

КВАНТОВОХИМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ ИК-СПЕКТРОВ ЭНДОФУЛЛЕРЕНОВ ЛАНТАНОИДОВ

А. В. Крисилов¹, И. В. Нечаев¹, Б. А. Зон¹, О. В. Ланкин², А. Л. Котова¹,
В. Е. Чернов¹, Х. С. Шихалиев¹

¹ — ФГБОУ ВПО «Воронежский Государственный Университет»,

² — ФГБОУ ВПО «Воронежский государственный университет инженерных технологий»

Поступила в редакцию 19.02.2015 г.

Аннотация. С помощью пакета программ ПРИРОДА 10 проведены расчеты структур и ИК-спектров для эндофуллеренов лантаноидов. Установлено, что ИК-спектр эндофуллеренов $\text{Ln}@\text{C}_{60}$ содержит множество линий в диапазоне $20\text{-}1500\text{ см}^{-1}$, частоты связанных колебаний атома металла и углеродного каркаса лежат в диапазоне $20\text{-}160\text{ см}^{-1}$. Положение этих линий определяются структурой и симметрией прилегающего к атому металла фрагмента углеродного каркаса. Показано, что величина расщепления частот колебаний с участием атома металла определяется симметрией положения атома металла в фуллерене. Для изомеров одинаковой симметрии частоты колебания атома металла зависят от валентности лантаноида, влияющей на длины и жесткости связей металл-углерод.

Ключевые слова: ИК-спектр, эндофуллерены, квантовохимические расчеты, связанные колебания, молекулярная симметрия.

QUANTUM CHEMICAL CALCULATION OF THE VIBRATIONAL SPECTRA OF LANTHANIDE ENDOFULLERENES

A. V. Krisilov, I. V. Nechaev, B. A. Zon, O. V. Lankin,
A. L. Kotova, V. E. Chernov, Kh. S. Shikhaliev

Abstract. Calculations of structures and IR spectra for endofullerenes of all lanthanides were conducted with the PRIRODA-10 package. It was established that the IR spectrum of endofullerenes $\text{Ln}@\text{C}_{60}$ contains lines in the $20\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ range, coupled vibrational frequencies of metal atom and carbon cage are in the $20\text{-}160\text{ cm}^{-1}$ range. These frequencies are determined by the structure and symmetry of the fragment of carbon cage adjacent to metal atom. It was indicated that the magnitude of the splitting of the vibration frequencies of the metal atom is determined by the symmetry of position of the metal atom in fullerene. For isomers with the same symmetry, the metal atom vibration frequencies depend on the valence of the metal lanthanide.

Keywords: Vibrational spectra, Endofullerenes, DFT calculation, Metal-cage vibration, Structure symmetry.

ВВЕДЕНИЕ

Эндофуллерен $\text{X}@\text{C}_n$ представляет собой фуллерен C_n с атомом, молекулой или ионом (X) внутри углеродного каркаса, который экранирует внедрённый атом от электромагнитных и

химических воздействий. Атом внутри углеродного каркаса находится в уникальных условиях, неосуществимых в других молекулярных системах.

Введение в фуллерен определенных атомов с высоким ЯМР-откликом химически изолирует их от внешней среды. Если учесть безвредность фуллеренов для человеческого организма, то в руки медиков попадает материал, который может быть использован, как “контраст” для ядерной магнитной томографии. Существующие контрастирующие агенты имеют на порядок меньшую “светимость” и гораздо более вредны для организма, чем фуллерены [1].

Фуллерены обладают уникальными окислительно-восстановительными свойствами и могут обратимо отдавать до 6 электронов. Антиоксидантная эффективность эндофуллеренов сравнима с натуральным β -каротином, фуллерены и металлофуллерены могут быть использованы в качестве мощных нетоксичных антиоксидантов в косметике, чтобы замедлить старение кожи человека, а также в противораковой фотодинамической терапии [2], [3].

Существует возможность использования эндофуллеренов в спинтронике и квантовой информатике. Для эндофуллеренов 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 эндофуллеренах металлов ($Y@C_{82}$, $Sc@C_{82}$, $La@C_{82}$) времена спиновой когерентности достигают 200 мс. Эти времена спиновой релаксации определяются частотами связанных колебаний атома металла и углеродного каркаса (metall-cage modes) [5], [6].

Определение положения атома металла и анализ колебательных спектров эндофуллеренов открывает новые возможности для исследования их свойств и природы взаимодействия атома металла и углеродного каркаса [7], [8].

В наших предыдущих работах были найдены равновесные положения атома церия в ионе $[Ce@C_{60}]^+$ [9], атомов лантаноидов в фуллерене C_{60} [10]. Были проведены исследования колебательных спектров эндофуллеренов некоторых лантаноидов, а также соотношений между структурой, симметрией и частотами колебаний молекулы [11]. В настоящей работе получены колебательные спектры эндофуллеренов всех лантаноидов, проведено сравнение структур, симметрий, спинов и дипольных моментов, а также посчитаны энергии молекул. Исследование колебательных спектров позволяет получить информацию об электронной и геометрической структуре эндофуллеренов, взаимодействии атома металла с углеродным каркасом. Наиболее изучены эндофуллерены с углеродным каркасом C_{82} : методами инфракрасной спектроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния были получены колебательные спектры монометаллофуллеренов $Y@C_{82}$, $La@C_{82}$, $Ce@C_{82}$, $Gd@C_{82}$, а также $Tm@C_{82}$ [12], [13]. Данных об эндофуллеренах с углеродным каркасом C_{60} значительно меньше, известны исследования спектров только для эндоэдральных комплексов с атомами щелочных металлов [14], [15].

МЕТОД РАСЧЕТА

Квантовохимическое моделирование эндофуллеренов лантаноидов $Ln@C_{60}$ проводилось методом функционала плотности с помощью программы ПРИРОДА-10 [16]. Расчеты в программе ПРИРОДА проводились с использованием 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 лантаноидов. При интерпретации и визуализации результатов использовалась программа Chemcraft 1.6 [17].

Для подтверждения применимости и оценки точности данных методов и базисов для эндофуллеренов был выполнен тестовый расчет параметров фуллерена C_{60} . В результате оптимизации геометрической структуры C_{60} получены значения длин связей $r_{5-6}=1.397 \text{ \AA}$ (длина общего ребра 5- и 6-угольных граней) и длин связей $r_{6-6}=1.452 \text{ \AA}$ (длина общего ребра двух 6-угольных граней), которые совпадают в пределах погрешности измерений с

экспериментальными значениями $r_{5-6}=1.39\pm 0.01 \text{ \AA}$ и $r_{6-6}=1.44\pm 0.01 \text{ \AA}$ [18]. Расчет частот колебаний ядер в молекуле C_{60} также показывает хорошее согласие с экспериментом: для полученных частот 522, 577, 1183 и 1436 см^{-1} отличие от экспериментальных значений 527, 576, 1182, 1429 см^{-1} [19] составляет 1% и менее. Точность колебательных спектров определяется точностью вычисления молекулярной геометрии и параметров электронной плотности. Таким образом, данные методы расчета позволяют достаточно точно определять параметры электронной и геометрической структуры эндофуллеренов.

ГЕОМЕТРИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ЭНДОФУЛЛЕРЕНОВ ЛАНТАНОИДОВ

Полная оптимизация в программе ПРИРОДА показывает, что атом металла внутри фуллерена может располагаться напротив центра шестиугольной грани (симметрия C_{3v} - рис. 1а), напротив связи 6-6 (симметрия C_{2v} - рис. 1б), занимать промежуточное положение (симметрия C_s - рис. 1в), а также смещаться из плоскости симметрии и занимать полностью несимметричное положение (симметрия C_1 - рис. 1г).

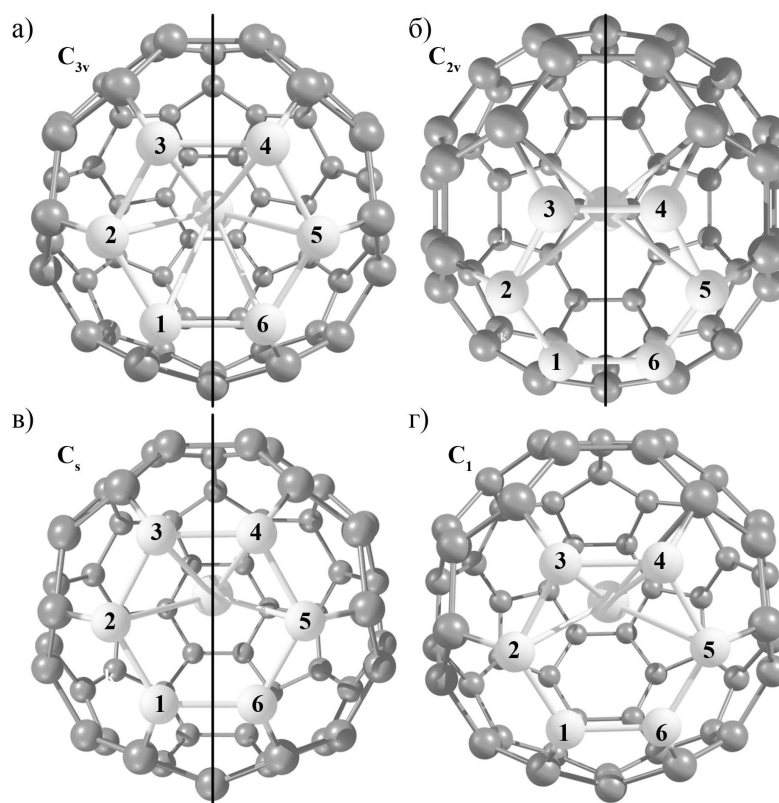


Рис. 1. Схема симметрии эндофуллеренов $Lp@C_{60}$. Вертикальной линией отмечена плоскость симметрии, для изомеров C_{3v} , C_{2v} ось симметрии находится в плоскости симметрии и перпендикулярна рисунку, изомеры симметрии C_s не имеют осей симметрии.

Эндофуллерены $La@C_{60}$ и $Lu@C_{60}$ имеют симметрию C_s , $Ce@C_{60}$, $Nd@C_{60}$, $Eu@C_{60}$, $Ho@C_{60}$ – симметрию C_{3v} , $Pm@C_{60}$, $Sm@C_{60}$, $Dy@C_{60}$, $Tm@C_{60}$, $Yb@C_{60}$ – симметрию C_{2v} , $Er@C_{60}$ – симметрию C_1 (отличие длин связей $0,2 \text{ \AA}$ от структуры симметрии C_s). Эндофуллерены $Gd@C_{60}$ и $Tb@C_{60}$ имеют два близких по энергии изомера: изомеры $Gd@C_{60}$ имеют симметрию C_s и C_{2v} , изомеры $Tb@C_{60}$ имеют симметрию C_s . Длины связей металл-углерод для различных эндофуллеренов приведены в Таблице 1 и Таблице 2. Полученные длины свя-

зей $R(\text{La-C})=2.53\text{-}2.62 \text{ \AA}$ согласуются с независимыми расчетными результатами для La@C_{60} : атом металла связан с 6 атомами углерода, длины связей $R(\text{La-C})=2.45\text{-}2.88 \text{ \AA}$ [20].

В нашей предыдущей работе [11] оптимизация геометрии была выполнена для нескольких эндофуллеренов при различной симметрии расположения атома металла и различных спиновых состояниях. Для расчета спектроскопических параметров для каждого эндофуллерена были выбраны структуры в наиболее стабильном спиновом состоянии с минимальной энергией. В настоящей работе представлены результаты более детальных расчетов: оптимизация с учетом всех степеней свободы проводилась для нескольких спиновых состояний, при этом для каждого спинового состояния проводилась полная оптимизация при различных начальных положениях атома металла. Исходные результаты для La@C_{60} , Ce@C_{60} , Er@C_{60} , Tb@C_{60} , Lu@C_{60} совпадают с результатами более детальных расчетов, а для Pr@C_{60} , Ho@C_{60} , Yb@C_{60} более детальный расчет позволяет уточнить результаты для симметрии, длин связей и мультиплетности основного состояния (см. Табл. 1 и Табл. 2).

Таблица 1. Сводная таблица результатов для эндофуллеренов $\text{La@C}_{60}\text{-Gd@C}_{60}$.

| Инкапсулированный атом | La | Ce | Pr | Nd | Pm | Sm | Eu | Gd | Gd |
|--------------------------------------|-----------|-----------|-----------|----------|----------|----------|----------|-------|----------|
| Симметрия | C_s | C_{3v} | C_s | C_{3v} | C_{2v} | C_{2v} | C_{3v} | C_s | C_{2v} |
| Спин атома Ln^1 | 1/2 | 0 | 3/2 | 2 | 5/2 | 3 | 7/2 | 4 | 4 |
| Спин молекулы | 1/2 | 0 | 3/2 | 1 | 5/2 | 3 | 5/2 | 3 | 3 |
| Валентность атома Ln^1 | 3 | 3, 4 | 3, 4 | 3 | 3 | 2, 3 | 2, 3 | 3 | 3 |
| Энергия связи атома Ln , eV | 4.8 | 5.81 | 4.97 | 4.44 | 3.65 | 3.64 | 3.13 | 3.19 | 3.19 |
| $R(\text{Ln-C1})$, \AA | 2.62^2 | 2.47^2 | 2.62^3 | 2.51 | 2.8 | 2.8 | 2.58 | 2.56 | 2.74 |
| $R(\text{Ln-C2})$, \AA | 2.57^2 | 2.47^2 | 2.53^3 | 2.52 | 2.61 | 2.63 | 2.58 | 2.47 | 2.53 |
| $R(\text{Ln-C3})$, \AA | 2.53^2 | 2.47^2 | 2.47^3 | 2.52 | 2.47 | 2.48 | 2.58 | 2.4 | 2.37 |
| $R(\text{Ln-C4})$, \AA | 2.53^2 | 2.47^2 | 2.47^3 | 2.52 | 2.47 | 2.48 | 2.58 | 2.4 | 2.37 |
| $R(\text{Ln-C5})$, \AA | 2.57^2 | 2.47^2 | 2.53^3 | 2.52 | 2.61 | 2.62 | 2.58 | 2.47 | 2.53 |
| $R(\text{Ln-C6})$, \AA | 2.62^2 | 2.47^2 | 2.62^3 | 2.51 | 2.8 | 2.8 | 2.58 | 2.56 | 2.74 |
| V_1 , cm^{-1} | 42.4^2 | 68.2^2 | 21.1^3 | 51.1 | 31.5 | 27.9 | 27.8 | 40.4 | 40.8 |
| V_2 , cm^{-1} | 47.6^2 | 68.3^2 | 66.4^3 | 52.2 | 53.1 | 54.2 | 28.4 | 57.3 | 64.8 |
| V_3 , cm^{-1} | 167.9^2 | 174.1^2 | 157.3^3 | 150.9 | 144.9 | 133.9 | 125.1 | 156 | 156.1 |

¹ валентность атомов лантаноидов по данным работы [21]

² по результатам нашей предыдущей работы [11]

³ данные уточнены по сравнению с нашей предыдущей работой [11]

Таблица 2. Сводная таблица результатов для эндофуллеренов $\text{Tb@C}_{60}\text{-Lu@C}_{60}$.

| Инкапсулированный атом | Tb | Tb | Dy | Ho | Er | Tm | Yb | Lu |
|--------------------------------------|-------|-------|----------|----------|------------|----------|----------|-------|
| Симметрия | C_s | C_s | C_{2v} | C_{3v} | $C_1(C_s)$ | C_{2v} | C_{2v} | C_s |
| Спин атома Ln | 5/2 | 5/2 | 2 | 3/2 | 1 | 1/2 | 0 | 1/2 |
| Спин молекулы | 5/2 | 5/2 | 2 | 1/2 | 1 | 1/2 | 0 | 1/2 |
| Валентность атома Ln^1 | 3, 4 | 3, 4 | 3 | 3 | 3 | 3 | 2, 3 | 3 |
| Энергия связи атома Ln , eV | -3.87 | -3.88 | -3.34 | -2.95 | -2.86 | -2.13 | -2.15 | -3.42 |

| Инкапсулированный атом | Tb | Tb | Dy | Ho | Er | Tm | Yb | Lu |
|-----------------------------------|-------|-------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| R(Ln-C1), Å | 2.57 | 2.65 | 2.72 ³ | 2.45 ² | 2.65 ² | 2.73 ² | 2.72 ³ | 2,46 ² |
| R(Ln-C2), Å | 2.47 | 2.49 | 2.53 ³ | 2.45 ² | 2.50 ² | 2.53 ² | 2.53 ³ | 2,36 ² |
| R(Ln-C3), Å | 2.39 | 2.36 | 2.37 ³ | 2.45 ² | 2.37 ² | 2.36 ² | 2.38 ³ | 2,28 ² |
| R(Ln-C4), Å | 2.39 | 2.36 | 2.37 ³ | 2.45 ² | 2.37 ² | 2.36 ² | 2.38 ³ | 2,28 ² |
| R(Ln-C5), Å | 2.47 | 2.49 | 2.53 ³ | 2.45 ² | 2.48 ² | 2.53 ² | 2.53 ³ | 2,36 ² |
| R(Ln-C6), Å | 2.57 | 2.56 | 2.72 ³ | 2.45 ² | 2.65 ² | 2.73 ² | 2.72 ³ | 2,46 ² |
| V ₁ , см ⁻¹ | 45.0 | 41.3 | 44.6 ³ | 44.2 ² | 29.7 ² | 34.2 ² | 40.2 ³ | 36,8 ² |
| V ₂ , см ⁻¹ | 64.3 | 68.5 | 60.1 ³ | 46.0 ² | 53.1 ² | 51.5 ² | 48.5 ³ | 46,6 ² |
| V ₃ , см ⁻¹ | 150.8 | 150.6 | 144.8 ³ | 138.7 ² | 140.4 ² | 135.9 ² | 128.7 ³ | 158,8 ² |

¹ валентность атомов лантаноидов по данным работы [21]

² по результатам нашей предыдущей работы [11]

³ данные уточнены по сравнению с нашей предыдущей работой [11]

Молекулы La@C₆₀, Ce@C₆₀, Ho@C₆₀, Tm@C₆₀, Yb@C₆₀ и Lu@C₆₀ имеют минимальный спин 0 и 1/2 (для молекул с четным и нечетным числом электронов соответственно). Эндофуллерены Pr@C₆₀, Nd@C₆₀, Pm@C₆₀, Sm@C₆₀, Eu@C₆₀, Gd@C₆₀, Tb@C₆₀, Dy@C₆₀ и Er@C₆₀ обладают спином, который больше минимального – от 1 до 3.

Расстояния между атомом лантаноида и углеродным каркасом уменьшается с увеличением атомного номера лантаноида из-за лантанидного сжатия.

КОЛЕБАНИЯ АТОМА МЕТАЛЛА ВНУТРИ ФУЛЛЕРЕНА

Скорость релаксации спина электронов в атоме металла определяется частотами колебаний атома металла (metal-cage modes). Частоты таких колебаний расположены в далекой инфракрасной области (до 200 см⁻¹). Колебания иона металла внутри поляризованного углеродного каркаса являются причиной значительных изменений дипольного момента. Поэтому колебания атома металла внутри фуллерена проявляются в ИК-спектре. При смещении атома металла происходит деформация межуглеродных связей и изменяется поляризуемость эндофуллерена, поэтому данные колебания являются также КР-активными. Экспериментальное определение частот колебаний инкапсулированного атома металла внутри фуллерена сопряжено со значительными трудностями. Влияние релеевского крыла рассеяния линии исходного излучения затрудняет обнаружение малых сдвигов частот, ИК-исследования осложняются малой энергией фотонов, поэтому значение теоретического определения частот колебаний атомов металлов в эндофуллеренах еще более возрастает.

Полученные в данной работе частоты колебаний эндофуллеренов в ИК-области представлены в Таблице 1. Дублеты в области частот 20-70 см⁻¹ связаны с колебаниями в плоскости, которая параллельна касательной плоскости к углеродному каркасу вблизи атома металла. Смещение атома металла при колебаниях на частоте V₁ происходит параллельно ближайшей связи C-C, при колебаниях на частоте V₂ происходит смещение атома металла перпендикулярно ближайшей связи C-C (“lateral” metal-cage modes). Для эндофуллеренов с симметрией C_{3v} частоты V₁ и V₂ связаны с колебаниями атома металла в двух перпендикулярных направлениях параллельно ближайшему углеродному кольцу, с которым связан атом металла. Колебания в области частот 125-175 см⁻¹ связаны с одновременным растяжением всех 6 связей Ln-C, колебания на частоте V₃ происходят перпендикулярно плоскости ближайшего углеродного кольца, с которым связан атом металла (“longitudinal” metal-cage modes). Наблюдается тенденция к уменьшению частот колебаний V₃ при увеличении атомного номера лантаноида, что связано с увеличением приведенной массы для данных колебательных мод. Частоты колебаний инкапсулированного атома металла очень чувствительны к изменению

длин связей металл-углерод. Для эндофуллера Lu@C_{60} атом металла более тесно связан с углеродным каркасом, и частоты данных колебаний V_3 (158.8 см^{-1}) выше, чем для лантаноидов Ho , Er , Tm , Yb с близкой массой ($130\text{-}140 \text{ см}^{-1}$). Для молекул Ce@C_{60} и Ho@C_{60} , обладающих одинаковой симметрией C_{3v} , частоты поперечных колебаний атома металла V_1 и V_2 существенно отличаются и составляют $\sim 70 \text{ см}^{-1}$ и $\sim 45 \text{ см}^{-1}$, несмотря на то, что длины связей металл-углерод в данных эндофуллерах очень близки $R(\text{Ln-C})=2.45\text{-}2.47 \text{ \AA}$. Значительное отличие частот колебаний для эндофуллеренов с близкой геометрической структурой объясняется тем, что у первых лантаноидов энергия связи f-электронов сравнительно мала, и они могут переходить на валентные орбитали и образовывать дополнительные связи металл-углерод. Усиление жесткости связи металл-углерод для легких лантаноидов приводит к увеличению частот колебаний атома металла. Таким образом, согласно результатам расчетов легкие редкоземельные элементы более жестко связаны с углеродным каркасом, что согласуется с результатами частичной оптимизации структур эндофуллеренов в программе GAUSSIAN [5].

Для эндофуллера Eu@C_{60} расстояние $R(\text{Ln-C}) = 2.58 \text{ \AA}$ больше, чем для других эндофуллеренов с симметрией C_{3v} , двухвалентный атом Eu слабо связан с углеродным каркасом, при этом частоты колебаний $V_1 - V_3$ меньше, чем для других эндофуллеренов.

Симметрия положения атома металла в фуллере влияет на величину расщепления в дублете V_1-V_2 . Если атом расположен на оси C_3 (симметрия C_{3v} , см. Рис. 1а), все 6 связей металл-углерод эквивалентны, смещения атома металла в направлении перпендикулярном связи C_1-C_6 (см. обозначения номеров атомов на Рис. 1а) и в направлении параллельном связи C_1-C_6 вызывают практически одинаковые изменения потенциальной энергии эндофуллера. В этом случае частоты V_1 и V_2 близки, и расщепление дублета составляет всего $0.1\text{-}2.0 \text{ см}^{-1}$. Для изомеров симметрии C_{2v} связи металл-углерод не эквивалентны, колебания в перпендикулярных направлениях вызывают различные изменения длин связей, поэтому разница частот V_1 и V_2 увеличивается и составляет $15\text{-}26 \text{ см}^{-1}$, исключая Yb@C_{60} . Для Yb@C_{60} величина расщепления в дублете V_1-V_2 равна 8.3 см^{-1} , малое расщепление объясняется слабой связью двухвалентного Yb с углеродным каркасом. В случае низкой симметрии C_s и C_1 , соответствующей промежуточному положению лантаноида между центром шестичленного углеродного кольца и связью 6-6, связи металл-углерод неэквивалентны, при этом расщепление дублета изменяется в пределах от 5 до 17 см^{-1} для всех эндофуллеренов, кроме Pr@C_{60} и Tb@C_{60} с расщеплением дублета V_1-V_2 45.3 см^{-1} и 27.2 см^{-1} . Данное отличие связано с повышенной жесткостью связи металла с углеродным каркасом для лантаноидов с валентностью 4.

Рассчитанные частоты колебаний атома лантана в La@C_{60} 42.4 , 47.6 и 167.9 см^{-1} соответствуют экспериментально обнаруженным областям поглощения $45\text{-}50 \text{ см}^{-1}$ и 163 см^{-1} в ИК-спектре La@C_{82} [22]. Несколько меньшие значения частот колебаний металла в эндофуллере La@C_{82} были получены ранее теоретически - 27 , 30 и 159 см^{-1} [23]. Полученные частоты колебаний атома туллия в Tm@C_{60} 34.2 , 51.5 и 135.9 см^{-1} качественно согласуются с экспериментально обнаруженными полосами в области 42 см^{-1} и $116\text{-}120 \text{ см}^{-1}$ в колебательном спектре Tm@C_{82} [24]. Несовпадение частот связано с возможным различием длин связей металл-углерод, а также симметрий молекул Tm@C_{60} и Tm@C_{82} (геометрическая структура эндофуллеренов Tm@C_{82} , соответствующая измеренным спектрам, не известна). Рассчитанные частоты колебаний атома европия в Eu@C_{60} 27.8 , 28.4 и 125.1 см^{-1} соответствуют экспериментально обнаруженным областям поглощения 123 см^{-1} в ИК-спектре Eu@C_{74} [13]. Сопоставление частот колебания инкапсулированного атома металла для эндофуллеренов различного размера вполне оправдано, т.к. в этих колебаниях участвуют только атом металла и ближайшие атомы углерода. Достаточно хорошее согласие полученных результатов с экспериментальными данными для эндофуллеренов различных размеров доказывает, что

результаты статьи могут быть полезны как в исследованиях металлофуллеренов $\text{Ln}@C_{60}$, так и в исследованиях высших металлофуллеренов $\text{Ln}@C_{2n}$.

Рассмотрим изменение частоты колебания инкапсулированного атома с увеличением атомного номера лантаноида. Частота ν_3 слабо зависит от симметрии эндофуллерена, что подтверждается совпадением значений этой частоты для изомеров $\text{Gd}@C_{60}$ различной симметрии. Следует заметить, что квадратный корень из атомной массы увеличивается менее чем на 14% в этой последовательности лантаноидов, а ионный радиус уменьшается в среднем на 20% вследствие лантанидного сжатия. Увеличение атомной массы снижает частоту поступательного движения атома лантаноида; уменьшение атомного радиуса сокращает длину связи (например, уменьшение расстояния между атомом лантаноида и углеродного каркаса в таблицах 1 и 2), и это приводит к увеличению частоты колебаний металла. Энергия связи f-электронов возрастает с увеличением атомного номера, делая их перемещение на внешние валентные оболочки менее вероятным, что вызывает уменьшение энергии связи лантаноидов в эндофуллеренах. Энергия связи лантаноидов с углеродным каркасом фуллерена уменьшается на 50%, что соответствует снижению жесткости связи металл-углерод ($\text{Ln}-\text{C}$) и является основным фактором, снижающим частоту колебаний атомов лантаноидов при увеличении атомного номера.

КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ ЭНДОФУЛЛЕРЕНОВ

Спектр пустого фуллерена и спектры эндофуллеренов лантаноидов $\text{Ln}@C_{60}$ существенно отличаются. Помимо линий, соответствующих колебаниям атома металла (данные линии рассмотрены в предыдущем разделе), в спектрах эндофуллеренов присутствуют различные линии в диапазоне $400\text{--}1550\text{ см}^{-1}$. Различие спектров позволяет обнаружить эндофуллерены $\text{M}@C_{60}$ в смесях с фуллеренами C_{60} .

Фуллерен C_{60} обладает высокой симметрией I_h , поэтому его ИК-спектр состоит только из 4 линий $527, 576, 1182$ и 1429 см^{-1} [19]. Наличие атома металла внутри фуллерена приводит к снижению симметрии, и в спектре эндофуллеренов появляется множество линий в диапазоне от 18 до 1550 см^{-1} . Рассчитанные спектры эндофуллеренов различной симметрии представлены на Рис. 2-5. В ИК-спектре эндофуллерена проявляются колебания, которые для пустого фуллерена запрещены по симметрии. В спектрах эндофуллеренов наблюдается расщепление и сдвиг частот ИК- и КР-активных линий пустого фуллерена. Колебания углеродного каркаса искажаются из-за образования новых связей металл-углерод, переноса заряда и значительной поляризации фуллерена.

Для $\text{M}@C_{60}$ и C_{60} различие ИК спектров более контрастно, чем для высших эндофуллеренов $\text{M}@C_{2n}$ и C_{2n} . Присутствие атома металла не приводит к проявлению в ИК и КР-спектрах высших эндофуллеренов колебаний, которые отсутствуют в спектре соответствующего пустого фуллерена. Например, спектры фуллерена C_{82} и эндофуллерена $\text{Tm}@C_{82}$ состоят из практически одинакового числа линий и отличаются только сдвигом и расщеплением этих линий. Колебательные спектры высших фуллеренов C_{2n} и эндофуллеренов металлов $\text{M}@C_{2n}$ (C_{2n} , $2n=74, 76, 78, 80, 82$ и 84) состоят из множества линий вследствие низкой симметрии и большого числа степеней свободы. Фуллерен C_{82} образует изомеры с симметриями C_2, C_{2v}, C_s, C_{3v} , из которых наиболее стабилен изомер C_2 . В то же время из данных о дифракции синхротронного излучения и ЯМР-экспериментов известна симметрия изомеров эндофуллеренов $\text{La}@C_{82} - C_{2v}$ и C_s . Таким образом, наличие атома металла в нецентральной позиции внутри фуллерена C_{60} кардинально понижает симметрию (оси 6 и 5 порядка \rightarrow оси не более 3-го порядка), в то время как для высших фуллеренов возможно внедрение атома металла без изменения симметрии и образование высших эндофуллеренов той же симметрии, что и соответствующий пустой фуллерен. Рассчитанные колебательные спектры эндофуллеренов $\text{Ce}, \text{Nd}, \text{Tb}$ и Lu приведены на Рис. 2-5.

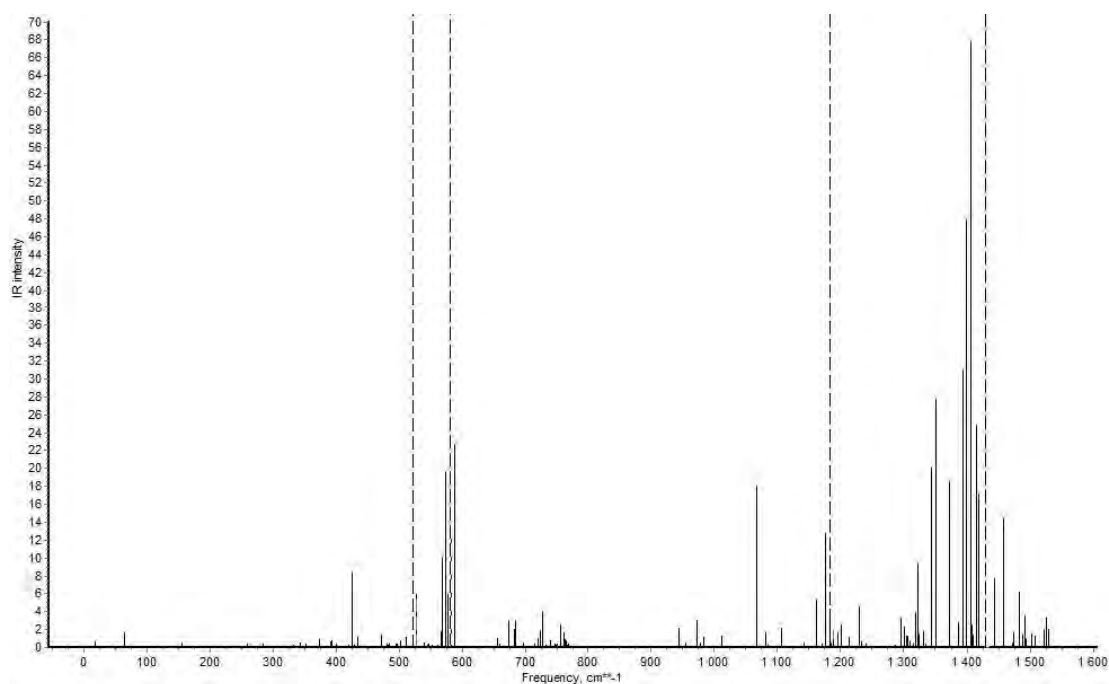


Рис. 2. ИК спектр $Pr@C_{60}$ (симметрия C_s). Пунктирные линии соответствуют спектру пустого фуллерена C_{60} .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С помощью квантовохимических расчетов определена молекулярная структура и получены колебательные спектры эндофуллеренов 15 лантаноидов La-Lu с учетом всех степеней свободы. Рассчитанные частоты колебаний согласуются с экспериментально обнаруженными полосами в колебательных спектрах эндофуллеренов лантаноидов. В зависимости от положения атома металла эндофуллерены могут обладать различной симметрией: C_{3v} , C_{2v} , C_s и C_1 . Установлено, что частоты колебаний атома металла внутри фуллерена зависят от симметрии положения атома металла, а также от расстояния между атомом металла и углеродным каркасом фуллерена. Показано, что эндофуллерены с атомом металла, расположенным над центром шестичленного углеродного кольца, и эндофуллерены с атомом металла, смещенным от центра углеродного кольца, могут быть распознаны по величине расщепления частот ИК-спектра V_1-V_2 , лежащих в диапазоне $20-70\text{ см}^{-1}$. Данное свойство не зависит от размера и симметрии углеродного каркаса, так как в данных колебаниях участвуют только ближайшие к атому металла атомы углерода. Установлено, что значительное различие частот колебаний атома металла эндофуллеренов с близкой молекулярной структурой наблюдается из-за участия f-электронов в образовании связей металл-углерод.

Эндофуллерены $M@C_{60}$ обладают более низкой степенью симметрии, чем пустой фуллерен C_{60} , поэтому в колебательных спектрах эндофуллеренов проявляются колебания, которые фуллерене C_{60} запрещены по симметрии. Данное свойство фуллеренов с икосаэдрическим каркасом позволяет различать пустые фуллерены C_{60} и эндофуллерены $M@C_{60}$ по инфракрасным спектрам.

Работа частично поддержана Министерством Образования и Науки Российской Федерации: контракт № 02.G25.31.0007 (расчет молекулярных структур), Госзадание №1122 (параметры ИК-спектров) и № 1306 (многоэлектронные расчеты).

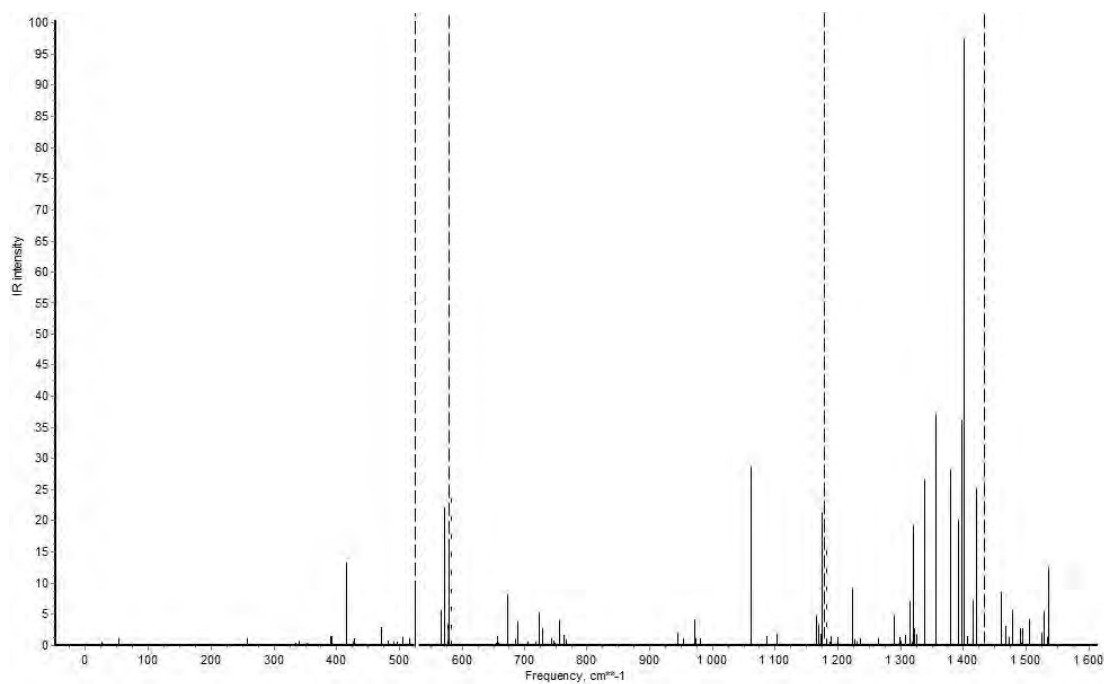


Рис. 3. ИК спектр $Sm@C_{60}$ (симметрия C_{2v}). Пунктирные линии соответствуют спектру пустого фуллерена C_{60} .

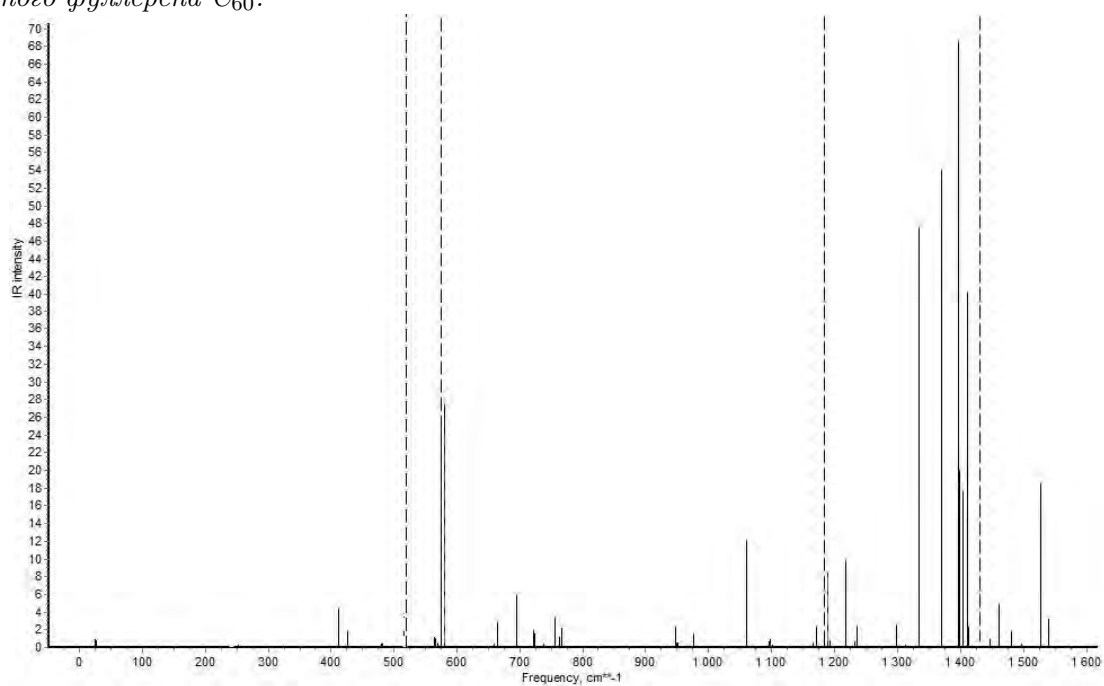


Рис. 4. ИК спектр $Eu@C_{60}$ (симметрия C_{3v}). Пунктирные линии соответствуют спектру пустого фуллерена C_{60} .

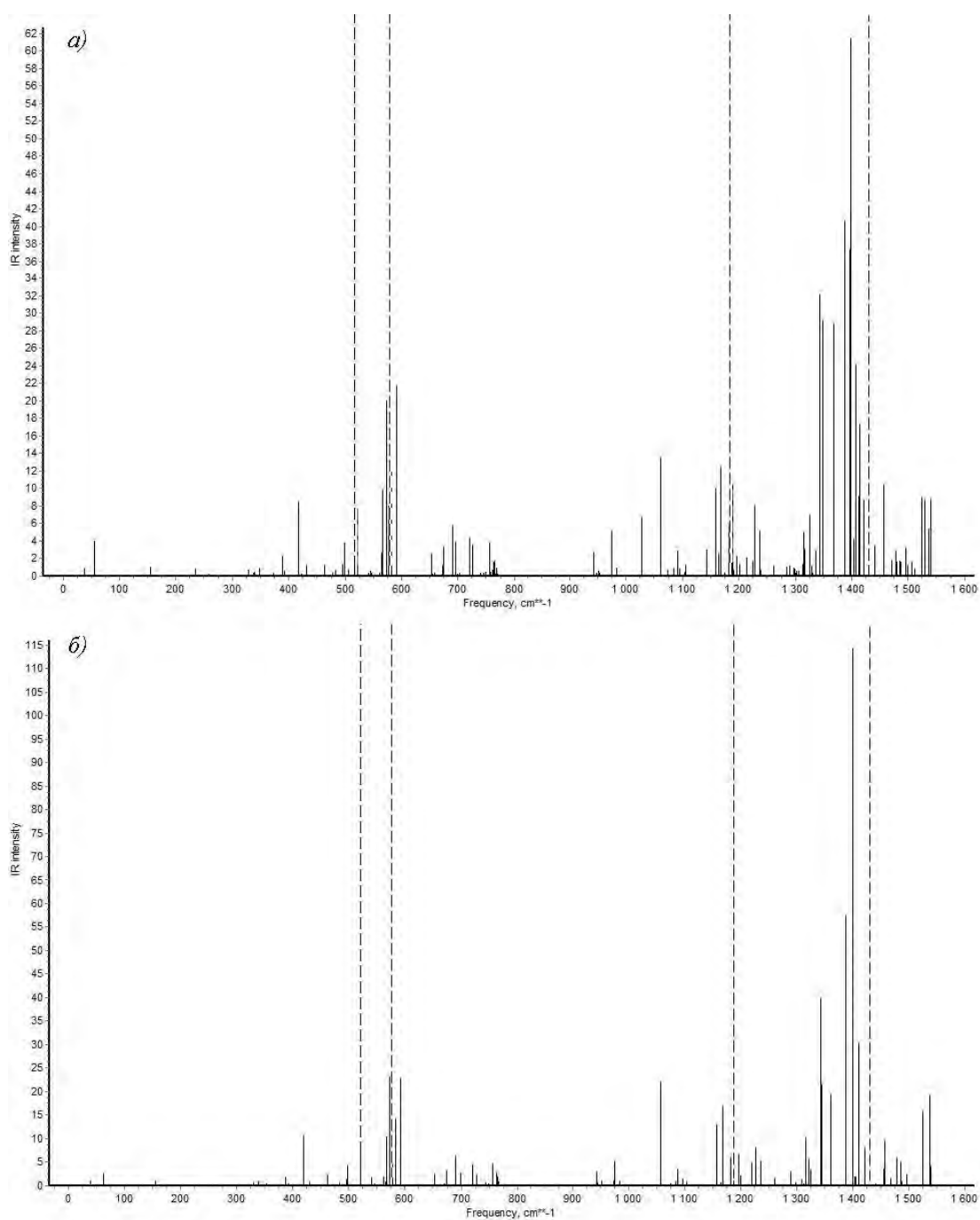


Рис. 5. ИК спектры $Gd@C_{60}$ изомера симметрии C_s (а) и изомера симметрии C_{2v} (б). Пунктирные линии соответствуют спектру пустого фуллерена C_{60} .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Feng L. Endohedrals / L. Feng, T. Akasaka, S. Nagase // Carbon Nanotubes and Related Structures: Synthesis, Characterization, Functionalization, and Applications. — 2010. — Ch. 15. — P. 455–490.
2. Endohedral metallofullerenes as strong singlet oxygen quenchers / K. Yanagi, S. Okubo, T. Okazaki, H. Kataura // Chemical Physics Letters. — 2007. — Vol. 435. — P. 306–310.
3. Medicinal applications of fullerenes / R. Bakry, R. M. Vallant, M. Najam-ul-Haq et. al. // Int. J. Nanomedicine. — 2007. — Vol. 2. — P. 639–649.
4. Architectures for a Spin Quantum Computer Based on Endohedral Fullerenes / W. Harneit, C. Meyer, A. Weidinger et. al. // Phys. Stat. Sol. B. — 2002. — Vol. 233. — P. 453–461.
5. Electron spin coherence in metallofullerenes: Y, Sc, and La@C₈₂ / R. M. Brown, J. H. Warner, A. Ardavan et. al. // Physical Review B. — 2010. — Vol. 82. — P. 033410-1–033410-4.
6. Квантовохимическое исследование эндоэдральных фуллеренов / А. Г. Стариков, О. А. Гапуренко, А. Л. Бучаченко [и др.] // Российский Химический Журнал. — 2007. — Т. LI. — С. 107–120.
7. Fedorov A. S. Influence of electron concentration and temperature on endohedral metallofullerene Me@C₈₄ formation in a carbon plasma / A. S. Fedorov, P. V. Novikov, G. N. Churilov // Chemical Physics. — 2003. — Vol. 293. — P. 253–261.
8. Eilmes A. Model calculations of local exciton levels in the C₆₀ fullerene crystals doped with endohedral fullerides M@C₆₀ / A. Eilmes, P. Petelenz // Chemical Physics. — 1998. — Vol. 237. — P. 67–72.
9. Крисиллов А. В. Электронная структура и спектр катиона эндофуллерена [Ce@C₆₀]⁺ / А. В. Крисиллов, Б. А. Зон // Оптика и спектроскопия. — 2010. — Т. 109, № 6. — С. 898–903.
10. Крисиллов А. В. Структура, энергетические и спиновые характеристики эндофуллеренов лантаноидов La@C₆₀–Lu@C₆₀ / А. В. Крисиллов, Б. А. Зон // Журнал физической химии. — 2011. — Т. 85, № 10. — С. 1–5.
11. Колебательные спектры эндофуллеренов лантаноидов с различной симметрией молекулярной структуры / А. В. Крисиллов, И. В. Нечаев, А. Л. Котова и др. // Оптика и спектроскопия. — 2013. — Т. 115, № 6. — С. 9–15.
12. Shinohara H. Endohedral metallofullerenes / H. Shinohara // Reports on Progress in Physics. — 2000. — Vol. 63. — P. 843–892.
13. Guha S. Electronic structures and spectral properties of endohedral fullerenes / S. Guha, K. Nakamoto // Coordination Chemistry Reviews. — 2005. — Vol. 249. — P. 1111–1132.
14. Stoichiometric synthesis of fullerene compounds with lithium and sodium and analysis of their IR and EPR spectra / S. N. Titova, G. A. Domrachev, S. Ya. Khorshev et. al. // Physics of the Solid State. — 2004. — Vol. 46. — P. 1365–1370.
15. Бутырская Е. В. Компьютерное моделирование ИК-спектров эндоэдральных металлофуллеренов Li₂C₆₀ и Na₂C₆₀ / Е. В. Бутырская, С. А. Запругаев // Физика твердого тела. — 2009. — Т. 51, № 3. — С. 613–619.
16. Лайков Д. Н. Система квантовохимических программ “ПРИРОДА-04”. Новые возможности исследования молекулярных систем с применением параллельных вычислений / Д. Н. Лайков, Ю. А. Устынюк // Известия Академии наук. Серия химическая. — 2005. — № 3. — С. 804–810.
17. Zhurko Z. A. Chemcraft. Version 1.6 [сайт]. — URL: <http://www.chemcraftprog.com>.
18. Bond Lengths in Free Molecules of Buckminsterfullerene, C₆₀, from Gas-Phase Electron Diffraction / K. Helberg, L. Helberg, D. S. Bethune et. al. // Science. — 1991. — Vol. 254. — P. 410–412.
19. Vibrational Raman and infrared spectra of chromatographically separated C₆₀ and C₇₀

fullerene clusters / D. S. Bethune, G. Meijer, W. C. Tang [at al.] // *Chemical Physics Letters*. — 1991. — Vol. 179. — P. 181–186.

20. Rodríguez-Zavala J. G. Modifying the endohedral La-ion location in both neutral and positively charged polyhydroxylated metallofullerenes / J. G. Rodríguez-Zavala, I. Padilla-Osuna, R. A. Guirado-López // *Phys Rev B*. — 2008. — Vol. 78. — P. 155426-1–155426-10.

21. Гемпел К. А. Справочник по редким металлам / К. А. Гемпел. — М.: Мир, 1965. — 946 с.

22. A spectroscopic study of M@C₈₂ metallofullerenes: Raman, far-infrared, and neutron scattering results / S. Lebedkin, B. Renker, R. Heid et. al. // *Appl. Phys. A*. — 1998. — Vol. 66. — P. 273–280.

23. Kobayashi K. Theoretical calculations of vibrational modes in endohedral metallofullerenes: La@C₈₂ and Sc₂@C₈₄ / K. Kobayashi, S. Nagase // *Molecular Physics*. — 2003. — Vol. 101. — P. 249–254.

24. Low-energy vibrations in Sc₂@C₈₄ and Tm@C₈₂ metallofullerenes with different carbon cages / M. Krause, M. Hulman, H. Kuzmany et. al. // *Journal of Molecular Structure*. — 2000. — V. 521. — P. 325–340.

REFERENCES

1. Feng L., Akasaka T., Nagase S. Endohedrals. *Carbon Nanotubes and Related Structures: Synthesis, Characterization, Functionalization, and Applications*, 2010, Ch. 15, pp. 455–490.

2. Yanagi K., Okubo S., Okazaki T., Kataura H. Endohedral metallofullerenes as strong singlet oxygen quenchers. *Chemical Physics Letters*, 2007, vol. 435, pp. 306–310.

3. Bakry R., Vallant R. M., Najam-ul-Haq M. et. al. Medicinal applications of fullerenes. *Int. J. Nanomedicine*, 2007, vol. 2, pp. 639–649.

4. Harneit W., Meyer C., Weidinger A. et. al. Architectures for a Spin Quantum Computer Based on Endohedral Fullerenes. *Phys. Stat. Sol. B*, 2002, vol. 233, pp. 453–461.

5. Brown R. M., Warner J. H., Ardavan A. et al. Electron spin coherence in metallofullerenes: Y, Sc, and La@C₈₂. *Physical Review B*, 2010, vol. 82, pp. 033410-1–033410-4.

6. Starikov A. G., Gapurenko O. A., Buchachenko A. L. [at al.] Quantum-chemical study of endohedral fullerene. [Starikov A. G., Gapurenko O. A., Buchachenko A. L. [i dr.] *Kvantovoximicheskoe issledovanie e'ndoe'dral'nyx fullerenov*]. *Rossijskij Ximicheskij Zhurnal — Russian Journal of General Chemistry*, 2007, vol. LI, pp. 107–120.

7. Fedorov A. S., Novikov P. V., Churilov G. N. Influence of electron concentration and temperature on endohedral metallofullerene Me@C₈₄ formation in a carbon plasma. *Chemical Physics*, 2003, vol. 293, pp. 253–261.

8. Eilmes A., Petelenz P. Model calculations of local exciton levels in the C₆₀ fullerene crystals doped with endohedral fullerenes M@C₆₀. *Chemical Physics*, 1998, vol. 237, pp. 67–72.

9. Krisilov A. V., Zon B. A. Electronic structure and spectrum of endofullerene Cation [Ce@C₆₀]⁺. [Krisilov A. V., Zon B. A. E'lektronnaya struktura i spektr kationa e'ndofullerena [Ce@C₆₀]⁺]. *Optika i spektroskopiya — Optics and Spectroscopy*, 2010, vol. 109, iss. 6, pp. 898–903.

10. Krisilov A. V., Zon B. A. Structure, energy, and spin characteristics of La@C₆₀–Lu@C₆₀ lanthanide endofullerenes. [Krisilov A. V., Zon B. A. Struktura, e'nergeticheskie i spinovye karakteristiki e'ndofullerenov lantanoidov La@C₆₀–Lu@C₆₀]. *Zhurnal fizicheskoy khimii — Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2011, vol. 85, iss. 10, pp. 1–5.

11. Krisilov A. V., Nechaev I. V., Kotova A. L. et. al. Vibrational spectra of lanthanide endofullerenes with different symmetries of molecular structure. *Optics and Spectroscopy*, 2013, vol. 115, pp. 802–808.

12. Shinohara H. Endohedral metallofullerenes. *Reports on Progress in Physics*, 2000, vol. 63, pp. 843–892.

13. Guha S. K. Electronic structures and spectral properties of endohedral fullerenes. *Coordination Chemistry Reviews*, 2005, vol. 249, pp. 1111–1132.
14. Titova S. N., Domrachev G. A., Khorshev S. Ya. et. al. Stoichiometric synthesis of fullerene compounds with lithium and sodium and analysis of their IR and EPR spectra. *Physics of the Solid State*, 2004, vol. 46, pp. 1365–1370.
15. Butyrskaya E. V., Zapryagaev S. A. Computer simulation of the infrared spectra of endohedral metallofullerenes Li_2C_{60} and Na_2C_{60} . [Butyrskaya E. V., Zapryagaev S. A. Komp'yuternoe modelirovanie ИК-спектров е'ndoe'dral'nyx metallofullerenov Li_2C_{60} i Na_2C_{60}]. *Fizika tverdogo tela – Physics of the Solid State*, 2009, vol. 51, no. 3, pp. 613–619.
16. Laikov D. N., Ustynyuk Y. A. Priroda-04: a quantum-chemical program suite. New possibilities in the study of molecular systems with the application of parallel computing. [Lajkov D. N., Ustynyuk Yu. A. Sistema kvantovoximicheskix programm "PRIRODA-04". Novye vozmozhnosti issledovaniya molekulyarnyx sistem s primeneniem parallel'nyx vychislenij]. *Izvestiya Akademii nauk. Seriya ximicheskaya – Russian Chemical Bulletin*, 2005, no. 3, pp. 804–810.
17. Zhurko Z. A. Chemcraft. Version 1.6 [site]. URL: <http://www.chemcraftprog.com>.
18. Helberg K., Helberg L., Bethune D. S. et. al. Bond Lengths in Free Molecules of Buckminsterfullerene, C_{60} , from Gas-Phase Electron Diffraction. *Science*, 1991, vol. 254, pp. 410–412.
19. Bethune D. S., Meijer G., Tang W. C. et. al. Vibrational Raman and infrared spectra of chromatographically separated C_{60} and C_{70} fullerene clusters. *Chemical Physics Letters*, 1991, vol. 179, pp. 181–186.
20. Rodríguez-Zavala J. G., Padilla-Osuna I., Guirado-López R. A. Modifying the endohedral La-ion location in both neutral and positively charged polyhydroxylated metallofullerenes. *Phys. Rev. B.*, 2008, vol. 78, pp. 155426-1–155426-10.
21. Hampel C. A. Rare Metals Handbook. [Gempel K. A. Spravochnik po redkim metallam]. Moscow: Mir, 1965, 946 p.
22. Lebedkin S., Renker B., Heid R. et. al. A spectroscopic study of $\text{M}@\text{C}_{82}$ metallofullerenes: Raman, far-infrared, and neutron scattering results. *Appl. Phys. A.*, 1998, vol. 66, pp. 273–280.
23. Kobayashi K., Nagase S. Theoretical calculations of vibrational modes in endohedral metallofullerenes: $\text{La}@\text{C}_{82}$ and $\text{Sc}_2@\text{C}_{84}$. *Molecular Physics*, 2003, vol. 101, pp. 249–254.
24. Krause M., Hulman M., Kuzmany H. et. al. Low-energy vibrations in $\text{Sc}_2@\text{C}_{84}$ and $\text{Tm}@\text{C}_{82}$ metallofullerenes with different carbon cages. *Journal of Molecular Structure*, 2000, vol. 521, pp. 325–340.

Крисилов Алексей Викторович, к. ф.-м. н.,
ассистент кафедры математической физи-
ки ВГУ, Воронеж, Россия
E-mail: alexph@mail.ru
Тел.: (473)220-87-48

Krisilov Alexey Viktirovich, Candidate of
Physico-mathematical Sciences, Assistant of
the Department of Mathematical Physics,
Voronezh State University, Voronezh, Russia
E-mail: alexph@mail.ru
Tel.: (473)220-87-48

Нечаев Игорь Владимирович, к. х. н., ас-
систент кафедры физической химии ВГУ,
Воронеж, Россия
E-mail: nechaev@lib.vsu.ru
Тел.: (473)220-85-46

Igor Nechaev Vladimirovich, Candidate
of Chemical Sciences, Assistant of the
Department of Physical Chemistry, Voronezh
State University, Voronezh, Russia
E-mail: nechaev@lib.vsu.ru
Tel.: (473)220-85-46

Зон Борис Абрамович, д. ф.-м. н., профессор, заведующий кафедрой математической физики ВГУ, Воронеж, Россия
E-mail: zon@niif.vsu.ru
Тел.: (473)220-87-48

Zones Boris A., Doctor of Physical and Mathematical Sciences. Professor. Head of the Department of Mathematical Physics. Voronezh State University. Professor, Head of Mathematical Physics Department Voronezh State University, Voronezh, Russia
E-mail: zon@niif.vsu.ru
Tel.: (473)220-87-48

Ланкин Олег Викторович, д. т. н., доцент, профессор кафедры информационной безопасности ВГУИТ, Воронеж, Россия
E-mail: oleg_lankin@mail.ru
Тел.: (473)255-65-11

Lankin Oleg Viktirovich, Doctor of Engineering Sciences, Docent, Professor of the Department of Information Security, Voronezh State University of Engineering Technologies, Voronezh, Russia
E-mail: oleg_lankin@mail.ru
Tel.: (473)255-65-11

Котова Анна Леонидовна, аспирант кафедры математической физики ВГУ, Воронеж, Россия
E-mail: cot1986@inbox.ru
Тел.: (473)220-87-48

Anna Kotova Leonidovna, Postgraduate Student of the Department of Mathematical Physics, Voronezh State University, Voronezh, Russia
E-mail: cot1986@inbox.ru
Tel.: (473)220-87-48

Чернов Владислав Евгеньевич, к. ф.-м. н., доцент кафедры математической физики ВГУ, Воронеж, Россия
E-mail: chernov@niif.vsu.ru
Тел.: (473)220-87-48

Chernov Vladislav Evgenevich, Candidate of Physico-mathematical Sciences, Associate Professor of the Department of Mathematical Physics, Voronezh State University, Voronezh, Russia
E-mail: chernov@niif.vsu.ru
Tel.: (473)220-87-48

Шихалиев Хидмет Сафарович, д. х. н., доцент, профессор кафедры органической химии ВГУ, Воронеж, Россия
E-mail: shikh@online.ru
Тел.: (473)220-84-33

Shikhaliyev Hidmet Safarovich, Doctor of Chemical Sciences, Docent, Professor of the Department of Organic Chemistry, Voronezh State University, Voronezh, Russia
E-mail: shikh@online.ru
Tel.: (473)220-84-33