran / games / index.html](http://classic.chem.msu.su/gran/games/index.html).
- [11] M.W. Schmidt, K.K. Baldrige, J.A. Boatz, S.T. Elbert, M.S. Gordon, J.J. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K.A. Nguyen, S. Su, T.L. Windus, M. Dupuis, J.A. Montgomery. J. Comput. Chem. **14**, 1347 (1993).
- [12] I. Mayer. Theoret. Chim. Acta **67**, 315 (1985); Int. J. Quantum Chem. **29**, 73 (1986); *ibid.* **29**, 477 (1986).
- [13] Yu.E. Kitaev, L.V. Laisheva, M.F. Limonov, R.A. Evarestov, A.V. Leko, V.A. Veryazov, Yu.S. Grushko, S.G. Kolesnik, S.N. Kolesnik. Mol. Mater. **7**, 217 (1996).
- [14] P.C. Eklund, P. Zhou, K. Wang, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus. In Ref. [1]. P. 221.