

Неэмпирические расчеты эндо- и экзоэдральных комплексов фуллерена C_{60} с ионом Li^+ и эндоэдрального комплекса C_{60} с димером Li_2

© С.А. Варганов^{*,**}, П.В. Аврамов^{*}, С.Г. Овчинников^{*,**}

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

** Сибирская аэрокосмическая академия, 660014 Красноярск, Россия

(Поступила в Редакцию 31 марта 1999 г.)

В окончательной редакции 22 июня 1999 г.)

Приводятся результаты неэмпирических расчетов методом Хартри–Фока эндо- и экзоэдральных комплексов фуллерена C_{60} с ионом Li^+ и димером Li_2 . Путем оптимизации геометрии в базисе 3–2G определены координаты иона и димера в эндоэдральных и иона в экзоэдральных комплексах фуллерена C_{60} . В эндоэдральном комплексе Li^+C_{60} ион Li^+ смещается на расстояние 0.12 nm из центра C_{60} к центрам углеродных шестиугольников и пятиугольников. В димере Li_2 , помещенном внутрь C_{60} , наблюдается увеличение расстояния между атомами лития на 0.02 nm по сравнению со свободным димером. Построенные по результатам расчетов полные и парциальные одноэлектронные плотности состояний фуллерена C_{60} хорошо согласуются с экспериментальными фотоэлектронными и рентгеновскими эмиссионными спектрами. Анализ одноэлектронных плотностей состояний эндоэдрального комплекса $Li^+@C_{60}$ показывает наличие ионной связи между атомами Li и фуллереном C_{60} . В комплексах Li^+C_{60} и $Li^+@C_{60}$ наблюдается сильное электростатическое взаимодействие между ионом Li^+ и фуллереном.

Работа выполнена в Центре коллективного пользования "Квантово-химические расчеты нанокластеров", созданного на средства ФЦП "Государственная поддержка интеграции высшего образования и фундаментальной науки" (грант № 69). Авторы благодарят Российский фонд фундаментальных исследований за поддержку в рамках проекта РФФИ (грант № 97-03-33684а), Госпрограмму "Фуллерены и атомные кластеры" (проект № 97018), Межвузовскую программу "Университеты России" — фундаментальные исследования" (проект № 2049) и Госпрограмму ВТСП за поддержку в рамках проекта № 99019.

Одним из видов производных фуллерена C_{60} являются металлофуллерены — комплексы, состоящие из атомов металлов, и молекулы фуллерена. Подобные соединения можно разделить на два класса по расположению атомов металлов относительно молекулы C_{60} . К первому классу относятся комплексы, в которых атомы металлов находятся с внешней стороны углеродного каркаса фуллерена, так называемые экзоэдральные комплексы. Ко второму классу относятся эндоэдральные комплексы, в которых атомы металлов находятся внутри углеродной сферы. Первые обозначаются — MC_{60} , вторые — $M@C_{60}$, где M — внедренный атом.

Интерес к подобным соединениям вызван большими перспективами их применения в различных областях науки и техники. Так, в твердой фазе, состоящей из экзоэдральных комплексов фуллерена C_{60} с атомами некоторых металлов, наблюдается самая высокая температура перехода в сверхпроводящее состояние, исключая медь-содержащие ВТСП керамики [1]. Эндоэдральные комплексы с нецентральной расположением внедренных атомов могут стать основой для нового типа сегнетоэлектрических материалов [2].

При исследовании комплексов как первого, так и второго классов прежде всего необходимо определить их геометрию, в частности способ координации атомов металла около углеродной стенки. В настоящее время проведение экспериментальных исследований таких ком-

плексов затруднено в связи со сложностью их получения в достаточных количествах и трудностью разделения изомеров.

При теоретическом определении координаты внедренных атомов в экзо- и эндоэдральных комплексах фуллеренов используются как эмпирические методы, основанные на использовании потенциалов межатомного взаимодействия типа Ленарда–Джонса [3,4], так и полуэмпирические и неэмпирические методы, позволяющие находить приближенное решение уравнения Шредингера [5–10]. Показано, что многие атомы в эндоэдральных комплексах C_{60} могут смещаться из центра фуллерена. Тем не менее до настоящего времени остается невыясненным вопрос о способе координации атомов к поверхности фуллерена как в эндоэдральных, так и в экзоэдральных комплексах. Также не решена задача о возможной миграции внедренных атомов по внутренней и наружной поверхностям C_{60} .

Геометрия комплексов определяет их электронное строение. Одними из наиболее эффективных методов исследования электронного строения молекул и твердых тел являются спектроскопические методы (фотоэлектронная, обращенная фотоэлектронная и рентгеновская спектроскопия). Для интерпретации спектроскопических данных часто привлекаются результаты расчетов электронной структуры исследуемых систем. Хотя истинная природа этих спектров достаточно сложна, во многих

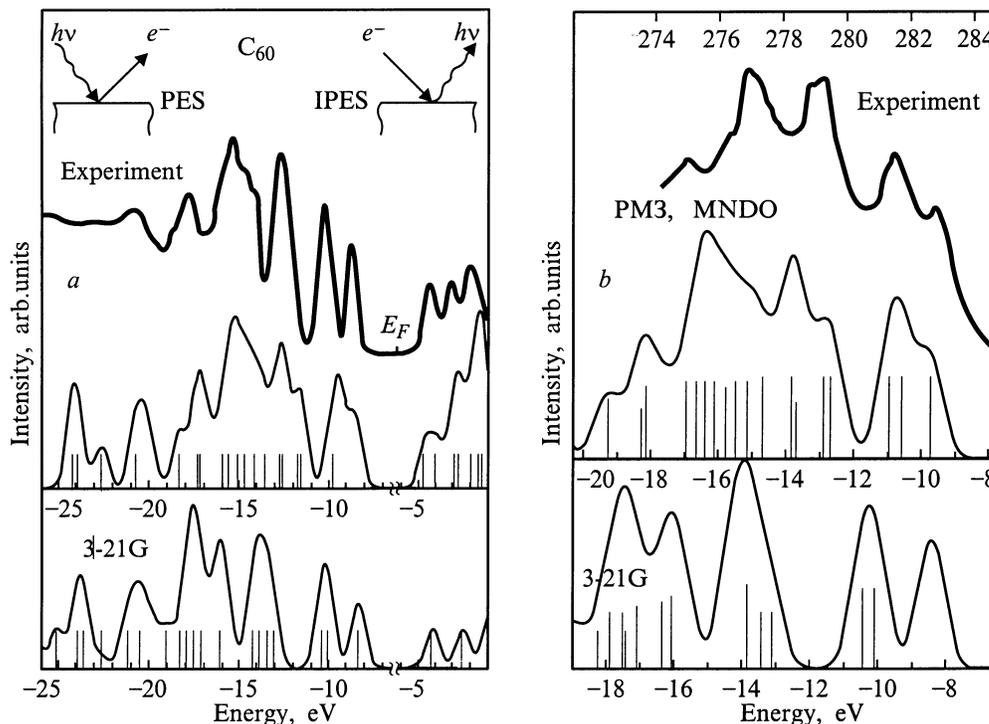


Рис. 1. Фотоэлектронный и обращенный фотоэлектронный спектры (а) и рентгеновский эмиссионный K_{α} -спектр углерода в фуллерене C₆₀ (b). Экспериментальные спектры: а — из работы [12]; b — из работы [13].

случаях они могут быть удовлетворительно воспроизведены в расчетах основных состояний комплексов в одноэлектронном приближении. В случае фуллерена C₆₀ это подтверждается сравнением полных плотностей состояний, рассчитанных неэмпирическими методами Хартри–Фока [11], и функционала плотности [12] с экспериментальными фотоэлектронными и обращенными фотоэлектронными спектрами. Результаты расчетов фуллерена C₆₀, фторированного фуллерена C₆₀F₂₄ [13], полимеризованного фуллерена [14] и графитовых нанотрубок [15] в приближении Хартри–Фока полуэмпирическим методом РМЗ, демонстрируют хорошее соответствие построенных парциальных плотностей состояний и экспериментальных рентгеновских эмиссионных спектров данных соединений.

В данной работе приводятся результаты неэмпирических расчетов методом Хартри–Фока эндо- и экзоэдральных комплексов фуллерена C₆₀ с ионом Li⁺ и эндоэдрального комплекса C₆₀ с димером Li₂. Анализ электронной структуры комплексов проводится с привлечением полных и парциальных плотностей состояний, построенных по результатам расчетов.

1. Методы

Расчеты проводились неэмпирическим методом Хартри–Фока в базисе 3–21G с использованием процедуры Direct. Для этого использовалась программа GAMESS [16], работавшая на двухпроцессорном

компьютере PC Dual Pentium-II 266 MHz и с ОЗУ 128 MB.

Полные плотности состояний получались следующим образом. Строился энергетический спектр комплекса, в котором каждая молекулярная орбиталь представлялась в виде линии, интенсивности всех линий принимались равными 1. Далее каждая линия заменялась гауссовым распределением с полушириной на полувысоте 0.4 eV и интенсивности всех распределений при каждом значении энергии складывались.

При построении парциальной плотности состояний атомных орбиталей x интенсивность каждой линии, соответствующей молекулярной орбитали y , принималась равной сумме квадратов коэффициентов при атомных орбиталях x в разложении MO LCAO орбитали y . Далее алгоритм построения парциальной плотности состояний аналогичен алгоритму построения полной плотности состояний.

2. Результаты

Для оценки соответствия рассчитанной электронной структуры фуллерена C₆₀ экспериментальным данным были построены полные и парциальные плотности состояний. На рис. 1, а приведены экспериментальные фотоэлектронные и обращенные фотоэлектронные спектры поверхности пленки C₆₀ из [12] и полные плотности состояний, построенные по результатам расчетов неэмпирическим методом в базисе 3–21G. На рис. 1, b приведе-

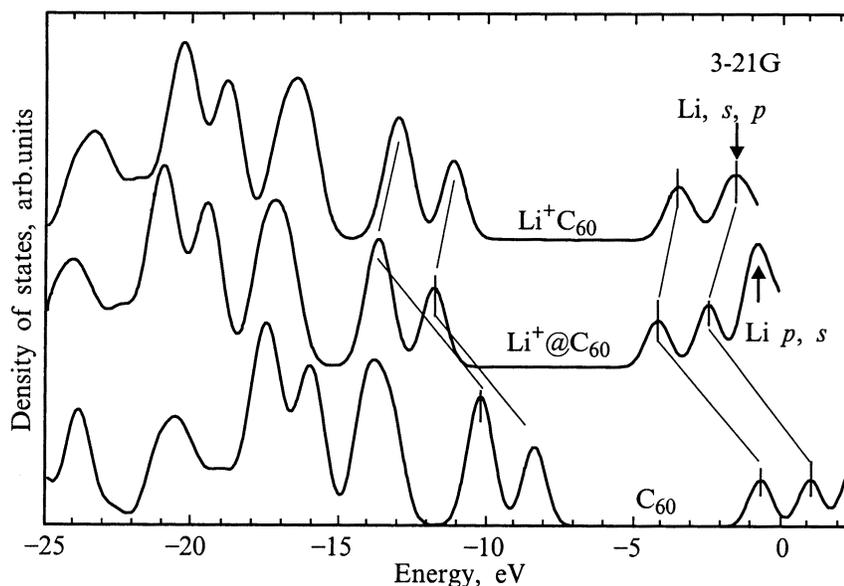


Рис. 2. Полные плотности состояний комплексов $\text{Li}^+@C_{60}$ и Li^+C_{60} .

ны парциальные плотности p -состояний углерода в фуллерене C_{60} , построенные по результатам неэмпирических расчетов, и экспериментальный $K\alpha$ -рентгеновский эмиссионный спектр углерода в C_{60} [13]. На рисунках для сравнения приведены полные и парциальные плотности состояний, полученные полуэмпирическими методами MNDO и PM3. Видно, что наблюдается удовлетворительное соответствие теоретических и экспериментальных данных.

Для нахождения критических точек на поверхности потенциальной энергии эндо- и экзоэдрального комплексов C_{60} с ионом Li^+ применялась процедура оптимизации геометрии, использующая метод квази-Ньютона-Рафсона. В разных расчетах задавалась различная начальная координация иона Li^+ около поверхности фуллерена C_{60} . Из соображений симметрии ион лития помещался около центра углеродного шестиугольника (на оси симметрии C_3), около центра углеродного пятиугольника (на оси C_5), около ребра, общего для двух шестиугольников (на оси C_2), около ребра, общего для пятиугольника и шестиугольника (на плоскости симметрии σ_v), около атома углерода (также на плоскости σ_v) и в центр C_{60} . Оптимизация геометрии проводилась с сохране-

нием групп симметрии C_{3v} , C_{5v} , C_{2v} , C_s , C_s и T_h соответственно. Результаты расчетов металлокомплексов $\text{Li}^+@C_{60}$ и Li^+C_{60} приведены в табл. 1. Используются следующие обозначения: $E_{C_{60}}$ — полная энергия C_{60} ; E_{Li} — полная энергия атома Li ; $E_{\text{Li}C_{60}}$ — полная энергия металлокомплекса $\text{Li}C_{60}$; $E_{\text{form}} = E_{\text{Li}C_{60}} - (E_{C_{60}} + E_{\text{Li}})$ — энергия образования комплекса.

Положение иона Li в центре C_{60} не является критической точкой поверхности потенциальной энергии комплекса, результаты расчета этой координации приведены для оценки выигрыша в энергии при смещении иона лития из центра C_{60} . Все комплексы по результатам расчетов термодинамически стабильны (энергия образования отрицательна). Видно, что наиболее стабильны эндо- и экзоэдральные комплексы с ионом лития около центра углеродного шестиугольника. Смещение иона из центра C_{60} сопровождается значительным выигрышем в полной энергии эндоэдрального комплекса. Смещение происходит на расстояние 0.12 nm и практически не зависит от направления.

Полные плотности состояний комплексов $\text{Li}^+@C_{60}$ и Li^+C_{60} приведены на рис. 2. В случае эндоэдрального комплекса видно, что в результате взаимодействия иона

Таблица 1. Результаты расчетов $\text{Li}^+@C_{60}$ и Li^+C_{60}

Геометрия, симметрия	Тип комплекса	E , а.у.	$r_{\text{Li}-C_{60}}$, nm	E_{form} , а.у.	E_{form} , kkal/mol
Центр пятиуг., C_{5v}	Эндо	-2266.2867802	0.1179	-0.0518927	-32.5632
Центр шестиуг., C_{3v}	Эндо	-2266.2887585	0.1204	-0.0538710	-33.8046
Ребро шестиуг.-шестиуг., C_{2v}	Эндо	-2266.2867882	0.1217	-0.0519007	-32.5682
Центр C_{60} , T_h	Эндо	-2266.2790085	0.0000	-0.0441210	-27.6864
Центр шестиуг., C_{3v}	Экзо	-2266.2885003	0.5301	-0.0536128	-33.6426

Примечание. $E_{\text{Li}^+} = -7.1870945$ а.у., $E_{C_{60}} = -2259.047793$ а.у.

Таблица 2. Результаты расчетов Li⁺@C₆₀

Геометрия, симметрия	E , a.u.	$r_{\text{Li-Li}}$, nm	E_{form} , a.u.	E_{form} , kkal/mol
Центр пятиуг., C _{5v}	-2273.8284520	0.3008	-0.0114048	-7.15663
Ребро шестиуг.-шестиуг., C _{2v}	-2273.8404428	0.3111	-0.0233956	-14.681

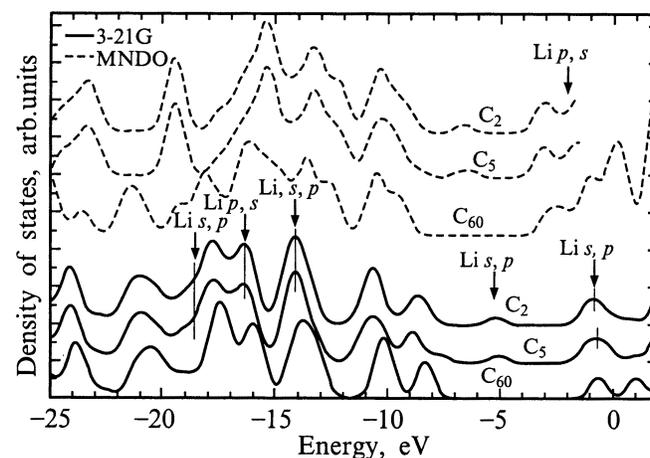
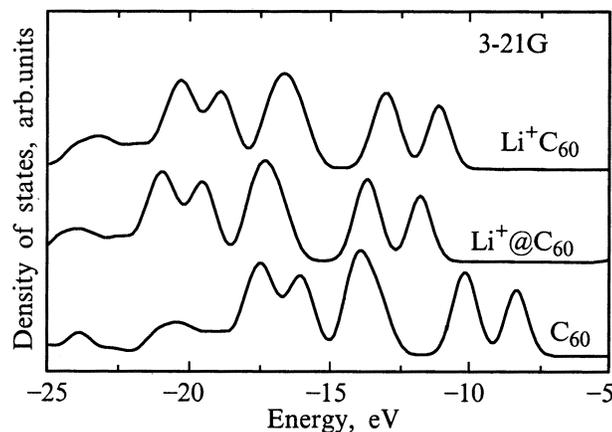
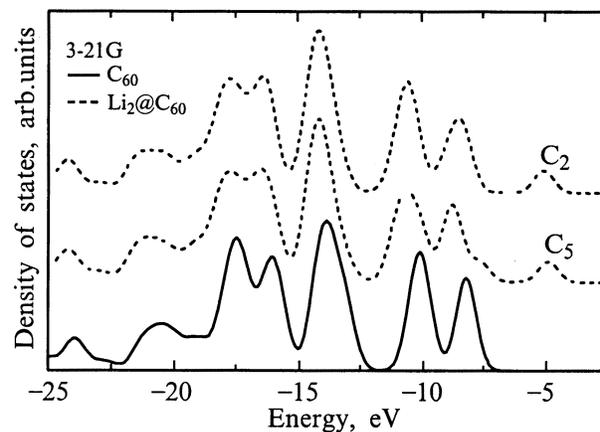
Примечание. $E_{\text{Li}_2} = -14.7692542$ a.u., $E_{\text{C}_{60}} = -2259.047793$ a.u., $r_{\text{Li-Li}} = 0.2815$ nm.

с углеродной сферой наблюдается сильный сдвиг уровней, при этом орбитали Li и *p*-орбитали углерода (рис. 3) не расщепляются. Это говорит об отсутствии химической связи между ионом лития и фуллереном. В данном случае имеет место электростатическое взаимодействие иона лития с заряженной сферой C₆₀. Указанное выше справедливо и для экзоэдрального комплекса, с той разницей, что здесь взаимодействие несколько слабее. Все это можно объяснить тем, что 1*s*-оболочка лития очень стабильно, что препятствует переходу электронов лития на углеродную сферу и возникновению ионной связи. Следовательно, в случае атома лития, имеющего один электрон на 2*s*-оболочке, следует ожидать качественного изменения картины взаимодействия. Таким образом, можно сделать вывод, что рассчитанные электронные структуры металлокомплексов фуллеренов с ионами щелочных металлов являются плохими приближениями к электронным структурам металлокомплексов с атомами щелочных металлов.

Были проведены неэмпирические расчеты для двух координаций димера Li₂ в эндоэдральном комплексе фуллерена C₆₀. В первом расчете димер располагался на оси симметрии C₅ (атомы лития около центров углеродных пятиугольников), во втором — на оси C₂, (атомы лития около ребер, общих для двух углеродных шестиугольников). Результаты расчетов приведены в табл. 2. Используемые обозначения аналогичны табл. 1, $r_{\text{Li-Li}}$ — расстояние между атомами лития в димере. При обоих положениях димера комплекс имеет значительную отрицательную энергию образования, что говорит о его термодинамической стабильности. В обоих положениях наблюдается увеличение расстояния между атомами ли-

тия по сравнению со свободным димером Li₂. Уже это может служить основаниями для заключения о наличии химической связи в данном комплексе.

На рис. 4 приведены полные плотности состояний эндоэдрального комплекса Li⁺@C₆₀. Орбитали C₆₀ расщепляются как в случае полных, так и в случае частичных плотностей *p*-состояний углерода (рис. 5). Причина такого расщепления заключается в понижении симметрии C₆₀ из-за внесения атомов лития и частичного снятия вырождения одноэлектронных состояний фуллерена. При обеих координациях димера наблюдается сдвиг энергетических уровней относительно уровней фуллерена C₆₀, что говорит о наличии ионной связи между Li₂ и C₆₀.

Рис. 4. Полные плотности состояний комплекса Li⁺@C₆₀.Рис. 3. Парциальные плотности *p*-состояний углерода комплексов Li⁺@C₆₀ и Li⁺C₆₀.Рис. 5. Парциальные плотности *p*-состояний углерода в комплексе Li⁺@C₆₀.

Интересной особенностью является появление пика в плотности состояния комплекса почти по середине запрещенной зоны C_{60} . Наблюдается небольшой вклад s - и p -орбиталей Li в этот пик, тем не менее, как видно из рис. 4, в основном он состоит из расщепившихся орбиталей углерода. Главным отличием в плотности состояния комплекса при разной координации димера лития внутри C_{60} является расщепление p -состояний углерода, соответствующих верхним занятым орбиталам комплекса при координации Li_2 по оси симметрии C_5 .

Таким образом, проведенные неэмпирические расчеты методом Хартри–Фока показали следующее.

В эндоэдральном комплексе C_{60} с ионом лития наблюдается смещение иона Li^+ из центра фуллерена на расстояние 0.12 nm. Как для эндоэдрального, так и для экзоэдрального комплексов наиболее предпочтительна координация иона к центру шестиугольника.

Взаимодействие между углеродной сферой и атомами лития в эндоэдральном комплексе C_{60} с димером Li_2 носит ионный характер. Расстояние между атомами лития при помещении димера внутрь C_{60} увеличивается от 0.30 до 0.32 nm.

Также показано, что представление результатов квантово-химических расчетов в виде полных и парциальных плотностей состояний является удобным для анализа электронных структур таких больших систем, как фуллерены и их производные.

Список литературы

- [1] A.P. Ramirez. *Supercond. Rev.* **1**, 1, 2, 1 (1994).
- [2] Y. Wang, D. Tomanek. *Chem. Phys. Lett.* **208**, 1, 2, 79 (1993).
- [3] J. Breton, J. Gonzalez-Platas, C. Girardet. *J. Chem. Phys.* **99**, 5, 4036.
- [4] L. Pang, F. Brisse. *J. Phys. Chem.* **97**, 33, 8562 (1993).
- [5] J. Cioslowski, E.D. Fleischmann. *J. Chem. Phys.* **94**, 5, 3730 (1991).
- [6] A.H.H. Chang, W.C. Ermler, R.M. Pitzer. *J. Chem. Phys.* **94**, 7, 5004 (1991).
- [7] F. De Proft, C. Van Alsenoy, P. Geerlings. *J. Phys. Chem.* **100**, 18, 7440 (1996).
- [8] Y. Maruyama, K. Ohno, K. Esfarjani. *Sci. Rep. RITU* **A41**, 2, 183 (1996).
- [9] T. Aree, S. Hannongbua. *J. Phys. Chem.* **A101**, 5551 (1997).
- [10] S. Patchkovskii, W. Thiel. *J. Chem. Phys.* **106**, 5, 1796 (1997).
- [11] A.H.H. Chang, W.C. Ermler, R.M. Pitzer. *J. Chem. Phys.* **95**, 23, 9288 (1991).
- [12] J.H. Weaver. *Acc. Chem. Res.* **25**, 3, 143 (1992).
- [13] L.G. Bulusheva, A.V. Okotrub, N.E. Yudanov. *J. Phys. Chem.* **A101**, 10018 (1997).
- [14] A.V. Okotrub, L.G. Bulusheva, Yu.V. Shevstov. *Phys Low-Dim. Struct.* **5**, 6, 103 (1997).
- [15] Л.Г. Булушева. Автореф. дис. канд. хим. наук. Новосибирск (1998). 18 с.
- [16] M.W. Schmidt, K.K. Baldrige, J.A. Boatz. *J. Comp. Chem.* **14**, 1347 (1993).