

СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА НАНОРАЗМЕРНЫХ И МЕЗОСКОПИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

PACS numbers: 61.48.-c, 61.82.Pv, 71.15.Mb, 71.20.Tx, 78.30.Na, 81.05.ub, 82.35.-x

Структура та властивості фуллеренів C_{58} та C_{62}

О. М. Пастушенко, А. І. Момот

*Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
фізичний факультет,
просп. Акад. Глушкова, 4^а,
03022 Київ, Україна*

Методами квантової хімії знайдено структури та енергії стабільних ізомерів фуллеренів C_{58} і C_{62} та одержано їх коливні спектри. Виявлено, що спектри інфрачервоного поглинання та комбінаційного розсіяння світла C_{58} і C_{62} істотно відрізняються від спектрів C_{60} , а саме, спостерігаються розщеплення вироджених ліній і поява нових, які пов'язані з коливаннями, що не мали спектрального прояву в C_{60} . Запропоновано новий механізм полімеризації фуллеритів під дією опромінення — об'єднання фуллеренів за допомогою молекул C_2 .

Методами квантовой химии найдены структуры и энергии стабильных изомеров фуллеренов C_{58} и C_{62} и получены их колебательные спектры. Обнаружено, что спектры инфракрасного поглощения и комбинационного рассеяния света C_{58} и C_{62} существенно отличаются от спектров C_{60} , а именно, наблюдаются расщепление вырожденных линий и появление новых, которые связаны с колебаниями, не имеющими спектрального проявления в C_{60} . Предложен новый механизм полимеризации фуллерита под действием облучения — объединение фуллеренов с помощью молекул C_2 .

Structures and energies of stable isomers of the C_{58} and C_{62} fullerenes are determined, and their vibrational spectra are obtained, using quantum-chemistry methods. As revealed, the infrared absorption and Raman spectra of C_{58} and C_{62} essentially differ from the spectra of C_{60} , namely, the splitting of degenerate lines is observed. The appearance of new lines is conditioned by vibrations, which are not manifesting themselves in spectra of C_{60} . A new mechanism of fullerite polymerization under irradiation is proposed as the assembly of fullerenes by means of the C_2 molecules.

Ключові слова: ізомери фуллеренів, полімеризація фуллеритів, КР-спектроскопія фуллеренів, ІЧ-спектроскопія фуллеренів.

(Отримано 22 листопада 2013 р.)

1. ВСТУП

Тонкі плівки фуллеритів є перспективними для застосування у наноелектроніці, зокрема, як захисні покриття, фоторезистори, а також у нанобіотехнологіях і медицині. Актуальною задачею є покращення механічних властивостей плівок фуллеритів, а саме, їхньої міцності. Одним зі способів покращення механічних властивостей є їх полімеризація. Полімеризація плівок фуллеритів під дією йонного опромінення спостерігалась в роботі [1], також певного успіху в полімеризації плівок фуллеритів за допомогою електронного опромінення та опромінення йонами неінертних металів було досягнуто в роботах [2, 3], в яких, зокрема, було запропоновано механізм полімеризації за рахунок утворення комплексу метал-фуллерен з переносом заряду від атомів металів до молекул C_{60} , тобто виникненням між ними донорно-акцепторної взаємодії. Але відомо, що внаслідок опромінення фуллеренів можливе утворення фуллеренових кластерів C_{60-2n} [4, 5], тобто відбувається вибивання молекул C_2 з фуллеренів, які залишаються всередині плівки і взаємодіють з фуллеренами, тому пояснення полімеризації без аналізу цих процесів є неповним. В роботах [4, 5] знайдено будову ізомерів фуллерену C_{58} , але не досліджувались коливальні спектри. Проте, як відомо, інфрачервона (ІЧ) та КР-спектроскопія фуллеритів [1–3] є суттєвим джерелом інформації про їх структуру. Отже метою нашої роботи є дослідження коливальних спектрів фуллерену C_{58} та взаємодії молекули C_2 з фуллеренами C_{60} за допомогою методів квантової хімії.

Квантово-хімічні обчислення проводились у програмному пакеті Gaussian [6] методом теорії функціоналу густини (Density Functional Theory (DFT) з гібридним функціоналом B3LYP і валентно-розщепленим поляризаційним базисним набором 6-31G(d)).

2. ДОСЛІДЖЕННЯ ФУЛЛЕРЕНУ C_{58}

При видаленні з фуллерену C_{60} двох сусідніх атомів, які зв'язані подвійним зв'язком, після виконання оптимізації геометрії молекули одержуємо 2 ізомери (4-4-8(6) та 4-4-8(5)); якщо видалити атоми, що зв'язані одинарним зв'язком, одержуємо ізомер (5-5-7) (див. рис. 1). Тобто вакансії в молекулі C_{60} створюються переформуванням деяких початкових 5-ти і 6-ти членних кілець, внаслідок чого в дефектній структурі утворюються більші (7-, 8- і 9-членні) та менші (4- і 5-членні) кільця. Саме з типом кілець, які утворюються у фуллерені C_{58} , пов'язане маркування ізомерів. Але атоми вуглецю, які втрачає C_{60} , не обов'язково повинні бути сусідніми [5]. Як-

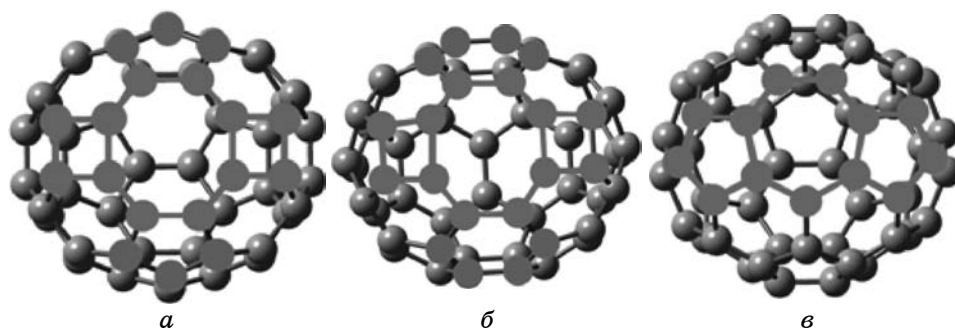


Рис. 1. Ізомери фуллерену C_{58} : 4-4-8(5) (а), 4-4-8(6) (б), 5-5-7 (в).

що видалити два атоми, які не є сусідніми, а знаходяться навпроти один одного, то можна одержати досить велику кількість ізомерів, чотири з яких наведено на рис. 2, 3.

Результати оптимізації геометрії збігаються з відомими раніше. Так, наприклад, у статті [5] було знайдено ізомери C_{58} (4-4-8(5), 5-5-7, 5-4-9), а в роботі [4] — C_{58} (4-4-8(5), 4-4-8(6), 5-5-7).

Результати порівняння енергій основного стану ізомерів C_{58} наведено в табл. 1. Показано різницю енергій основного стану найбільш стабільного ізомеру C_{58} (5-5-7) та інших ізомерів. Видно, що ізомери, які утворені внаслідок вибивання двох сусідніх атомів вуглецю, є більш стабільними, ніж ті, що утворені вибиванням несусідніх атомів, тому вичерпний аналіз всіх ізомерів такого типу не

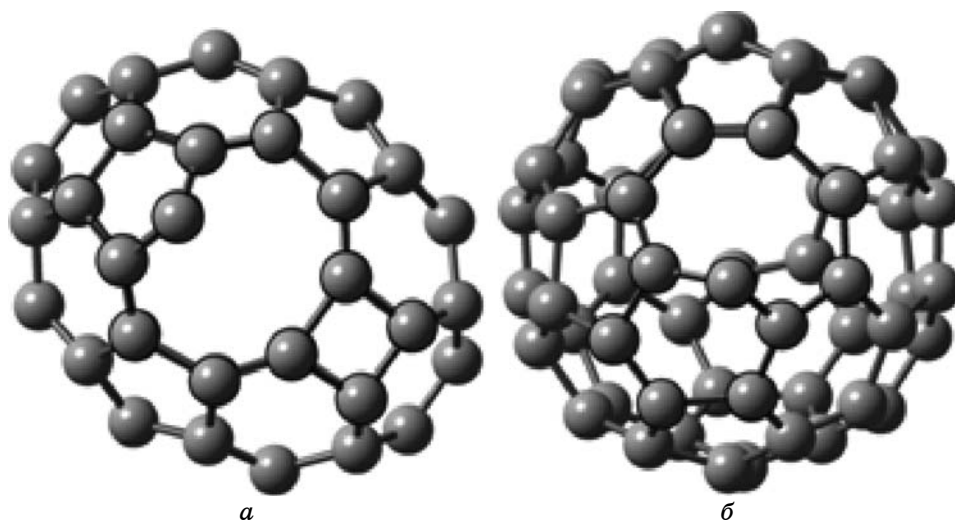


Рис. 2. Ізомери фуллерену C_{58} : 5-4-9_б (а), 6-5-8_а (б).

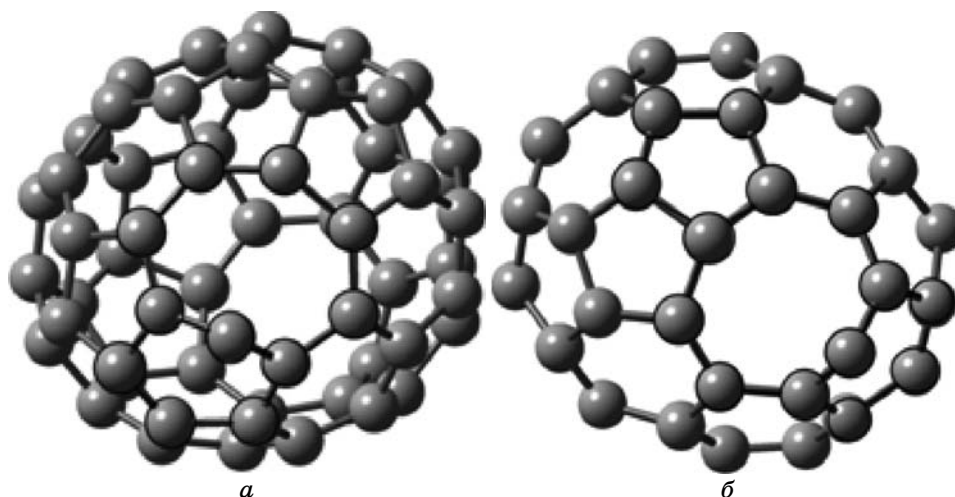


Рис. 3. Ізомери фуллерену C_{58} : 6-5-8_б (а), 6-5-8_в (б).

виконувався. Для кожного з ізомерів було виконано обчислення частот власних коливань і одержано спектри інфрачервоного поглинання та комбінаційного розсіяння. Спектри інфрачервоного поглинання для C_{60} та C_{58} (5-5-7) наведено на рис. 4.

Як відомо зі 174-х коливань фуллерену C_{60} лише 46 можна розрізнити, що пов'язано із симетрією молекули, і лише 4 з них проявляються в ІЧ-спектрі [8–11]. Експериментальним значенням частот цих коливань: 1429, 1183, 577 і 528 cm^{-1} відповідають обчислені нами 1459, 1214, 588, 537 cm^{-1} . Для фуллерену C_{58} спектральна картина є складнішою. Утворення дефекту зменшує симетрію молекули — знімається виродження, частоти коливань розщеплюються, виявляються коливання, які відсутні в спектрі C_{60} .

ТАБЛИЦЯ 1. Енергії основного стану ізомерів C_{58} .

Ізомери C_{58}	$E_{\text{о.с.}}$, ат. од. (DFT)	$\Delta E = E_{\text{о.с.}} - E_{\text{min}}$, ат. од.	ΔE , еВ
4-4-8 (6)	-2209,655	0,174	4,737
4-4-8 (5)	-2209,781	0,048	1,308
5-5-7	-2209,829	0	0
6-5-8_б	-2209,542	0,287	7,810
6-5-8_а	-2209,539	0,290	7,895
6-5-8_в	-2209,191	0,638	17,361
5-4-9	-2209,139	0,690	18,776

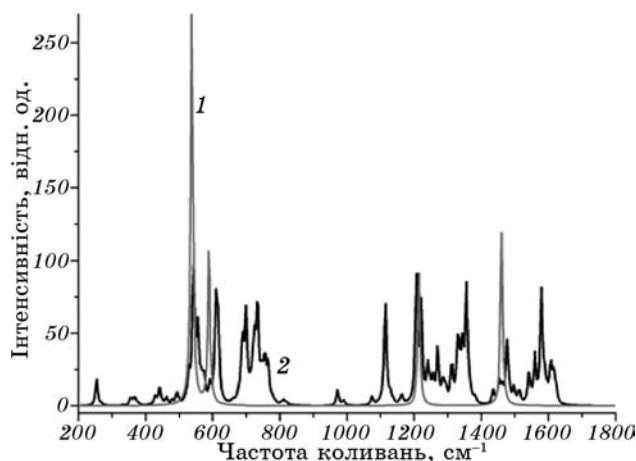


Рис. 4. Порівняння спектрів поглинання в інфрачервоній області молекул C_{60} (1) і C_{58} (5-5-7) (2).

3. ДОСЛІДЖЕННЯ ФУЛЛЕРЕНУ C_{62}

Після опромінення фуллеритової плівки з молекул C_{60} вибиваються мікрокластери C_2 , які залишаються у фуллериті і можуть взаємодіяти з C_{60} . Кластер C_2 може вбудуватися в молекулу C_{60} . З роботи [12] відомо 24 стійких ізомери C_{62} . Нами було досліджено можливість приєднання мікрокластера C_2 до поверхні фуллерену, без його вбудовування у саму молекулу. Внаслідок оптимізації геометрії одержано два стійких ізомери (рис. 5, 6).

Ізомери C_{62} утворюються внаслідок появи хімічних зв'язків між атомом вуглецю з молекули C_2 та атомами вуглецю з молекули C_{60} , які знаходяться між п'ятикутником і шестикутником (ізомер C_{62}

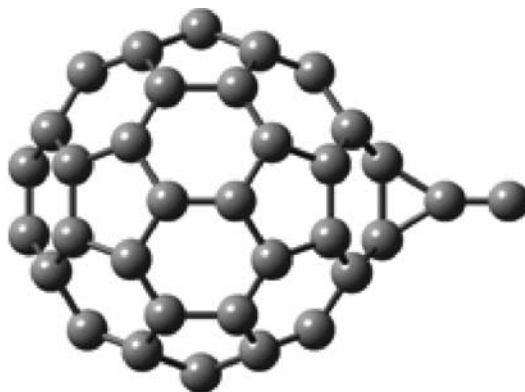
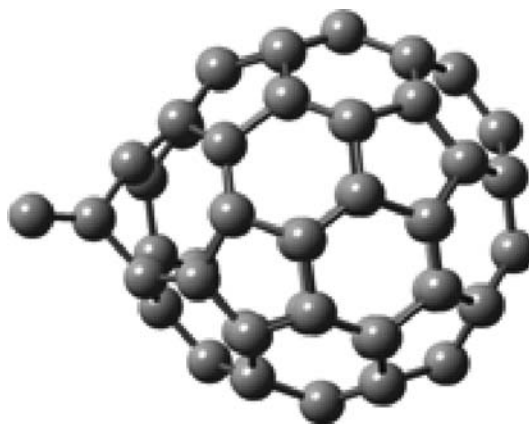


Рис. 5. Ізомер фуллерену C_{62} (6-2-6).

Рис. 6. Ізомер фуллерену C_{62} (5-2-6).

(5-2-6) або між двома шестикутниками (ізомер C_{62} (6-2-6)).

Енергії основних станів молекул представлено в табл. 2. Порівняння суми енергій молекул C_{60} та C_2 з енергією молекул C_{62} , показує, що існування молекули C_{62} є енергетично вигідним, оскільки вона має меншу енергію, ніж окремі молекули C_{60} і C_2 . Енергії зв'язку наведено в табл. 3.

Порівняння спектрів ІЧ-поглинання молекул C_{60} з C_{62} (5-2-6) та C_{60} з C_{62} (5-2-6) (рис. 7, 8), показує, що в спектрах останніх присутні інтенсивні лінії на частотах 1795 см^{-1} (C_{62} (5-2-6)) та 1878 см^{-1} (C_{62} (6-2-6)), які пов'язані з коливанням фрагменту C_2 , який приєднався до фуллерену. Така лінія, очевидно, відсутня в спектрі C_{60} , а також

ТАБЛИЦЯ 2. Енергії основного стану молекул C_{60} , C_2 , C_{62} (5-2-5), C_{62} (6-2-6).

Молекула	Енергія основного стану, ат. од.
C_{60}	-2285,780
C_2	-75,878
C_{62} (5-2-6)	-2361,824
C_{62} (6-2-6)	-2361,831
$C_{60} + C_2$	-2361,677

ТАБЛИЦЯ 3. Енергія зв'язку C_2 з фуллереном C_{60} .

E	Молекули	Енергія зв'язку, еВ
E_1	$C_{60} + C_2 - C_{62}$ (5-2-5)	3,967
E_2	$C_{60} + C_2 - C_{62}$ (6-2-6)	4,164

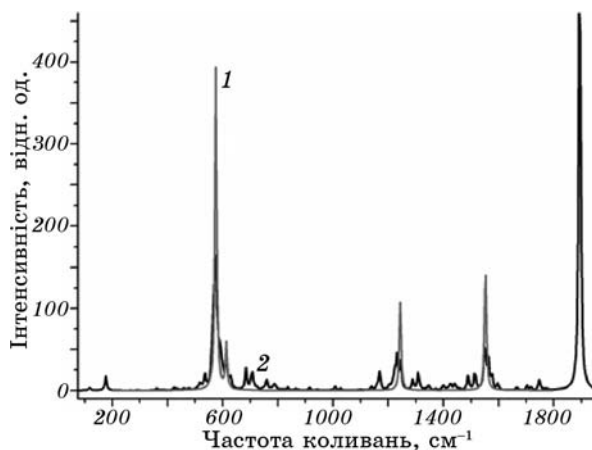


Рис. 7. Порівняння спектрів поглинання в інфрачервоній області молекул C_{60} (1) та C_{62} (5-2-6) (2).

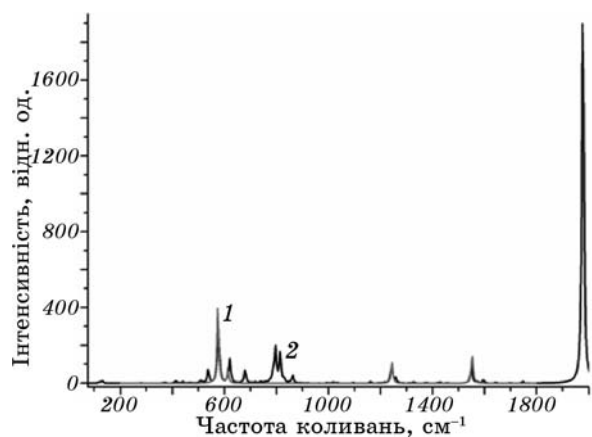


Рис. 8. Порівняння спектрів поглинання в інфрачервоній області молекул C_{60} (1) та C_{62} (6-2-6) (2).

не виявляється в ІЧ-спектрі C_2 , тому може бути використана для ідентифікації молекули C_{62} (5-2-6) та C_{62} (6-2-6) в експерименті.

Спектри комбінаційного розсіяння молекул C_{62} (5-2-5) і C_{62} (6-2-6) наведено на рис. 9 та 10.

Лінія, яка відповідає коливанням молекули C_2 , нанесена на рисунках 9, 10 під номером 3 і знаходиться на частоті 1890 см^{-1} . Розщеплення вироджених частот, яке спостерігається в спектрі комбінаційного розсіяння фуллерену C_{62} , є не таким сильним як в молекулі C_{58} , тобто відбулося незначне порушення симетрії через те, що молекула C_2 приєдналась до поверхні фуллерену, а не вбудувалась

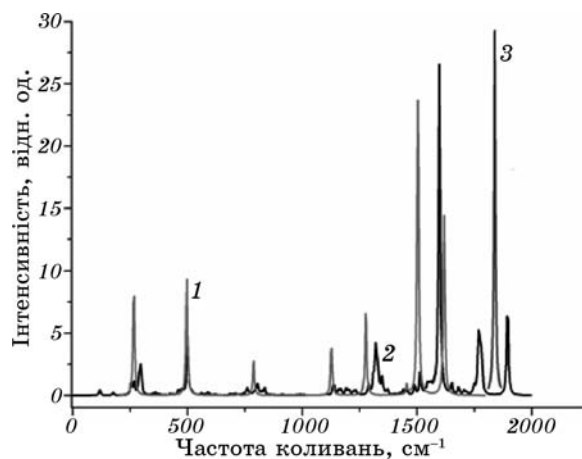


Рис. 9. Порівняння спектрів комбінаційного розсіяння для молекул C_{60} (1), C_{62} (5-2-6) (2) і C_2 (3).

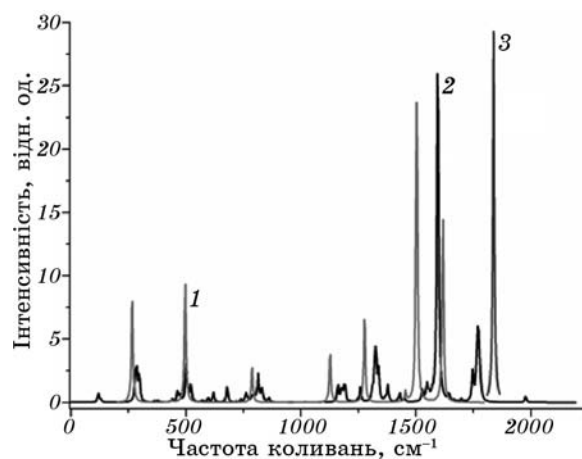


Рис. 10. Порівняння спектрів комбінаційного розсіяння для молекул C_{60} (1), C_{62} (6-2-6) (2) і C_2 (3).

всередину.

На частотах 1759 см^{-1} (C_{62} (5-2-6)) та 1850 см^{-1} (C_{62} (6-2-6)) виявляються значні коливання молекули C_2 , яка приєдналася до фуллерену.

Отже, фуллерен C_{60} може з'єднатися з мікрокластером C_2 , утворюючи комплекс C_{62} , який є енергетично вигідним. Тому за початкову структуру було вибрано молекулу C_{62} , поряд з якою знаходиться C_{60} . Внаслідок оптимізації геометрії утворився комплекс C_{122} (рис. 11).

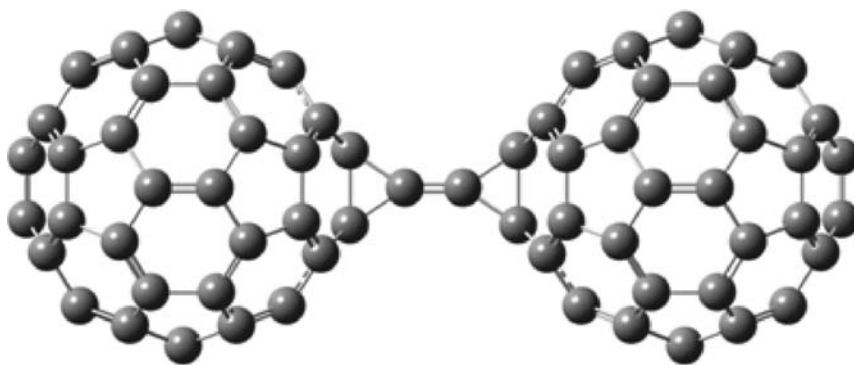


Рис. 11. Комплекс C_{122} (6-2-6), який утворився шляхом приєднання молекули C_2 з двома фуллеренами C_{60} .

Стійкість цього комплексу підтверджується відсутністю уявних частот у коливальному спектрі. Утворення таких комплексів може бути одним із механізмів полімеризації фуллеритів під дією йонізувального випромінювання, внаслідок якого з C_{60} вибиваються мікрокластери C_2 . Завдяки наявності двох ізомерів C_{62} в комплексі фуллерену C_{122} , очевидно, існують різні ізомери.

4. ВИСНОВКИ

1. Методом функціонала густини обчислено структури та енергії ізомерів фуллеренів C_{58} і C_{62} та визначено найбільш стабільні ізомери. Енергія зв'язку молекули C_2 з фуллереном C_{60} складає $\cong 4$ еВ, а мінімальна енергія, яка необхідна для видалення C_2 з C_{60} $\cong 12,4$ еВ. Досліджено зміни структури та властивостей ізомерів.

2. Обчислено власні коливання молекул C_{58} та C_{62} , показано, що їх спектри ІЧ-поглинання та КРС істотно відрізняються від спектрів C_{60} , а саме, відбувається розщеплення вироджених коливань, також у спектрах C_{58} та C_{62} виявляються коливання, які відсутні в C_{60} .

3. Запропоновано можливий механізм полімеризації фуллеритів під дією опромінення, а саме, об'єднання фуллеренів за допомогою молекул C_2 .

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. J. Kastner, H. Kuzmany, and L. Palmeshofer, *Appl. Phys. Lett.*, 5, No. 65: 543 (1994).
2. Е. Л. Павленко, О. П. Дмитренко, М. П. Кулиш, М. Е. Корниенко, М. А. Заболотный, Ю. Е. Грабовский, В. А. Брусенцов, Т. В. Родионова, Б. Н. Романюк, И. М. Хацевич, В. В. Стрельчук, *Вопросы атомной науки и*

- техники, № 2: 22 (2011).
3. О. Л. Павленко, *Полімеризація плівок фулеритів C_{60} при легуванні металами та опроміненні* (Автореферат дис. ... канд. фіз.-мат. наук) (Київ: Київський національний університет: 2012).
 4. S. U. Lee and Yo.-K. Han, *J. Phys. Chem.*, **121**, No. 8: 3941 (2004).
 5. M. V. Makarets, Yu. I. Prylutskyy, O. V. Zaloyilo, and P. Scharff, *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, **13**, Suppl. 1: 339 (2005).
 6. J. B. Foresman and Æ. Frisch, *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods* (Pittsburgh, PA: Gaussian Inc.: 1996).
 7. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, *Gaussian 03, Revision E.01* (Wallingford CT: Gaussian, Inc.: 2004).
 8. J. Shinar, *Optical and Electronic Properties of Fullerenes and Fullerene-Based Materials* (New York: J. Dekker: 1999).
 9. A. Hirsch, *Fullerenes and Related Structures* (Berlin–Heidelberg: Springer Verlag: 1999).
 10. *Fullerene Polymers and Fullerene Polymer Composites. Springer Series in Materials Science. Vol. 38* (Eds. P. C. Eklund and A. Rao) (Berlin–Heidelberg: Springer-Verlag: 2000).
 11. Т. Л. Макарова, *Фізика і техніка напівпровідників*, **35**, № 3 (2001).
 12. Ya.-H. Cui and D.-L. Chen, *J. Phys. Chem. A*, **111**: 7933 (2007).

REFERENCES

1. J. Kastner, H. Kuzmany, and L. Palmetshofer, *Appl. Phys. Lett.*, **5**, No. 65: 543(1994).
2. O. L. Pavlenko, O. P. Dmytrenko, M. P. Kulish, M. Ye. Korniyenko, M. A. Zabolotnyi, Yu. Ye. Grabovskyy, V. A. Brusentsov, T. V. Rodionava, B. M. Romanuik, I. M. Khacevych, V. V. Strilchuk, *Problems of Atomic Science and Technology*, No. 2: 22 (2011).
3. O. L. Pavlenko, *Polimerizatsiya Plivok Fuleritov C_{60} pry Leguvanni Metalamy ta Oprominenni* (Autoref. Dis. ... Cand. Phys.-Math. Sci.) (Kyiv: Kyiv National University: 2012) (in Ukrainian).
4. S. U. Lee and Yo.-K. Han, *J. Phys. Chem.*, **121**, No. 8: 3941 (2004).
5. M. V. Makarets, Yu. I. Prylutskyy, O. V. Zaloyilo, and P. Scharff, *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, **13**, Suppl. 1: 339 (2005).

6. J. B. Foresman and Æ. Frisch, *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods* (Pittsburgh, PA: Gaussian Inc.: 1996).
7. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, *Gaussian 03, Revision E.01* (Wallingford CT: Gaussian, Inc.: 2004).
8. J. Shinar, *Optical and Electronic Properties of Fullerenes and Fullerene-Based Materials* (New York: J. Dekker: 1999).
9. A. Hirsch, *Fullerenes and Related Structures* (Berlin–Heidelberg: Springer Verlag: 1999).
10. *Fullerene Polymers and Fullerene Polymer Composites. Springer Series in Materials Science. Vol. 38* (Eds. P. C. Eklund and A. Rao) (Berlin–Heidelberg: Springer-Verlag: 2000).
11. T. L. Makarova, *Fizika i Tekhnika Poluprovodnikov*, **35**, No. 3 (2001) (in Russian).
12. Ya.-H. Cui and D.-L. Chen, *J. Phys. Chem. A*, **111**: 7933 (2007).