

Квантовая химия гидрирования и метилирования молекулы фуллерена C_{60}

© С.С. Моливер, Ю.Ф. Бирюлин*

Ульяновский государственный университет,
432700 Ульяновск, Россия

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

E-mail: biryulin@nano.ioffe.rssi.ru

(Поступила в Редакцию 30 декабря 1999 г.
В окончательной редакции 23 марта 2000 г.)

Выполнены расчеты электронной структуры молекулы фуллерена C_{60} в случае ее гидрирования и метилирования с переменным (от 1 до 12) числом образующихся ковалентных связей. Результаты квантово-химического расчета сопоставлены с экспериментальными данными оптических исследований пленок синтезированных фуллеренсодержащих звездообразных полистиролов с переменным числом ковалентно присоединенных к фуллерену лучей полимера. Методом ΔSCF с учетом поляризации исследованы зависимости оптических спектров гидрированного и метилированного фуллерена от изомерного состава. Найдены энергии образования изомеров, с помощью которых можно представить форму оптического спектра реальной смеси изомеров, образующейся на выходе реакции химического синтеза. Наименьшей энергией обладают наиболее симметричные изомеры, их энергии связи отличаются незначительно, если насыщенные связи располагаются как можно более равномерно по поверхности фуллерена. Тип расположения насыщенных связей отражается в поляризационных зависимостях. В соответствии с экспериментальными данными, в ряду изомеров с наибольшей энергией связи энергия оптических переходов растет с числом насыщенных связей фуллерена.

Работа выполнена в рамках межотраслевой научно-технической программы России "Фуллерены и атомные кластеры" по проекту 98076 "Полимер-2", а также поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (проект 98-02-03327).

Открытие в 1985 г. [1] третьей аллотропной формы углерода — фуллеренов — и последующие разработка метода их получения в макроколичествах [2], а также активное изучение химических и физико-химических свойств [3] показали перспективность использования C_{60} с целью создания широкого спектра новых, фуллеренсодержащих соединений [3–6]. С опубликованием работы [1] к проблемам фуллеренов обратились и теоретики. Появились публикации, в которых методами квантовой химии в различных приближениях исследовалось электронное строение I_h-C_{60} , его изомеров, анионов, катионов и т.д. Расчеты, выполненные как полуэмпирическими, так и ab initio методами [4], позволили оценить изменения в энергетической структуре молекулярных орбиталей (МО) фуллерена под воздействием химических связей разного типа.

В данной работе приведены результаты расчета молекулы фуллерена в случае ее гидрирования и метилирования с переменным (от 1 до 12) числом образующихся ковалентных связей. Дигидрофуллерен $C_{60}H_2$ получали ранее [7] избирательным гидроцирконированием C_{60} с последующим гидролизом. Теоретическая оценка всех возможных изомеров $C_{60}H_2$ показала, что многие из них устойчивы [8]. Реакция метилирования C_{60} была выбрана нами в качестве аналога химического синтеза фуллеренсодержащих звездообразных полистиролов [9,10] в предположении, что на МО и их энергии влияют в

основном атомы ближайшего окружения фуллерена (или ближайшее мономерное звено цепи полимера).

Результаты проведенного квантово-химического расчета сопоставлены с экспериментальными данными, полученными при оптических исследованиях пленок синтезированных фуллеренсодержащих звездообразных полистиролов с переменным числом присоединенных к C_{60} ковалентно лучей полимера [11]. Новизна работы заключается в том, что моделировались не только молекулы, но и молекулярные кристаллы, в том числе легированные. С учетом поляризации исследованы зависимости оптических спектров гидрированного и метилированного фуллеренов от изомерного состава; пользуясь энергиями образования изомеров, можно в принципе представить форму оптического спектра реальной смеси изомеров, образующейся на выходе реакции химического синтеза.

1. Метод расчета

Использована полуэмпирическая (INDO) квантово-химическая программа, пригодная как для замкнутых (RHF), так и для открытых (ROHF) электронных оболочек молекул и кристаллов [12,13]. Выбор параметризации диктовался вычислительными возможностями и накопленным опытом расчетов систем, состоящих из атомов Si и C.

Слэтеровские валентные атомные орбитали углерода оптимизированы по свойствам кристаллов алмаза, кубического карбида кремния и графита (постоянная решетки, энергия связи, объемный модуль упругости, структура валентной зоны). Методика оптимизации и физический смысл параметров описаны ранее [13], значения параметров с тех пор были несколько улучшены и с ними проведено большое количество расчетов дефектов и поверхностей с оборванными связями в системах, состоящих из атомов кремния и углерода.

Энергии электронных переходов вычислялись с помощью несамосогласованного приближения, известного в квантовой химии как Δ SCF [14], когда искомое состояние строится как суперпозиция детерминантов, образованных одноэлектронными возбуждениями основного, самосогласованного состояния. Молекулярные орбитали для детерминантов возбужденных состояний задавались согласно правилам отбора группы симметрии изомера, чтобы добиться наибольшей точности, исключив из гамильтониана все матричные элементы, тождественно равные нулю, и классифицировать термы возбуждений по неприводимым представлениям, в частности, определить тип оптического перехода и его поляризацию. Вычислительные возможности ограничивали расчет 600 детерминантами, этого достаточно, как показала проверка сходимости при уменьшении этого числа детерминантов.

2. Молекула C_{60} и однократно заряженные ионы

Метод задания координат атомов обеспечивает высокую точность: все атомы располагаются на сфере, радиус которой вычисляется по заданным двум межатомным расстояниям r_5 и r_6 , направления из центра к атомам также вычисляются с тем, чтобы молекула имела все элементы симметрии точечной группы икосаэдра I_h (рисунок *a*). Как следствие, орбитальные энергии и МО получаются с правильным вырождением. Основное состояние C_{60}^0 не имеет открытой оболочки, наивысшая заполненная МО (НОМО) h_u вырождена пятикратно, а наинизшая незаполненная (LUMO) t_{1u} — трехкратно (по ее неприводимому представлению преобразуются векторы).

По минимуму полной энергии найдены два параметра размера молекулы фуллерена: длина связей r_5 между атомами, образующими 12 правильных пятиугольников, и длина остальных связей r_6 . Результаты хорошо согласуются с экспериментальными данными (они приведены в скобках со ссылкой на обзор)

$$r_5 = 2.945 \text{ a.u.} = 1.56 \text{ \AA} (1.44 \pm 0.01 \text{ \AA} [15]),$$

$$r_6 = 2.845 \text{ a.u.} = 1.51 \text{ \AA} (1.39 \pm 0.01 \text{ \AA} [15]).$$

Энергия связи молекулы фуллерена найдена равной 5.6 eV/atom (7.0 [16], 7.4 [17]). Отметим, что при тех же атомных орбиталях энергии связи других модификаций

углерода были вычислены нами ранее [13]: для алмаза 7.4 eV/atom, для графита 7.8 eV/atom. Погрешность определения энергии связи свойственна расчету молекул, поскольку параметры атомных орбиталей подгонялись для воспроизведения свойств кристаллов [13], когда радиус суммирования обменных интегралов должен быть ограничен половиной постоянной решетки квазимолекулярной расширенной ячейки, в то время как для молекул этого ограничения нет. Однако эта погрешность не вносит ошибки в другие результаты; кроме того в экспериментальной практике гораздо чаще имеют дело с молекулярным гранцентрированным кубическим (ГЦК) кристаллом фуллерена. Его незначительное кристаллическое поле симметрии T_h помогает корректно учесть обменное взаимодействие при выбранной параметризации атомных орбиталей углерода.

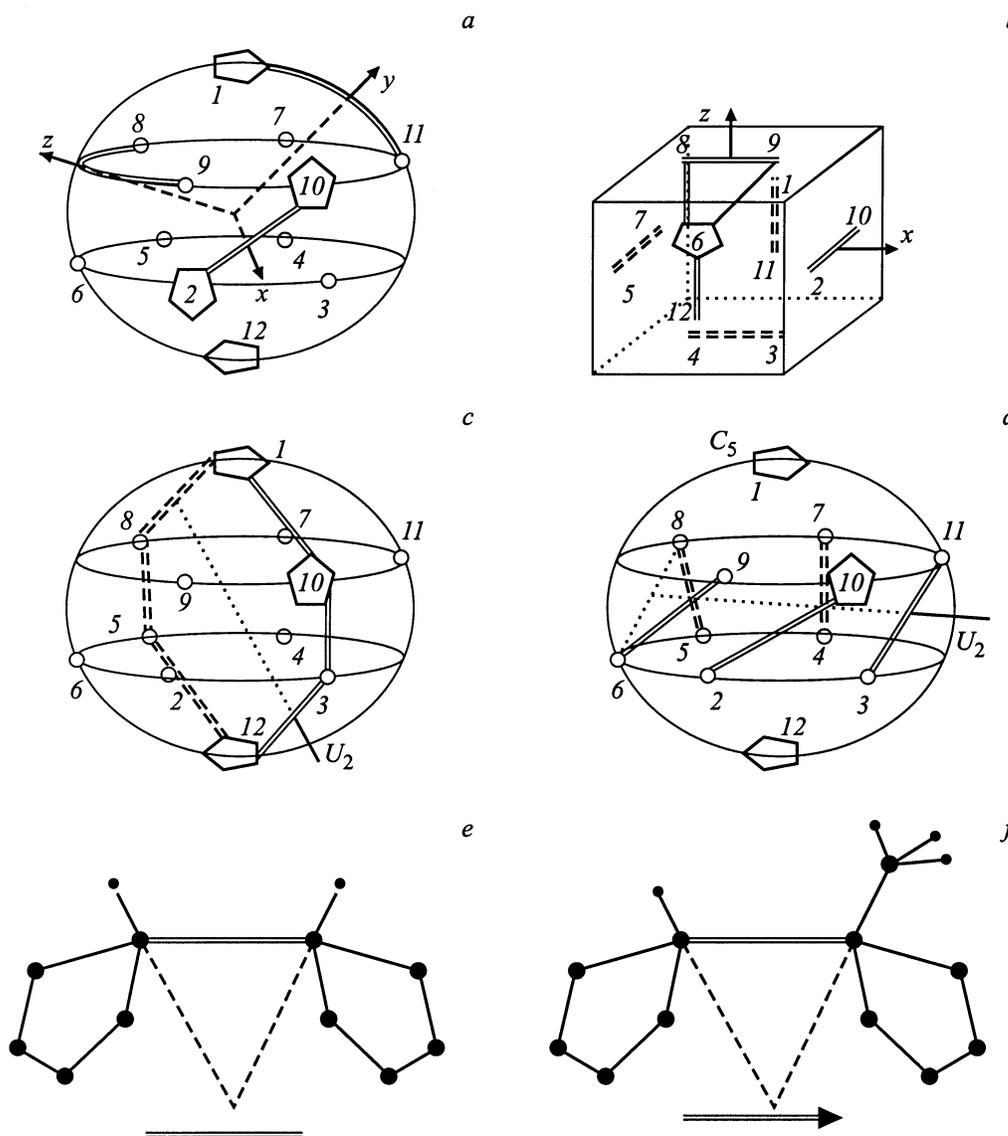
Найденные длины внутримолекулярных связей отвечают радиусу фуллерена $7.209 \text{ a.u.} = 381 \text{ \AA}$ (3.55 [4,16], 3.42 \AA [17]); варьирование этого радиуса при постоянном отношении длин связей позволило найти частоту полностью симметричных колебаний ("дышащая" мода) $\sim 500 \text{ cm}^{-1}$, что совпадает с экспериментальными данными [4,15].

Методом Δ SCF найдена энергия дипольно-разрешенного неполяризованного оптического перехода 2.764 eV (этот переход связывается с оптическим поглощением в области 3 eV [15]). Основной вклад в переход вносят возбуждения вида $h \rightarrow t$, т.е. с НОМО и близких к ней пятикратно вырожденных МО на триплетные МО, в том числе LUMO. В целом метод Δ SCF дает следующую картину низкоэнергетических синглетных электронных возбуждений:

$${}^1A_g \rightarrow \begin{cases} {}^1T_{2g} = 2.220 \text{ eV} \\ {}^1T_{1g} = 2.714 \text{ eV} \\ {}^1T_{1u} = 2.764 \text{ eV}^* \\ {}^1G_g = 2.820 \text{ eV} \\ {}^1T_{2u} = 2.838 \text{ eV} \\ {}^1G_u = 2.969 \text{ eV} \end{cases} .$$

Звездочкой помечен дипольно-разрешенный неполяризованный оптический переход. Следует подчеркнуть, что эти энергии внутримолекулярных электронных переходов соответствуют измерениям в газовой фазе, хотя они и близки к значениям для молекулярных кристаллов фуллерена или его растворов. Приведенная выше точность (единицы meV) нужна для сравнения энергий возбуждений друг с другом; если же сравнивать вычисленную энергию какого-либо возбуждения с его экспериментальным значением, то требуется округление. Экспериментальные значения для возбуждений в четные состояния (g) лежат в диапазоне 2 eV [18].

Однократно заряженные ионы имеют открытые оболочки: положительный ион (h_u)⁹, отрицательный ион (t_{1u})¹, расчет их электронной структуры проведен ограниченным методом Хартри–Фока для открытой оболочки (ROHF) [12]. С помощью сравнения их полных



a — строение фуллерена C_{60} . Атомы сгруппированы в двенадцать правильных пятиугольников со стороной r_5 , которые образованы сечением вершин икосаэдра. Для лучшего восприятия показаны только некоторые из пятиугольников, их относительный размер уменьшен по сравнению с истинным. *b* — кубический аспект. Выделенные двойные связи (куб) образуют подгруппу T_h . *c* — тригональный аспект. Выделенные двойные связи (экватор) опоясывают одну из осей третьего порядка, проходящую через центры треугольников (2–6–9) и (4–7–11), сохраняются диэдрические оси типа U_2 . *d* — пентагональный аспект. Выделенные двойные связи (тропик) опоясывают одну из осей пятого порядка, сохраняются диэдрические оси типа U_2 . *e* — гидрирование двойной связи. Атомы углерода показаны более крупными черными кружками, чем атомы водорода. Условное обозначение (внизу) используется для изображения изомеров, образованных n -кратным гидрированием: оно заменяет n двойных связей на схеме фуллерена. *f* — метилирование двойной связи. Условное обозначение (внизу) используется для изображения изомеров, образованных n -кратным метилированием: оно заменяет n двойных связей на схеме фуллерена, стрелка указывает на один из двух вариантов насыщения связи.

энергий с энергией нейтральной молекулы найдены: потенциал ионизации $IP = 7.0\text{ eV}$ (7.61 [16], 7.58 [17]) и сродство к электрону $EA = -0.01\text{ eV}$ (2.6–2.8 [4], 2.65 [16,17]). Согласно с экспериментом получается у описанной ниже модели ГЦК кристалла со слабой связью между молекулами фуллерена. Отрицательный заряд каждого электрона, вносимого ионом C_{60}^- , компенсировался положительной добавкой в $e/60$ к заряду каждого ядра, так что модель электрически нейтральна.

Ее расчет по методу ROHF дал $EA = +3.5\text{ eV}$, что лучше соответствует эксперименту.

3. Примитивный ГЦК кристалл C_{60}

Методом квазимолекулярной расширенной элементарной ячейки (КРЭЯ) рассчитан ГЦК кристалл с одной молекулой C_{60} в кристаллическом базисе. Согласно ри-

сунку (*b*), если выбрать векторы трансляции проведенными из центра кубика в середины его ребер, то модель будет иметь ГЦК решетку Бравэ и наивысший возможный кристаллический класс T_h . Кристаллический класс понижается до C_{3h} , если все фуллерены кристалла одинаково повернуть вокруг оси [111] относительно решетки Бравэ. Разумеется, такой поворот при фиксированном значении постоянной решетки изменяет энергию связи кристалла (без учета кинетической энергии ядер), что и было рассчитано в данной работе. В природном ГЦК кристалле тепловое вращение молекул фуллерена (при температуре выше 262.1 К [19]) не синхронизировано, именно этот тепловой хаос и не позволяет образоваться прочным ковалентным связям. При понижении температуры ковалентные связи образуются, но в элементарной ячейке оказывается несколько фуллеренов, что делает пока моделирование этого процесса невозможным при имеющихся в распоряжении авторов вычислительных возможностях. Синхронный поворот всех фуллеренов кристалла, который был смоделирован в данной работе, лишь в некоторой степени отражает эффект теплового хаотического вращения, которое не позволяет молекулам кристалла полимеризоваться при температуре выше критической.

Предварительный расчет показывает, что минимум энергии связи кристалла при углах поворота, дающих наибольшее возрастание энергии связи, получается при постоянной ГЦК решетки около 15.4 Å (экспериментальное значение 14.2 Å). При этом энергия связи молекулы фуллерена в ГЦК кристалл составляет всего 0.3 eV/ C_{60} . Методом Δ SCF энергии синглетных электронных возбуждений (переходов) в ГЦК кристалле найдены следующими (несколько нижайших уровней представления указаны в тех случаях, когда они оказываются ниже минимальных уровней других представлений):

$${}^1A_g \rightarrow \begin{cases} {}^1T_g = 1.196, 3.351 \text{ eV} \\ {}^1T_u = 2.175, 3.288 \text{ eV}^* \\ {}^1A_u = 2.464, 3.610 \text{ eV} \\ {}^1A_g = 3.413, 3.433, 3.571 \text{ eV} \\ {}^1E_g = 3.632 \text{ eV} \\ {}^1E_u = 3.689 \text{ eV} \end{cases}$$

Звездочкой помечены дипольно-разрешенные неполяризованные оптические переходы. Прямая и обратная фотоэмиссионная спектроскопия кристалла дает для ширины запрещенной зоны $2.3 \pm 0.1 \text{ eV}$, а Оже-спектроскопия — эффективную энергию кулоновского отталкивания $1.6 \pm 0.2 \text{ eV}$ [20]. Эти экспериментальные данные вполне согласуются с рассчитанными энергиями возбуждений с учетом погрешности использованной модели с одним фуллереном в примитивной элементарной ячейке, дающей только состояния с нулевым волновым вектором. Воспроизводится также и то, что энергия разрешенного оптического перехода в кристалле меньше, чем в газовой фазе.

Таблица 1. Свойства изомеров гидрированного фуллерена $C_{60}(HH)_n$

<i>n</i>	Симметрия	Расположение	Q^1 (eV)	ΔE_π (eV)	ΔE_σ (eV)
2	D_{2h}	Куб	0.43		
3	D_3	Экватор	0.40	2.460	2.637
	C_3	Куб	0.41	2.669	2.508
4	D_{2h}	»	0.39		
5		Куб-1	0.37		
	D_5	Тропик	-1.42		
6	T_h	Куб	0.36	2.804	
	D_{3d}	Экватор	0.25	2.816	3.004

¹ Тепловой эффект в расчете на одну гидрированную связь.

Таблица 2. Свойства изомеров метилированного фуллерена $C_{60}(CH_3H)_n$

<i>n</i>	Симметрия	Расположение	Q^1 (eV)	ΔE_π (eV)	ΔE_σ (eV)
3	C_3	Куб I	2.174	2.605	2.502
		Экватор	2.168	2.424	2.655
		Куб II	2.149	2.578	2.500
5	C_5	Куб-1	2.088		
		Тропик	2.039		
6	S_6	Куб	2.049	2.850	2.451
	C_3	»	2.044	2.900	2.609
	C_3	Экватор	2.037	2.756	2.731
	S_6	»	1.936	2.640	2.661

¹ Тепловой эффект в расчете на одну метилированную связь.

4. Фуллерен с гидрированными и метилированными связями

Моделирование насыщения двойной связи r_6 (рисунки *e, f*) было основано на двух соображениях:

- 1) насыщенные связи располагаются как можно более равномерно по поверхности фуллерена;
- 2) наименьшей энергией обладают наиболее симметричные изомеры.

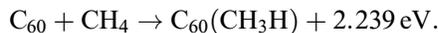
Два атома водорода, насыщающие двойную связь в молекуле фуллерена при гидрировании, располагались прямо по радиусу от атома углерода (рисунок *e*) на расстоянии 2.13 а.е. (2.06 а.е., согласно экспериментальным данным), соответствующем равновесию модели молекулы метана с использованной параметризацией атомных орбиталей. Тепловой эффект гидрирования одной связи молекулы фуллерена получен равным



Дальнейшее гидрирование идет с понижением теплового эффекта.

Атомы водорода метильной группы располагались от атомов углерода на расстояниях 2.13 а.е., как и при расчетах гидрирования. Метильный углерод располагался на

расстоянии 2.85 а.е. от фуллерена (рисунок *f*). Тепловой эффект метилирования одной связи молекулы фуллерена получен равным



Дальнейшее метилирование идет с понижением теплового эффекта.

Собранные в табл. 1, 2 величины энергии связи подтверждают соображения 1) и 2) (наибольший тепловой эффект соответствует наименьшей энергии связи). Насыщенные связи располагались по двум схемам: "куб" и "экватор". Из рисунков *b, c* ясно, каковы эти расположения при $n = 6$: каждую двойную связь на этих рисунках надо заменить отрезком (H— r_6 —H) или стрелкой (CH₃— r_6 —H). Расположения типа куб-1 означают насыщение 5 из 6 связей, указанных на рисунке *b*. Хотя такое расположение имеет низкую симметрию, насыщенные связи располагаются с наименьшей плотностью, что по данным расчетов реализуется в наиболее стабильных изомерах при $n = 5$. Что касается схемы "экватор", то при $n = 5$ для нее имеется высокосимметричная альтернатива — "тропик" (рисунок *d*), где насыщенные связи тоже опоясывают фуллерен.

В случае $n = 3$ два "кубических" метилированных изомера, обозначенные куб I и куб II, имеют одинаковую симметрию, однако меньшую энергию связи имеет изомер куб II, когда метильные группы максимально удалены друг от друга, например, располагаются над углеродами пентагонов 2, 8 и 11 рисунка *b*.

Резюмируя результаты расчетов, можно предположить, что поскольку энергии связи высокосимметричных изомеров отличаются незначительно, то на выходе химической реакции синтеза фуллеренсодержащих звездообразных органических молекул [9,10] присутствуют все изомеры с соответствующими термодинамическими весами. Тогда возникает вопрос об их идентификации оптическими методами. Применение метода Δ SCF для энергий разрешенных электронных оптических переходов ΔE , возможно, дает ответ на этот вопрос (значения, указанные в табл. 1, 2, не претендуют на точность абсолютных значений; их следует рассматривать как зависимости внутри рядов изомеров с близким электронным строением).

Все энергии переходов соответствуют возбуждениям системы электронов π -оболочки фуллерена (НОМО), которая как бы "зажимается" в тех местах, где ее двойные связи насыщены. Тип расположения насыщенных связей отражается в поляризованных зависимостях. У расположенных "куб" π -поляризованные переходы имеют большую энергию, чем σ -поляризованные, в то время как у расположенных "экватор" ситуация обратная. Исключение составляет изомер $n = 6$ с симметрией C₃, когда метильные группы собираются попарно, т.е. половина пентагонов экватора оказывается дважды метилирована, а другая половина — дважды гидрирована. В этом случае энергия π -поляризованного перехода ΔE_π лишь немного больше энергии σ -поляризованного ΔE_σ .

Наконец, отметим, что в соответствии с экспериментальными данными [11] в ряду изомеров с наибольшей энергией связи энергия оптических переходов растет с числом n насыщенных связей фуллерена. Однако, сравнивая энергии оптических переходов с вычисленными значениями (2.764 eV для изолированной молекулы C₆₀ и 2.175 eV для молекулярного ГЦК кристалла), а также с экспериментальными данными для раствора, следует помнить, что молекулы растворителя, вероятно, сильнее влияют на высшие заполненные молекулярные орбитали чистого фуллерена (НОМО), чем в случае фуллерена со звездообразно присоединенными полимерными молекулами.

Возможно, самым необычным из всех рассчитанных является изомер с пятью гидрированными связями, опоясывающими молекулу фуллерена (рисунок *d*). Согласно расчету, реакция его синтеза эндотермична, а три состояния имеют близкие энергии (± 0.15 eV): одно с замкнутой оболочкой, два других с открытой оболочкой e^2 , спин-триплетное 3A_2 и бесспиновое 1E , подверженное эффекту Яна-Теллера.

Список литературы

- [1] H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl, R.E. Smalley. *Nature* **318**, 162 (1985).
- [2] W. Kraetschmer, L.D. Lamb, K. Fostiropoulos, D.R. Huffman. *Nature* **347**, 354 (1990).
- [3] М.Е. Вольпин. *Вестн. РАН* **10**, 25 (1993).
- [4] В.И. Соколов, И.В. Станкевич. *Успехи химии* **62**, 5, 455 (1993).
- [5] W. Weltner, R.J. van Zee. *Chem. Rev.* **89**, 1713 (1991).
- [6] H.W. Kroto, A.W. Allaf, S.P. Balm. *Chem. Rev.* **91**, 1213 (1991).
- [7] S. Ballenweg. *ThD Universitat Heidelberg* (1992).
- [8] N. Matsuzawa, D.A. Dixon, T. Fukunaga. *J. Phys. Chem.* **96**, 7594 (1991).
- [9] В.Н. Згонник, Е.Ю. Меленевская, Л.С. Литвинова, Е.Е. Кевер, Л.В. Виноградова, И.В. Терентьева. *Высокомолекуляр. соединения. Сер. А* **38**, 203 (1996).
- [10] V.N. Zgonnik. *3d Int. Workshop in Russia "Fullerenes and Atomic Clusters IWFAС'97"*. St. Petersburg (1997).
- [11] A.N. Aleshin, Yu.F. Biryulin, N.B. Mironkov, L.V. Sharonova, E.N. Fadeeva, V.N. Zgonnik. *Fullerene Science and Technology* **6**, 3, 545 (1998).
- [12] С.С. Моливер. *ФТТ* **41**, 3, 404 (1999).
- [13] С.С. Моливер. *ФТТ* **38**, 7, 2029 (1996).
- [14] R. McWeeny. *Methods of Molecular Quantum Mechanics*. Academic, London (1989). XV, 573 p.
- [15] В.П. Белоусов, И.М. Белоусова, В.П. Будтов, В.В. Данилов, О.Б. Данилов, А.Г. Калинин, А.А. Мак. *Оптический журнал* **64**, 12, 3 (1997).
- [16] A.F. Hebard. *Annu. Rev. Mater. Sci.* **23**, 159 (1993).
- [17] C. Monteca-Diego, E. Moran. *Anales de Quimica* **90**, 143 (1994).
- [18] K. Hansen, R. Müller, P. Brockhaus, E.E.B. Campbell, I.V. Hertel. *Z. Phys.* **D42**, 153 (1997).
- [19] Y. Miyazaki, M. Sorai, R. Lin, A. Dworkin, H. Szwarc, J. Godard. *Chem. Phys. Lett.* **305**, 293 (1999).
- [20] R.W. Lof, M.A. van Veenendaal, B. Koopmans, H.T. Jonkman, G.A. Sawatzky. *Phys. Rev. Lett.* **68**, 26, 3924 (1992).