

Электронная и атомная структура изомеров эндо- и экзоэдральных комплексов фуллеренов с двумя атомами лития

© А.А. Кузубов^{*,**}, П.В. Аврамов^{*,**}, С.Г. Овчинников^{*,**}, С.А. Варганов^{**}, Ф.Н. Томилин^{**,***}

* Красноярский государственный технический университет,
Красноярск, Россия

** Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук,
660036 Красноярск, Россия

*** Институт химии и химической технологии Сибирского отделения Российской академии наук,
Красноярск, Россия

E-mail: felix@iph.krasn.ru

(Поступила в Редакцию в окончательном виде 18 января 2001 г.)

В работе теоретически исследована электронная структура всех возможных изомеров эндо- и экзоэдральных комплексов фуллерена C_{60} с двумя атомами лития. Характерной особенностью данных соединений является наличие в их электронной структуре внедренного состояния, определяющего размеры запрещенной щели. Положение внедренного состояния и как следствие ширина запрещенной щели в экзоэдральных комплексах фуллерена зависят от места координации и от расстояния между ионами щелочного металла. Подобная зависимость характерна также для величины полной энергии в исследованных молекулах.

Авторы благодарят Госпрограмму "Фуллерены и атомные кластеры" (№ 97018), Госпрограмму "ВТСП", ФЦП "Интеграция" (№ 69).

Молекулы фуллеренов способны образовывать комплексы с металлами, которые располагаются либо внутри сферы углеродного кластера (эндоэдральный комплекс), либо снаружи (экзоэдральный комплекс). С момента открытия фуллеренов было получено и экспериментально исследовано большое количество их комплексов с металлами [1–9].

В литературе широко представлены работы, освещающие изменения электронной структуры в зависимости от природы интеркалируемых атомов и их количества [9–19]. Однако на данный момент изомеры комплексов фуллеренов с металлами изучены мало. Были получены и исследовались как теоретически, так и экспериментально экзо- и эндоэдральные комплексы с различным количеством атомов лития [1,19]. В то же время влияние координации лития в экзо- и эндоэдральных соединениях на электронную структуру металлокомплексов не рассматривалось.

1. Методы и объекты исследования

Расчеты проводились полуэмпирическими методами (MNDO) и неэмпирическим методом Хартри–Фока (базисный набор 3–21G) с использованием программ GAMESS [20] (неэмпирические расчеты) и NureChem 5.02 (полуэмпирические расчеты).

В работе изучены всевозможные эндо- и экзоэдральные металлокомплексы C_{60} с двумя атомами лития ($Li_2@C_{60}$ и Li_2C_{60} соответственно) (рис. 1). Был рассмотрен только один эндоэдральный комплекс с геометрией, соответствующей состоянию с минимальной энергией. В нем атомы лития размещались возле центра фуллерена вдоль оси C_2 , образуя димер Li_2 (расстояние между атомами лития $\sim 3 \text{ \AA}$) (рис. 1, b). Кроме того,

было рассчитано 12 различных изомеров экзоэдрального комплекса (рис. 1, c–f). Отличие между ними заключалось в расположении атомов металла над различными гранями углеродного полиэдра. При этом в качестве места координации атомов лития рассматривались все возможные сочетания многоугольников, составляющих сферическую молекулу C_{60} . Все экзоэдральные комплексы можно разбить на три группы в зависимости от того, возле каких многоугольников расположены атомы лития. В первой группе атомы щелочного металла координировались около пятиугольников (три изомера), во второй — возле шестиугольников (пять изомеров), в третьей — один из атомов лития располагался над пятиугольником, а второй — над шестиугольником (четыре изомера). Внутри каждой группы изомеры различались удаленностью друг от друга многоугольников, над которыми координировались атомы металла (рис. 1, c–f). Необходимо отметить, что проводилось также изучение экзоэдральных комплексов с положением атомов лития около ребер и вершин полиэдра. Однако в ходе оптимизации геометрии атомы щелочного металла меняли свое положение, располагаясь над центрами искаженных многоугольников; при этом расстояние от атома металла до плоскости многоугольника составляло $\sim 2.3 \text{ \AA}$.

Искажение высокосимметричной углеродной основы комплекса наблюдалось для всех изучаемых комплексов. Вследствие присоединения атомов лития в правильных многоугольниках, характерных для молекулы C_{60} , происходило неэквивалентное увеличение расстояний между атомами углерода.

Для описания электронной структуры молекул были построены полные и парциальные электронные плотности состояний, которые сравнивались с экспериментально полученными фотоэлектронными спектрами. Сравнение спектров валентной зоны показало совпа-

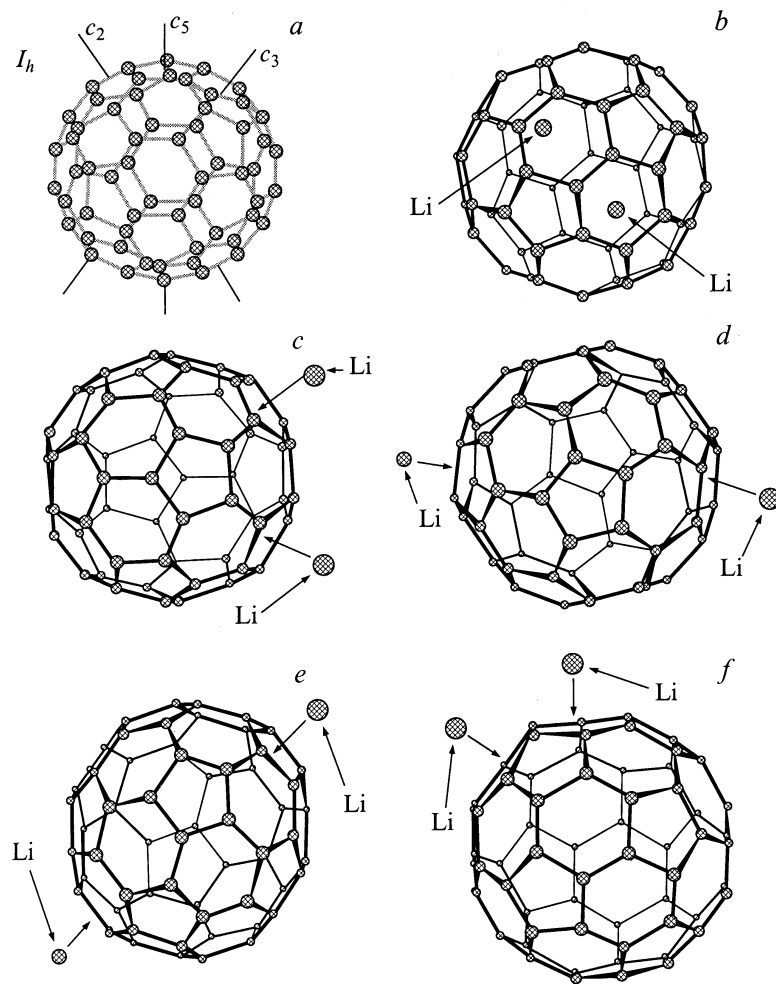


Рис. 1. Молекула C_{60} и различные изомеры комплексов фуллера с двумя атомами лития. *a* — молекула C_{60} , *b* — эндоэдральный комплекс $Li_2@C_{60}$, *c* — эндоэдральный комплекс, в котором атомы лития координированы над наиболее близко расположенными пятиугольниками, *d* — то же над наиболее удаленными друг от друга шестиугольниками, *e* — то же над наиболее удаленными друг от друга пятиугольниками, *f* — то же над наиболее близко расположенными шестиугольниками.

дение результатов как неэмпирических, так и полуэмпирических расчетов с экспериментальными спектрами. В то же время использование полуэмпирических методов позволяет достаточно хорошо описывать геометрию фуллеренов, поскольку получаемые в ходе полуэмпирических расчетов величины межатомных расстояний и валентных углов ближе к экспериментальным значениям, чем результаты неэмпирических (базис 3-21G) вычислений [19].

Расчеты осуществлялись как для синглетных, так и для триплетных состояний исследуемых комплексов. Во всех рассматриваемых случаях синглетные состояния комплексов оказались по энергии ниже триплетных аналогов.

2. Обсуждение результатов

Проведенный в работе анализ показал существенное отличие электронной структуры изучаемых комплексов от C_{60} . После присоединения к молекуле фуллера

атомов лития снималось многократное вырождение электронных уровней, характерное для C_{60} . Это объясняется значительным понижением симметрии получаемых молекул по сравнению с исходной высокосимметричной молекулой C_{60} . Вследствие этого ранее вырожденные энергетические уровни углеродной основы оказались в комплексах сгруппированными в пакеты. Различие по энергии между уровнями в пакете в зависимости от симметрии изомера составляло $\sim 0.01-0.5$ eV, что в некоторых случаях приводило к смешиванию пакетов в области потолка валентной зоны. Помимо различий в симметрии между металлокомплексами и C_{60} в сдвиг уровней вносит вклад влияние положительного заряда атомов лития. В комплексах фуллеренов с щелочными металлами происходит перенос электронов с металла на углеродную часть молекулы, в результате она приобретает отрицательный заряд, а атомы лития — положительный (заряд каждого из ионов лития составляет ~ 0.6). Таким образом, в качестве модели изучаемых металлокомплексов можно рассматривать фуллерен

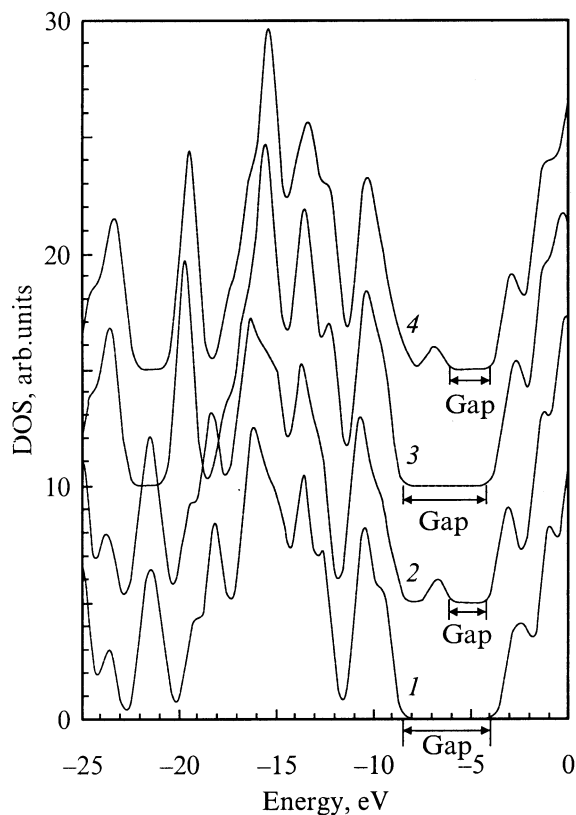


Рис. 2. Полные электронные плотности состояний для C_{60} (1), C_{60}^{2-} (2), $Li_2@C_{60}^{2+}$ (3) и $Li_2@C_{60}$ (4).

с дополнительной парой электронов, находящийся в положительном поле ионов металла. Для подтверждения данной модели проводился расчет системы $Li_2@C_{60}^{2+}$. Сравнительный анализ полных плотностей состояний ионов и изомеров металлокомплекса показал, что энергетические уровни ионов располагаются ниже подобных уровней комплексов. Однако после совмещения по энергии их электронные структуры практически совпадают (рис. 2).

Еще одно отличие в электронной структуре изучаемых металлокомплексов от молекулы C_{60} — появление заполненного уровня (внедренного состояния), располагающегося выше пакетов заполненных уровней на $\sim 1-3$ eV и ниже вакантных уровней на 3.5–5 eV (абсолютное значение энергии внедренного состояния в исследуемых комплексах ~ -7 eV). Появление внедренного состояния объясняется присутствием на углеродной основе комплекса двух электронов атомов лития. Для подтверждения проводился модельный расчет иона C_{60}^{2-} (синглет). Сравнительный анализ (рис. 2) полных плотностей состояний модельного иона и одного из изомеров комплекса с литием показал наличие внедренного состояния в обеих структурах с дополнительной парой электронов.

Для изучения природы данного энергетического уровня необходимо рассмотреть подробнее электронную структуру молекулы C_{60} . Наибольший интерес предстает

с собой потолок валентной зоны данного соединения. Целесообразно рассматривать структуру электронных уровней фуллерена C_{60} с сравнением со структурой молекул, обладающих π -системой, например бензола, антрацена, пирина и т.п. (рис. 3).

Молекулярные уровни в бензоле делятся на два вида: σ -типа, в которых присутствуют смешанные вклады от атомных p_x , p_y - и s -орбиталей углерода и водорода, и состояния π -типа, сформированные только p_z -орбиталями углерода. Анализ парциальных плотностей состояний показывает четкое разделение соответствующих пиков для π -системы, представленной двумя максимумами, и всех остальных уровней (рис. 3, a). С увеличением числа атомов в молекуле (антрацен, пирин) количество пиков, соответствующих π -системе, возрастает. При этом расположение энергетических уровней и их природа существенно не меняются (рис. 3, b).

Вследствие кривизны поверхности молекулы C_{60} происходит перекрытие атомных орбиталей, лежащих в плоскости поверхности молекулы (p_{\parallel}) и атомных орбиталей, располагающихся по нормали к молекулярной по-

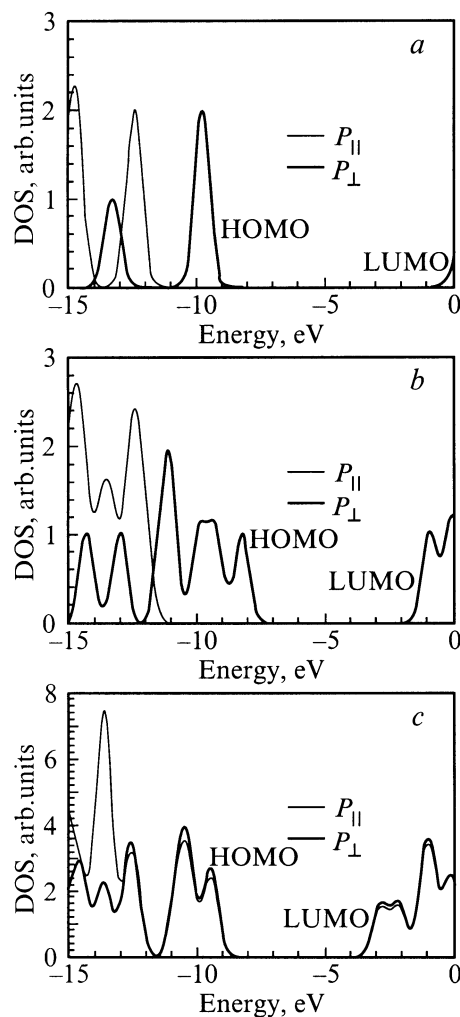


Рис. 3. a — парциальные электронные плотности состояний для молекулы C_6H_6 , b — то же для молекулы $C_{14}H_{10}$, c — то же для молекулы C_{60} .

Соотношения вкладов p_{\perp} - и p_{\parallel} -электронов в уровни потолка валентной зоны для различных углеродных кластеров

Углеродный кластер	Отношение p_{\perp}/p_{\parallel} в Номо
C_{60}	1.11
C_{60}^1	0.65
C_{60}^{2-} MULT 1	0.98
C_{60}^{-1}	0.92
C_{60}^{2-} MULT 1	1.19
C_{60}^{2-} MULT 3	0.84

верхности (p_{\perp}). В результате в фуллерене отсутствуют уровни, имеющие четко выраженный σ - или π -характер, свойственные плоским молекулам (рис. 3, *c*). При этом для систем с различным зарядом на углеродной части комплекса соотношение вкладов p_{\perp} - и p_{\parallel} -электронов в уровни потолка валентной зоны изменяется (см. таблицу). Для молекулы C_{60} величина отношения вкладов p_{\perp}/p_{\parallel} составляет 1.1. При изменении заряда системы отношение p_{\perp}/p_{\parallel} уменьшается, за исключением кластера C_{60}^{2-} с мультиплетностью единица. Очевидно, что соотношение вкладов p_{\perp} и p_{\parallel} в уровне определяет и его природу.

Верхний заполненный уровень в молекуле C_{60} является пятикратно вырожденным связующим состоянием (h_u), а нижний вакантный — трехкратно вырожденным антисвязывающим (t_{1u}). В случае синглетных состояний комплексов фуллеренов с двумя атомами лития пара электронов металла находится на одном из трех уровней, ранее принадлежавших состоянию t_{1u} , которое расщепляется при присоединении атомов лития. Природа внедренного состояния остается неизменной — это антисвязывающая орбиталь [21,22], что также подтверждается и отличиями пространственной структуры металлокомплексов фуллеренов от C_{60} , а именно увеличением межатомных расстояний в изомерах металлокомплексов. В молекуле C_{60} существуют всего два типа связей: одна, длиной ~ 1.44 Å, проходит по ребрам шестиугольника и пятиугольника (6–5), а вторая, длиной ~ 1.39 Å, пролегает по ребрам двух шестиугольников (6–6). В изучаемых комплексах большинство связей между атомами углерода становится неэквивалентным. Увеличение межатомных расстояний между углеродами объясняется тем, что во внедренное состояние, имеющее разрыхляющую природу, основной вклад вносят орбитали углерода. Наибольшим изменениям в углеродной основе после образования металлокомплекса подвергаются связи типа (6–6) ($\Delta R_{\max} \sim 0.1$ Å). Однако для всех изомеров в большинстве случаев связи между шестиугольниками будут по-прежнему короче связей между шести- и пятиугольниками.

Отличия в электронной структуре между различными изомерами металлокомплексов заключались в положении внедренного состояния. В экзоэдральных комплексах при удалении атомов лития друг от друга на наибольшее расстояние внедренное состояние максимально приближалось к вакантным уровням (рис. 1, *f*). В случае когда

атомы лития размещались в соседних многоугольниках (рис. 1, *d*), сдвиг внедренного состояния к пакету вакантных уровней оказывался минимальным. Внедренные состояния для других изомеров Li_2C_{60} , в том числе и для эндоэдрального комплекса, расположены между двумя описанными крайними случаями. Расстояние между атомами лития в изомерах экзоэдральных комплексов оказывает определяющее влияние на положение внедренного состояния и как следствие на ширину запрещенной щели (рис. 4, 5).

Как упоминалось выше, экзоэдральные комплексы можно разделить на три группы — в зависимости от координации ионов лития над различными гранями полиэдра молекулы фуллерена.

В каждой из групп ширина запрещенной зоны при увеличении расстояния между атомами лития убывает. Зависимость носит линейный характер, за исключением двух отклонений — это изомеры, в которых атомы лития находятся друг от друга на максимальном удалении. В двух последних случаях (атомы лития координируются возле противоположных многоугольников, в одном случае возле пяти-, а в другом — шестиугольников)

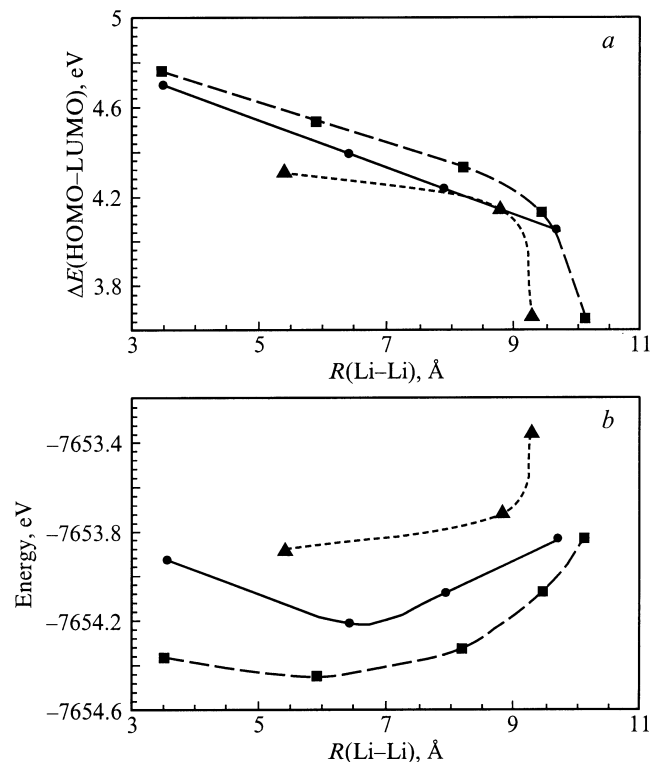


Рис. 4. *a* — зависимость ширины запрещенной щели от расстояния между атомами лития при его координации возле разных видов многоугольников (пятиугольник–пятиугольник, шестиугольник–шестиугольник, шестиугольник–пятиугольник). *b* — зависимость полной энергии молекулы от расстояния между атомами лития при его координации возле разных видов многоугольников (пятиугольник–пятиугольник; шестиугольник–шестиугольник; шестиугольник–пятиугольник).

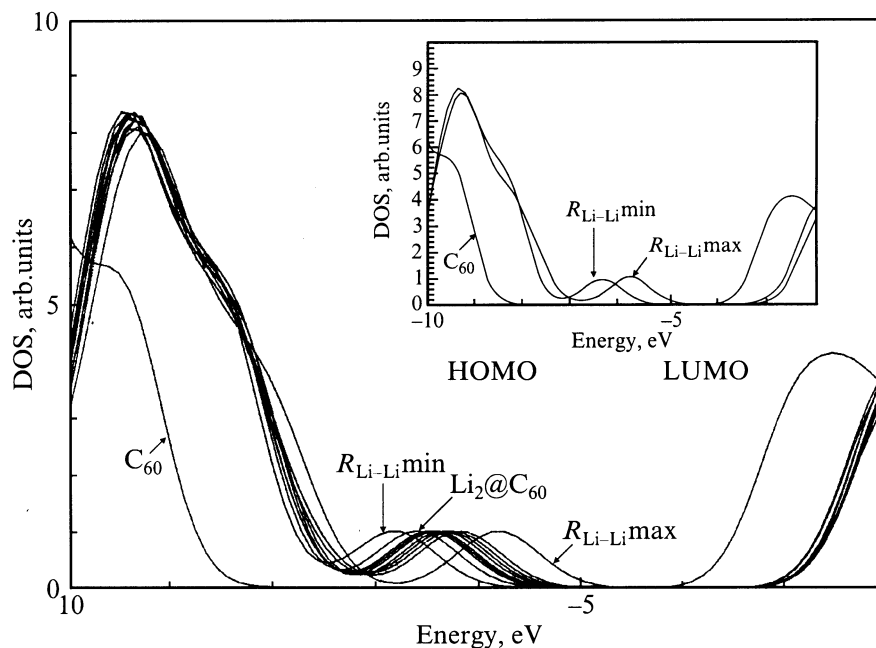


Рис. 5. Полные электронные плотности состояний для различных изомеров Li_2C_{60} .

наблюдается резкое уменьшение ширины запрещенной зоны.

Если в системе металлокомплекса присутствует несколько изомеров, это должно отражаться в фотоэлектронных и оптических спектрах. В результате того, что положение внедренного состояния для различных изомеров отличается, в спектрах будет наблюдаться их суперпозиция, что приводит к уширению пика внедренного состояния и как следствие замыканию запрещенной щели.

Полная энергия экзоэдральных комплексов, как и ширина запрещенной щели, зависит от того, над какими многоугольниками располагаются ионы лития, и от расстояния между ними. В каждой группе изомеров при увеличении расстояния между атомами лития происходит увеличение полной энергии. Исключениями в данном случае являются изомеры, в которых атомы лития находятся в соседних многоугольниках (два шестиугольника либо расположенные рядом шести- и пятиугольники). Увеличение полной энергии для данных комплексов, вероятнее всего, связано с сильным электростатическим отталкиванием положительно заряженных ионов лития.

Таким образом, расчеты показали существование различий в электронной структуре изомеров экзоэдральных металлокомплексов, которые заключаются в изменении ширины запрещенной зоны и величины полной энергии в зависимости от координации лития. Наличие в системе нескольких изомеров должно приводить к уширению внедренного состояния в их суперпозиции и как следствие замыканию запрещенной щели, что должно отражаться на фотоэлектронных и оптических спектрах изучаемых металлокомплексов.

Список литературы

- [1] N. Krawez, A. Gromov, R. Tellmann, E.E.B. Campbell. *Electronic Properties of Novel Materials — Progress in Molecular Nanostructures. XII Intern. Winterschool. Kirchberg, Tyrol, Austria (1998)*. P. 368.
- [2] Y. Yoshinari, H. Alloul, V. Brouet, G. Kriza, K. Holczer, L. Forro. *Phys. Rev.* **B54**, 6155 (1996).
- [3] T. Pichler, M.S. Golden, M. Knupfer, J. Fink. *XII Intern. Winterschool Electronic Properties of Novel Materials. Proceedings / Ed. by H. Kuzmany (1998)*. P. 271.
- [4] D.M. Poirier, M. Knupfer, J.H. Weaver, W. Andreoni, K. Laasonen, M. Parinello, D.S. Bethune, K. Kikuchi, Y. Achida. *Phys. Rev.* **B49**, 17403 (1994).
- [5] J.H. Weaver. *Acc. Chem. Res.* **25**, 143 (1992).
- [6] M. Takata, B. Umeda, E. Nishibori, M. Sakata, Y. Saito, M. Ohno, H. Shinohara. *Nature* **377**, 46 (1995).
- [7] W. Sato, K. Sueki, K. Kikuchi, S. Suzuki, Y. Achiba, H. Nakahara, Y. Ohkubo, K. Asai, F. Ambe. *Phys. Rev.* **B58**, 10850 (1998).
- [8] C. Gu, F. Stepniak, D.M. Poirier, M.B. Jost, P.J. Benning, Y. Chen, T.R. Ohno, J.J.L. Martins, J.H. Weaver, J. Fure, R.E. Smalley. *Phys. Rev.* **B53**, 1196 (1995).
- [9] А.В. Елецкий, Б.М. Смирнов. *УФН* **165**, 9, 977 (1995).
- [10] H.W. Kroto, J.R. Heath, S.O. O'Brien et al. *Nature* **318**, 162 (1985).
- [11] M. Takata, B. Umeda, E. Nishibori, M. Sakata, Y. Saito, M. Ohno, H. Shinohara. *Nature* **377**, 46 (1995).
- [12] S. Patchkovskii, W. Thiel. *J. Chem. Phys.* **106**, 1796 (1997).
- [13] C.G. Joslin, J. Yang, C.G. Gray et al. *Chem. Phys. Lett.* **211**, 587 (1993).
- [14] L. Pang, F. Brisse. *J. Phys. Chem.* **97**, 8562 (1993).
- [15] C.G. Joslin, J. Yang, C.G. Gray et al. *Chem. Phys. Lett.* **208**, 86 (1993).

- [16] J. Chioslovski, E.D. Fleischmann. *J. Chem. Phys.* **94**, 3730 (1991).
- [17] J.L. Ballester, B.I. Dunlop. *Phys. Rev.* **A45**, 7985 (1992).
- [18] А.Б. Ройцин, Л.В. Артамонов, А.А. Климов. *ФНТ* **23**, 1112 (1997).
- [19] С.А. Варганов, П.В. Аврамов, С.Г. Овчинников. *ФТТ* **42**, 378 (2000).
- [20] M.W. Schmidt, K.K. Baldrige, J.A. Boatz, S.T. Elbert, M.S. Gordon, J.H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K.A. Nguyen, S.J. Su, T.L. Windus, M. Dupuis, J.A. Montgomery. *J. Comp. Chem.* **14**, 1347 (GAMESS) (1993).
- [21] J.H. Weaver. *Acc. Chem. Res.* **25**, 3, 143 (1992).
- [22] Д.А. Бочвар, Е.Г. Гальперн. *ДАН СССР* **209**, 610 (1973).