

01

Спин-зависимые колебательные спектры эндоэдрального металлофуллерена $Gd@C_{60}$

© А.В. Крисилов^{1,2}, И.В. Нечаев¹, В.Е. Чернов¹, Б.А. Зон^{1,¶}

¹ Воронежский государственный университет,
394018 Воронеж, Россия

² Военно-воздушная академия им. профессора Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина,
394052 Воронеж, Россия

¶ e-mail: zon@niif.vsu.ru

Поступила в редакцию 01.03.2019 г.

В окончательной редакции 18.07.2019 г.

Принята к публикации 23.07.2019 г.

Выполнены квантово-химические расчеты структур и ИК спектров эндофуллерена $Gd@C_{60}$ в различных спиновых состояниях. Установлено, что ИК спектр эндофуллеренов $Gd@C_{60}$ содержит линии в диапазоне 10–1540 cm^{-1} . Частоты и интенсивности линий зависят от спинового состояния и молекулярной симметрии эндофуллерена. Частоты связанных колебаний атома металла и углеродного каркаса лежат в диапазоне 10–160 cm^{-1} и значительно изменяются при изменении спинового состояния. Спиновая зависимость колебательных спектров позволяет контролировать спиновое состояние эндофуллерена по измерениям частот линий в ИК диапазоне, что важно для нанoeлектроники и квантовой информатики.

Ключевые слова: ИК спектр, эндоэдральные фуллерены, квантово-химические расчеты, связанные колебания, молекулярная симметрия.

DOI: 10.21883/OS.2019.11.48509.94-19

Введение

Эндоэдральный фуллерен $X@C_n$ представляет собой фуллерен C_n с атомом, молекулой или ионом X внутри углеродного каркаса. Эти объекты представляют значительный интерес для физики, химии, материаловедения, биологических наук, медицины и активно изучаются уже в течение нескольких десятилетий [1–3]. Для эндофуллеренов металлов ($X=M$, ЭМФ) весьма интересен случай, когда инкапсулированный атом или ион металла является парамагнитным, т.е. содержит частично заполненную электронную оболочку. Подобные ЭМФ являются новыми магнитными материалами, а именно — молекулярными магнитами, представляющими интерес для многочисленных применений, от медицины до квантовых компьютеров. В значительной степени это обусловлено тем, что для ЭМФ даже при комнатной температуре характерны длительные времена спиновой релаксации, так как углеродный каркас фуллерена экранирует электронные и ядерные спиновые моменты инкапсулированного атома от внешнего электромагнитного шума [4]. В ЭМФ переходных металлов $Y@C_{82}$, $Sc@C_{82}$, $La@C_{82}$ времена спиновой когерентности достигают 200 ms, что открывает возможности для их применения в спинтронике, квантовой информатике и ЭПР-спектроскопии [5]. Заметим, что на спиновую релаксацию в фуллеренах существенно влияет симметрия и эффект Яна-Теллера, что подтверждается экспериментально методом ЭПР [6].

Магнитные свойства ЭМФ определяются количеством электронов, переходящих от атома металла на углеродный каркас [3]. Электроны в парамагнитных ЭМФ локализованы практически полностью на атомах углеродного каркаса вследствие „спиновой протечки“ (spin-leakage) [7]. Вместе с непосредственным возмущающим воздействием инкапсулированного атома спиновая протечка изменяет геометрические параметры углеродного каркаса и частоты его колебаний. Важным фактом является также появление новых колебательных частот вследствие понижения симметрии ЭМФ по сравнению с пустым фуллереном.

В наших предыдущих работах были теоретически определены равновесные положения атома церия в ионе $[Ce@C_{60}]^+$ [8], а также атомов лантаноидов в фуллерене C_{60} [9]. Колебательные спектры ЭМФ всех лантаноидов, от La до Lu, их спины и дипольные моменты для фуллерена C_{60} рассчитаны в работах [10,11]. В данной работе приводятся результаты расчетов колебательных спектров $Gd@C_{60}$ в зависимости от спина молекулы. Выбор эндофуллерена гадолиния $Gd@C_{60}$, обусловлен возможностью его применения в медицине [12–16]. Полученные данные могут служить источником дополнительной информации о спиновом состоянии ЭМФ. Отметим, что колебательные спектры ЭМФ, таких как $Dy@C_{82}$, $Gd@C_{82}$, $Gd@C_{82}-S_8$, изучались методами ИК и рамановской спектроскопии в работах [17–19]. Теоретические или экспериментальные данные о зависимости колебательных спектров ЭМФ от спина системы нам не известны.

Метод расчета

Квантово-химические расчеты молекулярной структуры и колебательных спектров эндофуллерена Gd@C₆₀ в различных спиновых состояниях проводились методом функционала плотности с помощью программы ПРИРОДА-10 [20]. Расчеты выполнялись с применением обобщенного градиентного приближения для энергии и функционала плотности PBE, базиса (3, 2, 1)/(10, 7, 3) для атомов углерода и базиса (8, 7, 5, 1)/(30, 29, 20, 9) для атомов гадолиния. Частоты и интенсивности линий в ИК спектре эндофуллерена рассчитывались с использованием гармонического приближения без учета ангармоничности и использования корректирующих множителей. Расчеты методом функционала плотности энергии и ее первых и вторых производных выполнялись с использованием специального приближенного разложения электронной плотности по вспомогательному базису. При выполнении анализа результатов и визуализации использовалась программа Chemcraft 1.8 [21].

Для проверки применимости и оценки точности использованных методов и базисов были выполнены тестовые расчеты параметров фуллерена C₆₀. По результатам оптимизации молекулярной структуры C₆₀ получены значения длин связей r₅₋₆ = 1.397 Å (длина общего ребра 5- и 6-угольных граней) и длин связей r₆₋₆ = 1.452 Å (длина общего ребра двух 6-угольных граней), совпадающие в пределах погрешности измерений с экспериментальными значениями r₅₋₆ = 1.39 ± 0.01 Å и r₆₋₆ = 1.44 ± 0.01 Å [22]. Расчетные значения ИК частот C₆₀ (522, 577, 1183 и 1436 см⁻¹) совпадают с экспериментальными частотами 527, 576, 1182, 1429 см⁻¹ с погрешностью 1% [23]. Точность вычисления колебательных спектров определяется точностью вычисления молекулярной геометрии и параметров электронной плотности, поэтому приведенные данные показывают, что применяемые методы расчета позволяют достаточно точно определять параметры электронной и геометрической структуры эндофуллеренов.

В настоящей работе оптимизация с учетом всех колебательных степеней свободы проводилась для нескольких спиновых состояний, при этом для каждого спинового состояния проводилась полная оптимизация при различных начальных положениях атома гадолиния. Для оптимизированных структур частоты всех колебательных мод действительные, мнимые частоты отсутствуют, что подтверждает стабильность молекулярной структуры и её соответствие точке минимума на поверхности потенциальной энергии.

Геометрическая структура эндофуллерена Gd@C₆₀

Оптимизация в программе ПРИРОДА с учетом всех степеней свободы смещения атомов показывает, что

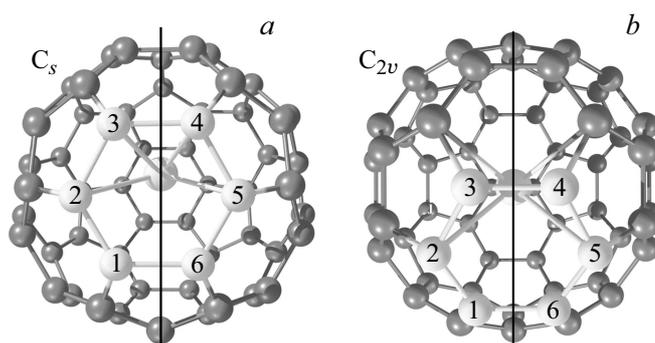


Рис. 1. (а) Структура эндофуллерена симметрии C_s, (б) структура эндофуллерена симметрии C_{2v}, вертикальной линией в обоих случаях отмечена плоскость симметрии.

Таблица 1. Геометрические параметры для различных структур и спиновых состояний эндофуллерена Gd@C₆₀

№ структуры	1 ²	2 ¹	3 ²	4 ²	5 ¹
Симметрия молекулы	C _s (C _{3v})	C _s	C _s	C _{2v}	C _{2v}
Спиновая мультиплетность молекулы	5	7	9	5	7
Относительная энергия изомера, eV	0.12	0.00	0.13	0.11	0.00
Дипольный момент молекулы, D	2.36	1.69	1.80	2.39	1.72
R(Gd–C1), Å	2.47	2.56	2.53	2.74	2.74
R(Gd–C2), Å	2.47	2.46	2.46	2.54	2.53
R(Gd–C3), Å	2.47	2.39	2.41	2.38	2.37
R(Gd–C4), Å	2.47	2.39	2.41	2.38	2.37
R(Gd–C5), Å	2.47	2.46	2.46	2.54	2.53
R(Gd–C6), Å	2.47	2.56	2.53	2.74	2.74

Примечание. ¹ Основное состояние молекулы.

² Электронно-возбужденное состояние молекулы.

атом гадолиния внутри фуллерена может занимать различные положения с симметрией C_s и C_{2v} (рис. 1). Длины связей металл-углерод для пяти структур изомеров эндофуллерена Gd@C₆₀ в различных спиновых состояниях приведены в табл. 1, нумерация связей гадолиния с ближайшими атомами углерода представлена на рис. 1.

В структуре № 1 атом гадолиния располагается напротив центра шестиугольной грани (симметрия C_s, отличие от структуры C_{3v} ~ 0.001 Å), в структурах № 4 и № 5 он находится напротив связи 6–6 (симметрия

Таблица 2. ИК-активные частоты колебаний для различных структур и спиновых состояний эндофуллерена Gd@C₆₀

№ структуры	1 ²	2 ¹	3 ²	4 ²	5 ¹
Симметрия молекулы	C _s (C _{3v})	C _s	C _s	C _{2v}	C _{2v}
Спиновая мультиплетность молекулы	5	7	9	5	7
ν_1, cm^{-1}	18.19	40.39	48.16	13.77	40.78
ν_2, cm^{-1}	21.45	57.36	87.74	47.90	64.82
ν_3, cm^{-1}	154.26	156.01	158.94	155.10	156.12
ν_4, cm^{-1}	253.78	236.15	250.78	253.22	247.57
ν_5, cm^{-1}	253.85	254.60	252.02	255.21	255.73
ν_6, cm^{-1}	263.76	258.24	259.56	263.85	256.31
ν_7, cm^{-1}	263.79	259.49	260.64	265.60	258.70
ν_8, cm^{-1}	285.69	284.44	284.16	285.23	284.41
$\nu_{162}, \text{cm}^{-1}$	1458.47	1459.14	1458.28	1459.19	1461.16

Примечание. ¹ Основное состояние молекулы.

² Электронно-возбужденное состояние молекулы.

C_{2v}), в структурах № 2 и № 3 атом гадолиния занимает промежуточное положение (симметрия C_s). Основному состоянию соответствуют структуры № 2 и № 5 с близкими энергиями и спиновой мультиплетностью 7, структуры № 1, № 3, № 4 соответствуют электронно-возбужденным состояниям молекулы с мультиплетностями 5 или 9.

Колебания атома гадолиния в эндофуллерене Gd@C₆₀

Колебания атома металла внутри поляризованного углеродного каркаса приводят к существенным изменениям дипольного момента молекулы, что проявляется в ее ИК спектрах. Экспериментальное определение частот колебаний инкапсулированного атома металла, лежащих в терагерцовом диапазоне, сопряжено со значительными трудностями, поэтому возрастает роль квантово-химических расчетов. Полученные в данной работе частоты связанных колебаний металла и углеродного каркаса (metall-cage modes) представлены в табл. 2. В табл. 2 и по тексту статьи нумерация спектральных переходов выполнена в порядке возрастания частоты. Для молекулы Gd@C₆₀ число колебательных степеней свободы и соответственно количество колебательных мод равно 177. При этом только ~ 30 линий имеют значительную интенсивность.

Дублеты ν_1, ν_2 в области частот 10–90 cm⁻¹ („lateral“ metal-cage modes) связаны с колебаниями атома металла

в плоскости, которая параллельна плоскости, касательной к углеродному каркасу вблизи инкапсулированного атома. Для структуры с симметрией C_{3v} частоты ν_1 и ν_2 связаны с колебаниями атома металла в двух перпендикулярных направлениях параллельно ближайшему углеродному кольцу, с которым связан атом металла.

Колебательная мода ν_3 в области частот 150–160 cm⁻¹ связана с одновременным растяжением всех металл-углеродных связей. Данная мода связана с колебаниями атома металла в направлении, перпендикулярном плоскости, касательной к углеродному каркасу вблизи инкапсулированного атома („longitudinal“ metal-cage modes). Полученные частоты колебаний атома металла в эндофуллерене Gd@C₆₀ хорошо согласуются с экспериментальными значениями 155–160 cm⁻¹, полученными для связанных колебаний металла и углеродного каркаса в Gd@C₈₂ [18].

Симметрия положения атома гадолиния в фуллерене влияет на величину расщепления в дублете ν_1, ν_2 . Если атом расположен на оси C₃ (симметрия C_{3v}), все 6 связей металл-углерод эквивалентны, смещения атома металла в направлении, перпендикулярном связи C₁–C₆, (см. обозначения номеров атомов на рис. 1, а), и в направлении, параллельном связи C₁–C₆, вызывают практически одинаковые изменения потенциальной энергии эндофуллерена. В этом случае (структура № 1) частоты ν_1 и ν_2 близки и расщепление дублета составляет всего 3.3 cm⁻¹ (см. спектр на рис. 2, а). Для изомеров симметрии C_s и C_{2v} связи металл-углерод не эквивалентны, колебания в перпендикулярных направлениях вызывают различные изменения длин связей, поэтому различие частот ν_1 и ν_2 увеличивается (см. спектр на рис. 2, б) и составляет от 17 до 40 cm⁻¹.

Колебания углеродного каркаса эндофуллерена Gd@C₆₀

Между колебательным спектром пустого фуллерена и эндофуллерена металла существует значительное различие. Помимо линий, связанных с колебаниями атома гадолиния, рассмотренных в предыдущем разделе, в спектрах эндофуллеренов присутствуют линии различной интенсивности в диапазоне 250–1550 cm⁻¹. Наличие этих линий, отсутствующих в спектре пустого фуллерена C₆₀, позволяет обнаружить эндофуллерены Gd@C₆₀ в смесях с фуллеренами C₆₀.

Фуллерен C₆₀ обладает высокой симметрией I_h, поэтому его ИК спектр состоит только из 4 линий 527, 576, 1182 и 1429 cm⁻¹ [23]. Понижение симметрии, связанное с наличием атома металла внутри углеродного каркаса, приводит к появлению в спектре эндофуллерена более 30 линий значительной интенсивности в диапазоне от 18 до 1550 cm⁻¹. В ИК спектре эндофуллерена проявляются колебания, которые для пустого фуллерена запрещены по симметрии. Рассчитанные спектры эндофуллеренов показывают, что происходит расщепление

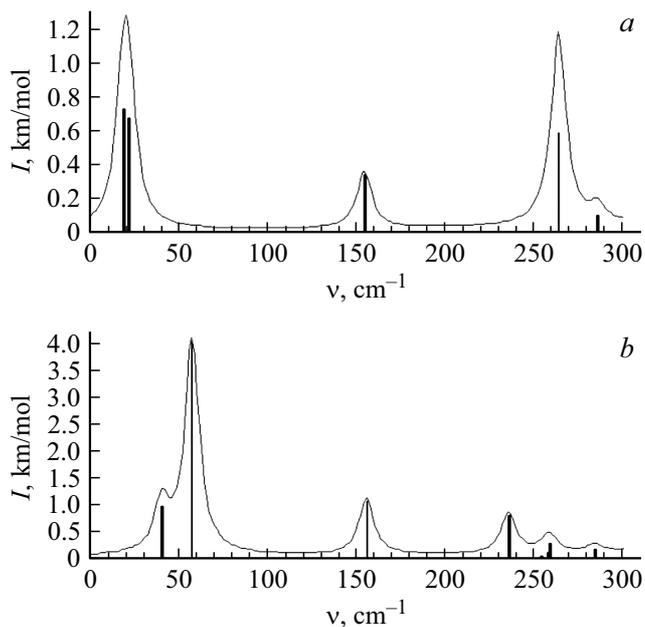


Рис. 2. (а) Инфракрасный спектр Gd@C₆₀ (симметрия C_{3v}, спиновая мультиплетность 5), (б) ИК спектр Gd@C₆₀ (симметрия C_s, спиновая мультиплетность 7). Все спектральные линии показаны уширенными по Лоренцу с шириной 10 cm⁻¹.

и сдвиг частот линий. Колебания углеродного каркаса искажаются из-за образования новых связей металл–углерод, переноса заряда и значительной поляризации фуллерена. По данным расчетов дипольный момент рассматриваемых эндофуллеренов составляет 1.7–2.4 D.

Для фуллеренов и эндофуллеренов характерно разделение колебаний на радиальные моды, связанные с изменением формы углеродного каркаса (частоты до 800 cm⁻¹) и тангенциальные моды, не связанные с изменением формы углеродного каркаса (частоты более 1000 cm⁻¹) [24]. Из радиальных мод отметим „тыквенные“ моды — изменение формы углеродного каркаса от вытянутого сфероида до сплюснутого сфероида (частоты ν_4 – ν_8 в табл. 2). В отличие от пустого фуллерена C₆₀ в эндофуллерене для этих колебаний снимается вырождение и они являются ИК-активными. Для всех рассматриваемых структур соответствующие линии лежат в области 236–286 cm⁻¹ и имеют малую интенсивность. „Тыквенная мода“ с максимальной в данной группе мод частотой ν_8 соответствует сжатию фуллерена в направлении металл–углеродных связей. Частоты связанных колебаний металла и углеродного каркаса, а также „тыквенные“ моды колебаний углеродного каркаса эндофуллерена Gd@C₆₀ для двух спиновых состояний представлены на рис. 2. При переходе из состояния с симметрией C_s (рис. 2, б) в электронно-возбужденное состояние с более высокой симметрией C_{3v} происходит сближение двух пар линий ν_4 , ν_5 и ν_6 , ν_7 , расщепление дублетов уменьшается с 10 до 0.1 cm⁻¹ (рис. 2, а). Также

интенсивность линий ν_4 , ν_5 для эндофуллерена с симметрией C_{3v} многократно уменьшается по сравнению с ν_6 , ν_7 за счет меньшего смещения атома металла при данных колебаниях (и соответственно меньшего изменения дипольного момента молекулы).

Среди тангенциальных колебаний пентагональная пинч (pinch)-мода ν_{162} связана с полностью симметричным сжатием пятичленных колец углеродного каркаса эндофуллерена. Эти колебания являются ИК-активными, для всех рассматриваемых структур данные частоты лежат в области 1458–1461 cm⁻¹ (табл. 2). Полученные данные согласуются с известными частотами пентагональной пинч-моды пустого фуллерена C₆₀ (pentagonal pinch Raman active mode, Ag symmetry) 1470 cm⁻¹. Данная колебательная мода проявляется в колебаниях атомов углерода в направлении центров 12 пятичленных колец на поверхности фуллерена [25].

Заключение

Приведенные результаты исследования колебательных спектров ЭМФ Gd@C₆₀ показывают, что эти спектры существенно зависят от спинового состояния молекулы. Данное обстоятельство открывает принципиальную возможность анализа геометрической и электронной структур эндоэдральных соединений, а также возможность управления их оптическими характеристиками.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (Госзадание 3.1761.2017/4.6ПЧ).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Shinohara H. // Rep. Prog. Phys. 2000. V. 63. P. 843.
- [2] Bosi S., Da Ros T., Spalluto G., Prato M. // Eur. J. Med. Chem. 2003. V. 38. P. 913.
- [3] Popov A.A., Yang S., Dunsch L. // Chem. Rev. 2013. V. 113. P. 5989.
- [4] Harneit W., Meyer C., Weidinger A., Suter D., Twamley J. // Phys. Stat. Sol. B. 2002. V. 233. P. 453.
- [5] Brown R.M., Ito Y., Warner J.H., Ardavan A., Shinohara H., Briggs G.A.D., Morton J.J. // Phys. Rev. B. 2010. V. 82. P. 0334101.
- [6] Kern B., Bottcher A., Strelnikov D. // J. Phys. Chem. A. 2016. V. 120. P. 5868.
- [7] Koltover V.K., Bubnov V.P., Estrin Y.I., Lodygina V.P., Davydov R.M., Subramoni M., Manoharan P.T. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2003. V. 5. P. 2774.
- [8] Крисилов А.В., Зон Б.А. // Опт. и спектр. 2010. Т. 109. № 6. С. 898; Krisilov A.V., Zon B.A. // Opt. Spectr. 2010. V. 109. P. 833.

- [9] Крисилов А.В., Зон Б.А. // ЖФХ. 2011. Т. 85. № 10. С. 1907; Krisilov A.V., Zon B.A. // Russian J. of Phys. Chem. A. 2011. V. 85. P. 1778.
- [10] Крисилов А.В., Нечаев И.В., Котова А.Л., Попов Е.В., Зон Б.А. // Опт. и спектр. 2013. Т. 115. № 6. С. 9; Krisilov A.V., Nechaev I.V., Kotova A.L., Popov E.V., Zon B.A. // Opt. Spectr. 2013. V. 115. P. 802.
- [11] Krisilov A.V., Nechaev I.V., Kotova A.L., Shikhaliev S., Chernov V.E., Zon B.A. // Comp. Theor. Chem. 2015. V. 1054. P. 100.
- [12] Kato H., Kanazawa Y., Okumura M., Taninaka A., Yokawa T., Shinohara H. // J. Am. Chem. Soc. 2003. V. 125. P. 4391.
- [13] Longmire M., Ghoyke P.L., Kobayashi H. // Nanomed. 2008. V. 3. P. 703.
- [14] Villaraza A.J.L., Bumb A., Brechbiel M.W. // Chem. Rev. 2010. V. 110. P. 2921.
- [15] Hong G., Diao S., Antaris A.L., Dai H. // Chem. Rev. 2015. V. 115. P. 10816.
- [16] Laurent S., Henoumont C., Stanicki D., Boutry S., Lipani E., Belaid S., Vander Elst L. Paramagnetic gadolinium complexes. MRI Contrast Agents. Singapore: Springer, 2017. 125 p.
- [17] Wagberg T., Launois P., Moret R., Huang H.J., Yang S.H., Li I.L., Tang Z.K. // Eur. Phys. J. B. 2003. V. 35. P. 371.
- [18] Mondal T., Tripathi A., Zhang J., Sathe V., Shripathi T., Shinohara H., Tiwari A. // J. Phys. Chem. C. 2015. V. 119. P. 12698.
- [19] Yao H., Cheng H., Gao X.J., Li C., Cui R., Huang H., Xu B. // J. Phys. Chem. C. 2018. V. 122. P. 10992.
- [20] Лайков Д.Н., Устынюк Ю.А. // Изв. АН. Сер. хим. 2005. № 3. С. 804.
- [21] Zhurko G.A., Zhurko D.A. ChemCraft, version 1.6. [Электронный ресурс] Режим доступа: <http://www.chemcraftprog.com>
- [22] Helberg K., Helberg L., Bethune D.S., Brown C.A., Dorn H.C., Johnson R.D., de Vries M.S. // Science. 1991. V. 254. P. 410.
- [23] Bethune D.S., Meijer G., Tang W.C., Rosen H.J., Golden W.G., Seki H., de Vries M.S. // Chem. Phys. Lett. 1991. V. 179. P. 181.
- [24] Rappoport D., Furchea F. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2009. V. 11. P. 6353.
- [25] Menéndez J., Page J.P. // Light Scattering in Solids. Topics in Applied Physics. 2000. V. 76. P. 27.