

Эта часть работы выложена в ознакомительных целях. Если вы хотите получить работу полностью, то приобретите ее воспользовавшись формой заказа на странице с готовой работой: <https://stuservis.ru/glava-diploma/161265>

**Тип работы:** Глава диплома

**Предмет:** Физика

Теоретическая часть

Введение

Впервые было предложено в 1985 году, что фуллерены могут ограничивать атомы внутри себя из-за их замкнутой структуры клетки [1]. С тех пор металлосодержащие фуллерены привлекли особое внимание как новый класс технологически значимых материалов благодаря их сочетанию фуллереноподобных и металлических свойств. В большинстве фуллеренов введение атомов металла в углеродные клетки приводит к увеличению сродства к электронам по отношению к соответствующим пустым клеткам [2,3]. Фуллерены перспективны для применения в оптоэлектронных устройствах, поскольку изменение инкапсулированного металлического кластера может изменить оптические и электронные свойства, не изменяя структурных особенностей внешней углеродной оболочки.

Усиление нелинейно-оптической восприимчивости третьего порядка, наблюдаемое в фуллеренах, дополнительно делает их потенциальными кандидатами для нелинейно-оптических устройств [4]. Сообщалось о различных фуллеренах, но их исследования были сильно ограничены, поскольку они обычно образуются с чрезвычайно низкими выходами (0.5%). В данной работе приведен обзор структурных и спектроскопических исследований ограниченного числа фуллеренов, опубликованных к настоящему времени [5-7] и для которых имеются данные по УФ-видению и колебаниям. Эти исследования пролили свет на влияние инкапсуляции на углеродную клетку, расположение инкапсулированных видов внутри клетки и характер взаимодействия между углеродной клеткой и инкапсулированными видами. Работа выстроена следующим образом: в 1 разделе приведены теоретические основы расчета электронной структуры фуллеренов и эмпирических моделей для расчетов интенсивности комбинационного и инфракрасного поглощения. Во 2 разделе описываются фуллерены: C72, C74, C78 [5, 7-9].

Глава 1. Структура и электронное строение фуллеренов

1.1. Строение фуллеренов и правило изолированных пентагонов

Для исследования электронных и структурных (в том числе колебательных) свойств фуллеренов и их производных использовались различные теоретические методы. Эти исследования показали структуру фуллереновых ячеек, электронные состояния атомов металлов и фуллереновых ячеек, а также изменения электронных свойств и химической активности пустых фуллереновых ячеек, легированных эндоэдральным металлом [11].

Как указано выше, фуллерены состоят из пентагонов (пятиугольников) и гексагонов (шестиугольников) с атомами углерода на концах [12].

Рисунок 1.1. Модель молекулы фуллерена C60

Наиболее стабильными и устойчивыми фуллеренами являются фуллерены C60 (рис. 1.1) и C70, которые являются наиболее распространенными и известными по этой причине. Эти фуллерены, а также все фуллерены, содержащие более шестидесяти атомов углерода, обычно называют высшими фуллеренами. Молекулы фуллерена построены согласно теореме Эйлера, которая определяет количество многоугольников для плоских и замкнутых поверхностей, из которой следует, что существует двенадцать пятиугольников (пятиугольников), которые образуют замкнутую поверхность и номер один. Исключение – ситуация с одним шестиугольником, потому что топологический анализ показывает, что в этом случае не возможно сформировать замкнутый многоугольник [17]. Количество гексагонов  $H$  для каждой отдельной частицы сферы можно рассчитать в следующем формате:

$$H = n/2 - 10$$

где  $n$  – общее число атомов в молекуле. Отсюда видно, что число атомов углерода в фуллеренах  $C_n$  всегда четное.

С точки зрения стабильности фуллерены были разделены на два типа: фуллерены, подчиняющиеся и не подчиняющиеся правилу изолированных пентагонов (правило ИП) которое гласило, что

Это эмпирическое правило возникло вследствие анализа структуры полученных фуллеренов, и до сих пор оно рассматривается многими авторами как постулат, хотя это не так, что будет показано далее.

Действительно, строение ряда синтезированных и выделенных фуллеренов подчиняется правилу ИП. Тем не менее существуют и теоретические, и экспериментальные работы, подтверждающие возможность с точки зрения стабильности фуллерены были разделены на два типа: фуллерены, подчиняющиеся и не подчиняющиеся правилам изолированных пентагонов (правило ИП) [18-20], согласно которому: наиболее стабильными являются те фуллерены, в которых нет смежных пентагонов; то есть каждый пентагон окружен пятью гексагонами и имеет общие ребра только с гексагонами, а структуры, в которых пентагоны имеют общую связь, подобно пентапену, нестабильны.

Это эмпирическое правило появилось в результате анализа структуры полученных фуллеренов.

Фактически, создание ряда синтезированных и выбранных фуллеренов подчиняется правилам ИП. Однако существуют как теоретические, так и экспериментальные работы, которые поддерживают возможность существования различных производных фуллеренов (эндоэдральных и экзоэдральных), несмотря на несоблюдение правила ИП [21-30].

В ряду фуллеренов, начиная с C<sub>20</sub>, этому правилу первым удовлетворяет фуллерен C<sub>60</sub>, единственный изомер которого с симметрией I<sub>h</sub> и является самым стабильным из известных сегодня фуллеренов; следующий по стабильности фуллерен C<sub>70</sub> также удовлетворяет этому правилу. Общее число фуллеренов, структура молекул которых подчиняется правилу ИП, начиная от C<sub>60</sub> до C<sub>94</sub>, достигает трехсот, однако из них сегодня экспериментально получены не более тридцати [31]. Соответствие этому правилу означает лишь большую стабильность данного фуллерена по сравнению с другими изомерами и совершенно не указывает на возможность его практического синтеза. Так, следующие высшие фуллерены C<sub>72</sub> и C<sub>74</sub>, которые имеют по одному изомеру, подчиняющихся правилу ИП, с симметрией D<sub>6d</sub> и D<sub>3h</sub>, соответственно, до сих пор не были выделены и их структура не была экспериментально охарактеризована, подобно их предшественникам – фуллеренам C<sub>60</sub> и C<sub>70</sub> [32-37].

Количество изомеров, подчиняющихся правилу ИП, фуллерена C<sub>n</sub> будет увеличиваться с ростом n: если у фуллерена C<sub>76</sub> правилу изолированных пентагонов подчиняются два изомера симметрии D<sub>2</sub> и T<sub>d</sub>, то следующий фуллерен C<sub>78</sub> имеет уже пять таких изомеров (2 C<sub>2v</sub>, D<sub>3h</sub>, D<sub>3h</sub>, D<sub>3</sub>), фуллерен C<sub>80</sub> – семь изомеров (D<sub>5d</sub>, D<sub>2</sub>, 2 C<sub>2v</sub>, D<sub>3</sub>, D<sub>5h</sub>, I<sub>h</sub>), фуллерен C<sub>82</sub> – девять изомеров (3 C<sub>2</sub>, 3 C<sub>s</sub>, 2 C<sub>3v</sub>, C<sub>2v</sub>), фуллерен C<sub>84</sub> – двадцать четыре изомера и фуллерен C<sub>86</sub> – девятнадцать; топология (а именно взаимное расположение пентагонов и гексагонов) и симметрия фуллеренов, подчиняющихся правилу изолированных пентагонов, теоретически рассчитаны и описаны в Атласе фуллеренов [17].

Суть этих диаграмм заключается в том, что дальний от наблюдателя гексагон (или пентагон) трехмерной молекулы мысленно растягивают для получения плоской фигуры, полагая, что эта модель молекулы фуллерена составлена из «эластичных» связей.

## 1.2. Особенности геометрической и электронной структуры фуллеренов

Электронная структура фуллеренов в первую очередь определяется структурой электронной оболочки атомов углерода, составляющих молекулу фуллерена. Кроме того, оказывается, что это зависит от геометрической структуры, то есть от взаимного расположения атомов в углеродном каркасе. В фуллеренах, как известно, каждый атом связан с тремя соседними атомами; говорят, что атомы углерода находятся в трехкоординированном состоянии. На внешней электронной оболочке атома углерода четыре электрона; электронная структура этой атомной оболочки может быть записана как 2s<sup>2</sup>2p<sup>2</sup>. Поскольку основное квантовое число внешних электронов одинаково – равно двум, их энергия одинакова. Следовательно, энергетические состояния вырождены, что приводит к гибридизации волновых функций этих электронов. Состояния двух s и одного p-электрона смешаны.

Эти электроны образуют σ-связи с тремя соседними атомами в структуре фуллерена; энергии этих состояний лежат глубоко ниже уровня Ферми (порядка 20 эВ) [5]. Эта гибридизация электронных состояний называется sp<sup>2</sup>-гибридизацией.

Электроны этих состояний составляют основу системы и определяют структуру фуллерена. Описанная электронная структура атомов углерода, образующих молекулу фуллерена, показана на рисунке 1.2. Оставшийся p-электрон на внешней оболочке атома оказывается несвязанным. Волновые функции соседних атомов накладываются друг на друга, и состояния определенного электрона образуют так называемые блуждающие π-связи. Из-за ненасыщенности этих связей их энергии выше, чем энергии σ-состояний.

## Рисунок 1.2. sp<sup>2</sup> -гибридизация

Среди состояний p-электронов есть как занятые, так и свободные состояния; поэтому именно они вносят наибольший вклад в электрохимические и оптические свойства фуллеренов. Поэтому исследование энергетического спектра p-электронной подсистемы играет решающую роль в объяснении их свойств, представляющих практический интерес.

Энергетический спектр первых экспериментально обнаруженных фуллеренов C<sub>60</sub>, как отмечалось ранее, был рассчитан методом Хюккеля еще до его открытия [1]. Позднее этот результат был уточнен после открытия [18, 19], фуллеренов, но повторное исследование не выявило качественно новых особенностей электронной структуры. Метод Хюккеля - это простейший одночастичный метод расчета электронной структуры. Единственным параметром в этом методе является интеграл суперпозиции волновых функций соседних атомов V.

Если есть разница в длинах связей в фуллеренах, тогда будут разные интегралы перекрытия. Однако учет разницы в длине галстуков обычно дает незначительный эффект. Например, при расчете энергетического спектра фуллеренов C<sub>60</sub> учет двух типов связей привел к тому, что энергетический уровень, вырожденный в девять раз в предположении, что длины связи одинаковы, расщепляется на два уровня. Эти два уровня, четырех- и пятикратно вырожденные, разнесены по энергии примерно на 0,01 В.

Этот подъем вырождения не оказывает значительного влияния на экспериментально наблюдаемые свойства фуллеренов. Естественно ожидать, что электронная структура эндоэдральных фуллеренов будет отличаться от структуры чистых фуллеренов. Это различие связано с тем, что инкапсулированные атомы переносят свои валентные электроны в углеродную клетку. Таким образом, углеродная сфера эндоэдрального соединения приобретает формальный заряд  $q = k\alpha$ , где k - число инкапсулированных атомов,  $\alpha$  - их валентность.

В этом случае происходит перестройка электронной структуры, но на данный момент нет полной ясности по этому поводу. Поэтому необходимо рассматривать строение эндоэдральных соединений в рамках определенных приближений. Самым простым является ионное приближение. Его суть заключается в том, что при относительно небольшом переносе заряда перестройкой электронной структуры можно пренебречь. Считается, что избыточные электроны занимают самые низкие вакантные состояния в p-электронной подсистеме углеродного каркаса. Это приближение, конечно, несколько грубое, так как почти не учитывает природу инкапсулированных атомов и их взаимодействие с углеродным каркасом.

Фактически, согласно квантовому поведению химических систем, представляющих собой эндоэдральные комплексы, во время образования химической связи, в зависимости от энергии связи электрона в атоме, его орбитального момента и других факторов, его неполный переход в атом возможно с карбоновой оболочкой. Однако в пользу ионного приближения говорят экспериментальные данные по оптическому поглощению, свидетельствующие, что спектры оптического поглощения, полученные для одного и того же фуллерена, содержащего атомы различных металлов одинаковой валентности, имеют схожую форму.

### 1.3. Высшие фуллерены. Исследование их стабильности.

#### 1.3.1. Результаты экспериментальных и теоретических исследований фуллерена C<sub>72</sub>

Согласно резонансной энергии Хюккеля и большой энергетической щели ВЗМО-НВМО, сравнимой с известными величинами для фуллеренов C<sub>60</sub> и C<sub>70</sub>, фуллерен C<sub>72</sub> (D<sub>6d</sub>) должен быть стабилен. Однако, как известно, качественная теория молекулярных орбиталей Хюккеля не принимает во внимание стерические напряжения - важнейший фактор, влияющий на стабильность.

Так, Рагавачари [20] при исследовании структуры молекулы фуллерена C<sub>72</sub> (D<sub>6d</sub>), представляющей собой сплюснутую по оси симметрии шестого порядка C<sub>60</sub> сферу (Рисунок 1.3), отметил, что неодинаковое распределение напряжения, сравнимое с наиболее напряженным фуллереном C<sub>60</sub>, может быть причиной ее нестабильности. Однако принятые как мера напряженности  $\sigma$ -p межорбитальные углы для фуллерена C находились в диапазоне 96.5-102.4о и почти не отличались от таковых у C<sub>60</sub> (101.6о) и C<sub>70</sub> (98-102о), являющихся наиболее стабильными молекулами фуллеренов.

#### Рисунок 1.3. Структура фуллерена C<sub>72</sub> (D<sub>6d</sub>)

Поэтому, по мнению Рагавачари [21], причиной нестабильности фуллерена C<sub>72</sub> возможно является наличие двух «необычных» центральных гексагонов короненовой субструктуры, локальное окружение которых

демонстрирует доминантную резонансную структуру с двойными радиальными связями. Еще раз отметим, что плоская структура молекулы собственно коронена, по данным РСА, также удовлетворяет именно такому распределению связей с радиальным расположением двойных связей [22].

Таким образом, достаточно долгое время влияние локальных напряжений на стабильность фуллерена C72 не было полностью раскрыто. Применение нового подхода к моделированию структуры фуллеренов позволило объяснить причины его нестабильности. Анализируя строение молекулы фуллерена C72 (рисунок 1.4а), можно выявить уже упомянутые ранее две короненовые субструктуры [23], присутствие которых вносит значительные напряжения вследствие того, что данные субструктуры плоские вне фуллерена, будучи вписанными в каркас молекулы, дестабилизируют молекулу.

а  
б

Рисунок 1.4. Молекула фуллерена C72 (D6d): (а) диаграмма Шлегеля (выделены две короненовые субструктуры) и (б) распределение электронной плотности [13]

Согласно квантово-химическим расчетам [4, 13], фуллерен C72 имеет закрытую электронную оболочку и должен быть стабилен. Поэтому противоречие теоретических представлений с имеющимися экспериментальными данными (фуллерен экспериментально не получен) позволяет предположить, что причина кроется именно в геометрических параметрах молекулы.

Следует отметить, что некоторые теоретические работы предполагают, что фуллерен C72 присутствует в саже в виде изомера, не подчиняющегося правилу изолированных пентагонов [4, 24, 25] (имеет одну пару сопряженных пентагонов), поскольку этот изомер 11188 с симметрией C2v оказался энергетически даже более выгоден [26]. Именно этот изомер в чистом виде получен не был, но был выделен в виде тетрахлорпроизводного C72Cl4 [25, 26].

### 1.3.2. Результаты экспериментальных и теоретических исследований фуллерена C74

Причиной нестабильности молекулы фуллерена C74 (D3h), единственного изомера, подчиняющегося правилу изолированных пентагонов, ранее предполагали малую величину энергетической щели между ВЗМО и НВМО [4, 27].

Стабилизацию же его в виде эндоэдрального металлофуллерена объясняли переходом валентных электронов атома металла на фуллереновую оболочку [28]. Некоторые кинетически нестабильные высшие фуллерены, включая фуллерен C74, оценивали либо как свободные радикалы или как имеющие маленькую щель ВЗМО–НВМО [29]. Однако в большинстве теоретических работ фуллерен C74 (D3h) рассматривался как фуллерен с закрытой электронной оболочкой.

Наблюдение фуллерена C74 в масс-спектре реакционной смеси [30] и его нерастворимость в органических растворителях [31] согласуется с экспериментальными результатами [32], где сообщалось о получении фуллерена C74 без анализа его структурных особенностей, что позже в работах [33, 34] предположительно объясняли полимерной формой.

а б

Рисунок 1.5. 3-D модель (а) и диаграмма Шлегеля (б) молекулы фуллерена C74 (D3h) (выделены две феналенил-радикальные субструктуры) [13, 18]

Проведенный анализ диаграммы Шлегеля фуллерена C74 (D3h) (Рисунок 1.5б) с распределенными типами связей обнаруживает три эквивалентные индациеновые субструктуры, лежащие на экваторе молекулы, и две субструктуры, состоящие из трех конденсированных гексагонов, причем ось симметрии C3 молекулы проходит через центральные атомы углерода обеих феналенильных субструктур [13, 18].

Эта пара субструктур привлекает наибольшее внимание, поскольку каждая из них, является радикалом. Поэтому было предположено, что фуллерен C74 является бирадикалом с открытой электронной оболочкой и по этой причине нестабилен [13, 18].

Действительно, результаты квантово-химических расчетов показали, что энергия триплетного состояния фуллерена C74 с двумя неспаренными электронами меньше, чем у синглетной конфигурации с закрытой электронной оболочкой [13, 18], что указывает на энергетическую выгодность триплетного состояния фуллерена C74 и согласуется также с его большим размером энергетической щели ВЗМО–НВМО. В

соответствии с энергетическими параметрами дианион C<sub>2</sub>- с закрытой электронной оболочкой более стабилен, чем нейтральный бирадикал C<sub>74</sub>, что подтверждает стабилизацию фуллерепа C<sub>74</sub> в виде дианиона, поскольку дианион является отрицательно заряженной углеродной оболочкой эндодрального металлофуллерена.

#### Список литературы

1. H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl, R.E. Smalley, *Nature* 318 (1985) 162.
1. L.S. Wang, C. Conceicao, C. Jin, R.E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.* 182 (1991) 5.
2. O.V. Boltalina, I.N. Ioffe, I.D. Sorokin, L.N. Sidorov, *J. Phys. Chem.* 101 (1997) 9561.
3. J.R. Heflin, D. Marciu, C. Figura, S. Wang, P. Burbank, S. Stevenson, H.C. Dorn, *Appl. Phys. Lett.* 72 (1998) 2788.
4. D.S. Bethune, R.D. Johnson, J.R. Salem, M.S. de Vries, C.S. Yannoni, *Nature* 366 (1993) 123.
5. T. Akasaka, S. Nagase (Eds.), *Endofullerenes: A New Family of Carbon Clusters*, Kluwer Academic Publishers, 2002.
6. S. Nagase, K. Kobayashi, T. Akasaka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 69 (1996) 2131.
7. S. Nagase, K. Kobayashi, T. Akasaka, *J. Mol. Struct. (Theochem.)* 398 (1997) 221.
8. M. Krause, H. Kuzmany, in: T. Akasaka, S. Nagase (Eds.), *Endofullerenes: A New Family of Carbon Clusters*, Kluwer Academic Publishers, 2002, p. 169.
9. S. Guha, K. Nakamoto / *Coordination Chemistry Reviews* 249 (2005) 1111-1132 1131
10. . Beavers, C. M. Tb<sub>3</sub> NC<sub>84</sub>: an improbable, egg-shaped endohedral fullerene that violates the isolated pentagon rule / C. M. Beavers, T. Zuo, J. C. Duchamp, K. Harich, H. C. Dorn, M. M. Olmstead, A. L. Balch // *J. Am. Chem. Soc.* - 2006. - V. 128. - P. 11352-11353.
11. Zuo, T. New egg-shaped fullerenes: non-isolated pentagon structures of Tm<sub>3</sub> NCS (51365)-C<sub>84</sub> and Gd<sub>3</sub> NCS (51365)-C<sub>84</sub> / T. Zuo, K. Walker, M. M. Olmstead, F. Melin, B. C. Holloway, L. Echegoyen, H. C. Dorn, M. N. Chaur, C. J. Chancellor, C. M. Beavers, A. L. Balch, A. J. Athans // *Chem. Commun.* - 2008. - P. 1067-1069. J. Cioslowski, *Electronic Structure Calculations on Fullerenes and Their Derivatives*, Oxford University Press, New York, 1995.
12. I.N. Levine, *Quantum Chemistry*, Prentice-Hall, New Jersey, 1991.
13. M. Born, J.R. Oppenheimer, *Ann. Physik* 84 (1927) 457.
14. E.R. Davidson, D. Feller, *Chem. Rev.* 86 (1986) 681.
15. A.P. Sutton, *Electronic Structure of Materials*, Oxford University Press, 1994.
16. P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.* 136 (1964) B864.
17. D.M. Ceperley, B.J. Adler, *Phys. Rev. Lett.* 45 (1980) 566.
18. J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865.
19. A.D. Becke, *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 5648.
20. A.D. Becke, *Phys. Rev. A* 38 (1988) 3098.
21. C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, *Phys. Rev. B* 37 (1988) 785.
22. ADF 2. 3 User's Guide, Chemistry Department, Vrije Universiteit, Amsterdam, The Netherlands, 1997;
23. G. te Velde, F.M. Bickelhaupt, E.J. Baerends, C. Fonseca Guerra, S.J.A. van Gisbergen, J.G. Snijders, T. Ziegler, *J. Comput. Chem.* 22 (1991) 931.
24. M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P.C. Eklund, *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*, Academic Press, San Diego, 1996.
25. M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P.C. Eklund, *J. Raman Spectrosc.* 27 (1996) 351.
26. J. Menendez, J.B. Page, in: M. Cardona, G. G ¨untherodt (Eds.), *Light Scattering in Solids VIII*, Springer Verlag Berlin, 2000, pp. 27-95.
27. A.A. Quong, M.R. Pederson, J.L. Feldman, *Solid State Commun.* 87 (1993) 535.
28. X.Q. Wang, C.Z. Wang, K.M. Ho, *Phys. Rev. B* 48 (1993) 1884.
29. G.B. Adams, J.B. Page, O.F. Sankey, K. Sinha, J. Menendez, D.R.
30. G.B. Adams, J.B. Page, O.F. Sankey, M. O'Keefe, *Phys. Rev. B* 50 (1994) 17471.
31. R.A. Jishi, R.M. Mirie, M.S. Dresselhaus, *Phys. Rev. B* 45 (1992) 13685.
32. J.L. Feldman, J.Q. Broughton, L.L. Boyer, D.E. Reich, M.D. Kluge, *Phys. Rev. B* 46 (1992) 1273.
33. G.W. Chantry, in: A. Anderson (Ed.), *The Raman Effect*, vol. 1, Dekker, New York, 1971, p. 49.
34. R.A. Jishi, M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, K.-A. Wang, P. Zhou, A.M. Rao, P.C. Eklund, *Chem. Phys. Lett.* 206 (1993) 187.
35. G.B. Adams, J.B. Page, in: P.C. Eklund, A.M. Rao (Eds.), *Fullerene Polymers and Fullerene-Polymer Composites*, Springer Verlag, Berlin, 2000, p. 185.

Эта часть работы выложена в ознакомительных целях. Если вы хотите получить работу полностью, то приобретите ее воспользовавшись формой заказа на странице с готовой работой: <https://stuservis.ru/glava-diploma/161265>