

СТРУКТУРА И ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ БАРЕЛЕНОВ

$$b - C_m, m = 36 + 12n$$

Е.Г.Гальперн, И.В.Станкевич, Л.А.Чернозатонский¹⁾, А.Л.Чистяков

Институт элементоорганических соединений РАН

117813, Москва

¹⁾Институт химической физики РАН

117334, Москва

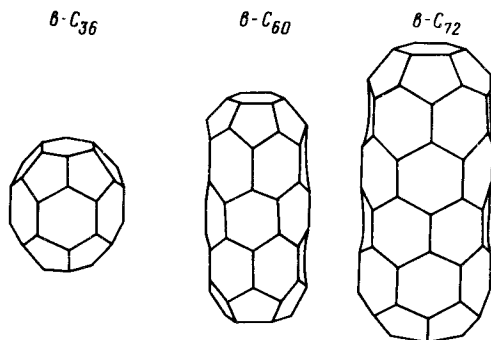
Поступила в редакцию 28 февраля 1992 г.

Рассчитаны структура, метрические характеристики и одноэлектронные уровни энергии бочкообразных кластеров углерода $b - C_m, m = 36 + 12n$. Установлено, что дианион $b - C_{60}$ более стабилен, чем дианион $f - C_{60}$ футбольена.

В последний год значительно возрос интерес к каркасным шарообразным углеродным молекулам C_m . Это объясняется двумя обстоятельствами. Прежде всего, следует отметить, что недавно был разработан метод получения в макроскопических количествах кластеров C_{60} ¹, открытых в 1985 г.²; кроме того, было обнаружено, что кристаллы C_{60} , допированные атомами щелочных металлов, проявляют сверхпроводящие свойства с достаточно высокой T_c (≥ 18 K)³.

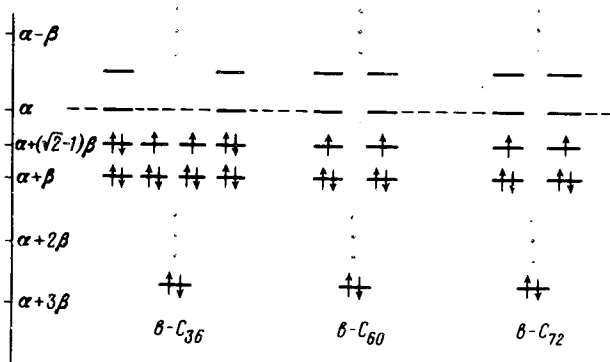
Наиболее стабильный изомер кластера C_{60} - футбольен имеет форму усеченного икосаэдра⁴. Однако целый ряд недавно проведенных экспериментов⁵⁻¹⁰ показал наличие в газовой и твердой фазах кластеров C_{60} со свойствами, не описываемых моделью футбольена: наличие неидентифицированных линий в колебательных спектрах, уширение спектра ЯМР и появление парамагнитных свойств кристаллов C_{60} при низких температурах до 77 K, рост кристаллов C_{60} орторомбической симметрии, специфический характер деструкции C_{60} при сильном лазерном воздействии, наблюдение в молекулярных слоях углеродных объектов удлиненной формы и с меньшим диаметром чем у футбольена. Ранее одним из авторов была высказана гипотеза о том, что в условиях сильного внешнего возбуждения или деформаций в твердом теле сферообразным молекулам может быть выгодно изменить форму на более продолговатую¹¹, рисунок. Было показано, что молекулы C_{60} бочкообразной формы, названные барреленами (barrel-shape), в отличие от молекул футбольена, могут образовывать слоистую кристаллическую структуру, которая при допировании щелочными металлами становится весьма похожа на слоистую структуру высокотемпературных оксидных сверхпроводников. Все это побудило нас обратить особое внимание на несовершенные формы кластеров углерода и провести детальное исследование структуры и электронного строения барреленов C_m при $m = 36 + 12n$. Также как и в случае футбольена, структура барреленов может быть описана в терминах гибридных орбиталей с гибридизацией близкой к Sp^2 -гибридизации⁴: три гибридные орбитали каждого атома используются для образования двухцентровых σ -связей с тремя соседними атомами углерода, четвертая орбиталь (ρ -орбиталь) может быть выбрана таким образом, что вектор, определяющий ее ориентацию, образует одинаковые углы с векторами направленными от данного атома к соседним⁴. При таком способе выбора ρ -орбитали образуют базис приводимого представления Γ_ρ группы симметрии D_{6h} при $n = 2k$, и D_{6d} при $n = 2k + 1$ (рис.). Систему ρ -электронов барреленов C_m при $m = 36, 60$ и 72 мы исследовали в топологическом приближении Хюккеля. Результаты расчета представлены в виде схемы одноэлектронных уровней энергии, выраженных в единицах β , где β - резонансный интеграл

(рисунок). Из рисунка видно, что верхний занятый уровень энергии $\epsilon_{ВЗУ}$ вырожден, но для его заполнения не хватает двух электронов. Так как этот уровень энергии - связывающий, $\epsilon_{ВЗУ} < \alpha$, то баррелены должны быть склонны к образованию дианионов: следует ожидать, что ρ -электронная система дианиона баррелена $b-C_{60}$ стабильнее ρ -электронной системы футболена, так как нижний вакантный уровень энергии футболена $\epsilon_{НВУ} > \alpha$.



$$\Gamma_{\rho} = (3+n)(A_{1g} + A_{2u} + B_{1u} + B_{2g} + E_{1g} + E_{1u} + E_{1g} + E_{2u});$$

$$\Gamma_{vib} = (3+2k)(A_{1g} + A_{1u} + B_{1g} + B_{1u} + B_{2g} + B_{2u} + E_{1u} + E_{2g}) + (2+2k)(A_{2g} + A_{2u} + E_{1g} + E_{2u})$$



Структура и схема одноэлектронных уровней энергии $b-C_{36+12n}$. Приведены заполненные уровни энергии основного состояния и несколько нижних вакантных; указаны компоненты разложения представления Γ_{ρ} группы симметрии D_{6h} ($n = 2k$), порождаемого ρ -орбиталями, и типы симметрии колебаний $b-C_{36+12n}$ (Γ_{vib}). Диаметр баррелена $d = d_1 + 2l_W$, где $d_1 \approx 5 \text{ \AA}$ - диаметр каркаса, l_W - вандерваальсов радиус углерода, $2l_W = 3,35 \text{ \AA}$, высота баррелена $L_n = (d + 2\tau n)$, где τ - длина С-С-связи ($\approx 1,4 - 1,5 \text{ \AA}$) ($L_{36} \approx 8 \text{ \AA}$, $L_{60} \approx 11 \text{ \AA}$, $L_{72} \approx 14 \text{ \AA}$). α - кулоновский интеграл, β - резонансный, $\alpha < 0$, $\beta < 0$

Анализ свойств симметрии молекулярных орбиталей (МО) верхнего занятого уровня энергии показывает, что его вырождение является случайным. В этих МО отличны от нуля только те коэффициенты, которые соответствуют атомам углерода, расположенным на "крышках" баррелена и непосредственно связанных с ним атомов ближайшего углеродного слоя. Учитывая акцепторные

свойства барреленов, мы провели оценки структурных параметров дианиона простейшего баррелена - кластера $b - C_{36}^{2-}$. Расчеты проводились в валентном приближении методом МПДП¹² с оптимизацией полной энергии по длинам связей, валентным и двугранным углам в предположении сохранения группы симметрии кластера D_{6h} .

Найдено, что в гексагоне, расположенном на крышке $b - C_{36}^{2-}$ длины связей С-С равны 1,431Å, что близко к длине связи С-С в монослое графита. В каждом пентагоне имеется три типа С-С-связей: связь общая с гексагоном крышки имеет длину 1,431Å, связь смежная двум пентагоном - 1,497Å, связь общая с гексагоном, не лежащем на крышке кластера - 1,449Å. В этом же гексагоне имеется связь С-С длины 1,454Å. Эти метрические характеристики дианиона $b - C_{36}^{2-}$ мы использовали для моделирования структуры $b - C_{60}^{2-}$. Электронное строение $b - C_{60}$ исследовано в валентном приближении расширенным методом Хюккеля¹³. Анализ одноэлектронных уровней энергии $b - C_{60}$ показывает, что нейтральный кластер $b - C_{60}$ имеет замкнутую электронную оболочку. Однако энергетическая щель, разделяющая заполненные уровни энергии от вакантных мала (0,02эВ), что подтверждает вывод, полученный в приближении Хюккеля о парамагнитности $b - C_{60}$ и склонности к образованию дианионов.

Заметим, что эта особенность может играть заметную роль в стабилизации комплексов $A^{1+}(b - C_m)^{2-}A^{1+}$, например, в кристаллах C_{60} , допированных атомами щелочных металлов А. Она же указывает на возможность существования новых сверхпроводящих слоистых кристаллов AB_2C_{36} с гексагональной решеткой с параметрами ячейки $a = d$, $c = 1,6a$ ($d = 8\text{Å}$ - диаметр $b - C_{36}$).

Для потенциала ионизации получена оценка $I_b = 7,7\text{эВ}$, что примерно на 0,6эВ, меньше чем потенциал ионизации футболена, найденный в этом же приближении. Другую оценку для потенциала ионизации баррелена можно получить из сопоставления результатов расчетов футболена и баррелена по простому методу Хюккеля. Задаваясь экспериментальными данными для первого потенциала ионизации футболена ($I_f = 7,61\text{эВ}$) и его сродством к электрону ($A_f = 2,65\text{эВ}$)¹⁴, находим значения параметров α и β : $\alpha = -3,5\text{эВ}$ и $\beta = -6,6\text{эВ}$. Используя эти величины и формулу для энергии верхнего занятого уровня $b - C_{60}$, получим, что потенциал ионизации баррелена должен быть меньше потенциала ионизации футболена примерно на 1,4эВ: $I_b = 6,2\text{эВ}$. Эта величина близка к неидентифицированной линии $\epsilon = 6,3\text{эВ}$, обнаруженной в спектре поглощения синхротронного излучения¹⁵.

В предельном случае при $n \rightarrow \infty$ структура баррелена C_{36+12n} описывается бесконечной цилиндрической поверхностью, покрытой гексагонами. Расчеты, выполненные методом кристаллических орбиталей, показали, что такая макромолекула - квазиодномерное твердое тело - имеет спектр, характерный для полуметаллов.

Выражаем благодарность за обсуждение результатов статьи А.Л.Бучаченко, В.Л.Гинзбургу, В.И.Гольданскому, Д.А.Киржницу, В.И.Соколову.

-
1. W.Krätschmer, L.D.Lamb, K.Fostirooulos, D.R.Huffman, *Nature* **347**, 354 (1990).
 2. H.W.Kroto, J.R.Heath, S.C.O'Brien, Curl R.F., Smalley R.E., *Nature* **318**, 162 (1985).
 3. A.F.Hebard, M.J.Rosseinsky, R.C.Haddon et al. *Nature* **350**, 600 (1991).
 4. Д.А.Бочвар, Е.Г.Гальперн, Докл. АН СССР **209**, 610 (1973).
 5. D.S.Bethune et al. *Chem. Phys. Lett.*, **179**, 181 (1991).
 6. S.C.O'Brien et al. *J. Chem. Phys.* **88**, 220 (1988).
 7. R.S.Ruoff et al. *J. Phys. Chem.* **95** 3457 (1991).
 8. C.S.Yannoni et al. *J. Phys. Chem.* **95** 9 (1991).
 9. A.A.Zachidov et al. *Proc. Int. Conf. M₂S HTSC-III, (Kanazawa, 1991, Japan) Phys. C*, in press.

10. S.Wang and P.R.Buseck, Chem. Phys. Lett. **182**, 1 (1991).
11. L.A.Chernozatonskii, Phys. Lett. A, **160** 392 (1991).
12. M.J.Dewar and W.Thiel, J. Amer. Chem. Soc. **99**, 4899 (1977).
13. R.Hoffmann, J. Amer. Chem. Soc. **39**, 1397 (1963).
14. H.W.Kroto, A.W.Allaf, and S.P.Baum, Chem. Rev. **91**, 1213 (1991).
15. Y.Achida et al. Chem. Lett., (Jap.), 1234 (1991).