

УДК 538.9

Павленко О.Л.¹, к. ф.-м.н., асист.

O.L. Pavlenko¹, PhD, assistant

Першопринципні розрахунки електронної та коливної структури молекулярних комплексів C₆₀-Ti та C₆₀-Ti-C₆₀

First-Principle Calculations of Electron and Vibration structure of C₆₀-Ti and C₆₀-Ti-C₆₀ molecular complexes

Показана можливість взаємодії атомів титану з молекулами фулеренів C₆₀ шляхом формування комплексів молекул C₆₀-Ti та димерів C₆₀-Ti-C₆₀. Методом Хартрі-Фока здійснено оптимізацію геометрії, розрахунки електронної та коливної структури комплексів фулеренів C₆₀-Ti та C₆₀-Ti-C₆₀. При приєднанні атома титану має місце пониження симетрії молекули C₆₀, що проявляється у розщепленні її вироджених коливних та електронних станів.

Ключові слова: фулерен C₆₀, коливні моди, енергетична щільність

Interaction of titanium atoms with C₆₀ fullrene complexes was determined. Molecular complexes C₆₀-Ti and dimmers C₆₀-Ti-C₆₀ are formed. Hartree-Fock method was applied to perform geometry optimization and calculate the electron and vibration structure of molecular complexes C₆₀-Ti and C₆₀-Ti-C₆₀. Additional chemically bonded Ti atom leads to significant lowering of the symmetry of C₆₀ molecule, splitting of degenerated vibration and electron states.

Key Words: fullerene C₆₀, vibration modes, band gap

¹ Київський національний університет імені Тараса Шевченка, 03680, м. Київ, пр-т. Глушкова 4д, e-mail: pavlenkoelena@mail.univ.kiev.ua

¹ Taras Shevchenko National University of Kyiv, 03680, Kyiv, Glushkova st., 4d, e-mail: pavlenkoelena@mail.univ.kiev.ua

Статтю представив член-кор. НАН України, д.ф.-м.н., проф. Макара В.А.

Вступ

Фулеритові плівки з огляду перспективності їх практичних застосувань (як елементи молекулярної електроніки, надтверді покриття, фоторезистори і сонячні елементи, провідники з керованою провідністю від діелектрика до надпровідника, елементи нелінійної оптики, акумулятори водню і ін.) привертають значну увагу дослідників.

Особливо цікавими є полімеризовані фулерити, що являють собою ковалентно зв'язані послідовності молекул C₆₀ і перебувають у різних кристалічних фазах. Полімеризовані форми фулеритів отримуються хімічною обробкою, УФ-світловим опромінюванням, прикладанням високих тисків і температур [1]. Багатообіцяючим способом полімеризації плівок фулеритів є легування нелужними металами, зокрема титаном [2]. Для плівок, легуваних нелужними металами спостерігалось зростання електропровідності, покращення нелінійних властивостей [3]. Водночас, механізми таких змін у плівках C₆₀, легуваних титаном, достеменно не встановлені. Для вивчення природи впливу легування атомами титану на поведінку

фулеритів важливим є визначення характеру їх взаємодії з молекулами C₆₀, змін у коливних і електронних спектрах. У даній роботі теоретично досліджено можливість взаємодії атомів Ti з молекулами C₆₀ та пропонується механізм взаємодії, що відповідальний за модифікацію вищезгаданих властивостей.

Методика розрахунків

Моделювання взаємодії молекул фулеренів з атомом титану, а також розрахунки геометрії, розподілу зарядів, дипольних моментів, коливних спектрів, активних при комбінаційному розсіянні світла (КРС) проводилися із застосуванням програмного пакету Gaussian-03 методом Хартрі-Фока RHF з використанням валентно-розщепленого базису 3-21G, що являє собою лінійні комбінації атомних функцій типу Гауса. На першому етапі була здійснена геометрична оптимізація, тобто операція знаходження мінімумів потенціальної енергії. Метод Хартрі-Фока та базис вибиралися виходячи з найкращого узгодження теоретичних та експериментальних значень частот коливних мод молекул фулеренів C₆₀ [4].

Результати розрахунків

Квантово-хімічні розрахунки вказують на можливість утворення комплексів молекул C_{60} з атомом титану. Чотиривалентний атом титану може приєднуватися до подвійних зв'язків молекул C_{60} за рахунок перенесення заряду до C_{60} . При формуванні димерного комплексу C_{60} -Ti- C_{60} (рис. 1, б). атом Ti приєднується до подвійних зв'язків сусідніх молекул при їх розорієнтації на 90° одна відносно одної.

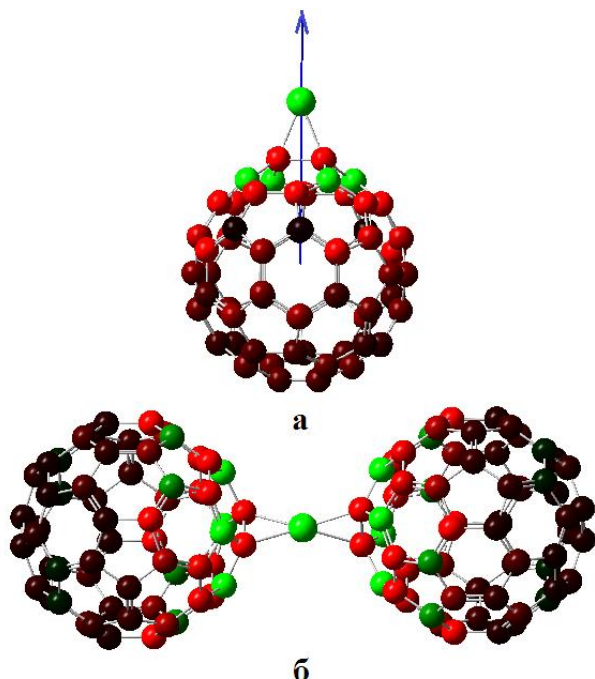


Рис. 1. Комплекси молекули C_{60} з атомом титану C_{60} -Ti(6,6) та C_{60} -Ti- C_{60} . Стрілка вказує напрям та величину дипольного моменту. Контраст атомів вуглецю молекул відповідає різним знакам та величинам розподіленого заряду.

При цьому атом титану стає позитивно зарядженим. Величина перенесеного заряду становить +1,08 та +2,06 від величини заряду електрона, внаслідок чого заряди на різних атомах вуглецю молекул C_{60} розподіляються нерівномірно, але симетрично. В результаті цього у комплексі C_{60} -Ti(6,6) виникає дипольний момент, що становить 10,85 Д. У випадку димеру C_{60} -Ti- C_{60} внаслідок скомпенсованості зарядів на обох молекулах дипольний момент дорівнює нулю.

Енергія комплексу C_{60} -Ti становить $E=-3103,27$ а.о., для C_{60} -Ti- C_{60} $E=-5362,41$ а.о., і є меншою ніж сумарна енергія складових елементів. Це вказує на енергетичну вигідність

формування комплексів молекул C_{60} і атомів титану при зближенні їх на певну відстань. Експериментально така ситуація може реалізуватися при зануренні атомів титану у октаедричні та тетраедричні пори фулериту C_{60} при легуванні плівки [5]. Енергія зв'язку для C_{60} -Ti становить $E_{зв}=509$ кДж/моль, для C_{60} -Ti- C_{60} енергія майже вдвічі більша: $E_{зв}=929$ кДж/моль.

Перенесення заряду та перерозподіл електронної густини по молекулі приводить до зміни довжин зв'язків між атомами вуглецю молекули C_{60} . На рис. 2 приведені значення довжин зв'язків комплексів C_{60} -Ti та C_{60} -Ti- C_{60} по відношенню до довжин зв'язків молекули C_{60} .

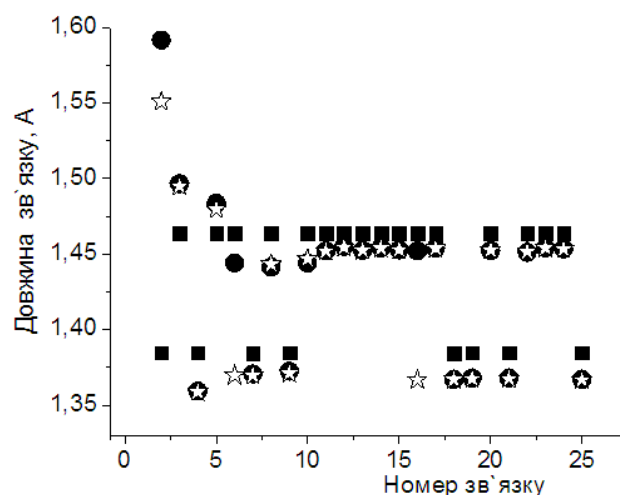


Рис. 2. Довжини одинарних та подвійних зв'язків в молекулі C_{60} (■) та комплексах C_{60} -Ti(6,6) (●) та C_{60} -Ti- C_{60} (☆). (Початок нумерації – біля зв'язку з атомом титану).

Відомо, що усереднені довжини зв'язків, визначені експериментально та теоретично у молекулі C_{60} , становлять 1.455 ± 0.005 Å (для одинарного (5,6)-зв'язку) та 1.391 ± 0.009 Å (для подвійного (6,6)-зв'язку) [4]. За допомогою розрахунків отримано значення, відповідно, 1.464 Å та 1.385 Å.

При формуванні комплексів довжини як подвійних так і одинарних зв'язків на молекулі зменшуються. Довжина розірваного подвійного зв'язку біля приєданого атома Ti у комплексі C_{60} -Ti становить 1,59 та 1,55 Å. для C_{60} -Ti- C_{60} . З віддаленням від зв'язку довжини в обох типах комплексів зменшуються.

Нерівномірне зменшення довжин зв'язків внаслідок приєднання атома Ti до C_{60} приводить до зміни геометрії молекули C_{60} , зниження її симетрії, що проявляється у коливних спектрах,

рис. 3. Відомо, що зі 176 коливних мод молекули C_{60} лише 46 є активними [5]. Висока симетрія молекули приводить до виродження коливних мод, які для коливань типу $(a_{1g}, a_g), (f_{1g}, f_{1u}, t_{2g}, t_{2u}), (g_g, g_u)$ є відповідно, нуль-, три-, чотирикратно виродженими, а коливання типу h_g п'ятикратно вироджене. Тому спектр КРС для плівок C_{60} характеризується 10 активними коливними модами, дві з яких $A_g(1,2)$, та вісім коливань типу H_g , рис. 3 б (решта мод $F_u(1-4)$ є активними у спектрі ІЧ-поглинання [5]).

Внаслідок високої симетрії полімерного комплексу C_{60} -Ti- C_{60} із 357 активних коливань у спектрі КРС виникає лише близько 30 розщеплених станів, рис. 3а. Інші коливання, які є наслідком коливально-електронної взаємодії, мають незначну інтенсивність. Малоінтенсивна мода у спектрі КРС при 170 см^{-1} відповідає симетричним валентним коливанням молекул C_{60} від спільного центру, а при 349 та 266 см^{-1} – позадозв'язковому та поперечному антисиметричним коливанням молекул.

При утворенні димерів C_{60} -Ti- C_{60} спостерігається суттєва перебудова всього спектру КРС в порівнянні із аналогічним

спектром молекул C_{60} як для низьких, так і для високих частот. З'являються інтенсивні максимуми в області коливних мод $A_g(1), A_g(2)$, а також нові піки в діапазоні більш високих частот між положеннями мод $A_g(2)$ і $H_g(8)$. Чутливий до полімеризації фулеритів пік $A_g(2)$ у спектрі КРС для димеру C_{60} -Ti- C_{60} зсувається у бік нижчих частот на 12 см^{-1} . Характерною є поява у спектрі КРС мод $F_u(1,2)$, які на відміну від їх відносних інтенсивностей у спектрі ІЧ-поглинання більше подібні до їх поведінки для фулеренів. Спостерігається значне зростання інтенсивності коливних мод H_g .

Суттєва трансформація відбувається у розподілі електронних рівнів комплексів у порівнянні з відповідним розподілом молекули C_{60} , рис.4. Розрахунки електронної структури молекули C_{60} методом Хартрі-Фока підтверджують розрахунки іншими методами. Як відомо, молекула фулерену має 180 молекулярних орбіталей (МО) та 60 незайнятих або віртуальних МО [6].

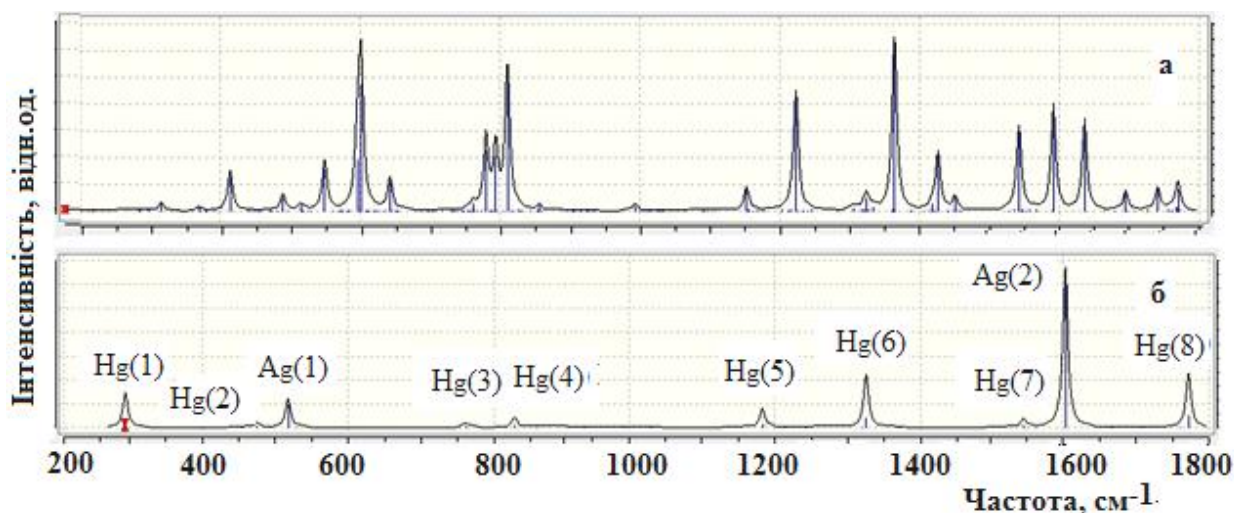


Рис. 3. Спектри комбінаційного розсіяння світла молекули комплексу C_{60} -Ti- C_{60} (а) та C_{60} (б).

60 МО (30 зайнятих та 30 віртуальних) можна розглядати як тип π , решта – σ типу, що узгоджується з результатами робіт проведених раніше [6].

На рис. 4. наведено розподіл електронних рівнів за енергіями молекули C_{60} основному стані, отриманий у результаті квантово-хімічних розрахунків.

Найвища заповнена молекулярна орбіталь (НОМО) є п'ятикратно виродженою, а наступна тобто найнижча незаповнена (LUMO) має кратність виродження рівну трьом [6].

Між останньою заповненою і першою незаповненою орбітальною (НОМО- LUMO) існує енергетична щілина, яка, згідно даних розрахунків рівна $7,7\text{ eV}$.

При приєднанні атома металу відбувається розщеплення вироджених електронних рівнів. Для комплексу C_{60} -Ti за рахунок сильно розщеплених електронних станів (усі рівні стають невиродженими за виключенням деяких двократно вироджених) відбувається зменшення ширини НОМО-LUMO до значення 6,4 еВ. У випадку димеру дане значення більше і становить 7,2 еВ внаслідок того, що не всі рівні зазнають розщеплення, деякі залишаються чотирікратно виродженими.

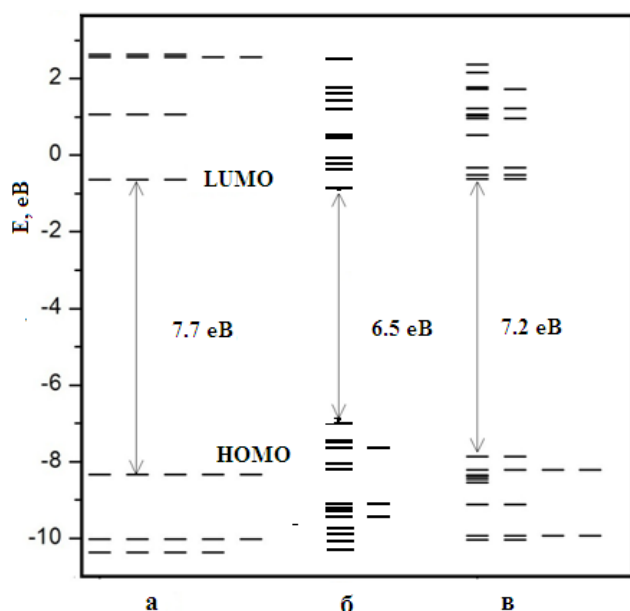


Рис. 4. Розподіл енергетичних рівнів молекули C_{60} та комплексів C_{60} -Ti(6,6) (б) та C_{60} -Ti- C_{60} (в).

Зменшення величини НОМО-LUMO відбувається також за рахунок нових домішкових рівнів від атомів титану. Експериментально це повинно проявлятися у зміні типу провідності плівок фулеритів, легованих титаном [7] у напрямку падіння опору.

Висновки

За допомогою квантово-хімічних розрахунків показано, що молекулам фулеренів, біля яких знаходиться атом титану, енергетично вигідно об'єднатися з ним зі встановленням хімічного зв'язку. Таке об'єднання можливе за рахунок розриву подвійного зв'язку на межі двох

шестикутників молекули з формуванням комплексів C_{60} -Ti та C_{60} -Ti- C_{60} . Приєднання атома титану приводить до зміни геометрії молекули фулерену, пониження її симетрії молекули C_{60} , що проявляється у розщепленні вироджених коливних та електронних станів для комплексів C_{60} -Ti(6,6) та C_{60} -Ti- C_{60} . Спостерігається зменшення енергетичної щільності, що пояснює експериментальні дані з падіння опору плівок фулеритів C_{60} , легованих титаном.

Список використаних джерел

1. *Makarova T.L.* Электрические и оптические свойства мономерных и полимеризованных фуллеренов // FTP – 2001. – V. 35. – P. 257–293. (in Russian).
2. *Sun Q.* Clustering of Ti on a C_{60} Surface and Its Effect on Hydrogen Storage // J. Am. Chem. Soc. – 2005. – V. 127 (42). – P 14582–14583.
3. *Makarova T.L.* Оптические и электрические свойства $C_{60}Te_x$ // FTT– 2001. – V. 43. – P. 1336-1342. (in Russian).
4. *Xie R. H.* First-principles calculations of structural, electronic, vibrational, and magnetic properties of C_{60} and $C_{48}N_{12}$: A comparative study // J. of Chem. Phys. – 2003. – V. 118. – P. 8621-8634.
5. *Roding R.* Raman spectroscopy and X-ray diffraction studies of the single- and double bonded two-dimensional polymers $Na_nLi_{4-n}C_{60}$ // J. of Phys. and Chem. of Solids – 2004. – V. 65. – P. 355–357.
6. *Orlandi G.* Electronic states and transitions in C_{60} and C_{70} fullerenes // Photochem. Photobiol. Sci. – 2002. – V. 1. – P. 289–308.
7. *Dmytrenko O.P.* Polymerization of the C_{60} Fullerene Films, Doped by the Copper and Titanium Atoms // Metal Phys. and Adv. Tech. – 2008. – V. 30. – P. 915-922.

Надійшла до редколегії 12.03.13.