

## ПОЛЯРИЗАЦИЯ ФУЛЛЕРЕНА C<sub>60</sub> В ПОСТОЯННОМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ

© 2010 А. В. Тучин, Л. А. Битюцкая

Воронежский государственный университет, Университетская пл. 1, 394006 Воронеж, Россия

Поступила в редакцию: 21.04 2010 г.

**Аннотация.** Методом теории функционала плотности изучено влияние электрического поля на перераспределение электронной плотности фуллера C<sub>60</sub>. Обнаружена полевая стабильность молекулы в электрическом поле напряженностью от 0 до  $5,14 \cdot 10^7$  В/см, сопровождающаяся поляризацией. Обнаружено два механизма реакции  $\pi$ -электронной системы на электрическое поле: нарушение симметрии и самоорганизация молекулярных орбиталей. Дипольный момент, возникающий в результате поляризации, линейно зависит от величины приложенного поля. Ориентационная деформация фуллера и возбуждение  $\pi$ -электронной системы приводит к активации шести дополнительных колебательных мод ИК-спектра.

**Ключевые слова:** фуллерен C<sub>60</sub>, электрическое поле, поляризация, дипольный момент, электронная плотность, симметрия, самоорганизация.

### ВВЕДЕНИЕ

Экспериментальное открытие и получение в макроскопических количествах фуллеренов вызвали широкие и многосторонние исследования этих молекул. Центральное место среди фуллеренов занимает молекула C<sub>60</sub>, которая характеризуется наиболее высокой симметрией и, как следствие, наибольшей стабильностью. Фуллерен C<sub>60</sub> и его многочисленные производные, благодаря своим уникальным свойствам, представляют собой перспективные нанообъекты для исследования в химии, биологии, материаловедения и использования в медицине, нанoeлектронике, фотонике, лазерной физике и оптоэлектронике [2—5]. Harneit [6] и Yang [7] изучают эндоэдральные комплексы фуллеренов 15N@C<sub>60</sub> и 31P@C<sub>60</sub>. Линейные цепочки таких структур могут быть использованы для создания квантового регистра. Информационная связь осуществляется магнитным дипольным взаимодействием между соседними эндоэдральными комплексами. Электрическим полем производится контроль и считывание информации, причем возможно осуществить полностью локальную адресацию и произвести настройку системы путем изменения некоторых параметров гамильтониана.

За год до присуждения нобелевской премии Smalley, совместно со студентами, исследовал поляризацию самоорганизованных углеродных нанокластеров в электрическом поле и обнаружил

полевую стабилизацию открытых нанотрубок [8]. Shen [9] исследовал влияние электрического поля на реакции полимеризации линейных фуллереновых цепочек, в зависимости от направления поля. В связи с этим большой интерес вызывает поведение C<sub>60</sub> в постоянном и переменном электрическом поле, как перспективных материалов для нанoeлектроники и фотоники.

Целью работы является численный анализ влияния электрического поля на перераспределение электронной плотности в  $\pi$ - и  $\sigma$ -электронных подсистемах в молекуле C<sub>60</sub>.

### ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Широкое распространение среди методов моделирования электронной структуры фуллеренов получил метод теории функционала плотности DFT (density functional theory) [10, 11]. Пакет для расчета квантово-механических задач Gaussian03 позволяет реализовать данный метод. В качестве базиса выбран валентно-расщепленный базис 3-21G, как наиболее распространенный для выполнения оптимизации геометрии, в котором для описания остовных орбиталей используются три, а для описания валентных — две и одна гауссовы функции [12]. Базис хорошо зарекомендовал себя для расчетов сложных молекулярных систем, в частности фуллеренов [13]. Для тестирования метода и базиса производился расчет параметров

основного состояния фуллера C<sub>60</sub>, а именно: геометрии, электронной структуры, дипольного момента, ИК- и ЯМР-спектров и сравнение полученных данных с результатами экспериментов и компьютерного моделирования.

### ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Оптимизация молекулы C<sub>60</sub> проводилась методом DFT с использованием базиса 3-21G. Геометрия основного состояния молекулы  $r_{C-C} = 1.46 \text{ \AA}$  и  $r_{C-C} = 1.38 \text{ \AA}$  согласуется с экспериментальными данными  $r_{C-C} = 1.44 \text{ \AA}$  и  $r_{C-C} = 1.39 \text{ \AA}$  [1]. Дипольный момент равен нулю. Полная энергия системы  $E_{tot} = -2260,6 \text{ а.е.}$ , что соответствует значению, полученному методом Хартри-Фока [13]. В табл. 1 приведены рассчитанные значения четырех разрешенных колебательных мод основного состояния фуллера в выбранном базисе. Расчетный ИК-спектр основного состояния фуллера, согласуется с экспериментальными данными и результатами расчетов. Спектр ядерного магнитного резонанса <sup>13</sup>C<sub>60</sub> состоит из одного пика [15], что совпадает с результатами расчетов.

Таким образом, результаты моделирования основного состояния фуллера в базисе 3-21G хорошо согласуются с экспериментальными и теоретическими данными.

После тестирования выбранного базиса, исследовалось влияние электрического поля на поляризацию молекулы фуллера C<sub>60</sub> в интервале полей  $E$  от 0 до  $5,14 \cdot 10^7 \text{ В/см}$ . Направление электрического поля выбрано параллельно оси, соединяющей центры двух противоположных пентагонов, (рис. 1а). Затем проведена оптимизация молекулы

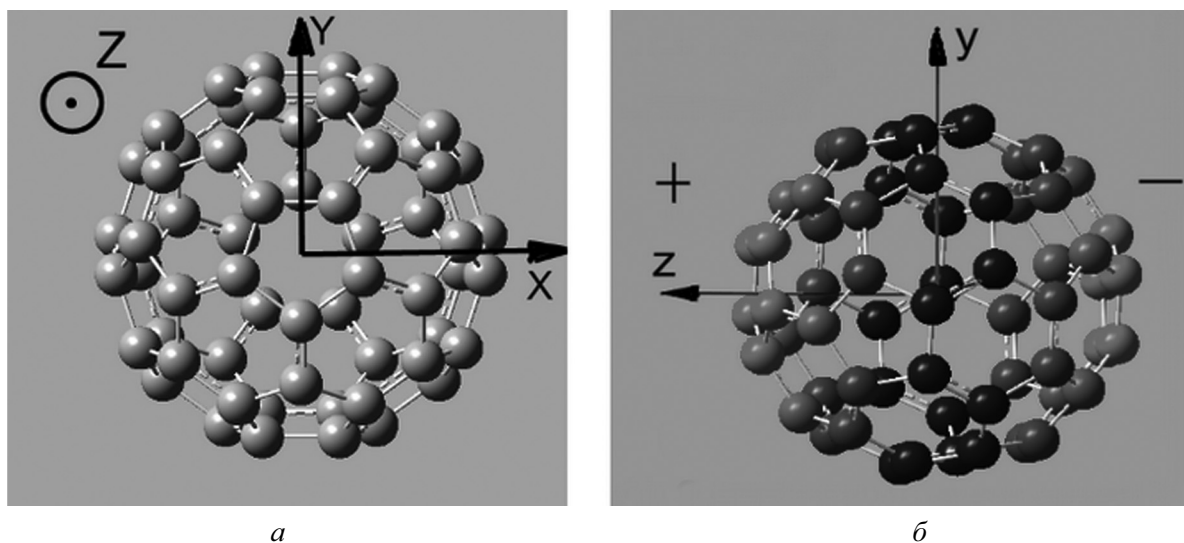
**Таблица 1.** Колебательные моды основного состояния фуллера C<sub>60</sub>

| Метод                             | см <sup>-1</sup> | см <sup>-1</sup> | см <sup>-1</sup> | см <sup>-1</sup> |
|-----------------------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| ИК-спектроскопия [1]              | 528              | 577              | 1183             | 1429             |
| ИК-спектроскопия [14]             | 526              | 577              | 1180             | 1433             |
| метод HF [13]                     | 522              | 557              | 1130             | 1410             |
| метод DFT [11]                    | 514              | 569              | 1143             | 1457             |
| DFT LSDA 3-21G [настоящая работа] | 496              | 576              | 1153             | 1475             |

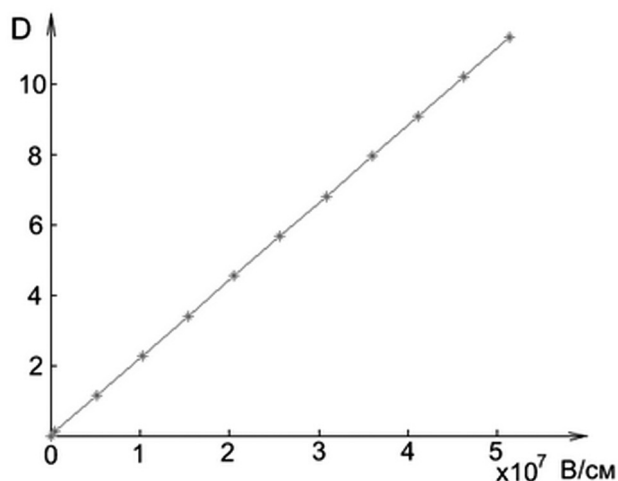
фуллера в электрическом поле методом DFT LSDA 3-21G.

Анализ электронной заселенности по Малликену показал, что электрическое поле вызывает перераспределение заряда и поляризацию молекулы. Дипольный момент C<sub>60</sub>, возникающий в результате поляризации, линейно зависит от величины поля в диапазоне от 0 до  $5,14 \cdot 10^7 \text{ В/см}$ , (рис. 2). На рис. 1б представлен диполь C<sub>60</sub>. Противоположно заряженные полюса, разделены нейтральной экваториальной областью. Впервые подобное перераспределение заряда для углеродных наноматериалов в сильных электрических полях  $\sim 1 \text{ В/\AA}$  наблюдалось Lou и Lou [8].

Визуализированные молекулярные орбитали (МО) и соответствующие им значения энергий представлены на рис. 3. В молекуле 180 занятых МО. В качестве примера на рис. 3а, 3б визуализированы 121 и 171 МО свободного фуллера, относящиеся к типичным представителям π-электронной системы, 105 МО относится к σ-электронной системе.



**Рис. 1.** Направление электрического поля (а) и перераспределение заряда в C<sub>60</sub> при величине поля  $E = 5,14 \cdot 10^7 \text{ В/см}$  (б)



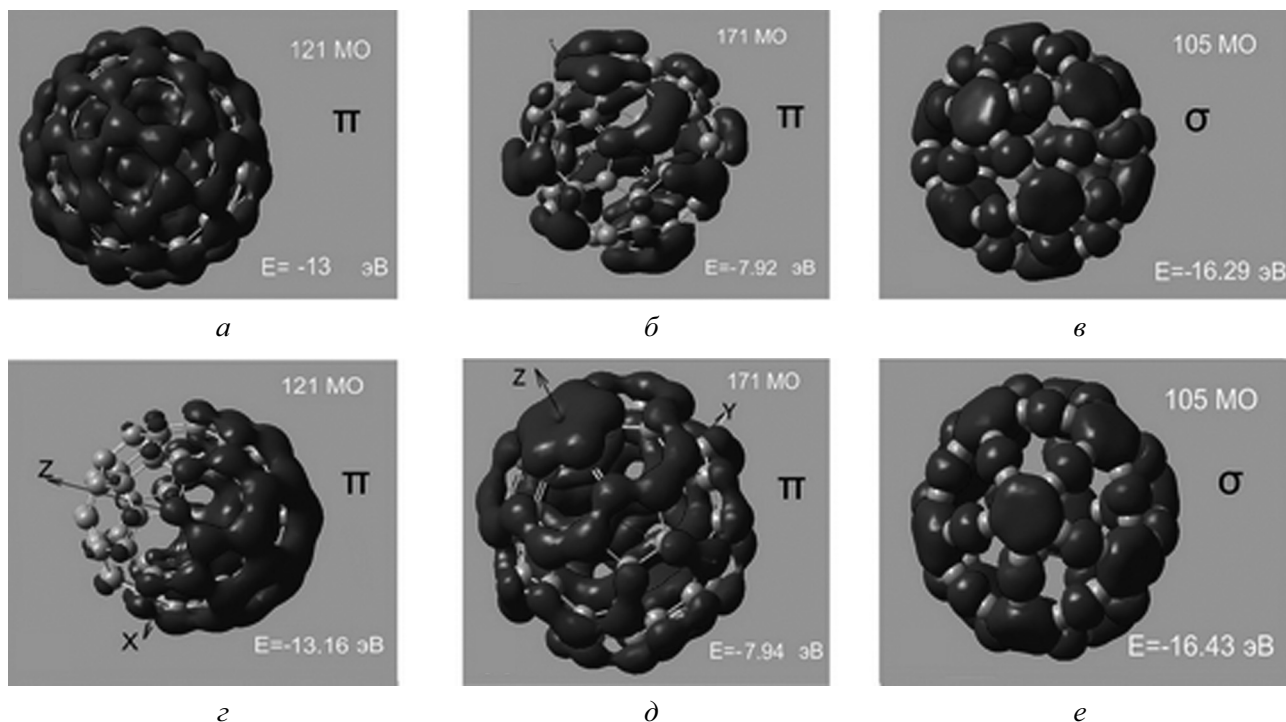
**Рис. 2.** Зависимость дипольного момента фуллерена  $C_{60}$  от величины электрического поля

Молекула фуллерена обладает иерархичной электронной структурой. Каждая МО обладает определенной симметрией. Электрическое поле, вызывающее перераспределение электронной плотности, не только нарушает симметрии отдельных МО (рис. 3а, з), но и приводит к самоорганизации некоторых  $\pi$ -электронных МО. В невозбужденном состоянии фуллерена 171 МО представляет собой  $\pi$ -электронные локальные области, каждая из которых образована из трех атомных р-орбита-

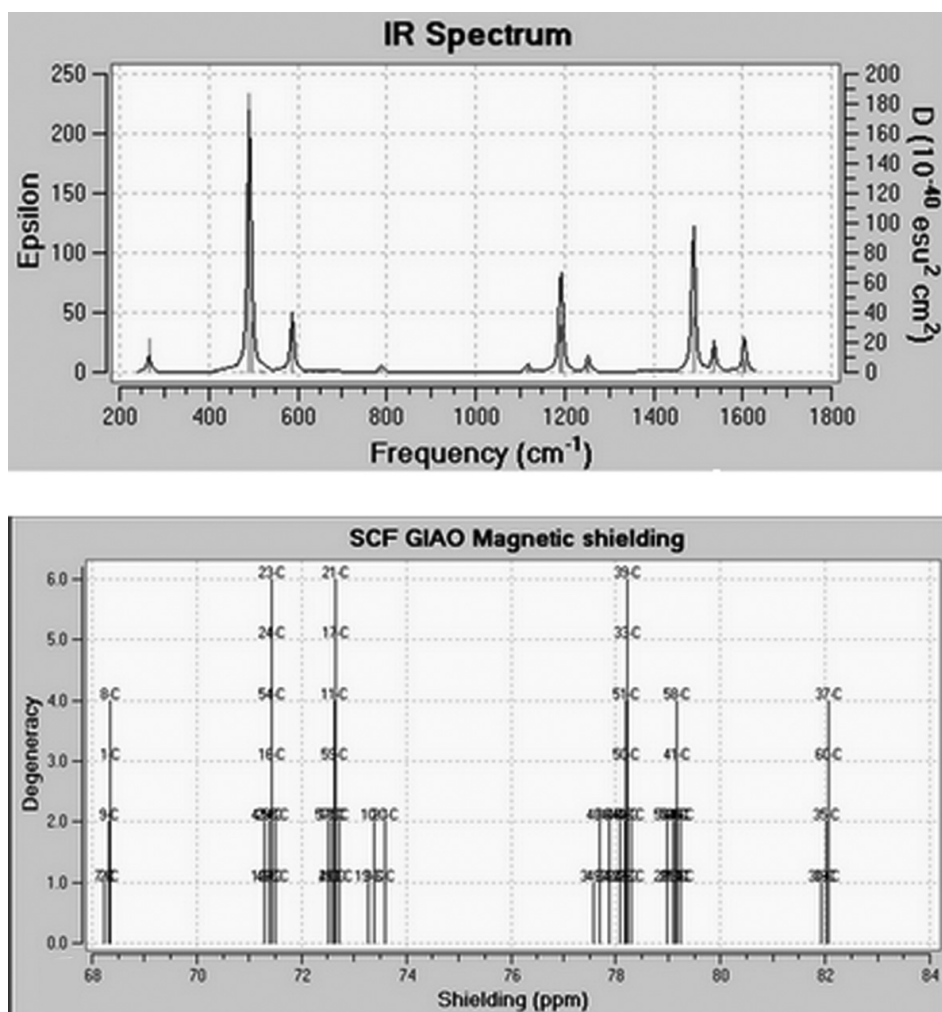
лей соседних атомов углерода (рис. 3в). При наложении поля величиной  $E = 5,14 \cdot 10^7$  В/см происходит переориентация  $\pi$ -электронных областей и объединение параллельно экваториальной области, для 171 МО возникает ось симметрии пятого порядка, параллельная направлению поля.

Из полученных данных следует, что электрическое поле существенно изменяет  $\pi$ -электронную систему. Данный вывод согласуется с данными Shen [9] и Smalley [8]. В это же время,  $\sigma$ -система в электрическом поле стабильна, что обуславливает электрическую и термическую прочность молекул  $C_{60}$ .

Нарушение симметрии и возбуждение  $\pi$ -электронной системы приводит к изменению основных и возникновению дополнительных колебательных мод. На рис. 2. представлены ИК- и ЯМР-спектры молекулы  $C_{60}$  при приложении поля  $5,14 \cdot 10^7$  В/см. Расчет спектров возбужденного фуллерена проводился после оптимизации геометрии. Положение основных пиков ( $496, 576, 1153$  и  $1475$   $см^{-1}$ ) для свободного фуллерена изменилось при приложении поля на  $491, 588, 1192$  и  $1490$   $см^{-1}$  соответственно, также отмечена активация еще шести колебательных мод  $265, 788, 1117, 1252, 1536$  и  $1604$   $см^{-1}$ , запрещенных ранее по симметрии, рис. 4. Ориентационная деформация привела к снятию вырождения и значительному усложнению ЯМР-спектра.



**Рис. 3.** Визуализация МО фуллерена основного состояния (а—в) и после приложения электрического поля величиной  $E = 5,14 \cdot 10^7$  В/см (з—е)



а

б

Рис. 4. ИК-спектр (а) и ЯМР-спектр (б) фуллера во внешнем электрическом поле  $E = 5.14 \cdot 10^7$  В/см

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате моделирования электронной структуры методом DFT фуллера C<sub>60</sub> во внешнем электрическом поле и анализа полученных результатов показано, что поляризация, является фундаментальным свойством самоорганизованных нанокластеров и обусловлена делокализованными π-электронами, при стабильности σ-электронной системы.

Обнаружено два механизма реакции π-электронной подсистемы на электрическое поле: нарушение симметрии и самоорганизация МО. Для более глубоких, начиная со 121 МО, наблюдается нарушение симметрии, а вблизи валентных МО наблюдается самоорганизация, проявляющаяся в возникновении новых элементов симметрии.

Нарушение симметрии и возбуждение π-электронной системы приводит к изменению

основных и возникновению шести дополнительных колебательных мод. Рассчитанные ИК- и ЯМР- спектры могут быть использованы для экспериментальной идентификации возбужденных состояний молекулы фуллера C<sub>60</sub>.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Елецкий А. В. // УФН. 1993. Т. 163. № 2. С. 33—60.
2. Han Young Yu // Phys. Rev. B. 2008. № 78. 155415
3. Schön J. H., Kloc Ch., Batlogg B. // Nature. 2000. V. 408. № 30. P. 549—552.
4. Каманина Н. В. Электрооптические системы на основе жидких кристаллов и фуллеренов — перспективные материалы нанoeлектроники. Свойства и области применения // СПб: СПбГУИТМО, 2008. С. 137.
5. László Forró, László Mihály // Rep. Prog. Phys. 2001. № 64. P. 649—699.
6. Harneit W., Meyer C., et. al. // Phys. Stat. Sol. B. 2002. № 3. P. 453—461.

7. *Yang W. L., Xu Z. Y., et. al.* // Phys. Rev. A. 2010. V. 81. P. 032303-1—032303-8.
8. *Lou L., Nordlander P., Smalley R. E.* // Phys. Rev. B. 1995. V. 52. № 3. P.1429—1432.
9. *Shen H.* // Mol. Sim. 2006. V. 32. № 1. P. 59—64.
10. *Pederson Mark R., Quong Andrew A.* // Phys. Rev. B. 1992. V 46. № 20. P. 13 584—13 591.
11. *Bohnen K. P., Heid R.* // Phys. Rev. B. 1995. № 51. P. 5805.
12. *Кобзев Г. И.* Применение неэмпирических и полумпирических методов в квантово-химических расчетах // Оренбург: ГОУ ОГУ, 2004. С. 150.
13. *Бутырская Е. В., Запрягаев С. А.* // ФТТ. 2009. Т. 51. № 3. С. 613—619.
14. *Martin M.C., Du X., et. al.* // Phys.Rev. B. 1994. № 50. P. 173.
15. *Макарова Т. Л.* // ФТП. 2001. Т. 35. № 3. С. 257—293.

---

*Тучин Андрей Витальевич* — магистр первого года, кафедра физики полупроводников и микроэлектроники, Воронежский государственный университет; тел.: (908) 1485775; e-mail: 24in@mail.ru

*Tuchin Andrey V.* — the master of the first year, Department of physics of semiconductors and microelectronics, Voronezh State University; tel.: (908) 1485775; e-mail: 24in@mail.ru

*Битюцкая Лариса Александровна* — доцент, кафедра физики полупроводников и микроэлектроники, Воронежский государственный университет; тел.: (4732) 20848; e-mail: me144@phys.vsu.ru

*Bityutskaya Larissa A.* — assistant professor, Department of Physics of Semiconductors and Microelectronics, Voronezh State University; tel.: (4732) 208481; e-mail: me144@phys.vsu.ru