

УДК 539.19

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЭНДОКОМПЛЕКСА Fe@C₆₀С.Г. Семёнов¹, М.Е. Бедрина², М.В. Макарова², А.В. Титов^{1,2}¹Национальный исследовательский центр "Курчатовский институт", Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова, Гатчина, Россия

E-mail: ssemenow7@yandex.ru

²Санкт-Петербургский государственный университет, Россия

E-mail: m.bedrina@mail.ru

Статья поступила 29 апреля 2016 г.

С доработки — 27 мая 2016 г.

Методом DFT (U)PBE0/cc-pVDZ определены структурные параметры гипотетического эндокомплекса Fe@C₆₀. Минимуму энергии отвечает состояние (A₁//C_{3v})—Fe@C₆₀, характеризующееся квадратом электронного спина 3,07 а.е., свободной валентностью 4,15, дипольным моментом 1,15 Д и смещением ядра Fe относительно центра инерции C₆₀ на 172 пм. Перегруппировка по Стоуну—Уэйлсу в квазитриплетном состоянии повышает энергию эндокомплекса на 1,56 эВ, в квазиквинтетном состоянии — на 0,79 эВ.

DOI: 10.15372/JSC20170304

Ключевые слова: эндокомплекс Fe@C₆₀, основное и возбужденное состояния, структура, перегруппировка по Стоуну—Уэйлсу, DFT, PBE0.

ВВЕДЕНИЕ

Гипотетический эндокомплекс Fe@C₆₀ [1] — магнитный металлофуллерен, не содержащий высокотоксичного тяжелого металла и сочетающий электронодонорные и электроноакцепторные свойства. Производство металлофуллерена, включающего природный изотоп железа, не ограничено дефицитом исходного сырья, но ему препятствует отсутствие эффективных методов синтеза [1—4]. Радиоактивный ⁵⁹Fe@C₆₀ имеет период полураспада τ 44,5 суток и излучает γ-кванты с энергией 1099 и 1292 кэВ [5]. Известны результаты теоретического исследования эндокомплекса Fe@C₆₀ квантово-химическими методами (U)DFT BLYP [6], BPW91 [6, 7] и PBE [8], опубликованные в последнее десятилетие [9—11].

Методом (U)BLYP/DNP при задании квантового числа M_S 1 для эндокомплекса Fe@C₆₀ была получена равновесная ядерная конфигурация, характеризующаяся точечной группой симметрии C_{3v} и минимальными межъядерными расстояниями Fe—C 209 пм [9]. Метод (U)BPW91/DNP при том же M_S 1 дал аналогичные результаты: равновесное положение ядра Fe над центром гексагональной грани с расстояниями Fe—C 206 пм, валентная конфигурация атома железа Fe 3d^{7,00}4s^{0,22}4p^{0,30} и спиновая заселенность n_{Fe^s} 2,13 а.е. [10].

Однако расчет методом (U)PBE с исключением из атомов остовных электронов и с использованием псевдопотенциалов [12] дал низкосимметричную равновесную конфигурацию (C_s)—Fe@C₆₀ с расположением атома железа вблизи одного из шестидесяти атомов углерода (Fe—C 232 пм), валентную конфигурацию Fe 3d^{6,42}4s^{0,97}4p^{0,20} и спиновую заселенность n_{Fe^s} 2,88 а.е. [11].

Валентное состояние атома металла описывалось в терминах маллиkenовского анализа заселенностей [13, 14]. Дипольный момент эндокомплекса $\text{Fe}@C_{60}$ не опубликован.

В настоящей работе вычислены структурные параметры, частоты нормальных колебаний, квадрат спина и дипольный момент гипотетической молекулы $\text{Fe}@C_{60}$, а также энергетические и структурные эффекты ее перегруппировки по Стоуну—Уэйлсу [15, 16] в изомер $\text{Fe}@iso-C_{60}$.

МЕТОДЫ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ

Расчеты выполнены на высокопроизводительном вычислительном комплексе факультета ПМ—ПУ СПбГУ методом DFT (U)PBE0/cc-pVDZ с использованием компьютерной программы GAUSSIAN-09 [17]. Варьировались структурные параметры эндокомплекса и целочисленное квантовое число M_S . Начальные параметры эндокомплекса $\text{Fe}@C_{60}$ (соответствующие точечным группам симметрии C_1 , C_s , C_{2v} , C_{3v} , C_{5v} и D_{5d}) и его изомера $\text{Fe}@iso-C_{60}$ идентичны параметрам равновесных структур, полученным ранее для $\text{Ca}@C_{60}$ и $\text{Ca}@iso-C_{60}$ [18]. Выбор PBE0 [8] обусловлен известными преимуществами этого гибридного функционала перед другими функционалами DFT [19]. Характеристики основного электронного состояния эндокомплекса (C_{3v})— $\text{Fe}@C_{60}$ рассчитаны также методами (U)BLYP, (U)V3LYP и (U)BPW91.

Для всех равновесных ядерных конфигураций определены колебательные спектры и параметр смещения эндоатома (Δ), т.е. расстояние между ядром атома железа и центром инерции изотопно-однородной углеродной оболочки*. Энергия молекулы содержит вклад "нулевых" колебаний ядер. При определении спиновой заселенности атома железа в эндокомплексе использованы анализ электронных заселенностей по Малликену [13, 14] и натуральный анализ заселенностей (NPA [20]).

Вычисленные методом PBE0/cc-pVDZ длины углерод-углеродных связей (C=C 139,3 и C—C 144,9 пм) в полном бакминстерфуллере (${}^1A_g/I_h$)— C_{60} согласуются с экспериментальными данными по дифракции нейтронов в кристаллах при 5 К (C=C 136,6—141,2, C—C 142,0—148,7 пм [21]) и с результатами электронографического исследования молекул в газовой фазе (C=C 140,1, C—C 145,8 пм [22]).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Равновесная ядерная конфигурация в состоянии (A_1/C_{3v})— $\text{Fe}@C_{60}$, отвечающем минимуму энергии эндокомплекса, характеризуется смещением ядра Fe вдоль оси симметрии третьего порядка на величину Δ 172 пм (относительно центра инерции углеродной оболочки). Атом железа эквидистантен по отношению к шести ближайшим атомам углерода, составляющими цикл. Альтернирование связей в этом карбоцикле меньше, чем в остальной части углеродной оболочки. Их длины (143,4 и 147,0 пм) на 4,1 и 2,1 пм превышают длины связей в полном бакминстерфуллере. Двадцать эквивалентных минимумов потенциала взаимодействия атомов разделены термически достижимыми энергетическими барьерами (табл. 1).

Множество равновесных ядерных конфигураций, разделенных низкими энергетическими барьерами, обуславливает делокализацию катиона железа внутри отрицательно заряженной углеродной оболочки и высокую (изоморфную икосаэдрической) симметрию "смешанного" состояния флуктуирующего эндокомплекса.

Орбиталь $4s$ атома железа в эндокомплексе теряет электронную пару. Один электрон акцептируется фуллереном, другой увеличивает заселенность $3d$ -орбиталей железа так, что его валентная конфигурация приближается к конфигурации $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^7$ свободного катиона Fe^+ (табл. 2). Величина квадрата спина $\langle S^2 \rangle \approx 3,0$ а.е., вычисленная для низшего по энергии состояния, свидетельствует о том, что это гибридное спиновое состояние наряду с доминирующим триплетом содержит значительную примесь (до 25 %) квинтета.

* Величина Δ равна длине вектора смещения $(1 + m_{\text{Mt}}/m_{\Omega})r_{\text{Mt}}$, где r_{Mt} — радиус-вектор ядра Mt в координатной системе центра инерции эндокомплекса $\text{Mt}@\Omega$ и m_{Mt}/m_{Ω} — отношение массы эндоатома Mt к массе оболочки Ω .

Т а б л и ц а 1

Вычисленные квадраты спина $\langle S^2 \rangle$, относительные энергии E , мнимые волновые числа ν , параметры смещения ядра железа Δ , межъядерные расстояния Fe—C и дипольные моменты $|\langle \mu \rangle|$

Симметрия	M_S	$\langle S^2 \rangle$, а.е.	E , эВ	ν , см ⁻¹	Δ , пм	Fe—C, пм	$ \langle \mu \rangle $, Д
Эндокомплекс Fe@C ₆₀							
$A_1//C_{3v}$	1	3,073	0,00	—	172,2	212,7(6)	1,15
$A_2//C_{2v}$	1	2,942	0,24	<i>i</i> 115	153,3	213,6(2)	1,17
$A//C_1$	2	6,081	0,27	—	144,0	221,0	1,36
$A''//C_s$	2	6,080	0,28	<i>i</i> 56	143,8	219,9	1,35
Эндокомплекс Fe@ <i>iso</i> -C ₆₀							
$A''//C_s$	2	6,036	1,06	—	173,2	218,1 (2)	2,80
$A''//C_s$	3	12,017	1,37	—	105,4	247,6 (2)	0,30
$A//C_1$	1	3,043	1,56	—	154,0	221,5	2,67
$A''//C_s$	1	2,327	2,11	—	174,0	208,0 (2)	2,86

Т а б л и ц а 2

Результаты малликеновского (M) и натурального (N) анализа заселенностей атомных орбиталей

Симметрия эндокомплекса	n^s , а.е.		Конфигурация (N)			Симметрия эндокомплекса	n^s , а.е.		Конфигурация (N)		
	M	N	3d	4s	4p		M	N	3d	4s	4p
Эндокомплекс Fe@C ₆₀						Эндокомплекс Fe@ <i>iso</i> -C ₆₀					
$A_1//C_{3v}$ ($M_S = 1$)	3,05	2,93	6,80	0,06	0,20	$A''//C_s$ ($M_S = 2$)	3,39	3,23	6,53	0,08	0,21
$A//C_1$ ($M_S = 2$)	3,15	3,08	6,83	0,14	0,27	$A''//C_s$ ($M_S = 3$)	4,85	4,71	6,16	1,02	0,40
						$A//C_1$ ($M_S = 1$)	2,97	2,89	6,89	0,08	0,24
						$A''//C_s$ ($M_S = 1$)	2,31	2,20	6,86	0,09	0,23

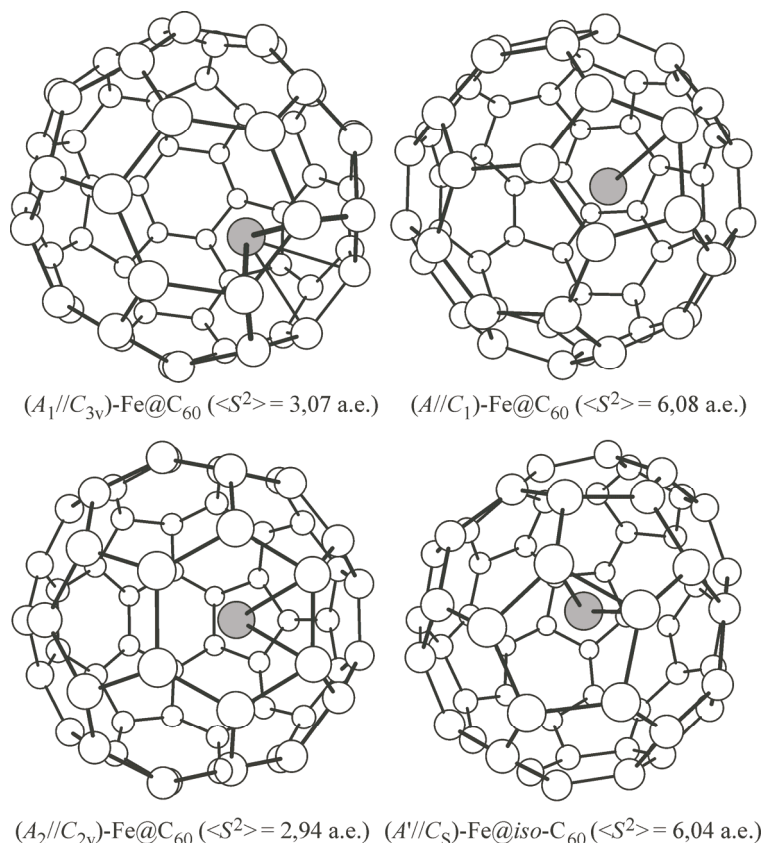
Энергия такого квазитриплетного состояния ниже суммы энергий полого бакминстерфуллера и свободного атома железа в основном состоянии на 0,11 эВ (2,4 ккал/моль)*. Формальная энергия связи двух компонентов эндокомплекса получается положительной только при учете уменьшения энергии "нулевых" колебаний углеродной оболочки вследствие переноса на нее электрона.

Равновесная структура эндокомплекса в квазиквинтетном состоянии ($A//C_1$)—Fe@C₆₀ значительно отличается от равновесной структуры в основном состоянии: ядро атома железа на 28 пм ближе к центру инерции оболочки, а расстояние от него до ядра ближайшего атома углерода увеличено на 8 пм (см. рисунок). Вместе с тем изменение электронной конфигурации катиона железа и свободной валентности эндокомплекса $D_{\text{mol}} = 2(\langle S^2 \rangle - \langle S \rangle^2) \approx 4,15$ а.е.** пренебрежимо мало.

Расчеты, выполненные нами с использованием других вариантов (U)DFT (с меньшей долей обменной составляющей), дали меньшие величины квадрата спина и спиновой заселенности катиона железа в эндокомплексе ($A_1//C_{3v}$)—Fe@C₆₀ (табл. 3).

* Наряду с основной конфигурацией $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$ свободного атома железа мы получили возбужденную конфигурацию $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^7 4s$ с относительной энергией 0,57 эВ (13,2 ккал/моль) при тех же спиновых характеристиках M_S 2 и $\langle S^2 \rangle$ 6,0 а.е.

** Понятие о свободной валентности (удвоенной дисперсии спина в однодетерминантном приближении), соответствующее понятию о числе неспаренных электронов [23], обсуждается в работе [24]. В случае определенного спинового состояния величина D , в отличие от дисперсии квадрата спина $\langle S^4 \rangle - \langle S^2 \rangle^2$, не исчезает, а становится равной удвоенному спиновому квантовому числу.



Локализация катиона железа (показан черным цветом)
в равновесных ядерных конфигурациях эндокомплекса

Т а б л и ц а 3

Характеристики эндокомплекса $(C_{3v})\text{—Fe@C}_{60}$, вычисленные при $M_S 1$ с использованием различных функционалов метода (U)DFT/сс-рVDZ

Метод	$\langle S^2 \rangle$, а.е.	$n^s(M)$, а.е.	Δ , пм	Fe—C, пм	$ \langle \mu \rangle $, Д
(U)BPW91	2,26	2,22	187,5	205,1	1,31
(U)BLYP	2,28	2,24	184,6	208,1	1,11
(U)B3LYP	2,92	2,92	171,5	214,2	1,01
(U)PBE0	3,07	3,05	172,2	212,7	1,15

Эндотермический эффект перегруппировки по Стоуну—Уэйлсу $\text{Fe@C}_{60} \rightarrow \text{Fe@iso-C}_{60}$ превышает 1 эВ (см. табл. 1). Отметим для сравнения, что расчетная энергия полого изомера *iso-C*₆₀ на 1,68 эВ (38,7 ккал/моль) выше энергии полого бакминстерфуллерена C₆₀ [18]. Характеристики нескольких состояний изомера, отвечающих минимумам потенциала межатомного взаимодействия, но различающихся квадратом спина и равновесным положением ядра железа внутри фуллереновой полости, приведены в табл. 1 и 2. В возбужденном квазисептетном состоянии эндокомплекса Fe@iso-C_{60} атом железа удерживает один 4s-электрон, и его ядро расположено вблизи центра инерции углеродной оболочки.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Атом железа, делокализованный внутри молекулы бакминстерфуллерена, взаимодействует преимущественно с шестиатомным циклом, ослабляя в нем углерод-углеродные связи и уменьшая альтернирование их длин. Вследствие передачи электрона углеродной оболочке и малого

энергетического интервала между основным и возбужденным состояниями реакционная способность фуллерена повышена. Расчетная величина свободной валентности эндокомплекса одна и та же для низшего по энергии гибридного спинового состояния и вышележащего квазиквintетного состояния, близка к свободной валентности атома железа вне полости ($D_{\text{Fe}} = 4$). Вычисленные спиновые заселенности железа и фуллерена в составе эндокомплекса соответствуют магнитным моментам 3 магнетона Бора (Fe) и 1 магнетон Бора (C_{60}).

Локализация ядра Fe в области какого-либо шестиатомного цикла поляризует отрицательно заряженную углеродную оболочку так, что заряды ближайших к ядру атомов Fe превосходят по абсолютной величине заряды более удаленных атомов, но вектор дипольного момента эндокомплекса направлен от центра инерции углеродной оболочки к ядру Fe.

Перегруппировка эндокомплекса по Стоуну—Уэйлсу термически не достижима.

Работа поддержана Российским научным фондом (грант № 14-31-00022).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pradeep T., Kulkarni G.U., Kannan K.R., Guru Row T.N., Rao C.N.R. // J. Am. Chem. Soc. – 1992. – **114**. – P. 2272.
2. Кольцов В.К. // Вестн. РФФИ. – 2008. – **59**, № 3. – С. 54.
3. Popov A.A., Yang S., Dunsch L. // Chem. Rev. – 2013. – **113**. – P. 5989.
4. Asaji T., Ohba T., Uchida T., Minezaki H., Ishihara S., Racz R., Muramatsu M., Biri S., Kitagawa A., Kato Y., Yoshida Y. // Rev. Sci. Instrum. – 2014. – **85**. – P. 02A936-1.
5. Sueki K., Kikuchi K., Akiyama K., Sawa T., Katada M., Ambe S., Ambe F., Nakahara H. // Chem. Phys. Lett. – 1999. – **300**. – P. 140.
6. Perdew J.P., Wang Y. // Phys. Rev. (B). – 1992. – **45**. – P. 13244.
7. Becke A.D. // Phys. Rev. (A). – 1988. – **38**. – P. 3098.
8. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. // Phys. Rev. Lett. – 1996. – **77**. – P. 3865.
9. Tang C.-M., Deng K.-M., Yang J.-L., Wang X. // Chin. J. Chem. – 2006. – **24**. – P. 1133.
10. Estrada-Salas R.E., Valladares A.A. // J. Mol. Struct. (THEOCHEM). – 2008. – **869**. – P. 1.
11. Javan M.B., Tajabor N., Behdani M., Rokn-Abadi M.R. // Physica (B). – 2010. – **405**. – P. 4937.
12. Troullier N., Martins J.L. // Phys. Rev. (B). – 1991. – **43**. – P. 1993.
13. McWeeny R. // J. Chem. Phys. – 1951. – **19**. – P. 1614.
14. Mulliken R.S. // J. Chem. Phys. – 1955. – **23**. – P. 1833.
15. Stone A.J., Wales D.J. // Chem. Phys. Lett. – 1986. – **128**. – P. 501.
16. Bettinger H.F., Yakobson B.I., Scuseria G.E. // J. Am. Chem. Soc. – 2003. – **125**. – P. 5572.
17. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Scalmani G., Barone V., Mennucci B., Petersson G.A., Nakatsuji H., Caricato M., Li X., Hratchian H.P., Izmaylov A.F., Bloino J., Zheng G., Sonnenberg J.L., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Montgomery J.A., Jr., Peralta J.E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J.J., Brothers E., Kudin K.N., Staroverov V.N., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J.C., Iyengar S.S., Tomasi J., Cossi M., Rega N., Millam J.M., Klene M., Knox J.E., Cross J.B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Martin R.L., Morokuma K., Zakrzewski V.G., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Dapprich S., Daniels A.D., Farkas Ö., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cioslowski J., Fox D.J. Gaussian 09, Rev. C.01. – Wallingford CT: Gaussian, Inc., 2010.
18. Semenov S.G., Makarova M.V. // Russ. J. Gen. Chem. – 2015. – **85**. – P. 889.
19. Adamo C., Barone V. // J. Chem. Phys. – 1999. – **110**. – P. 6158.
20. Reed A.E., Weinstock R.B., Weinhold F. // J. Chem. Phys. – 1985. – **83**. – P. 735.
21. David W.I.F., Ibberson R.M., Matthewman J.C., Prassides K., Dennis T.J.S., Hare J.P., Kroto H.W., Taylor R., Walton D.R.M. // Nature. – 1991. – **353**. – P. 147.
22. Hedberg K., Hedberg L., Bethune D.S., Brown C.A., Dorn H.C., Johnson R.D., Vries de M. // Science. – 1991. – **254**. – P. 410.
23. Takatsuka K., Fueno T., Yamaguchi K. // Theor. Chim. Acta. – 1978. – **48**. – P. 175.
24. Semenov S.G., Bedrina M.E., Klemeshev V.A., Makarova M.V. // Opt. & Spectrosc. – 2014. – **117**. – P. 516.