

©1995

ЛОКАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА ФУЛЛЕРЕНОВ C_{60}^{n-} И ФУЛЛЕРИТОВ $C_{60}K_n$ ($n = 0-4,6$)

Р.А.Эварестов, Д.К.Григорьев, В.А.Верязов, А.В.Леко

Санкт-Петербургский государственный университет,
199034, Санкт-Петербург, Россия
(Поступила в Редакцию 3 апреля 1995 г.)

Электронная структура молекул и ионов C_{60}^{n-} и кристаллов $C_{60}K_n$ ($n = 0-4,6$) изучена в приближении нулевого дифференциального перекрывания. Проведено сравнение расчетных характеристик химической связи углерод-углерод в фуллеренах и фуллеритах со связями в более простых ковалентных углеродсодержащих соединениях: в некоторых углеводородах, в графите, в алмазе. Показано, что порядки С-С-связей незначительно изменяются при переходе от молекул к кристаллам, что позволяет и в случае кристалла также говорить лишь о двух типах С-С-связей в C_{60} . При увеличении n имеет место выравнивание порядков неэквивалентных 5-5- и 5-6-связей. Полученные результаты могут быть использованы в моделях сверхпроводимости в допированных фуллеритах.

Аллотропные модификации углерода всегда привлекали внимание исследователей в области теории твердого тела. Недавно открытые фуллерены [1] — шарообразные молекулы углерода C_n ($n = 28, 54, 60, 70, 82, 120$ и др.) — и кристаллы, образованные из них, проявляют необычные физико-химические свойства. Трехкоординированные атомы углерода в молекулах фуллеренов C_{60} образуют насыщенные π -связи, однако в отличие от графита структура фуллеренов включает в себя достаточно напряженные циклы.

При образовании кристаллов между молекулами остаются значительные пустоты, которые могут заполняться атомами или молекулами. Особый интерес вызывают допированные атомами щелочных металлов фуллериты, в которых наблюдается явление сверхпроводимости [2-4].

Теоретическое исследование фуллеритов затрудняется наличием разных типов химической связи: локализованных ковалентных связей С-С, слабых ван-дер-ваальсовых взаимодействий между молекулами C_{60} , делокализованных металлических связей.

Большинство расчетов кристаллических фуллеритов выполнено в приближении локальной плотности (local density approximation — LDA) с использованием неатомных базисов [5-7]. Из результатов таких расчетов трудно получить локальные характеристики атомов, существенные для анализа природы химической связи.

Изучение локальных свойств электронной структуры молекул и кристаллов последовательно проводится при использовании элементов матрицы плотности в атомном базисе [8], которые могут быть вычислены в рамках методов, использующих приближения молекулярных (кристаллических) орбиталей — линейных комбинаций атомных орбиталей (ЛКАО).

Опубликованные расчеты молекулы фуллерена C_{60} [9,10], выполненные в рамках приближения ЛКАО, посвящены прежде всего изучению энергетических характеристик. Природа химической связи в молекуле при этом не анализируется.

В настоящей работе для изучения электронной структуры молекул и кристаллов фуллеренов использовались различные схемы метода ЛКАО, основанные на приближении нулевого дифференциального перекрывания (НДП): схемы CNDO и AM1 [11–13]. Представлены результаты расчетов молекулы фуллерена C_{60} , молекулярных ионов C_{60}^{n-} в сравнении с кристаллами C_{60} и $C_{60}K_n$ ($n = 1-4, 6$). Важнейшие локальные характеристики электронной структуры (порядки связей, ковалентности атомов) сопоставлены в ряду молекул и молекулярных ионов C_{60}^{n-} и кристаллов $C_{60}K_n$ ($n = 0-4, 6$), содержащих молекулы C_{60} как структурные составляющие кристаллической решетки («суператомы»). Это дает возможность проследить за изменением электронной структуры системы C_{60}^{n-} в рамках одной расчетной схемы.

Предварительные сведения о результатах настоящей работы опубликованы в [14].

1. Структура фуллеренов и фуллеритов C_{60}

Молекула C_{60} представляет собой усеченный икосаэдр с атомами углерода в каждой вершине. Грани этой геометрической фигуры имеют форму правильных пятиугольников (со стороной a) и полуправильных шестиугольников (с чередованием сторон a и b). Сторона a является общей для пяти- и шестичленных циклов (5-6-связь), сторона b общая для двух шестичленных циклов (6-6-связь). В молекуле фуллерена C_{60} длины 5-6- и 6-6-связей составляют соответственно 1.444 и 1.382 Å [3,15].

В молекуле C_{60} все атомы углерода являются симметрично-эквивалентными и связаны операциями симметрии икосаэдрической точечной группы Y_h . Кристаллы C_{60} , $C_{60}K_n$ имеют кубическую (гранцентрированную или объемцентрированную) решетку (с точностью до пространственной ориентации C_{60} в узлах решетки). В кристалле C_{60} , имеющем симметрию пространственной группы T_h^3 , атомы углерода распределяются по трем орбитам следующим образом: в первой орбите 12 атомов (позиция Вайкофа h с кратностью 12 на элементарную ячейку — C1), во второй и в третьей по 24 (позиция Вайкофа i с кратностью 24 — C2 и C3). Связи 5-6 образованы парами атомов C1-C2, C2-C3 и C3-C3; связи 6-6 — парами C1-C1 и C2-C3.

При легировании кристалла фуллерита атомами щелочных металлов расстояние между молекулами C_{60} практически не изменяется [3]. Согласно рентгеноструктурному анализу [16], длины связей 5-6 и 6-6 незначительно изменяются при появлении атомов калия, однако в расчетах электронной структуры фуллеритов этими изменениями обычно пренебрегают.

Параметры кристаллической решетки фуллеритов

Кристаллы фуллеритов C_{60} и $C_{60}K_n$	Пространственная группа решетки	Постоянная решетки, Å	R_{sp}^* , Å	Координаты и позиции Вайкофа атомов K^{**}	Литературная ссылка
C_{60}	$Fm\bar{3}$	14.11	2.93		[1,3,15]
$C_{60}K$	$Fm\bar{3}$	14.08	2.91	(0.5, 0.5, 0.5) (b)	[3,16]
$C_{60}K_2$	$Fm\bar{3}$	14.14	2.95	(0.25, 0.25, 0.25) (c)	[3,16]
$C_{60}K_3$ (I)	$Fm\bar{3}$	14.17	2.96	(0.5, 0, 0) (d)	[3,16,17]
$C_{60}K_3$ (II)	$Fm\bar{3}$	14.11	2.93	(0.5, 0.5, 0.5) (b) (0.25, 0.25, 0.25) (c)	[18]
$C_{60}K_4$	$14/m\bar{m}m$	11.89	3.23	(0.5, 0, 0) (c) (0.275, 0, 0.5) (d)	[16,19]
$C_{60}K_6$	$I\bar{m}3$	11.39	2.82	(0.5, 0, 0.275) (e)	[3,16]

* R_{sp} — расстояние между сферами, описанными около C_{60} .

** Даны координаты (в векторах решетки) одного атома из орбиты.

В табл. 1 приведены использованные нами параметры кристаллической решетки фуллеритов и даны расстояния между сферами, описанными около молекул для наглядного представления об их упаковке в кристаллах.

2. Результаты расчетов и их обсуждение

1) М е т о д и к а р а с ч е т а. Расчеты электронной структуры молекулярных и кристаллических фуллеренов C_{60}^- , $C_{60}K_n$ были выполнены в приближении CNDO (ППДП — полное пренебрежение дифференциальным перекрыванием), реализованном программой ABESC [20]. Расчеты электронной структуры кристаллов C_{60} и $C_{60}K_n$ проводились в рамках зонной модели в трех точках зоны Бриллюэна. Использовались принятые в молекулярных расчетах значения параметров расчетной схемы CNDO: энергия взаимодействия s - и p -электронов атома углерода с остовом $U_{ss} = -50.686$ eV, $U_{pp} = -41.530$ eV, одноцентровый кулоновский интеграл $\gamma_{AA} = 10.207$ eV, резонансный интеграл $\beta = -21$ eV [21]. Значения орбитальных экспонент слетеровских функций ζ_s , ζ_p для атома углерода 1.625. Для атомов калия в расчетах использовались значения $U_{ss} = -3.107$ eV, $\gamma = 3.702$, $\beta = -0.2$ eV и атомный базис DZ (double- ζ) [22].

2) Э н е р г е т и ч е с к и е х а р а к т е р и с т и к и э л е к т р о н н о й с т р у к т у р ы. Полученные в расчете по методу CNDO энергетические характеристики электронной структуры фуллеренов и фуллеритов приведены в табл. 2. Отметим, что используемая молекулярная параметризация завышает разность энергий между верхней занятой и нижней свободной молекулярными орбиталями (ВЗМО, НСМО) и соответственно ширину запрещенной зоны в кристалле, а также заметно понижает энергию нижних уровней валентной зоны (по сравнению, например, с экспериментальными данными [17,23]). Известно, что при описании электронной структуры методами НДП [22,24] ширина валентной зоны для кристаллов графита и алмаза, а также разветвленных углеводородов существенно завышается.

Результаты расчета энергетических характеристик молекул и кристаллов C_{60} и $C_{60}K_n$

Молекулы			Кристаллы		
Молекула и молекулярные ионы фуллерена	Энергия перехода НСМО-ВЗМО, eV	E , ВЗМО, eV	Кристаллы фуллеритов C_{60} и $C_{60}K_n$	ΔE_{gap} , eV	E_f , eV
C_{60}	11.20	-8.75	C_{60}	11.22	-8.62
C_{60}^{1-}	*	-0.44	$C_{60}K_1$	0	1.85
C_{60}^{2-}	*	7.47	$C_{60}K_2$	0	2.51
C_{60}^{3-}	*	9.98	$C_{60}K_3$	0	6.21
C_{60}^{4-}	*	11.61	$C_{60}K_4$	0	1.13
C_{60}^{6-}	6.56	17.50	$C_{60}K_6$	6.95	-2.26

Примечание. ΔE_{gap} — ширина запрещенной зоны в кристалле, E_f — уровень Ферми.

* Открытая оболочка.

С точки зрения формальной зонной теории C_{60} и $C_{60}K_n$ являются диэлектриками, а все промежуточные фуллериты — металлами. Это связано с тем, что верхняя занятая кристаллическая орбиталь в фуллерене C_{60} является трехкратно вырожденной. При заполнении электронами этой орбитали в ряду $C_{60}K_n$ возникают частично заполненные зоны, которые определяют металлический характер связи. Однако ряд экспериментов свидетельствует о наличии запрещенной зоны ~ 1.23 eV в $C_{60}K_3$ [7,16,17]. В расчетах $C_{60}K_3$ с одной молекулой C_{60} на элементарную ячейку мы, как и следовало ожидать, получали нулевую ширину запрещенной зоны. В то же время можно предположить, что диэлектрические свойства фуллеритов связаны с локализацией электронов на отдельных молекулах C_{60} .

3) Локальные характеристики электронной структуры. В качестве основных локальных характеристик электронной структуры нами рассматривались ковалентности атомов, заряды на атомах и порядки связей, рассчитанные по следующим формулам.

Порядок связи атомов А и В (индекс Вайберга) [25]

$$W_{AB} = \sum_a \sum_b P_{ab}^2, \quad (1)$$

$$a \in A, \quad b \in B,$$

ковалентность [26,27]

$$C_A = \sum_{A \neq B} W_{AB}, \quad (2)$$

заряд на атоме (анализ заселенностей по Левдину) [28]

$$Q_A = Z_A - \sum_a P_{aa}, \quad (3)$$

$$a \in A,$$

где Z_A — заряд остова атома А, P_{ab} — элементы матрицы плотности на атомном базисе. Суммирование в (2) ведется по всем атомам молекулы или кристалла, кроме атома А. При анализе локальных свойств электронной структуры кристаллов найденная в зонном расчете матрица плотности на блоховском базисе преобразовывалась в соответствии с [29] к матрице плотности на локализованном атомном базисе.

Как известно, CNDO является наиболее грубым приближением группы НДП [30]. Для изучения влияния особенностей расчетной схемы на результаты расчетов были выполнены расчеты молекул некоторых углеводородов, а также молекул и молекулярных ионов фуллеренов C_{60}^{n-} более точным методом этой группы — AM1, реализованным программой MORAC [31]. Сравнение рассчитанных порядков связей, ковалентностей и зарядов на атомах показало, что результаты, полученные методом CNDO, достаточно близки к результатам более точных расчетов.

Результаты расчетов локальных характеристик молекул углеводородов, кристаллов графита и алмаза приведены в табл. 3. Как и следовало ожидать, при уменьшении длины С-С-связи кратность связи увеличивается. Эта тенденция сохраняется в широком ряду ковалентных углеродсодержащих соединений.

Результаты расчетов электронной структуры и локальных характеристик молекулы и молекулярных ионов C_{60}^{n-} , а также кристаллов $C_{60}K_n$ ($n = 0 \dots 4, 6$) приведены в табл. 2. Рассчитанная по (2) ковалентность атомов углерода для всех объектов равна 4 (отклонения не превышают 0.002). Поскольку ковалентность атома калия не превышает 0.001, для описания его валентного состояния следует использовать выражение для полной валентности атома, введенное в [8].

Результаты расчетов порядков С-С-связей в кристаллических C_{60} и $C_{60}K_n$ показали, что различия как между тремя типами 5-6-связей, так и между двумя типами 6-6-связей пренебрежимо малы. Это позволяет, как и в случае молекулы, говорить о 5-6- и 6-6-связях (без детализации) в кристаллах фуллеритов.

Таблица 3

Длина С-С-связей и вычисленные в схемах приближения НДП порядки С-С-связей в углеродсодержащих соединениях

Соединение	Длина связи, Å	Порядок связи CNDO	Порядок связи AM1
C_2H_6 (этан)	1.534	1.07	1.06
C_2H_4 (этилен)	1.337	2.03	2.04
C_2H_2 (ацетилен)	1.205	2.99	3.00
C_6H_6 (бензол)	1.397	1.45	1.48
C_{60} (мол.) (5-6)	1.444	1.14	1.12
C_{60} (мол.) (6-6)	1.382	1.43	1.45
Алмаз	1.545	0.98	
Графит	1.418	1.25	

Заряды на атомах в кристаллах фуллеритов

Кристаллы фуллеритов C_{60} и $C_{60}K_n$	Заряды			
	на C(1)	на C(2)	на C(3)	на K
C_{60}	-0.001	+0.005	-0.004	-
$C_{60}K_1$	-0.034	-0.006	-0.019	+0.993
$C_{60}K_2$	-0.048	-0.021	-0.037	+0.992
$C_{60}K_3$	-0.060	-0.040	-0.054	+0.991
$C_{60}K_4$	-0.078	-0.059	-0.067	+0.991
$C_{60}K_6$	-0.125	-0.091	-0.095	+0.991

Сравнив представленные в табл. 2, 3 рассчитанные порядки связей в ряду углеродсодержащих соединений, можно заключить, что связь 5-6 аналогична связи в алмазе, а связь 6-6 характеризуется более высокой кратностью.

Наряду с реальными структурами допированных фуллеритов нами рассчитывались локальные характеристики некоторых модельных структур [19]. Например, в случае $C_{60}K_3$ предполагалось, что атомы калия занимают две позиции Вайкофа: b (0.5, 0.5, 0.5) с кратностью 1 и c (0.25, 0.25, 0.25) с кратностью 2. Результаты всех расчетов показали, что изменения расчетного распределения электронной плотности, вызванные изменением пространственного расположения атомов калия в допированных фуллеритах, являются незначительными. Атомы калия являются прежде всего донорами электронов, и кристаллы $C_{60}K_n$ (при условии рассмотрения C_{60} как целого «суператома») оказываются существенно ионными. При этом в кристалле отрицательный заряд, как и в случае молекулы, делокализуется по всем атомам фрагмента C_{60} , но в отличие от молекулы неравномерно (табл. 4). Порядки C-C-связей в ряду C_{60}^{n-} (молекулы) и $C_{60}K_n$ (кристаллы) почти одинаковы (табл. 5).

Заряды на атомах углерода в молекулах и молекулярных ионах фуллеренов одинаковы. В кристаллах фуллеритов происходит неко-

Таблица 5

Результаты расчета локальных характеристик молекул и молекулярных ионов фуллерена (изолированных и в кристаллах) в приближениях CNDO и AM1 (указаны в скобках)

Молекула и ионы фуллерена	Порядок 5-6-связи	Порядок 6-6-связи	Кристаллы фуллеритов C_{60} и $C_{60}K_n$	Порядок 5-6-связи	Порядок 6-6-связи
C_{60}	1.14 (1.11)	1.43 (1.47)	C_{60}	1.13	1.43
C_{60}^{1-}	1.14 (1.12)	1.41 (1.44)	$C_{60}K_1$	1.14	1.41
C_{60}^{2-}	1.15 (1.13)	1.38 (1.40)	$C_{60}K_2$	1.15	1.38
C_{60}^{3-}	1.16 (1.14)	1.36 (1.37)	$C_{60}K_3$	1.16	1.33
C_{60}^{4-}	1.17 (1.15)	1.32 (1.33)	$C_{60}K_4$	1.16	1.30
C_{60}^{6-}	1.19 (1.17)	1.29 (1.27)	$C_{60}K_6$	1.17	1.28

торое перераспределение зарядовой плотности по сравнению с молекулами (табл. 4). Оно, по-видимому, является следствием взаимодействия молекул C_{60} в кристалле. Полученные в расчетах крайне малые порядки связей между атомами углерода из разных кластеров указывают на слабый характер этих взаимодействий.

Наиболее интересным из полученных нами результатов является выравнивание порядков связей 5-6 и 6-6 с увеличением отрицательного заряда на молекуле C_{60} . Этот эффект наблюдается как в молекулярных ионах C_{60}^{n-} , так и в кристаллах фуллеритов (табл. 5). Такое выравнивание порядков связей должно вести к выравниванию длин связей в молекуле C_{60}^{n-} , т. е. изменять геометрию структуры C_{60} , что подтверждается имеющимися экспериментальными данными [2,3,24].

Таким образом, в настоящей работе методами группы НДП проведены расчеты электронных характеристик молекул и молекулярных ионов C_{60}^{n-} и зонные расчеты соответствующих допированных калием фуллеритов $C_{60}K_n$ ($n = 0-4, 6$). Выполненные нами расчеты иллюстрируют возможность применения молекулярного (кластерного) подхода к изучению электронного строения фуллеренов и фуллеритов. Порядки квалентных С-С-связей незначительно изменяются при переходе от молекул к кристаллам, а распределение зарядовой плотности в ионах C_{60}^{n-} и соответствующих кристаллах $C_{60}K_n$ существенно различается.

В молекуле C_{60} можно выделить одинарные (5-6) и полуторные (6-6) связи С-С. При переносе заряда на молекулу C_{60} порядок 5-6-связи увеличивается, а 6-6 — уменьшается, т. е. физико-химические характеристики этих связей имеют тенденцию к выравниванию при увеличении отрицательного заряда на C_{60} .

В кристаллах C_{60} и $C_{60}K_n$ ($n = 0-4, 6$) характер С-С-связей мало отличается от молекулярных. Несмотря на то что образованные атомами углерода из разных орбит 5-6- и 6-6-связи перестают быть симметрично-эквивалентными (возникают три «подтипа» 5-6- и два «подтипа» 6-6-связей), порядки связей различных «подтипов» практически совпадают.

Список литературы

- [1] Kroto H., Heath J., O'Brien S. Nature **318**, 162 (1985).
- [2] Rosseinsky M.J., Ramirez A.P., Glarum S.H., Murphy D.W., Haddon R.C., Hebard A.F., Palstra T.T.M., Kortan A.R., Zahurak S.M., Makhija A.V. Phys. Rev. Lett. **66**, 21, 2830 (1991).
- [3] Zhou O., Fischer J.F., Coustel N., Kycia S., Zhu Q., McGhie A.R., Romanov W.J., McCauley Jr. J.P., Smith III A.B., Cox D.E. Nature **351**, 462 (1991).
- [4] Hebard A.F., Rosseinsky M.J., Haddon R.C., Murphy D.W., Glarum S.H., Palstra T.T.M., Ramirez A.P., Kortan A.R. Nature **350**, 600 (1991).
- [5] Shirley E., Louie S. Phys. Rev. Lett. **71**, 1, 133 (1993).
- [6] Zhang Q.-M., Yi J.-Y., Bernholc J. Phys. Rev. Lett. **66**, 20, 2633 (1991).
- [7] Saito S., Oshigama A. Phys. Rev. Lett. **66**, 20, 2637 (1991).
- [8] Evarestov R.A., Veryazov V.A. Th. Chim. Acta **81**, 95 (1991).
- [9] Ching W., Huang M.-Z., Xu Y.-N. Phys. Rev. Lett. **67**, 15, 2045 (1991).
- [10] Larrson S., Volosov A., Rosen A. Chem. Phys. Lett. **137**, 501 (1987).
- [11] Pople J.A., Beveridge D.L. Approximate molecular orbital theory. N.Y. (1970).
- [12] Dewar M.J.S. The molecular orbital theory of organic chemistry. N.Y. (1969).

- [13] Dewar M.-J.S., Zoebish E.G., Healy E.F., Stewart J.J.P. *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 13, 3902 (1985).
- [14] Evarestov R.A., Grigoriev D.K., Leko A.V., Veryazov V.A. 4th Intern. Conf. «Materials & Mechanisms of Superconductivity High-Temperature Superconductors». Grenoble (1994). P. 344.
- [15] Zhennan G., Jiuxin Q., Xihuang Z., Yongqing W., Xing Z., Sunqi F., Zizhao G. *J. Phys. Chem.* **95**, 24, 9615 (1991).
- [16] Martins J., Troullier N. *Phys. Rev.* **B46**, 3, 1766 (1992).
- [17] Takahashi T., Suzuki S., Morikawa T., Katayama-Yoshida H., Hasegawa S., Inokuchi H., Seki K., Kikuchi K., Suzuki S., Ikomoto K., Achiba Y. *Phys. Rev. Lett.* **68**, 8, 1232 (1992).
- [18] Novikov D.L., Gubanov V.A., Freeman A.J. *Physica* **C191**, 399 (1992).
- [19] Fleming R.M., Rosseinsky M.J., Ramirez A.P., Murphy D.W., Tully J.C., Haddon R.C., Siegrist T., Tycko R., Glarum S.H., Marsh P., Dabbagh G., Zahurak S.M., Makhija A.V., Hampton C. *Nature* **352**, 701 (1991).
- [20] Лeko A.B. Описание программы «Approximate Band and Electronic Structure Calculation». (1994).
- [21] Sichel J., Whitehead M.A. *Theor. Chim. Acta* **11**, 337 (1968).
- [22] Clementi E., Roetti C. *Atomic Data and Nuclear Data Tables.* **14**, 197 (1974).
- [23] Troullier N., Martins J. *Phys. Rev.* **B46**, 3, 1754 (1992).
- [24] Dovesi R., Pisani C., Ricca F., Roetti C. *J. Chem. Phys.* **65**, 3075 (1976).
- [25] Wiberg K.B. *Tetrahedron* **24**, 1083 (1968).
- [26] Armstrong D.R., Perkins P.G., Stewart J.J.P. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 838 (1973).
- [27] Борисова Н.П., Семенов С.Г. *Вестн. ЛГУ* **16**, 119 (1973).
- [28] Löwdin P. *Adv. Quant. Chem.* **5**, 185 (1970).
- [29] Evarestov R.A., Lovchikov V.A., Tupitsin I.I. *Phys. Stat. Sol. (b)* **117**, 417 (1983).
- [30] Кларк Т. *Компьютерная химия. М.*, (1990).
- [31] Stewart J.J.P. *J. Comp. Chem.* **10**, 209 (1989).