

Влияние дефектов углеродной сетки на статическую поляризуемость фуллеренов

© О.В. Седельникова*, Л.Г. Булушева*, А.В. Окотруб*,**

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

** Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск, Россия

E-mail: bul@che.nsk.ru

(Поступила в Редакцию 18 октября 2007 г.)

В окончательной редакции 5 февраля 2008 г.)

На примере фуллеренов C_{60} , C_{70} , C_{80} , C_{168} продемонстрировано, что расчет статической поляризуемости в рамках полуэмпирического MNDO-приближения, включенного в пакет квантово-химических программ MORAS, дает значения, сопоставимые с экспериментом и с результатами неэмпирического B3LYP-метода, использующего базисный набор 6-31G(d, p). Метод MNDO использован для исследования влияния топологических дефектов (пяти-, семи- и восьмичленных колец), вакансий, полученных удалением пентагона, а также атомов азота и бора на геометрические параметры и поляризуемость фуллеренов C_{60} , C_{240} , C_{540} . Показано, что поляризуемость фуллерена с топологическими дефектами выше поляризуемости идеального икосаэдрического фуллерена. Образование вакансий в углеродном каркасе приводит к линейному уменьшению поляризуемости фуллерена, при этом удельная поляризуемость возрастает. При разнесении атомов азота или бора на углеродном каркасе поляризуемость гетерофуллерена выше, чем при расположении гетероатомов рядом друг с другом.

Работа выполнена при поддержке НАТО (проект CBP.NR.SFPP 981051) и ИНТАС-СО РАН (проект № 06-1000015-9225) и Программы „Развитие научного потенциала высшей школы“ (проект № 2.1.2/2115).

PACS: 73.61.Wp, 31.15.bu, 31.15.ap, 41.20.Cv

1. Введение

Поляризационные свойства химического соединения определяются его пространственной и электронной структурой. Высоких значений поляризуемости следует ожидать для больших по размеру молекул (кластеров) с подвижной электронной системой. Данными характеристиками обладают каркасные углеродные молекулы — фуллерены, и для наиболее распространенных представителей этого класса соединений фуллеренов C_{60} и C_{70} измеренные величины статической поляризуемости составляют 76.5 ± 8 [1] и $102 \pm 14 \text{ \AA}^3$ [2] соответственно. Идеальные каркасы фуллеренов состоят из шестичленных колец (гексагонов) и 12 пятичленных колец (пентагонов), которые необходимы для образования замкнутого полиэдра. Теоретические исследования гигантских фуллеренов (C_{240} и больше) показали, что полиэдрические фуллерены энергетически более стабильны, чем их сферические изомеры [3]. Образование фуллеренов сферической формы происходит при сравнительно невысоких температурах отжига углеродного вещества [4,5] или в результате электронного облучения полиэдрической частицы [6]. По результатам моделирования сферичность фуллерена достигается при введении в структуру углеродного каркаса топологических дефектов (пяти-, семи- и восьмичленных колец) или атомных вакансий [7–9]. Кроме того, при определенных условиях синтеза возможно встраивание гетероатомов, например атомов азота [10], в углеродный каркас. Дефекты могут

изменять поляризуемость фуллерена, и контролируемое создание определенного типа дефекта в углеродной сетке может быть использовано для воздействия на оптические свойства материала на основе фуллеренов.

Квантово-химические расчеты статической поляризуемости молекул C_{60} , C_{70} показали, что для получения величин, сопоставимых с экспериментом, необходимо использовать неэмпирические методы с базисными наборами, включающими диффузные функции [11,12]. Такие вычисления математически сложны и требуют значительных затрат компьютерных ресурсов, поэтому для расчета поляризуемости фуллеренов большого размера применяют различные классические и полуклассические схемы [13–16]. Наибольшую эффективность для расчета статической поляризуемости каркасных углеродных систем показала монополь-дипольная модель, учитывающая отклик свободного заряда на приложенное электрическое поле [14]. В модели используется один параметр, подобранный под имеющиеся экспериментальные и теоретические данные для фуллеренов C_{60} , C_{70} и углеродных нанотрубок, что делает модель неприменимой для расчета гетероструктур или структур с вакансиями.

В настоящей работе для исследования поляризуемости фуллеренов C_{60} , C_{240} , C_{540} в зависимости от наличия вакансий, атомов азота и бора или топологических дефектов в углеродной сетке каркаса использован полуэмпирический метод MNDO (modified neglect of differential overlap — модифицированное пренебрежение дифференциальным перекрыванием [17]). Данный

Таблица 1. Величины статической поляризуемости молекул фуллеренов, полученные в рамках различных квантово-химических приближений, в сравнении с экспериментальными значениями

Молекула (симметрия)	V3LYP/6-31G, Å ³	V3LYP/6-31G(d), Å ³	V3LYP/6-31G(d, p), Å ³	MNDO, Å ³	Эксперимент, Å ³
C ₆₀ (I _h)	68.2	69.8	75.2	85.9	76.5 ± 8.0 [1]
C ₇₀ (D _{5h})	79.0	84.3	94.4	102.3	102.0 ± 14.0 [2]
C ₈₀ (I _h)			129.1	126.7	
C ₁₆₈ (O _h)			264.0	263.7	

метод учитывает направленность *p*-орбиталей при расчете двухэлектронных двухцентровых интегралов, что позволяет корректно воспроизводить различные физико-химические характеристики соединений, особенно молекул, состоящих из элементов второго периода [18]. Цель работы заключается в установлении закономерностей между структурными параметрами каркаса фуллерена и величиной статической поляризуемости.

2. Обоснование метода расчета

Статическая поляризуемость фуллеренов рассчитывалась с использованием пакета квантово-химических программ MOPAC 2002 (J.J.P. Stewart. Fujitsu Limited, Tokyo, Japan, 1999). Среднее значение поляризуемости определялось как одна треть от следа матрицы поляризуемости. Компоненты матрицы рассчитывались двумя способами: из изменения 1) дипольного момента и 2) теплоты образования молекулы при приложении внешнего электрического поля. Самосогласованный расчет молекулы проводился по 36 точкам, соответствующим разным направлениям и амплитудам приложенного поля. Точность расчета оценивалась из сравнения величин поляризуемости, полученных двумя способами; для всех рассчитанных фуллеренов они совпадали с точностью до первого знака после запятой.

Все полуэмпирические методы, включенные в пакет MOPAC, недооценивают величину статической поляризуемости химического соединения. Однако для MNDO-приближения реализована „моноатомная“ поправка для некоторых элементов второго и третьего периода, в частности, для углерода, бора и азота, что позволяет уменьшить среднюю ошибку расчета. Данный факт был учтен при выборе полуэмпирического приближения для вычисления поляризуемости фуллеренов. Кроме того, было проведено тестирование выбранного метода с использованием экспериментальных данных для молекул C₆₀ и C₇₀ и результатов расчета фуллеренов C₈₀ и C₁₆₈ „гибридным“ методом V3LYP, соединяющим приближение Хартри–Фока и теорию функционала плотности. В рамках V3LYP-метода электронные взаимодействия рассчитываются с использованием трехпараметрического гибридного функционала Беке [19] и корреляционного функционала Ли, Янга, Пара [20]; метод включен в пакет квантово-химических программ Jaguar

(version 6.5, Schrödinger, LLC, N. Y., USA, 2005). Оптимизация геометрии молекул в рамках MNDO-приближения проводилась до величины градиента 10⁻⁵ kcal/mol. При V3LYP-расчете геометрия молекул C₆₀, C₇₀, C₈₀ и C₁₆₈ оптимизировалась аналитическим методом до величины градиента 10⁻⁴ атомных единиц. Так как значение поляризуемости, получаемое в рамках неэмпирического расчета, имеет сильную зависимость от базиса атомных орбиталей [21], в настоящей работе были проведены вычисления с базисными наборами 6-31G, 6-31G(d) и 6-31G(d, p).

Результаты расчета статической поляризуемости молекул C₆₀, C₇₀, C₈₀ и C₁₆₈ методами MNDO и V3LYP, а также экспериментальные значения поляризуемости для фуллеренов C₆₀ и C₇₀ сведены в табл. 1. Сравнение величин поляризуемости C₆₀ и C₇₀, рассчитанных с использованием различных базисных наборов в рамках V3LYP-метода, с экспериментом показывает, что для получения значимых результатов необходимо использовать 6-31G(d, p)-базис, включающий поляризационные и диффузные функции. В связи с этим вычисления каркасных молекул C₈₀ и C₁₆₈ были проведены в 6-31G(d, p)-базисе. Из анализа данных табл. 1 следует, что величины статической поляризуемости фуллеренов C₆₀ и C₇₀, вычисленные в приближении MNDO, лежат в пределах экспериментальной погрешности, и поляризуемость каркасных молекул C₈₀ и C₁₆₈ хорошо согласуется с данными V3LYP-расчета. Таким образом, полуэмпирический подход MNDO обеспечивает точность, сравнимую с точностью неэмпирического метода, использующего базисный набор 6-31D(d, p), при разумных затратах времени и может быть применен при расчетах гигантских фуллеренов.

3. Результаты и обсуждение

3.1. Топологические дефекты. Влияние топологии замкнутой графитовой сетки на статическую поляризуемость исследовано на примере фуллеренов C₂₄₀ и C₅₄₀. Рассчитаны идеальные икосаэдрические молекулы и структуры, включающие семи- и восьмичленные кольца (гептагоны и октагоны). Топологические дефекты формировались с помощью перестановок Стоуна–Уэлса, заключающихся в повороте C–C-связей в графитовой сетке на 90° [22]. Одна перестановка трансформирует

Таблица 2. Геометрические параметры икосаэдрического и сферического изомеров C_{240} и C_{540} : минимальная l_{\min} и максимальная l_{\max} длины связи, минимальный R_{\min} , максимальный R_{\max} и средний R радиусы молекулы, максимальное отклонение от сферичности Δ

Молекула (симметрия)	$l_{\min}, \text{Å}$	$l_{\max}, \text{Å}$	$R_{\min}, \text{Å}$	$R_{\max}, \text{Å}$	$R, \text{Å}$	$\Delta, \text{Å}$
$C_{240}(I_h)$	1.39	1.46	7.03	7.43	7.16	0.27
$C_{240}(O_h)$	1.38	1.49	7.15	7.27	7.20	0.07
$C_{540}(I_h)$	1.39	1.45	10.33	11.47	10.65	0.82
$C_{540}(D_{2h})$	1.38	1.56	10.65	10.91	10.84	0.07

четыре гексагона в два пентагона и два гептагона, последовательный поворот двух связей, соединяющих вершины гексагона с вершинами пентагонов, позволяет получить один октагон и четыре пентагона. Для фуллерена C_{240} было получено три изомера с двумя, четырьмя и восьмью октагонами в структуре. Октагоны были сформированы таким образом, чтобы обеспечить максимальную симметрию молекулы. Структуры изомеров C_{240} симметрии I_h , D_{2h} , D_{4h} и O_h , оптимизированные MNDO-методом, представлены на рис. 1, *a-d*. С увеличением числа топологических дефектов в сетке фуллерена C_{240} происходит трансформация полиэдра в структуру сферической формы (изомер O_h -симметрии). Структура изомера C_{540} сферической формы, включающая 64 гептагона и 76 пентагонов (рис. 1, *f*), была построена на основе данных работы [8]. Геометрические параметры икосаэдрического и сферического изомеров фуллеренов C_{240} и C_{540} представлены в табл. 2. Основные эффекты, связанные с введением топологических дефектов в структуру фуллерена I_h -симметрии, состоят в увеличении разброса длин связей, возрастании среднего радиуса молекулы, уменьшении отклонения от сферичности. Данные эффекты становятся более выраженными с увеличением размера молекулы фуллерена.

Рассчитанные значения статической поляризуемости фуллеренов C_{240} и C_{540} приведены в табл. 3. Здесь же представлены полные энергии молекул. По результатам MNDO-расчета икосаэдрическая форма фуллерена является энергетически более выгодной, что согласуется с литературными данными [3]. Измерение топологии углеродной сетки фуллерена C_{240} практически не влияет на его поляризуемость, что может объясняться незначительным изменением среднего радиуса молеку-

лы. Действительно, при трансформации I_h -изомера в O_h -изомер величина ΔR составляет 0.04 Å. Существенно более заметные различия в поляризуемости изомеров наблюдаются для фуллерена C_{540} . Рассчитанная поляризуемость D_{2h} -изомера на ~ 9% превышает поляризуемость I_h -изомера, что связано с увеличением среднего радиуса молекулы на 0.19 Å при переходе к сферической форме. Аналогичные данные были получены при расчете полиэдрического и сферического изомеров C_{1500} в монополь-дипольном приближении [23].

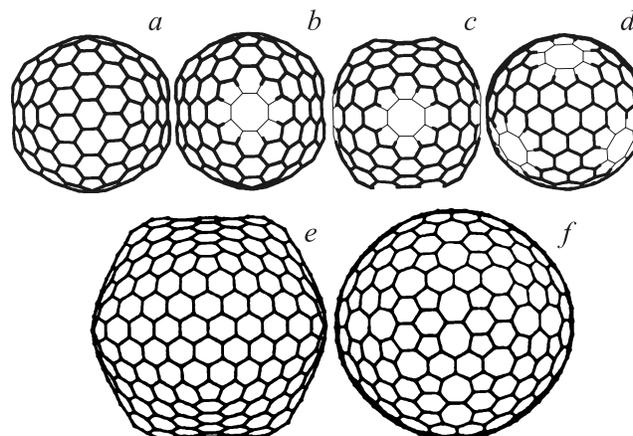


Рис. 1. Структуры изомеров фуллеренов C_{240} и C_{540} , полученные в результате оптимизации геометрии в MNDO-приближении. Изомер C_{240} I_h -симметрии включает 12 пентагонов (*a*), D_{2h} -симметрии — 2 октагона и 16 пентагонов (*b*), D_{4h} -симметрии — 4 октагона и 20 пентагонов (*c*), O_h -симметрии — 8 октагонов и 24 пентагона (*d*). Октагоны показаны тонкими линиями. Изомер C_{540} I_h -симметрии включает 12 пентагонов (*e*), D_{2h} -симметрии — 64 гептагона и 76 пентагонов [8] (*f*).

Молекула фуллерена может быть представлена сферой с эффективным радиусом R_{eff} , что позволяет рассчитать ее поляризуемость в рамках классической электростатики. Решение уравнения Пуассона приводит к следующему выражению для поляризуемости фуллерена:

$$\alpha = \frac{3}{4} R_{\text{eff}}^3 = \frac{3}{4} (R + a)^3,$$

где R — средний радиус фуллерена, a — „полутолщина“ π -электронного облака, определяемая как половина радиуса Ван-дер-Ваальса для атома углерода, $a \approx 0.9 \text{ Å}$ [13]. Зависимости поляризуемости фуллеренов

Таблица 3. Величины поляризуемости α и полной энергии B^{tot} молекул фуллеренов различной симметрии, полученные в приближении MNDO

Параметр	C_{240}				C_{540}	
	I_h	D_{2h}	D_{4h}	O_h	I_h	D_{2h}
$\alpha, \text{Å}^3$	394.1	400.9	400.4	392.4	997.2	1086.1
$B^{\text{tot}}, \text{eV}$	-30630.6	-30626.1	-30612.3	-30625.6	-68960.4	-68892.4

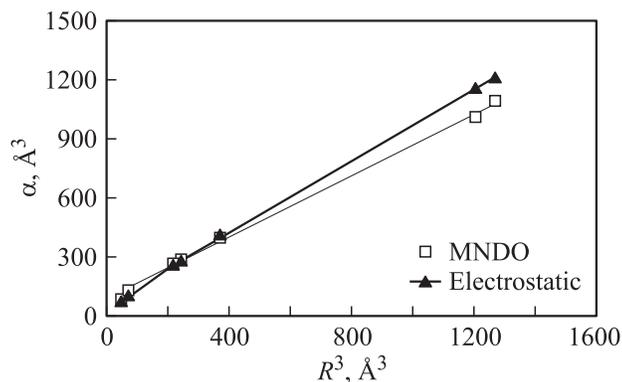


Рис. 2. Зависимости поляризуемости α фуллеренов от куба среднего радиуса R^3 молекул, рассчитанные в рамках электростатического и MNDO-приближений.

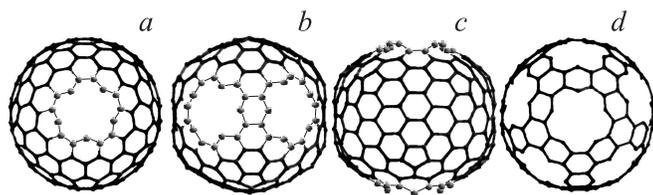


Рис. 3. Оптимизированные структуры каркасных фуллеренов на основе C_{240} с вакансиями. *a* — удален один пентагон (C_{240_1}), *b* — удалены два соседних пентагона ($C_{240_2^*}$), *c* — удалены два противоположных пентагона (C_{240_2}), *d* — удалены все пентагоны (C_{240_12}). Для структур C_{240_1} , $C_{240_2^*}$ и C_{240_2} выделена граница вакансий.

от R^3 , полученные в рамках классической модели и из MNDO-расчета, сравниваются на рис. 2. Приведены данные для C_{60} , C_{80} , C_{168} , C_{180} , сферического и икосаэдрического изомеров C_{240} и C_{540} . Используемые приближения дают близкие значения поляризуемости для фуллеренов малого размера ($R < 7.5 \text{ \AA}$). Однако учет в электростатическом приближении только π -электронов приводит к завышению поляризуемости фуллеренов большого размера. Для молекул $C_{540}(I_h)$ и $C_{540}(O_h)$ значения поляризуемости переоцениваются на 15 и 12% по сравнению с MNDO-расчетом. Этот факт связан в первую очередь с зависимостью размера π -электронного облака от напряженности и кривизны структуры углеродного каркаса, которая не принимается во внимание в электростатическом приближении.

3.2. Вакансионные дефекты. Квантово-химическое моделирование структуры дефектов в графене и стенках углеродных нанотрубок показывает, что вакансии, полученные при удалении соседних атомов, перестраиваются с формированием топологических дефектов [24,25]. С целью создания вакансий, на границах которых были бы расположены двухкоординированные атомы углерода, было предложено удалить из каркаса фуллерена атомы, составляющие пентагоны. Предпочтительность удаления пентагона целиком, кроме того, связана с „напряженностью“ формирующих его угле-

родных связей. Для создания вакансионных дефектов был выбран фуллерен C_{240} , из структуры которого было удалено от одного до двенадцати пентагонов. Полученные дефекты структуры обозначены следующим образом: $C_{240_n^*}$, где n — число удаленных пентагонов, наличие * указывает на то, что удаленные пентагоны являлись соседями. Были рассчитаны следующие структуры: C_{240_1} , $C_{240_2^*}$, C_{240_2} , $C_{240_3^*}$, $C_{240_4^*}$, C_{240_4} , $C_{240_5^*}$, C_{240_8} , C_{240_10} и C_{240_12} . Оптимизированные геометрии первых трех каркасов, полученных удалением одного пентагона, двух соседних пентагонов и двух пентагонов, находящихся на полюсах молекулы, а также геометрия последнего из перечисленных выше каркасов, полученного при удалении всех пентагонов из C_{240} , представлены на рис. 3. Видно, что релаксация геометрии „дырявых“ фуллеренов незначительно изменяет границу вакансий, сохраняя ее зигзагообразный край. Форма наиболее дефектной молекулы C_{240_12} (рис. 3, *d*) близка к сферической.

Рассчитанные значения статической поляризуемости структур с вакансионными дефектами представлены в табл. 4. При создании вакансий в углеродном каркасе происходит уменьшение поляризуемости молекулы. Данный результат является ожидаемым, так как величина поляризуемости зависит от числа атомов системы N и для идеальной сферы пропорциональна $N^{1.5}$. Удаление одного пентагона (структура C_{240_1}) и двух не соседних пентагонов (структура C_{240_2}) из молекулы фуллерена приводит к уменьшению величины поляризуемости соответственно на 3.4 и 6.9 \AA^3 . Поляризуемость изменяется практически аддитивно с увеличением числа вакансий в углеродной сетке, однако эта зависимость нарушается, если вакансии расположены рядом друг с другом. Действительно, при удалении одного и того же числа атомов из структуры фуллерена величины поляризуемости каркасов в изомерах C_{240_2} и $C_{240_2^*}$ и C_{240_4} и $C_{240_4^*}$ заметно различаются. На рис. 4, *a* представлены значения поляризуемости идеального фуллерена C_{240} и дефектных структур на его основе, полученные по

Таблица 4. Рассчитанные в приближении MNDO статическая поляризуемость α и удельная поляризуемость α/N фуллеренов с вакансионными дефектами

Молекула	$\alpha, \text{\AA}^3$	$\alpha/N, \text{\AA}^3$
C_{240}	394.1	1.64
C_{240_1}	390.7	1.66
$C_{240_2^*}$	387.8	1.68
C_{240_2}	387.2	1.68
$C_{240_3^*}$	382.2	1.70
$C_{240_4^*}$	377.6	1.72
C_{240_4}	381.6	1.73
$C_{240_5^*}$	372.7	1.73
C_{240_8}	361.5	1.80
C_{240_10}	345.0	1.81
C_{240_12}	332.5	1.85

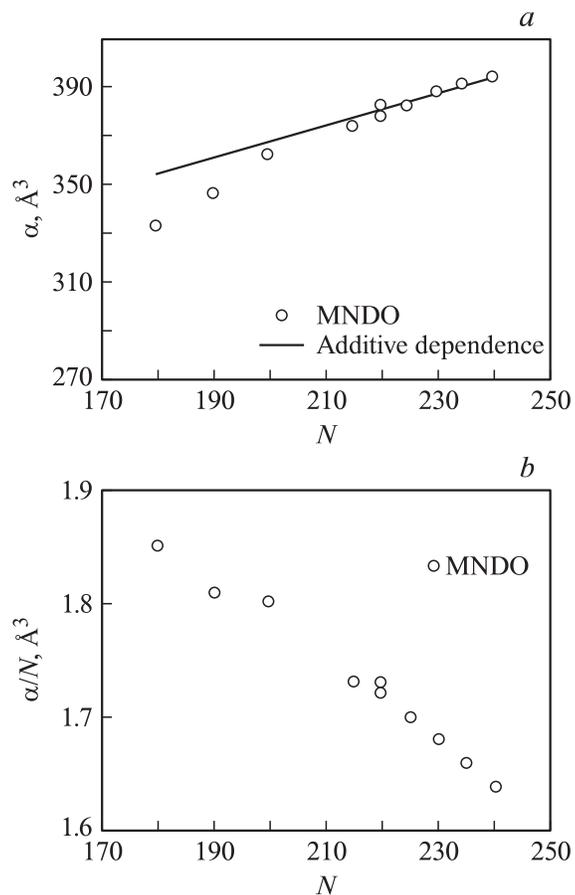


Рис. 4. Зависимости поляризуемости (а) и удельной поляризуемости (б) фуллерена C_{240} и углеродных каркасов на основе фуллерена C_{240} с вакансионными дефектами от числа атомов. Прямая на части а соответствует ожидаемой поляризуемости каркасов на основе C_{240} с вакансионными дефектами в предположении аддитивного уменьшения поляризуемости с образованием дополнительного дефекта.

результатам MNDO-расчета, а также зависимость поляризуемости от числа атомов N углеродного каркаса, которую следовало бы ожидать, если бы поляризуемость аддитивно уменьшалась на 3.4\AA^3 при удалении каждого пентагона из фуллерена C_{240} . MNDO-значения близки к „аддитивной“ зависимости в интервале изменения N от 220 до 240, когда число удаленных атомов значительно меньше общего числа атомов каркаса, и заметно отклоняются от этой зависимости при увеличении числа вакансионных дефектов. Неаддитивное изменение поляризуемости сильно дефектных фуллеренов может быть связано с взаимодействием соседних вакансий. Локализация π -электронов на гексагонах, разделяющих соседние вакансии (рис. 3, *b, d*), ограничивает подвижность электронного облака молекулы, что уменьшает отклик системы на внешнее электрическое поле. В случае фуллерена C_{240} взаимное влияние двух соседних вакансий приводит к уменьшению статической поляризуемости в среднем на $\sim 0.6 \text{\AA}^3$.

Образование вакансий незначительно изменяет размер молекулы фуллерена. Так, средний радиус каркаса C_{240-12} составляет 7.06\AA , что на 0.1\AA меньше среднего радиуса икосаэдрического C_{240} , при этом поляризуемость дефектного фуллерена уменьшается на 16%. Таким образом, поляризуемость фуллеренов с большим числом вакансий не может определяться только средним размером молекулы и описываться классической моделью проводящих шаров, необходимо учитывать электронное состояние молекулы. Для выявления воздействия электронного состояния фуллерена на его поляризационные свойства была рассчитана удельная поляризуемость каркасов на основе C_{240} . Значения удельной поляризуемости α/N представлены на рис. 4, *b*. Зависимость α/N от числа атомов системы противоположна зависимости, полученной для статической поляризуемости α (рис. 4, *b*). Образование вакансий в фуллерене C_{240} приводит к уменьшению величины α и увеличению α/N , что объясняется уменьшением эффективной поверхности электронного облака за счет дефицита электронов в местах удаленных пентагонов.

3.3. Гетероатомы. В качестве гетероатомов углеродной сетки были выбраны бор и азот, являющиеся соседями углерода в периодической таблице химических элементов. Два и четыре атома углерода фуллеренов C_{60} и C_{240} были замещены на гетероатомы одного сорта. Исследование влияния взаимного расположения гетероатомов на поляризуемость фуллерена проведено для изомеров с максимально удаленными друг от друга дефектами и с дефектами, расположенными рядом. Рассчитанные структуры $C_{58}X_2$ и $C_{56}X_4$ ($X = B, N$) представлены на рис. 5. Два гетероатома расположены либо на противоположных полюсах молекулы (рис. 5, *a*), либо в одном гексагоне в параположении друг к другу (рис. 5, *b*). В фуллеренах с четырьмя дефектами гетероатомы размещались по экватору молекулы (рис. 5, *c*) или занимали параположения в смежных гексагонах (рис. 5, *d*). Оптимизация геометрии структур $C_{58}X_2$, $C_{56}X_4$, $C_{238}X_2$ и $C_{236}X_4$ показала, что введение атомов азота и бора в каркас фуллерена не приводит к изменению среднего радиуса молекулы. Кроме того, для обоих типов гетероатомов параположение является энергетически более выгодным.

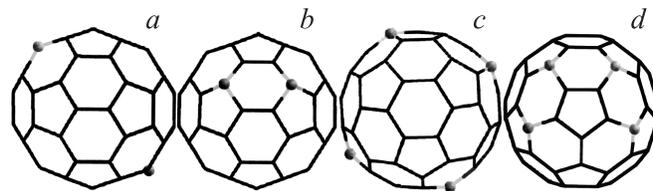


Рис. 5. Рассчитанные структуры гетерофуллеренов на основе C_{60} с двумя атомами бора (азота), расположенными на противоположных полюсах молекулы (а) и в параположении гексагона (б); с четырьмя атомами бора (азота), расположенными по экватору молекулы (с) и в параположениях смежных гексагонов (д).

Таблица 5. Величины поляризуемости α , потенциала ионизации I_p , изменения поляризуемости $\Delta\alpha$ и потенциала ионизации ΔI_p по сравнению с углеродным аналогом, рассчитанные для гетерофуллеренов

Молекула	Разнесенные гетероатомы				Гетероатомы в паразоложении			
	$\alpha, \text{Å}^3$	$\Delta\alpha, \%$	I_p, eV	$\Delta I_p, \text{eV}$	$\alpha, \text{Å}^3$	$\Delta\alpha, \%$	I_p, eV	$\Delta I_p, \text{eV}$
C ₅₈ N ₂	92.3	7.5	6.96	2.17	85.77	-0.2	8.41	0.72
C ₅₆ N ₄	90.1	4.8	7.56	1.57	85.3	-0.7	8.62	0.51
C ₅₈ B ₂	90.3	5.1	8.04	1.09	84.9	-1.2	9.02	0.11
C ₅₆ B ₄	87.3	1.6	8.59	0.54	83.6	-2.7	8.98	0.15
C ₂₃₈ N ₂	411.5	4.4	6.14	2.08	394.7	0.1	7.56	0.66
C ₂₃₆ N ₄	401.1	1.8	7.2	1.02	393.2	-0.2	7.79	0.43
C ₂₃₈ B ₂	408.4	3.6	7.05	1.17	393.4	-0.2	8.16	0.06
C ₂₃₆ B ₄	395.9	0.4	8.00	0.22	391.0	-0.8	8.18	0.04

Рассчитанные значения статической поляризуемости азот- и борсодержащих фуллеренов C₅₈X₂, C₅₆X₄, C₂₃₈X₂ и C₂₃₆X₄ представлены в табл. 5. Здесь же показано изменение поляризуемости гетерофуллерена по сравнению с углеродным аналогом ($\Delta\alpha$). Встраивание атомов азота или бора в удаленные друг от друга положения углеродного каркаса увеличивает поляризуемость молекулы, причем наибольший эффект достигается для структур с двумя гетероатомами. Более высокая поляризуемость азотсодержащих фуллеренов может объясняться большим числом электронов в атоме азота по сравнению с атомом бора. Поляризуемость изомеров C₅₈X₂, C₅₆X₄, C₂₃₈X₂ и C₂₃₆X₄ с паразоложением гетероатомов не столь заметно отличается от поляризуемости исходного фуллерена. При этом наблюдается противоположная зависимость — абсолютная величина $\Delta\alpha$ возрастает с увеличением числа атомов азота или бора. Для гетерофуллеренов на основе C₆₀ изменения в поляризуемости более заметны, что может быть связано с большей по сравнению с C₂₄₀ долей гетероатомов в каркасе.

Поляризация вещества возникает вследствие подвижности электронной оболочки, которую можно охарактеризовать величиной потенциала ионизации молекулы I_p . В табл. 5 приведены величины потенциала ионизации I_p гетерофуллеренов и изменения потенциала ионизации ΔI_p по сравнению с углеродным аналогом, рассчитанные в MNDO-приближении. Введение атомов азота или бора в каркас фуллерена приводит к уменьшению I_p и, таким образом, к увеличению размера электронного облака. Наименьшие значения I_p наблюдаются для структур с атомами азота и с гетероатомами в паразоложении, и именно эти структуры характеризуются наибольшей поляризуемостью.

4. Заключение

Полуэмпирическим методом MNDO, включенным в пакет квантово-химических программ MOPAC, проведено исследование влияния дефектности углеродной сетки на статическую поляризуемость фуллеренов C₆₀, C₂₄₀,

C₅₄₀. Показано, что изменение топологии сетки при формировании пяти-, семи- и восьмиричных углеродных колец увеличивает средний радиус каркаса, что приводит к возрастанию поляризуемости фуллерена. В связи с этим поляризуемость фуллеренов с топологическими дефектами может быть оценена в рамках классической электростатики. Поляризационные свойства фуллеренов с вакансионными дефектами и гетероатомами определяются как размером молекулы, так и ее электронным состоянием. Смежное расположение вакансий нарушает аддитивное уменьшение поляризуемости фуллерена с увеличением числа вакансий. Для азот- и борсодержащих фуллеренов наибольшие возмущения электронной системы достигаются при максимальном удалении двух гетероатомов друг от друга, что приводит к наиболее значительному возрастанию статической поляризуемости молекулы по сравнению с углеродным аналогом.

Список литературы

- [1] R. Antoine, P. Dugourd, D. Rayane, E. Benichou, M. Broyer, F. Chandezon, C. Guet. *J. Chem. Phys.* **110**, 9771 (1999).
- [2] I. Compagnon, R. Antoine, M. Broyer, P. Dugourd, J. Lerme, D. Rayane. *Phys. Rev. A* **64**, 025 201 (2001).
- [3] S. Itoh, P. Ordejon, D.A. Drabold, R.M. Martin. *Phys. Rev. B* **53**, 2132 (1996).
- [4] V.L. Kuznetsov, A.L. Chuvilin, Yu.V. Butenko, I.Yu. Mal'kov, V.M. Titov. *Chem. Phys. Lett.* **222**, 343 (1994).
- [5] Z.M. Sheng, J.N. Wang. *Carbon* **44**, 2089 (2006).
- [6] D. Ugarte. *Carbon* **33**, 9 (1995).
- [7] K.R. Bates, G.E. Scuseria. *Theor. Chem. Acc.* **99**, 29 (1998).
- [8] M.I. Heggie, M. Terrones, B.R. Eggen, G. Jungnickel, R. Jones, C.D. Latham, P.R. Briddon, H. Terrones. *Phys. Rev. B* **57**, 13 339 (1998).
- [9] H. Terrones, M. Terrones. *J. Phts. Chem. Solids* **58**, 1789 (1997).
- [10] C. He, N. Zhao, C. Shi, Z. Du, J. Li, L. Cui, F. He. *Scripta Mater.* **54**, 1739 (2006).
- [11] D. Jonsson, P. Norman, K. Ruud, H. Ågren, T. Helgaker. *J. Chem. Phys.* **109**, 572 (1998).

- [12] R.-H. Xie, G.W. Bryant, L. Jensen, J. Zhao, V.H. Smith. *J. Chem. Phys.* **118**, 8621 (2003).
- [13] Ph. Lambin, A.A. Lucas, J.-P. Vigneron. *Phys. Rev. B* **46**, 1794 (1992).
- [14] A. Mayer, Ph. Lambin, R. Langlet. *Appl. Phys. Lett.* **89**, 063 117 (2006).
- [15] Yung Hang Hu, Eli Ruckenstein. *J. Chem. Phys.* **123**, 214 708 (2005).
- [16] G.K. Gueorguiev, J.M. Pacheco, D. Tománek. *Phys. Rev. Lett.* **92**, 215 501 (2004).
- [17] M.J.S. Dewar, W. Thiel. *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 4899 (1977).
- [18] А.А. Войтюк. *ЖСХ* **29**, 138 (1988).
- [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] P. Fuentealba. *Phys. Rev. A* **58**, 4232 (1998).
- [22] A.J. Stone, D.J. Wales. *Chem. Phys. Lett.* **128**, 501 (1986).
- [23] R. Langlet, N. Geuquet, A. Mayer, L. Henrard, Ph. Lambin, M. Arab, F. Picaud, M. Devel, C. Girardet. Joint Int. Conf. „Nanocarbon and nanodiamond 2006“. Program and Book of Abstracts. St.Petersburg (2006). P. 63.
- [24] Gun-Do Lee, C.Z. Wang, Eujioon Yoon, Nong-Moon Hwang, Doh-Yeon Kim, K.M. Ho. *Phys. Rev. Lett.* **95**, 205 501 (2005).
- [25] A.V. Krasheninnikov, P.O. Lehtinen, A.S. Foster, R.M. Nieminen. *Chem. Phys. Lett.* **418**, 132 (2006).