

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 ₆₀ | C ₁ -C _{2,3} | 1.45 (Expt: 1.44 [2]) | 1.13 |
| | C ₃ -C ₃ | | |
| | C ₂ =C ₂ | 1.37 (Expt: 1.39 [2]) | 1.48 |
| | C ₁ =C ₃ | | |
| C ₆₀ F ₂₄ | C ₁ -C _n | 1.53 ₁₋₂ , 1.52 ₁₋₃ , 1.50 ₁₋₃ | 0.85 ₁₋₂ , 0.82 ₁₋₃ , 0.81 ₁₋₃ |
| | C _n =C _n | 1.31 ₂₋₂ , 1.31 ₃₋₃ | 1.89 ₂₋₂ , 1.83 ₃₋₃ |
| | C ₁ -F | 1.385 | 0.96 |
| C ₆₀ Cl ₂₄ | C ₁ -C _n | 1.51 ₁₋₂ , 1.51 ₁₋₃ , 1.49 ₁₋₃ | 0.87 ₁₋₂ , 0.86 ₁₋₃ , 0.85 ₁₋₃ |
| | C _n =C _n | 1.31 ₂₋₂ , 1.32 ₃₋₃ | 1.92 ₂₋₂ , 1.84 ₃₋₃ |
| | C ₁ -Cl | 1.86 | 1.05 |
| C ₆₀ Br ₂₄ | C ₁ -C _n | 1.51 ₁₋₂ , 1.51 ₁₋₃ , 1.49 ₁₋₃ (Expt: 1.50 [4]) | 0.87 ₁₋₂ , 0.86 ₁₋₃ , 0.86 ₁₋₃ |
| | C _n =C _n | 1.31 ₂₋₂ , 1.32 ₃₋₃ (Expt: 1.34 [4]) | 1.92 ₂₋₂ , 1.84 ₃₋₃ |
| | C ₁ -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 C₆₀. Найденные нами частоты и интенсивности четырех ИК мод симметрии T_{1u} (575, 610, 1242, 1549 см⁻¹ и 1.01, 0.14, 0.29, 0.36 Debye²/Å² 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 C₆₀F₂₄, C₆₀Cl₂₄ и C₆₀Br₂₄. Из сравнения частей рисунка *c* и *d* видно, что рассчитанный ИК спектр для C₆₀Br₂₄ удовлетворительно передает структуру экспериментального ИК спектра для C₆₀Br₂₄ [4].

Перечислим наиболее интересные особенности рассчитанных спектров.

1) Спектры C₆₀Cl₂₄ и C₆₀Br₂₄ похожи, заметно отличаясь от спектра C₆₀F₂₄ для частот ниже 1500 см⁻¹.

2) В спектрах всех молекул C₆₀X₂₄ имеется щель в области частот 1500–1800 см⁻¹.

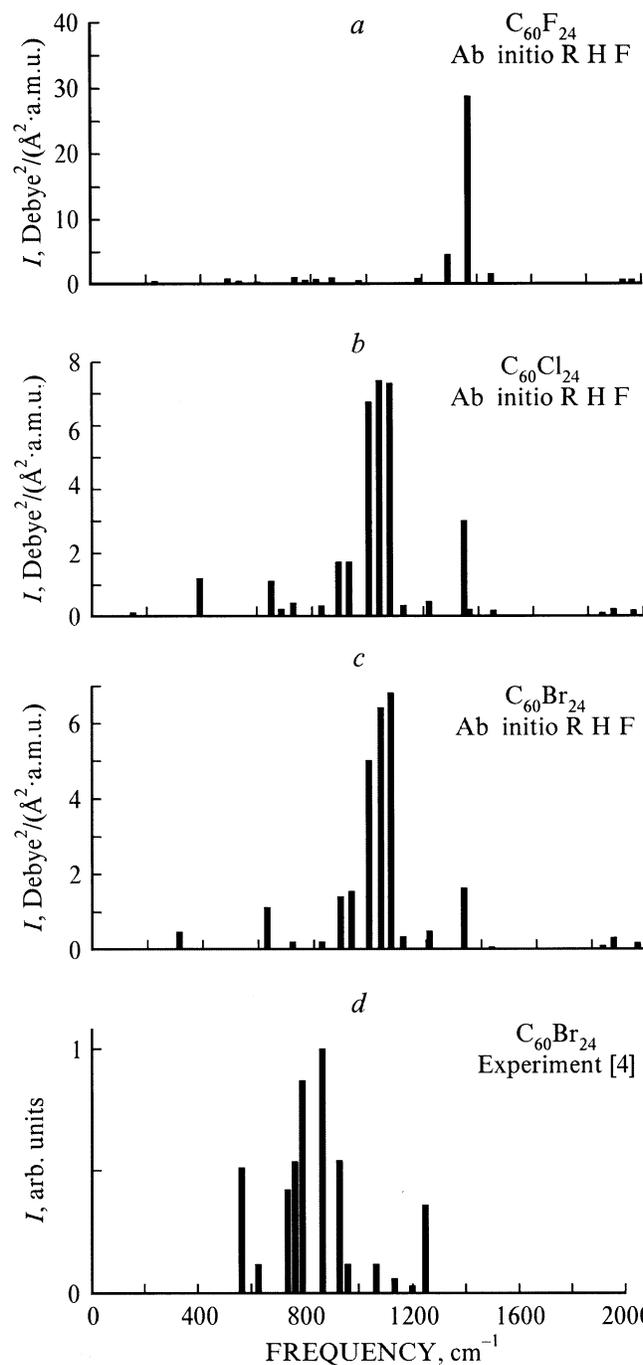
3) В области высоких частот 1800–2000 см⁻¹ спектры всех молекул C₆₀X₂₄ формируются из колебаний двойных связей (включают только колебания атомов C₂ и C₃). Всего в этой области имеется восемь мод (без учета вырождения), из них три ИК моды. Это находится в соответствии с результатами теоретико-группового анализа и экспериментальными данными для C₆₀Br₂₄ [4].

4) В C₆₀F₂₄ выше 1400 см⁻¹, в C₆₀Cl₂₄ выше 700 см⁻¹ и в C₆₀Br₂₄ выше 450 см⁻¹ все колебательные моды являются с большой точностью чисто углеродными (атомы галогенов не участвуют в этих колебаниях).

5) В C₆₀Cl₂₄ для частот ниже 140 см⁻¹ и в C₆₀Br₂₄ для частот ниже 100 см⁻¹ 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⁻¹ для C₆₀Cl₂₄ и 100–450 см⁻¹ для C₆₀Br₂₄ соответственно.

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



Колебательный ИК спектр молекул C₆₀X₂₄: *a, b, c* — расчеты (данная работа), *d* — эксперимент [4]. *a* — C₆₀F₂₄, *b* — C₆₀Cl₂₄, *c* и *d* — C₆₀Br₂₄.

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.