

ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ НА ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЭНДОЭДРАЛЬНЫХ МЕТАЛЛОФУЛЛЕРЕНОВ Li_2C_{60} И Na_2C_{60}

Е. В. Бутырская, С. А. Запрягаев, А. А. Карпушин

Воронежский государственный университет

Поступила в редакцию 25.10.10 г.

Аннотация. В настоящей работе представлены результаты компьютерного моделирования эндоэдральных металлофуллеренов Li_2C_{60} и Na_2C_{60} . Выполнен анализ ИК спектра, распределения зарядов на атомах по Малликену и величины дипольного момента рассматриваемых кластеров. Исследовано влияние растворителей толуол и тетрагидрофуран на значения рассчитанных параметров. Расчет и моделирование металлофуллеренов выполнено на основе программного комплекса Gaussian03 [1] и разработанного программного продукта для расширенных квантовых вычислений [2].

Ключевые слова: эндоэдральные металлофуллерены, квантово-химическое моделирование, толуол, тетрагидрофуран, ИК спектр, заряды по Малликену, дипольный момент.

Abstract. The results of IR spectrum computer modeling of endometallofullerenes Li_2C_{60} and Na_2C_{60} are presented in the article. The calculation is obtained for three cases: metallofullerenes without solvent, metallofullerenes in the toluene solution and in the tetrahydrofurane solution. The influence of the solvent on dipole moments values, charge on atom and frequencies IR spectrum are analysed.

Keywords: endometallofullerenes, quantum-chemical modeling, IR spectrum, toluene, tetrahydrofurane, Mulliken charges, dipole moment.

Открытие в 1985 году третьей аллотропной формы углерода — фуллеренов и активное изучение их свойств показало перспективность использования фуллеренов для создания новых материалов [3]. Большое число исследований, выполненных в этом направлении, позволило сделать вывод, что наиболее эффективной базой для конструирования материалов с новыми свойствами, являются не сами фуллерены, а их производные. Значительный интерес представляют эндоэдральные металлофуллерены с внедренными в них атомами металла, защищенными от химических воздействий благодаря наличию углеродного каркаса. Перспективными областями применения эндофуллеренов являются биология и медицина. Фуллерены способны достаточно легко проникать сквозь различные биологические мембраны, что важно для их использования в медико-биологических исследованиях. Изучается возможность использования эндоэдральных соединений с радиоактивными нуклидами металлов в качестве радиопрепаратов. Рассматривается возможность использования фуллеренов в качестве эффективного хранилища молекулярного водорода, что открывает возможности

перехода на абсолютно экологически чистое и самое энергонасыщенное горючее — водород.

Спектральный анализ составляет основу достоверной информации о свойствах фуллеренов, характере процесса образования их производных и детектирования. Наиболее хорошо изучены эндоэдральные комплексы, образованные фуллереном C_{60} с металлами лантаноидного ряда, переходными металлами третьей группы, щелочноземельными металлами. Из щелочных металлов наиболее хорошо изучены комплексы с калием, рубидием и цезием, менее исследованы комплексы с литием и натрием [4]. Работы по квантовохимическому изучению эндоэдральных фуллеренов щелочных металлов $\text{M}_n@C_{60}$ для $\text{M}=\text{Li}, \text{Na}$, посвящены исследованию их геометрического строения и электронной структуры. Для $\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ изучались как электронные, так и колебательные спектры.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В настоящей работе с использованием программы Gaussian 03 [1] методом Хартри-Фока в базисе 3-21G и разработанного программного продукта для расширенных квантовых вычислений [2] изучены колебательные спектры эндоэдральных

комплексов Li_2C_{60} и Na_2C_{60} . При моделировании ИК спектра C_{60} сохранялась симметрия системы, расчеты металлофуллеренов выполнены без сохранения симметрии. При выполнении оптимизации без сохранения симметрии начальная структура металлофуллеренов выбиралась с атомами металла, расположенными на оси симметрии C_2 , соответствующей при оптимизации с сохранением симметрии более устойчивой структуре.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИСЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ МОДЫ C_{60}

C_{60} имеет 174 колебательных моды, из которых 46 различны. При этом 4 колебательные моды (T_{lu}) активны в ИК и 10 (2 моды A_g и 8 мод H_g) — в КР спектрах. Остальные 32 «молчачие» моды про-

являются в колебательном спектре при изменении симметрии системы. Рассчитанные частоты колебаний фуллерена и их отнесение, выполненное программой Gaussian03 (метод Хартри-Фока, базис 3-21G) представлены в табл. 1.

Самое большое относительное отклонение δ рассчитанных частот от экспериментальных 6,3 % имеет место для A_u колебания. Имеется 6 колебаний с $\delta > 5$ %. Для остальных типов колебаний согласование настоящего расчета и эксперимента является удовлетворительным. Сравнение с частотами полученными методом функционала плотности в [6] показывает, что метод и базис, использованные в настоящей работе обеспечивают для большинства полос немного лучшее согласие с экспериментом, чем в [6]. Из наблюдаемых частот худшее согласование с экспериментом получено для $\nu(T_{lu}(3))$ (1130

Таблица 1

Колебательные частоты C_{60} , рассчитанные с использованием программы Gaussian 03 методом Хартри-Фока в базисе 3-21G

Тип сим.	Частота см^{-1} , наст. раб	Эксперимент, см^{-1} , [5]	δ , %	Частота, см^{-1} [6]	Тип сим.	Частота см^{-1} , наст. раб	Эксперимент, см^{-1} [5]	δ , %	Частота см^{-1} [6]
A_g	470	495	5,1	481	A_u	1010	1078	6,3	973
	1457	1470	0,9	1489					
T_{1g}	562	565	0,5	563	T_{1u}	522	526	0,8	514
	853	904	5,6	826		557	577	3,5	569
	1244	1290	3,6	1241		1130	1180	4,2	1143
						1410	1433	1,6	1457
T_{2g}	578	614	5,9	543	T_{2u}	342	340	0,6	343
	637	668	4,6	788		695	716	2,9	725
	823	831	1,0	800		903	955	5,4	945
	1319	1340	1,6	1277		1102	1142	3,5	1131
						1553	1567	0,9	1546
G_g	481	485	0,8	480	G_u	355	354	0,3	348
	587	592	0,8	570		670	707	5,2	756
	715	758	5,7	772		780	797	2,1	790
	994	1040	4,4	1037		936	970	3,5	937
	1294	1348	4,0	1287		1276	1315	3,0	1259
1514	1497	1,1	1501	1419	1429	0,7	1420		
H_g	268	267	0,4	263	H_u	413	403	2,5	388
	432	431	0,2	422		533	535	0,4	527
	692	711	2,7	717		684	694	1,4	661
	752	775	3,0	763		721	737	2,2	750
	1075	1101	2,4	1080		1199	1214	1,2	1176
	1204	1251	3,8	1198		1313	1343	2,2	1291
	1405	1427	1,5	1422		1600	1567	2,1	1566
	1610	1576	2,2	1580					

В столбце «Эксперимент» приведена частота, рекомендованная в [5] как лучшая экспериментальная частота. В столбце частота [5] приведены данные расчета *ab initio* (метод функционала плотности) [6], δ — относительное отклонение частот, полученных в настоящей работе от эксперимента. T_{lu} мода активна в ИК, моды A_g , H_g , — активны в КР.

см⁻¹ — расчет и 1180 см⁻¹ — эксперимент), и для $\nu(H_g(6))$ (1204 см⁻¹ — расчет и 1251 см⁻¹ — эксперимент).

**АНАЛИЗ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ
И ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК C_{60} ,
 Li_2C_{60} , Na_2C_{60}**

Электрические и энергетические характеристики рассчитанных систем приведены в табл. 2.

Анализ табл. 2 показывает, что дипольный момент Na_2C_{60} приблизительно в 5 раз больше дипольного момента Li_2C_{60} и дипольный момент всех систем увеличивается при помещении их в растворитель. Как следствие, система Na_2C_{60} более чувствительна к влиянию растворителя, чем Li_2C_{60} .

Растворитель практически не оказывает влияния на заряд на атоме металла, т. е. при изменении полярности растворителя не происходит перенос заряда с металла на фуллерен.

**ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ
И ЗАКОНОМЕРНОСТИ В КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ
СПЕКТРАХ C_{60} , Li_2C_{60} , Na_2C_{60}**

Частоты колебаний наиболее интенсивных линий в оптимизированных структурах Li_2C_{60} и Na_2C_{60} приведены в табл. 3 и 4.

Для каждой из рассмотренных систем характерно:

- уменьшение частоты колебаний при увеличении полярности растворителя ~ на 1—10 см⁻¹;

Таблица 2

Характеристики систем C_{60} , Li_2C_{60} , Na_2C_{60}

Система	Полная энергия, а.е.	Энергия связи M_2 , а.е.	Дипольный момент, а.е.	Заряд на атоме металла
C_{60}	-2259.047674		0	
$C_{60}Tol$	-2259.048907		0,0021	
Li_2C_{60}	-2273,841841	-14,794166	0,0551	1,230 — атом1 1,241 — атом2
$Li_2C_{60}Tol$	-2273,8435064	-14,794599	0,0787	1,230 — атом1 1,240 — атом2
$Li_2C_{60}THF$	-2273.8451604		0,1063	1,229 — атом1 1,240 — атом2
Na_2C_{60}	-2580,7941832	-321,746509	0,3071	1,372 — атом1 1,378 — атом2
$Na_2C_{60}Tol$	-2580,7960348	-321,747127	0,4212	1,371 — атом1 1,377 — атом2
$Na_2C_{60}THF$	-2580.7978992		0,5551	1,370 — атом1 1,376 — атом2

Примечание: Tol — растворитель толуол, THF — растворитель тетрагидрофуран.

Таблица 3

Частоты колебаний наиболее интенсивных линий в оптимизированной структуре Li_2C_{60} ($\nu \in (500—1500) \text{ см}^{-1}$)

Расчет	502* 497** 492***	555 555 555	581 580 578	637 625 612	664 662 658	899 899 898	925 ⁽³⁾ 921 ⁽³⁾ 917 ⁽³⁾
Эксперимент [4]	516	526	576	—	—	890	916
Расчет	1044 1034 1022	1054 1038 1023	1138 ⁽³⁾ 1132 ⁽³⁾ 1130 ⁽³⁾	1213 1209 1206	1229 1226 1224	1307 1306 1306	
Эксперимент [4]	1045	1045	1183	—	—	—	

* — без растворителя, ** — растворитель толуол, *** — растворитель тетрагидрофуран. В скобках в последнем столбце приведены рассчитанные в настоящей работе частоты колебаний C_{60} (табл. 1). Индекс в круглых скобках рядом с частотой означает число интенсивных линий с близкими частотами (если этих линий несколько), прочерк — не наблюдались в эксперименте [3].

Таблица 4

Частоты колебаний наиболее интенсивных линий в оптимизированной структуре Na_2C_{60} ($\nu \in (500-1500) \text{ см}^{-1}$)

Расчет	496* 490** 483***	535 533 533	555 554 553	637 627 614	658 _{IR RS} 651 _{IR RS} 644 _{IR RS}
Эксперимент [4]	516	526	576	—	—
	895 _{IR RS} 894 _{IR RS} 891 _{IR RS}	923 _{(2) IR RS} 920 _{(2) IR RS} 918 _{(2) IR RS}	1011 _{(2) IR RS} 1010 _{(2) IR RS} 1007 _{(2) IR RS}	1049 _{(2) IRK P} 1037 _{(2) IR RS} 1025 _{(2) IR RS}	1037 _{(2) IR RS} 1055 _{(2) IR RS} 1041 _{(2) IR RS}
	890	916	—	1045	1045
Расчет	1037 _{(2) IR RS} 1055 _{(2) IR RS} 1041 _{(2) IR RS}	1142 _{(2) IR RS} 1139 _{(3) IR RS} 1138 _{(3) IR RS}	1236 _{(2) IR RS} 1233 _{(2) IR RS} 1230 _{(2) IR RS}	1307 _{IR RS} 1306 _{IR RS} 1306 _{IR RS}	
Эксперимент [4]	1045	1183	—	1345	

* — без растворителя, ** — растворитель толуол, *** — растворитель тетрагидрофуран. Индекс в в круглых скобках рядом с частотой означает число интенсивных линий с близкими частотами (если этих линий несколько), прочерк — не наблюдались в эксперименте [4].

- более сильное влияние растворителя на спектр Na_2C_{60} по сравнению с влиянием на спектр Li_2C_{60} ;
- увеличение интенсивности линий при увеличении полярности растворителя;
- неэквивалентность атомов металла внутри фуллерена;
- увеличение числа наблюдаемых полос в спектре при введении металла внутрь фуллерена.

Смещение максимумов полос на незначительную величину $\sim (1-10) \text{ см}^{-1}$ при изменении полярности растворителя объясняется тем, что рассматриваемые системы обладают либо нулевым (C_{60}), либо не очень большим дипольным моментом (табл. 2), а влияние растворителя можно описать через учет взаимодействия всех мультиполей растворенного вещества с полем, индуцированным сольватом в сольвенте [7, 8], (такой подход реализован в программе Gaussian), при этом наибольший вклад дает дипольный член. Рост интенсивности линий при помещении системы в растворитель можно объяснить поляризующим действием растворителя. Как известно, коэффициент поглощения k , определяющий интенсивность основной полосы i -го нормального колебания в инфракрасном спектре определяется по формуле

$$k = \frac{\pi}{3cm_i} N_k \left(\frac{\partial \mu}{\partial Q_i} \right)^2,$$

где N_k — число поглощающих центров, $\frac{\partial \mu}{\partial Q_i}$ — производная вектора дипольного момента по нормальной координате Q_i .

Поляризующее действие растворителя приводит к росту $\frac{\partial \mu}{\partial Q_i}$, и, как следствие к росту интенсивности линий. Более полярный растворитель — тетрагидрофуран (дипольный момент $d = 1,87 D$ [9], диэлектрическая проницаемость $\epsilon = 7,58$) оказывает более сильное влияние на характеристики системы, чем менее полярный растворитель толуол ($d = 0,63 D$ [9], $\epsilon = 2,379$).

Анализ формы колебаний металлофуллеренов, выполненный с помощью программы Gaussview и системы расширенных квантово-механических вычислений [2], показал, что все 180 колебаний можно разбить на две группы: — колебания, в которых принимают участие атомы металла и колебания углеродного скелета, при которых атомы металла неподвижны. Колебания первой группы — это низкочастотные колебания, с частотой, менее 350 см^{-1} . Это обусловлено малостью энергии связи атомов металла (табл. 2) в фуллерене.

Для колебаний фуллерена кроме мод T_{1u} в структуре Li_2C_{60} (без растворителя) появляются колебания, отсутствующие в C_{60} : 637, 664, 899, 925, 1044, 1055, 1213, 1229, 1307 см^{-1} . Результаты расчета ИК спектров сравнивались с экспериментальным спектром, полученным в работе [4] для систем Li_2C_{60} и Na_2C_{60} в тетрагидрофуране. В рассчитанном спектре имеется большее число линий по сравнению с экспериментальным спектром [4]. Из табл. 4 видно достаточно хорошее согласование для тех частот, которые имеются и в рассчитанном и в экспериментальном спектрах. В экспериментальном спектре

систем Li_2C_{60} и Na_2C_{60} [4] имеются частоты 890, 916, 1045 cm^{-1} , однако в этой области лежат полосы поглощения тетрагидрофурана и авторы работы [4] относят их полосам поглощения растворителя. Расчет показывает, что эти полосы близки к размороженным модам C_{60} и по данным расчета достаточно интенсивны. Авторы работы [4] интерпретируют экспериментальный спектр металлофуллеренов используя только 4 активные в ИК T_{1u} полосы C_{60} , однако вследствие введения атомов металла симметрия системы понижается. Известно, что в таких системах как димеры фуллерена, металлофуллерены число наблюдаемых полос в ИК спектре больше четырех [10—12]. На основании этого мы полагаем, что в этой области имеет место наложение полос тетрагидрофурана и металлофуллерена. В литературе отсутствуют работы по изучению колебательных спектров Li_2C_{60} , кроме [4], поэтому сравнение результатов расчета проведено только с данными работы [4]. Результаты расчета ИК спектра Na_2C_{60} сравнивались с экспериментальным спектром, полученным в работе [2]. В рассчитанном спектре Na_2C_{60} , также как для Li_2C_{60} имеется большее число линий по сравнению с экспериментальным спектром [2] (табл. 5). Все отмеченное выше по поводу сопоставления спектра Li_2C_{60} с экспериментом [4] относится и к структуре Na_2C_{60} .

Работа выполнена при поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009—2013 годы, ГК № П846 от 25.05.2010.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B., Gill P. M. W., Johnson B. G., Robb M. A., Cheeseman J. R., Keith T. A., Petersson G. A., Montgomery J. A., Raghavachari K., Al-Laham M. A., Zakrzewski V. G., Ortiz J. V., Foresman J. B., Cioslowski J., Stefanov B. B., Nanayakkara A., Challacombe M., Peng C. Y., Ayala P. Y., Chen W., Wong M. W., Andres J. L., Replogle E. S., Gomperts R., Martin R. L., Fox D. J., Binkley J. S., Defrees D. J., Baker J., Stewart J. J. P., Head-Gordon M., Gonzalez C., Pople J. A. Gaussian 03, Revision C.2, Gaussian Inc.: Pittsburgh PA. 2003.
2. Система расширенных квантово-механических вычислений на базе результатов расчета программы Gaussian03: Свидетельство №2009611277 / С. А. Запрыгаев, А. А. Карпушин. — 3с. — (Заявка №20009610020, 11.01.09. Зарегистрировано в Реестре программ для ЭВМ 2.03.09). — 0,1 п.л.
3. Сидоров Л. Н., Юровская М. А., Борщевский А. Я., Трушков И. В., Иоффе И. Н. Фуллерены. М.: Экзамен, 2005. — 688с.
4. Титова С. Н., Домрачев Г. А., Хориев С. Я., Обьедков А. М., Калакутская Л. В., Кетков С. Ю., Черкасов В. К., Каверин Б. С., Жогова К. Б., Лопатин М. А., Карнацевич В. Л., Горина Е. А. Стехиометрический синтез соединений фуллерена с литием и натрием, анализ их ИК и ЭПР спектров. ФТТ. — 2004. — Vol. 46. P. 1323.
5. Nagase S., Kobayashi K., Akasaka T. J., Wakahara T. In: Fullerenes: Chemistry, Physics, and Technology / Eds. K. M. Kadish, R. S. Ruoff. John Wiley and Sons, N. Y. — 2000. — P. 395.
6. Bohnen K.-P., Heid R., Ho K.-M., Chan C. T. Ab initio investigation of the vibrational and geometrical properties of solid C60 and K3C60. Phys. Rev. 1995. — Vol. B51. — P. 5805.
7. Foresman J. B., Keith T. A., Wiberg K. B., Snoonian J., Frisch M. J. Parametrization of the PCM model for calculating solvation free energy of anions in dimethyl sulfoxide solutions. J. Phys. Chem. — 1996. — Vol. 100. — P. 16098.
8. Foresman J. B., Frisch E. Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods. Gaussian Inc.: Pittsburgh PA. — 1995. — P. 302.
9. Осипов О. А., Минкин В. И., Гарновский А. Д. Справочник по дипольным моментам. Высшая школа, М. 1971. — С.416.
10. Martin M. C., Du X., Kwon J., Mihaly L. Observation and assignment of silent and higher-order vibrations in the infrared transmission of C60 crystals. Phys. Rev. 1994. — Vol. B. 50. — P. 173.
11. Давыдов В. А., Кашеварова Л. С., Рахманинов А. В., Семянин В. М., Агафонов В., Сволья Р., Шварк А. Индуцированная давлением димеризация фуллерена C60. Письма в ЖЭТФ. — 1998. — Т. 68. С. 881.
12. Martin M. C., Koller D. Phys. Rev. Infrared and Raman evidence for dimers and polymers in RbC60. — 1995. — Vol. B. 51. — P. 321.

Бутырская Елена Васильевна — профессор каф. аналитической химии ВГУ; тел.: (4732) 208932

Butyrskaya Elena V. — professor of Voronezh State University; tel.: (4732) 208932

Запрыгаев Сергей Александрович — профессор каф. цифровых технологий ВГУ; тел.: (4732) 208932

Zapryagaev Sergey A. — professor of Voronezh State University, tel.: (4732) 208932

Карпушин Андрей Александрович — аспирант каф. цифровых технологий ВГУ; тел.: (4732) 208932

Karpushin Andrew A. — post graduate student of Voronezh State University, tel.: (4732) 208932