

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 539.19

А. В. Лузанов, В. В. Иванов, Г. Т. Климко, М. М. Местечкин

ПОЛУЭМПИРИЧЕСКИЕ ОЦЕНКИ ВАН-ДЕР-ВААЛЬСОВА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
ФУЛЛЕРЕНОВ C_{60} , C_{70} , C_{80}

Последние 10 – 12 лет фуллерены как необычный класс квазисопряженных молекул стали одним из базисных объектов для исследований ^[1-3]. В то же время межмолекулярное взаимодействие для таких систем с позиций теории изучено, по-видимому, слабо (см. обзор. ^[1]), хотя высокая симметрия и развитая замкнутая π -система во всех фуллереновых молекулах – весьма привлекательные обстоятельства для любого модельного изучения.

В данной работе для трех молекул C_{60} , C_{70} и C_{80} в полуэмпирической π -схеме рассчитаны основные ван-дер-ваальсовы константы и даны некоторые их применения для оценки ряда физико-химических свойств фуллеренов.

Как известно, после усреднения по всем взаимным ориентациям дисперсионная часть $U_{\text{дисп}}^{AB}$ межмолекулярного взаимодействия двух молекул А и В в области притяжения, где пренебрежимо обменное отталкивание, представляется следующим потенциалом ^[4]:

$$U_{\text{дисп}}^{AB} = -C_6^{AB} R^{-6} - C_8^{AB} R^{-8} - C_{10}^{AB} R^{-10} - \dots, \quad (1)$$

где R – среднее межмолекулярное расстояние.

Вычисление дисперсионных коэффициентов C_{2n}^{AB} разложения (1) для рассматриваемого ряда фуллеренов в данной работе проводилось по полуэмпирической методике ^[5], в которой наряду с π -вкладом оценивался σ -вклад и (σ - π)-компоненты межмолекулярного взаимодействия. При этом вычисление мультипольных π -поляризуемостей осуществлялось в рамках ограниченного метода Хартри – Фока. Последний, как показано в ^[5], для слабо коррелированных π -систем, таких как нафталин, дает дисперсионные коэффициенты с точностью до 5-10 % по отношению к точному многоэлектронному описанию. Ряд косвенных, в том числе и чисто химических аргументов, говорит о значительной электронной устойчивости фуллеренов, что позволяет предположить для них адекватность обычного метода самосогласованных МО.

Результаты расчетов с использованием параметров из ^[5] представлены в табл. 1. Из нее видно, что в отличие от малых π -систем, изученных в ^[5], вклад π -оболочки в значение старших дисперсионных коэффициентов C_8 и C_{10} является определяющим. В то же время сами величины π -вкладов близки к значениям, предписываемым аддитивной схемой, которую в случае дисперсионных констант уместно назвать аддитивно-мультипликативной схемой. Имеется в виду, что при распаде заданной молекулы на N одинаковых фрагментов (мономеров) сумма всех N^2 взаимодействий изолированных фрагментов приведет для составной молекулы к значению дисперсионной константы в N^2 раз большей, чем для мономера. Например, молекулу фуллерена C_{60} можно мыслить как пространственный гексамер дегидрированной молекулы нафталина, слегка изогнутой наподобие бабочки ^[6].

П-вклады C_{2l}^π и полные значения C_{2l} дисперсионных констант (ед. $10^6 \text{ эВ} \cdot \text{А}$)

Фуллерен	C_6^π	C_8^π	C_{10}^π	C_6	C_8	C_{10}
C_{60}	0,01066	0,3898	14,95	0,02595	0,5946	18,43
C_{70}	0,01640	0,6061	23,94	0,03812	0,9019	29,05
C_{80}	0,02214	0,7813	30,64	0,05090	1,1654	37,72

Взяв из [5] хартри-фоковский П-вклад $C_6^\pi(C_{10}H_8) = 287 \text{ эВ} \cdot \text{Е}^3$, по аддитивно-мультипликативной схеме получаем $C_6^\pi(C_{60}) \approx 1033 \text{ эВ} \cdot \text{Е}^3$, что лишь на 3 % меньше значения из табл. 1. Отметим, что П-поляризуемости при этом ведут себя почти аддитивно, так как $\alpha^{(\pi)}(C_{10}H_8) = 8,09 \text{ Е}^3$, $\alpha^{(\pi)}(C_{60}) = 48,46 \text{ Е}^3$. Последняя величина вместе с аналогичными значениями

$$\alpha^{(\pi)}(C_{70}) = 63,22 \text{ Е}^3, \alpha^{(\pi)}(C_{80}) = 73,57 \text{ Е}^3$$

дает возможность оценить среднюю энергию П-возбуждения $\bar{\lambda}^{(\pi)}$, требуемую формулой Лондона:

$$C_6^\pi = \frac{3}{4} (\alpha^{(\pi)})^2 \bar{\lambda}^{(\pi)}. \quad (2)$$

Подставляя в (2) значения дисперсионной константы C_6^π из табл. 1, получаем следующие значения в эВ:

$$\bar{\lambda}^{(\pi)}(C_{60}) = 5,99, \bar{\lambda}^{(\pi)}(C_{70}) = 5,47, \bar{\lambda}^{(\pi)}(C_{80}) = 5,45. \quad (3)$$

Эти значения стоит сравнить со значениями потенциалов ионизации I (в эВ), рассчитанными в близкой параметризации [6]:

$$I(C_{60}) = 7,9, I(C_{70}) = 7,4, I(C_{80}) = 6,6. \quad (4)$$

Сравнивая (3) и (4), видим, что применение собственно формулы Лондона, которая вместо $\bar{\lambda}^{(\pi)}$ использовала бы (4), давало бы по порядку величины близкие результаты для C_6 . Однако для старших дисперсионных коэффициентов столь же простых, как (2), формул не существует.

Данные в табл. 1 значения представляются разумными, с их помощью можно оценки энергии взаимодействия в ван-дер-ваальсовых димерах фуллеренов. При этом в области равновесных значений $R = R_e$ из-за значительной близости контактирующих углеродных атомов ($\sim 3 \text{ А}$) необходимо учитывать обменное отталкивание, но соответствующая двухцентровая дисперсионная энергия должна быть демпфирована. В конкретных вычислениях для молекулы C_{60} мы использовали обычную схему атом-атомных потенциалов с экспоненциальным отталкиванием $a \exp(-bR)$ для каждой пары взаимодействующих углеродных атомов с параметрами a , b из [7]. Двухцентровые дисперсионные члены для каждой углеродной пары вычислялись по формуле (1) с уменьшением всех констант в N^2 раз по сравнению с их полными значениями из табл. 1. Демпфирование проводилось по методу [8] с масштабным множителем $\rho = 1,4$, найденным из условия подгонки вычисленного равновесного расстояния R_e к известному для C_{60} значению $R_e = 10 \text{ А}$ [1]. В результате после усреднения по трем взаимным ориентациям в димере $(C_{60})_2$ получено значение энергии связи $U = -0,28 \text{ эВ}$. Величина $-ZU/2$, где Z – число соседей в решетке (для C_{60} $Z = 12$), в согласии с обычным подходом [9] дает энергию сублимации, равную $1,68 \text{ эВ}$, что близко к экспериментальному значению $1,74 \text{ эВ}$ [10]. Отметим также, что опыт расчета димера других фуллеренов по той же схеме показывает, что без демпфирования включение высших мультипольных поправок не дает

даже минимума. В то же время обычное для атом-атомных схем пренебрежение высшими мультипольными эффектами трудно обосновать (см. также [1]).

Другое применение найденных дисперсионных констант связано с расчетом ван-дер-ваальсова вклада в столкновительную поляризуемость α_{AB} межмолекулярного комплекса АВ. Вдали от области обменного отталкивания, что физически реализуется в газофазном состоянии, можно пользоваться известной теорией Бакингема и ее дальнейшим развитием в ряде работ Ханта с сотрудниками (см. например, [11]). Для одинаковых молекул $A = B$ инкремент поляризуемости димера

$$\Delta\alpha = \alpha_{AA} - 2\alpha_A \approx 4\alpha_A^2 R^{-3} + 4\alpha_A^3 R^{-6} + \tilde{A}_6 R^{-6} \quad (5)$$

Здесь первые два члена в последнем выражении известны из классического рассмотрения диполь – индуцированный диполь (ДИД), то есть связаны с поляризационным механизмом, который автоматически учитывается супермолекулярным хартри-фоковским (одноэлектронным) подходом. Последний член $\tilde{A}_6$ имеет сугубо дисперсионный, т.е. многоэлектронный, характер, но он может быть оценен по постоной формуле Бакингема

$$\tilde{A}_6 \approx \frac{5}{9} \gamma C_6 \alpha^{-1}, \quad (6)$$

где все величины заданы в атомных единицах, причем кроме поляризуемости $\alpha = \alpha_A$ и дисперсионной константы $C_6 = C_6^A$ здесь появляется вторая гиперполяризуемость $\gamma = \gamma_A$ молекулы А. Результаты расчета с необходимыми величинами α и γ приведены в табл. 2.

Сравнение найденных значений (6) с величинами $4\alpha^3$ (второй член в (5)) показывает, что дисперсионный вклад вносит ничтожные ($\sim 0,5$ %) поправки к теории ДИД. Следует отметить, что для фуллерена теоретические оценки γ получаются существенно заниженными [14,15] и лишь учет частотной зависимости сближает расчет с экспериментом [15]. Однако даже корректировка $\gamma(C_{60})$ на порядок качественно не меняет наши выводы. Следовательно первые два члена выражения (5) достаточно адекватно описывают рефракцию газофазных фуллеренов. Известно, впрочем, множество случаев, например инертные газы, где это далеко не так [12].

Дисперсионными константами из (1) удастся также воспользоваться при расчетах ван-дер-ваальсова взаимодействия молекулы А с некоторой поверхностью S заданного материала. В этом случае вместо (1) применяют разложение [13]

$$U_{\text{дисп}}^{A-S} = -C_3^{A-S} R^{-3} - C_5^{A-S} R^{-5} - \dots, \quad (7)$$

где дисперсионные коэффициенты сводятся к интегралам типа Казимира-Польдера от мнимочастотной поляризуемости.

Т а б л и ц а 2

Значения (ат.ед.) поляризуемости и дисперсионных коэффициентов $\tilde{A}_6$ по формуле (6)

Фуллерен	$\alpha * 10^{-4}$	$\gamma * 10^{-4}$	$\tilde{A}_6 * 10^{-6}$
C_{60}	0,048	6,103	3,075
C_{70}	0,060	10,261	6,023
C_{80}	0,070	14,046	9,511

Например,

$$C_3^{A-S} = \frac{1}{4\pi} \int_0^\infty \alpha_A(i\omega) g_S(i\omega) d\omega. \quad (8)$$

Здесь g_S – диэлектрическая функция изучаемого материала, часто аппроксимируемая в духе модели Лоренца – ДрUDE. Последняя дает

$$g_S(i\omega) = g_S^0 (\omega^2 + \omega_s^2)^{-1}, \quad (9)$$

где g_s^0 - феноменологическая константа материала S; ω_s - частота колебаний соответствующих поверхностных плазмонов. Подобным же образом определяется C_5^{A-S} через квадрупольную поляризуемость.

Для оценки коэффициентов в (7) воспользуемся тем фактом, что число (8) можно воспринимать как скалярное произведение квадратично интегрируемых функций. Тогда, помня о представлении C_6 соответствующим интегралом Квасимира-Польдера типа (8), с помощью неравенства Коши-Буняковского нетрудно получить следующую оценку сверху:

$$C_3^{A-S} \approx \frac{g_s^0}{8} (C_6^A \omega_s / 3)^{1/2} \equiv \tilde{C}_3^{A-S}. \quad (10)$$

Выведенное правило дает удовлетворительные численные оценки, что видно из сравнения в табл. 3 значений (10) и результатов прямого численного расчета по Гауссу интеграла (8) с учетом (9).

Т а б л и ц а 3

Дисперсионная константа C_3^{A-S} и $\tilde{C}_3^{A-S}$ (эВ*Å) взаимодействия фуллерена с поверхностью и феноменологические константы материала (g_s^0 и ω_s , эВ) из [16]

константа	Mg	Al	Ge	Графит	Алмаз	LiF	NaF
g_s^0	1	1	0,88	0,73	0,70	0,33	0,27
ω_s	7,1	10,0	12,1	14,2	23,3	17,4	21,8
C_3^{A-S}	31,0	37,2	34,5	30,3	33,3	14,1	12,3
$\tilde{C}_3^{A-S}$	31,0	37,9	35,6	32,0	39,3	15,3	14,7

Средняя точность таких оценок в случае C_{60} 10 %, а по опыту других задач – 15 -20 %. Простота вычислений (10) позволяет рекомендовать это соотношение для тех многочисленных случаев, где известны хорошие оценки основной дисперсионной константы C_6 . Аналогичные соотношения можно получить для C_5^{A-S} , но здесь мы ограничимся лишь качественной констатацией того факта, что в отличие от старших дисперсионных коэффициентов в (1), старшие члены взаимодействия фуллеренов с поверхностью оказываются менее существенными для оценки суммарного эффекта.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Елецкий А. В., Смирнов Б. М. // Успехи физ. наук. – 1995. – 165, № 9. – С. 977 – 1009.
2. Kroto H. W., Fisher J. E., Cox D. E. The Fullerenes. – Oxford: Pergamon Press, 1992. – 197 с.
3. Billups W. E., Ciuffolini M. A. Buckminsterfullerenes. – Weinheim: VCH, 1993. – 341 с.
4. Каплан И. Г. Введение в теорию межмолекулярных взаимодействий. – М.: Наука, 1982. – 312 с.
5. Лузанов А. В., Иванов В. В. // Журн. структ. химии. – 1997. – 38, № 6. – С. 1029 – 1037.
6. Mestechkin M. M., Klimko G. T. // J. Mol. Struct. – 1995. – 348. – P. 401 – 404.
7. Китайгородский А. И. Молекулярные кристаллы. – М.: Наука, 1971. – 124 с.
8. Douketis C., Scoles G., Marchetti S. et al. // J. Chem. Phys. – 1982. – 76, N 6. – P. 3057 – 3063.
9. Лейбфрид Г. Микроскопическая теория механических и тепловых свойств кристаллов. – М.: Физматиз, 1963. – 312 с.
10. Li X.-P., Lu J.P., Martin R.M. // Phys. Rev. B. – 1992. – 46, N 7. – P. 4301 – 4303.
11. Li X.-P., Hunt K. L. C., Martin R.M. // J. Chem. Phys. – 1994. – 100, N 11. – P. 7874 – 7889.
12. Oxtoby D.W., Gelpart W. M. // Mol. Phys. – 1975. – 30, N 2. – P. 535 – 547.
13. Барам Ю.С. Силы Ван-дер-Ваальса. – М.: Наука, 1988. – 344 с.
14. Matsuzawa N., Dixon D. A. // J.Phys. Chem. – 1992. – 96, N 17. – P.6872 – 6875.
15. Whyman G. E., Mestechkin M. M. // Optics Comm. – 1994. – 109.- P.410 – 413.
16. Luzanov A. V., Ivanov V. V. // Functional Materials. – 1995. – 2, N 1. - P.85 – 90.

Харьковский государственный
Университет
Институт физико-органической
Химии и углехимии НАН Украины
Донецк

Статья поступила
21 февраля 1997 г.

УДК 549.67+548.315