

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 539.193

С.А. Варганов, П.В. Аврамов, С.Г. Овчинников

НЕЭМПИРИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ ЭНДО- И ЭКЗОЭДРАЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ
ФУЛЛЕРЕНА C₆₀ С АТОМОМ Zn

Одним из видов производных фуллерена C₆₀ являются металлофуллерены — комплексы, состоящие из атомов металлов и молекулы фуллерена. Подобные соединения можно разделить на два класса по расположению атомов металлов относительно молекулы C₆₀. К первому классу относятся комплексы, в которых атомы металлов находятся с внешней стороны углеродного каркаса фуллерена, это так называемые экзоэдральные комплексы. Ко второму классу относятся эндоэдральные комплексы, в которых атомы металлов находятся внутри углеродной сферы. Первые обозначаются MC₆₀, вторые — M@C₆₀, 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 C₆₀ с атомами некоторых металлов, наблюдается самая высокая температура перехода в сверхпроводящее состояние, исключая медьсодержащие 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 класса прежде всего необходимо определить их геометрию, в частности, способ координации атомов металла около углеродной стенки. В настоящее время проведение экспериментальных исследований таких комплексов затруднено в связи со сложностью их получения в достаточных количествах и трудностью разделения изомеров.

При теоретическом определении координации 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 C₆₀ 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 поверхности C₆₀.

К числу наиболее эффективных методов исследования электронного строения молекул и твердых тел относятся спектроскопические методы (фотоэлектронная, обращенная фотоэлектронная и рентгеновская спектроскопия). Для интерпретации спектроскопических данных часто привлекают результаты расчетов электронной структуры исследуемых систем. Хотя истинная природа этих спектров достаточно сложна, во многих случаях они могут быть удовлетворительно воспроизведены в расчетах основных состояний комплексов в одноэлектронном приближении. В случае фуллерена C₆₀ это подтверждается сравнением полных плотностей со-

стояний, рассчитанных неэмпирическими методами Хартри—Фока [11] и функционала плотности [12] с экспериментальными фотоэлектронными и обращенными фотоэлектронными спектрами. Результаты расчетов фуллерена C_{60} , фторированного фуллерена $C_{60}F_{24}$ [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 настоящей работе приведены результаты неэмпирических расчетов методом Хартри—Фока эндо- и экзоэдральных комплексов фуллерена C_{60} с атомом Zn. Анализ электронной структуры комплексов проводили с привлечением полных и парциальных плотностей состояний, построенных по результатам расчетов.

Методы. Расчеты проводились неэмпирическим методом Хартри—Фока в базисе 3-21G с использованием программы GAMESS [16]. При построении полных плотностей состояний (энергетического спектра комплекса) каждую молекулярную орбиталь представляли в виде линии с интенсивностью 1. Далее каждую линию заменяли гауссовым распределением с полушириной на полувысоте 0,4 эВ, и интенсивности всех распределений при каждом значении энергии складывали. При построении парциальной плотности состояний атомных орбиталей x интенсивность каждой линии соответствующей молекулярной орбитали y принимали равной сумме квадратов коэффициентов при атомных орбиталях x в разложении МО ЛКАО орбитали y . Далее алгоритм построения парциальной плотности состояний аналогичен алгоритму построения полной плотности состояний.

Результаты. Для нахождения критических точек на поверхности потенциальной энергии эндо- и экзоэдрального комплексов применяли процедуру оптимизации геометрии использующую метод квази-Ньютона—Рафсона. В разных расчетах задавали различную начальную координату атома цинка около поверхности фуллерена C_{60} . Из соображений симметрии атом цинка помещали около центра углеродного шестиугольника (на оси симметрии C_3), около центра углеродного пятиугольника (на оси C_5), около середины ребра общего для двух шестиугольников (на оси C_2), около середины ребра общего для пятиугольника и шестиугольника (в плоскости симметрии σ_v), около атома углерода (также в плоскости σ_v) и в центр C_{60} . Оптимизацию геометрии проводили с сохранением групп симметрии C_{3v} , C_{5v} , C_{2v} , C_s , C_s и T_h соответственно.

Во всех расчетах эндоэдрального комплекса при оптимизации геометрии атом цинка смещался в центр C_{60} . Полные энергии комплекса очень слабо зависели от выбора группы симметрии. Были построены сечения поверхности потенциальной энергии комплекса по осям симметрии C_5 , C_3 и C_2 (рис. 1). Полная энергия комплекса отложена в температурных единицах. Из графиков видно, что комплекс остается жестким (атом Zn не перемещается внутри C_{60}) вплоть до температур разрушения углеродного каркаса. При начальных положениях атома Zn около середины ребра общего для двух пятиугольников и около атома углерода атом Zn смещается в центр C_{60} по кривым, лежащим в плоскости σ_v .

В таблице приведены результаты расчетов эндо- и экзоэдрального комплекса. Используются следующие обозначения: $E_{C_{60}}$ — полная энергия C_{60} ; E_{Zn} — полная энергия атома Zn; $E_{ZnC_{60}}$ — полная энергия металлокомплекса ZnC_{60} ; $E_{обр} = E_{ZnC_{60}} - (E_{C_{60}} + E_{Zn})$ — энергия образования комплекса. Видно, что в экзоэдральном комплексе расстояние от атома Zn до центра C_{60} не зависит от координаты атома цинка, в то время как энергии образования заметно отличаются. То, что энергия

образования экзоэдрального комплекса минимальна в случае расположения атома цинка около центра углеродного шестиугольника, говорит о том, что данная коор-

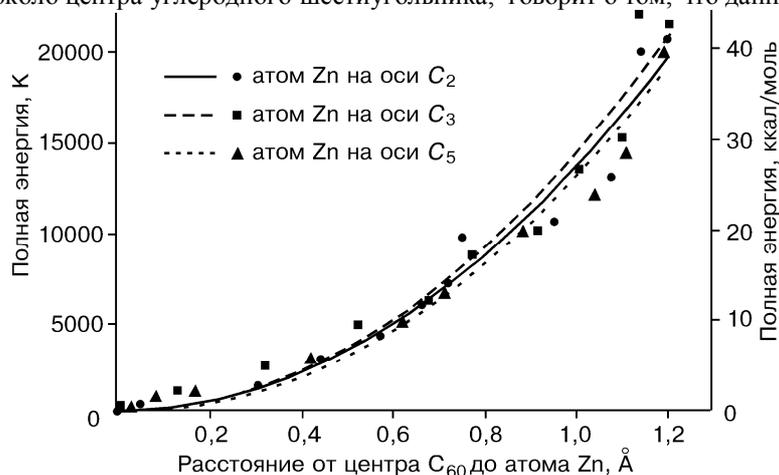


Рис. 1. Сечение поверхности потенциальной энергии комплекса $Zn@C_{60}$ по осям симметрии C_5 , C_3 и C_2 .

За нулевое значение полной энергии принята полная энергия комплекса с атомом Zn в центре C_{60}

динация наиболее вероятна в реальном соединении. Однако эндоэдральный комплекс термодинамически более стабилен, чем любой из двух рассматриваемых экзоэдральных комплексов.

Для оценки соответствия рассчитанной электронной структуры фуллерена C_{60} экспериментальным данным были построены полные и парциальные плотности состояний. На рис. 2, а приведены экспериментальные фотоэлектронные и обращенные фотоэлектронные спектры поверхности пленки C_{60} из [12] и полные плотности состояний, построенные по результатам расчетов неэмпирическим методом в базисе 3-21G. На рис. 2, б приведены парциальные плотности p -состояний углерода в фуллерене C_{60} , построенные по результатам неэмпирических расчетов и экспериментальный K_{α} -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.

Полные плотности состояний эндоэдрального и экзоэдрального комплексов фуллерена C_{60} с атомом Zn приведены на рис. 3. Для оценки вкладов орбиталей углерода и цинка в полную плотность состояний комплексов строили парциальные плотности состояний углерода и цинка. Полные и парциальные плотности состояний экзоэдрального комплекса при различных положениях атома Zn (на оси C_3 , C_5 , и C_2) практически не отличаются друг от друга.

На рис. 3 стрелками обозначены места вклада различных атомных орбиталей Zn в полную плотность состояний комплексов $Zn@C_{60}$ и ZnC_{60} . Места этих вкладов орбиталей Zn были определены путем построения парциальных (s , p , d) плотностей состояний атома Zn.

Результаты расчетов комплексов $Zn@C_{60}$ и ZnC_{60}

Геометрия, симметрия	Тип комплекса	$E_{ZnC_{60}}$, а.е.	$r_{ZnC_{60}}$, нм	$E_{обр}$, а.е.	$E_{обр}$, ккал/моль
Центр C_{60} , T_h	Эндо	-4028,1665087	0,0000	-0,0032189	-2,01989
Центр шестиугольника, C_{3v}	Экзо	-4028,1656984	0,5301	-0,0024086	-1,51142

Центр пятиугольника, C_{5v}	Экзо	-4028,1638969	0,5301	-0,0006071	-0,38096
-------------------------------	------	---------------	--------	------------	----------

Примечание. $E_{Zn} = -1769,1154968$ а.е., $E_{C_{60}} = -2259,0477930$ а.е.

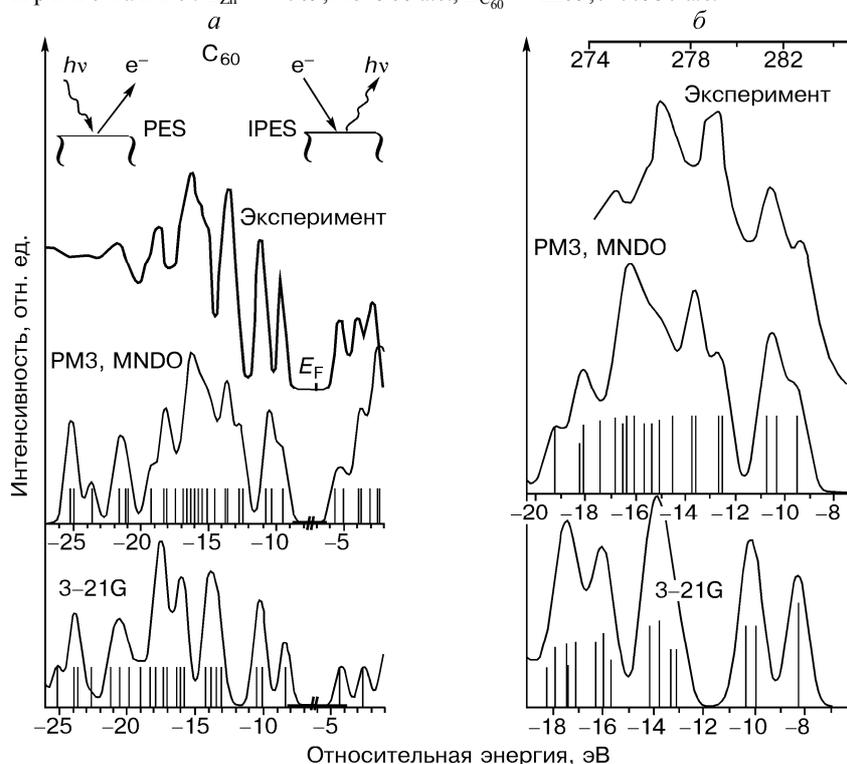
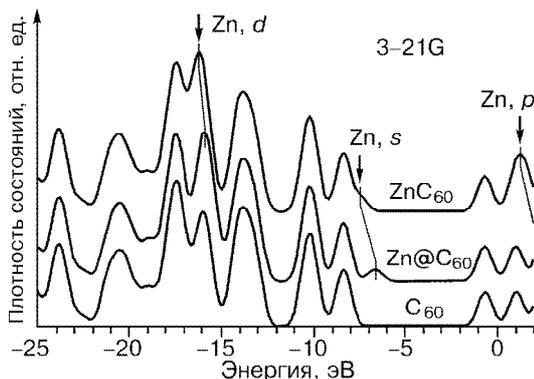


Рис. 2. Фотоэлектронный и обращенный фотоэлектронный спектры (а) и рентгеновский эмиссионный K_{α} -спектр углерода в фуллерене C_{60} (б). Экспериментальные спектры (а) из работы [12], (б) из работы [13]

Наблюдается существенный вклад s -орбиталей Zn в запрещенную зону C_{60} , что приводит к уменьшению ширины запрещенной щели для экзодраального комплекса на 1,2 эВ, а для эндодраального — 1,7 эВ. Как в эндодраальном, так и в экзодраальном комплексе парциальные s , p , d плотности состояний атома Zn смещаются на величину порядка 1 эВ вниз по шкале энергии относительно плотностей для свободного атома Zn, не претерпевая заметного расщепления. При рассмотрении парциальных плотностей состояний углерода было установлено, что p -орбитали углерода тоже не расщепляются, что говорит об отсутствии ковалентной связи между атомом Zn и атомами углерода. В данном случае имеет место слабая ионная связь с частичным переходом s -электронов Zn на верхнюю вакантную МО фуллерена t_{1u} -симметрии.



Следует отметить [1, 17], что метод Хартри—Фока завышает ширину запрещенной зоны для фуллерита (молекулярного кристалла, состоящего из молекул C_{60}) примерно на 3,5—4 эВ (экспериментальная ширина щели 1—1,5 эВ), возможно, за счет прояв-

ления в электронной структуре эффектов сильных корреляций [17].

Рис. 3. Полные плотности состояний комплексов $Zn@C_{60}$ и ZnC_{60}

Таким образом, внедренное состояние s -орбиталей Zn должно практически полностью перекрывать запрещенную щель подобного класса соединений.

Таким образом, проведенные неэмпирические расчеты методом Хартри—Фока в приближении МО ЛКАО показали следующее.

Атом Zn в эндоэдральном комплексе фуллерена C_{60} располагается в центре углеродной сферы. Комплекс остается жестким вплоть до температур разрушения углеродного каркаса C_{60} . В экзоэдральном комплексе наиболее предпочтительна координация Zn к центру углеродных шестиугольников.

Анализ плотностей состояний комплексов показывает наличие слабой ионной связи с небольшим переносом заряда с Zn на C_{60} , при этом наблюдается уменьшение запрещенной щели на 1,2 (для экзоэдрального комплекса) и на 1,7 эВ (для эндоэдрального). Электронная структура Zn в эндоэдральном комплексе близка к электронной структуре свободного атома.

Показано также, что представление результатов квантовохимических расчетов в виде полных и парциальных плотностей состояний является очень удобным для анализа электронных структур таких больших систем как фуллерены и их производные.

Работа выполнена в Центре коллективного пользования «Квантовохимические расчеты нанокластеров», созданного на средства ФЦП «Государственная поддержка интеграции высшего образования и фундаментальной науки», грант № 69.

Авторы благодарят Российский фонд фундаментальных исследований (проект № 97-03-33684а), Госпрограмму «Фуллерены и атомные кластеры» (проект № 97018), Межвузовскую программу «Университеты России — фундаментальные исследования» за поддержку в рамках проекта № 2049, Госпрограмму ВТСП, грант 99019 «Электронная структура перспективных проводящих наноструктур».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ramirez A.P. // Supercond. Rev. — 1994. — **1**, N 1, 2. — P. 1 — 101.
2. Wang Y., Tomanek D. // Chem. Phys. Lett. — 1993. — **208**, N 1, 2. — P. 79 — 85.
3. Breton J., Gonzalez-Platas J., Girardet C. // J. Chem. Phys. — 1993. — **99**, N 5. — P. 4036 — 4040.
4. Pang L., Brisse F. // J. Phys. Chem. — 1993. — **97**, N 33. — P. 8562 — 8563.
5. Cioslowski J., Fleischmann E.D. // J. Chem. Phys. — 1991. — **94**, N 5. — P. 3730 — 3734.
6. Chang A.H.H., Ermler W.C., Pitzer R.M. // Ibid. — N 7. — P. 5004 — 5010.
7. De Proft F., Van Alsenoy C., Geerlings P. // J. Phys. Chem. — 1996. — **100**, N 18. — P. 7440 — 7448.
8. Maruyama Y., Ohno K., Esfarjani K. et al. // Sci. Rep. RITU A41. — 1996. — N 2. — P. 183 — 186.
9. Aree T., Hannongbua S. // J. Phys. Chem. A. — 1997. — **101**. — P. 5551 — 5554.
10. Patchkovskii S., Thiel W. // J. Chem. Phys. — 1997. — **106**, N 5. — P. 1796 — 1799.
11. Chang A.H.H., Ermler W.C., Pitzer R.M. // J. Phys. Chem. — 1991. — **95**, N 23. — P. 9288 — 9291.
12. Weaver J.H. // Acc. Chem. Res. — 1992. — **25**, N 3. — P. 143 — 149.
13. Bulusheva L.G., Okotrub A.V., Yudanov N.E. // J. Phys. Chem. A. — 1997. — **101**. — P. 10018 — 10028.
14. Okotrub A.V., Bulusheva L.G., Shevstov Yu.V. et al. // Phys. Low-Dim. Struct. — 1997. — N 5, 6. — P. 103 — 116.
15. Булушева Л.Г. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. — Новосибирск, 1998. — 18 с.
16. Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A. // J. Comp. Chem. — 1993. — **14**. — P. 1347 — 1363.
17. Andreoni W. // Ann. Rev. Phys. Chem. — 1988. — **49**. — P. 405 — 439.

Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН,
Красноярск
Сибирская аэрокосмическая академия,
Красноярск
E-mail: paul@post.krascience.rssi.ru

Статья поступила
30 марта 1999 г.

УДК 547.87'244:541.63

В. В. Кузнецов, Л. В. Спирихин

АНАЛИЗ КОНФОРМАЦИОННОГО СОСТАВА СТЕРЕОИЗОМЕРОВ
5-МЕТИЛ-4-ФЕНИЛ-1,3,2-ДИОКСАБОРИНАНА

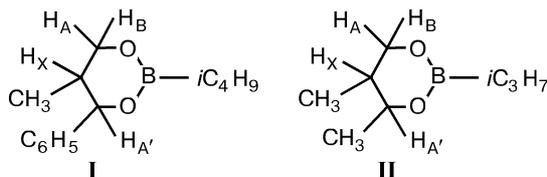
Известно, что конформационные свойства молекул циклических эфиров борной кислоты в значительной мере определяются характером В—О-связей: для 1,3,2-диоксаборинана наиболее стабилен конформер софы, отличающийся максимальным p — π -взаимодействием n -электронных пар атомов кислорода и вакантной орбитали бора [1]. Однако у несимметрично замещенных производных, как было показано на примере 4,5-диметил-1,3,2-диоксаборинана, возможно искажение этой формы и появление семейства полукресел [2]. Настоящая работа продолжает исследование стереохимии циклических борных эфиров с несколькими хиральными центрами в углеродной части кольца и посвящена детальной оценке конформационного состава стереоизомеров 2-изобутил-5-метил-4-фенил-1,3,2-диоксаборинана (I) методом спектроскопии ЯМР ^1H , а также с помощью расчета оптимальной геометрии в рамках эмпирического (ММ 2) и полуэмпирического (АМ 1) приближений.

Экспериментальная часть. Спектр ЯМР ^1H смеси стереоизомеров эфира I измерен на приборе Bruker AM-300 с рабочей частотой 300 МГц для 5 %-го раствора образца в CDCl_3 (внутренний стандарт — ТМС). Синтез соединения I описан в работах [3, 4]. Расчет энергии молекул *цис*- и *транс*-изомеров модельного 5-метил-4-фенил-1,3,2-диоксаборинана (Ia) с полной оптимизацией геометрии в рамках эмпирического (ММ+) [5] и полуэмпирического (АМ 1) [6, 7] методов проводился с помощью пакета HyperChem 5.02 [8].

Результаты и обсуждение. Параметры спектра ЯМР ^1H смеси стереоизомеров соединения I с соотношением 80:20 в сравнении с аналогичными данными для 2-изопропил-4,5-диметил-1,3,2-диоксаборинана (II) [9] представлены в табл. 1. Протоны у атомов углерода кольца образуют спиновую систему AA'ВХ. Все ее компоненты для обоих изомеров достаточно обособлены и информативны. Характер мультиплета метиленовых протонов кольца у атома C^6 минорного изомера, а также значения констант спин-спинового взаимодействия (КССВ) $^3J_{\text{AX}}$ и $^3J_{\text{BX}}$

Т а б л и ц а 1

Параметры спектров ЯМР ^1H замещенных 1,3,2-диоксаборинанов I и II



Конфигу-	Химические сдвиги, м.д.	КССВ, Гц
----------	-------------------------	----------