Письма в ЖЭТФ, том 92, вып. 10, с. 730 – 734 © 2010 г. 25 ноября

Экзальтация поляризуемости эндофуллеренов $X@C_n$ ($n = 20, 24, 28, 36, 50, 60$; X – атом благородного газа)

Д. Ш. Сабиров,[1], *Р. Г. Булгаков*

Институт нефтехимии и катализа РАН, 450075 Уфа, Россия

Поступила в редакцию 30 августа 2010 г.

Методом теории функционала плотности обнаружено и изучено явление экзальтации поляризуемости в молекулах эндоэдральных комплексов фуллеренов C_{20}, C_{24}, C_{28}, C_{36}, C_{50} и C_{60} с атомами благородных газов He, Ne, Ar, Kr. Установлено, что знак экзальтации поляризуемости $\Delta\alpha$ зависит от количества атомов в молекуле фуллерена.

Эндоэдральные комплексы фуллеренов (эндофуллерены) представляют собой особый класс топологических соединений, в которых атом или группа атомов расположены во внутренней полости фуллеренов [1]. Интерес к этим соединениям обусловлен многими причинами. В частности, такие комплексы предполагается использовать для хранения различных газов: так, было показано, что в фуллереновый кор при высоких температуре и давлении можно внедрить атомы благородных газов, молекулу водорода [2, 3], описаны открытые производные фуллерена C_{60} с внедренной молекулой воды [4]. Полученные к настоящему времени эндоэдральные комплексы фуллеренов с металлами перспективны для использования в молекулярных машинах и создания радиофармацевтических препаратов [5].

Однако эндофуллерены изучены значительно меньше, чем “пустые” фуллерены, что связано с трудностями их синтеза в значительных количествах, выделения и иногда неустойчивостью. Остается мало изученным вопрос о влиянии фуллереновой “клетки” на электронное строение инкапсулированного атома. Поэтому для изучения строения эндофуллеренов используются методы квантовой химии [6 – 12], среди которых особое место занимают методы теории функционала плотности, позволяющие получать надежные теоретические оценки строения и физических свойств эндофуллеренов [9 – 12]. Например, методами теории функционала плотности B3LYP в сочетании с разными базисными наборами было исследовано образование эндофуллеренов $X@C_n$ ($n \leq 60$; X = He, Ne, Ar) и установлено, что устойчивость эндоэдрального комплекса сильно зависит от размера фуллеренового каркаса [9].

При изучении эндоэдральных комплексов традиционно уделяется основное внимание двум аспектам – определению равновесного положения эндоатома в структуре комплекса и изменению полной энергии системы при образовании комплекса. Другим энергетическим параметрам эндофуллеренов уделяется гораздо меньшее внимание. Например, в литературе отсутствуют данные о поляризуемости эндофуллеренов. Вместе с тем ранее была показана ключевая роль поляризуемости фуллеренов в фотофизических [13] и химических [14] процессах с их участием. Поляризуемости (и гиперполяризуемости) углеродных кластеров посвящены теоретические работы [15 – 18], данные которых могут быть использованы при анализе межмолекулярных взаимодействий, оптических эффектов, вычислении индуцированных дипольных моментов и др.

Известно, что межмолекулярные взаимодействия (например, образование ван-дер-ваальсовых комплексов), сопряжение двойных связей могут приводить к увеличению средней поляризуемости молекулы. Характерным для этого эффекта, называемого экзальтацией поляризуемости, является несовпадение истинной поляризуемости комплекса и поляризуемости комплекса, вычисленной по аддитивной схеме [19, 20].

Настоящая работа посвящена теоретическому изучению поляризуемости эндофуллеренов $X@C_n$ ($n = 20, 24, 28, 36, 50, 60$; X – атом благородного газа). Эти эндоэдральные комплексы были выбраны потому, что, как показано в более ранних работах [8, 9], перенос заряда между эндоатомами и фуллереновой клеткой несуществен, а это позволяет отнести наблюдаемые закономерности изменения поляризуемости к эффекту ”чистого” инкапсулирования (с минимальным переносом заряда).

Тензоры поляризуемости фуллеренов C_{20} (группа симметрии C_i), C_{24} (D_{6d}), C_{28}-2 (T_d), C_{36}-15 (D_{6h}), C_{50}-271 (D_{5h}), C_{60} (I_h) (нумерация изомеров в соответствии с [21]) и их эндоэдральных комплексов рас-

[1] e-mail: sabirovdsh@bsu.bashedu.ru

Таблица 1

Средние поляризуемости фуллеренов и их эндоэдральных комплексов X@C_n (n = 20, 24, 28, 36, 50, 60; X = He, Ne, Ar, Kr, Xe), ат. ед.

Фуллерен	Без эндоатома	He	Ne	Ar	Kr	Xe
C_{20} (C_i)	187.54	187.86	193.72	203.30	–	–
C_{24} (D_{6d})	217.95	217.30	220.37	231.82	–	–
C_{28}-2* (T_d)	272.89	272.32	274.48	282.16	–	–
C_{36}-15* (D_{6h})	353.67	353.91	353.46	357.08	359.34	–
C_{50}-271* (D_{5h})	466.34	465.88	466.15	468.07	468.66	470.54
C_{60} (I_h)	558.23	557.47	557.51	559.27	560.03	560.31

*Примечание: Цифры 2, 15, 271 означают номер изомера, согласно принятой номернклатуре различных изомеров фуллеренов [21].

считывали методом PBE [22] с базисным набором 3z [23] (программа "Природа" [24]). Этот метод с высокой точностью воспроизводит экспериментальные значения средней поляризуемости фуллеренов C_{60} и C_{70}: рассчитанные методом PBE/3z средние поляризуемости α этих фуллеренов составляют 558.23 [25] и 693.23 [13], соответственно, что хорошо согласуется с экспериментально полученными величинами $\alpha(C_{60}) = 540.00$ [26] и $\alpha(C_{70}) = 687.83$ ат. ед. [27] (1 ат. ед. $= 0.148\,\text{Å}^3$).

Строение фуллеренов, их эндоэдральных комплексов X@C_n (n = 20, 24, 28, 36, 50, 60; X = He, Ne, Ar), Kr@C_{36} и X@C_{60} (X = Kr, Xe) было полностью оптимизировано. При моделировании строения эндоатом X помещался в центр масс молекулы фуллерена, после чего проводилась оптимизация. После оптимизации симметрия системы не изменялась. Все стационарные точки на поверхности потенциальной энергии являлись минимумами (согласно решению колебательной задачи).

Тензоры поляризуемости рассчитывали в произвольной системе координат, после чего проводили процедуру диагонализации и вычисляли α по формуле

$$\alpha = \frac{1}{3}(\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}), \qquad (1)$$

где α_{ii} – компоненты диагонализированного тензора поляризуемости.

Далее вычисляли значение экзальтации поляризуемости в эндоэдральном комплексе:

$$\Delta\alpha = \alpha_{X@C_n} - (\alpha_{C_n} + \alpha_X), \qquad (2)$$

где α_X – поляризуемость эндоатома, рассчитанная методом PBE/3z ($\alpha_{\mathrm{He}} = 0.06$, $\alpha_{\mathrm{Ne}} = 1.49$, $\alpha_{\mathrm{Ar}} = 8.00$, $\alpha_{\mathrm{Kr}} = 11.56$, $\alpha_{\mathrm{Xe}} = 19.85$ ат. ед.).

Оптимизированные структуры эндофуллеренов характеризуются той же группой симметрии, что и исходные фуллерены, что находится в согласии с проведенными ранее расчетами [9]. Практически во всех случаях величина переноса заряда $\Delta q \approx 0$.

Средние поляризуемости фуллеренов и их эндоэдральных комплексов, рассчитанные по формуле (1), сведены в табл.1. Видно, что средняя поляризуемость молекул фуллеренов возрастает с увеличением числа атомов углерода в молекуле фуллерена. Аналогичная закономерность наблюдается и в случае эндофуллеренов, содержащих эндоатомы одного вида. Таким образом, поляризуемость эндофуллерена определяется, в первую очередь, поляризуемостью соответствующего "пустого" фуллерена, поскольку в уравнении (2) $\alpha_{C_n} \gg \alpha_{C_X}$.

Зависимость $\Delta\alpha$ для эндофуллеренов от атомного радиуса инкапсулированного атома приведена на рис.1. Из рисунка видно, что с увеличением размера

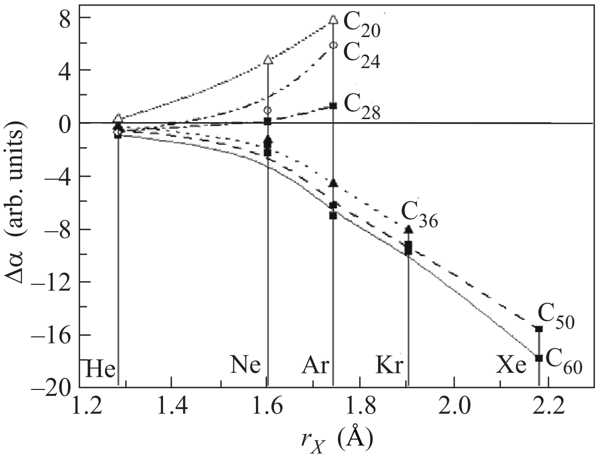

Рис.1. Зависимость экзальтации поляризуемости эндофуллеренов от атомного радиуса инкапсулированного атома благородного газа (значения r_X взяты из [28])

X во всех случаях абсолютное значение $\Delta\alpha$ возрастает, что объясняется возрастающим взаимодействием электронных облаков эндоатома и атомов углеродного каркаса по мере увеличения r_X.

Рассчитанные значения экзальтации поляризуемости $\Delta\alpha$ представлены в табл.2. Для всех эндофуллеренов $\alpha_{X@C_n} \neq (\alpha_{C_n} + \alpha_X)$ и $\Delta\alpha \neq 0$. Далее полученные значения $\Delta\alpha$ были проанализированы в двух аспектах: была изучена зависимость $\Delta\alpha$ от размера фуллерена и от размера инкапсулированного атома.

Таблица 2

Значения экзальтации поляризуемости эндофуллеренов X@C$_n$ (n = 20, 24, 28, 36, 50, 60; X = He, Ne, Ar, Kr, Xe), ат. ед.

Фуллерен	He	Ne	Ar	Kr	Xe
C_{20} (C_i)	+0.26	+4.69	+7.76	–	–
C_{24} (D_{6d})	–0.71	+0.93	+5.87	–	–
C_{28}-2 (T_d)	–0.63	+0.10	+1.27	–	–
C_{36}-15 (D_{6h})	–0.27	–1.25	–4.59	–8.15	–
C_{50}-271 (D_{5h})	–0.52	–1.68	–6.27	–9.24	–15.66
C_{60} (I_h)	–0.91	–2.30	–7.05	–9.76	–17.86

Наиболее интересным в обнаруженных зависимостях является тот факт, что для эндоэдральных комплексов фуллеренов C_{20}, C_{24}, C_{28} наблюдается положительная экзальтация поляризуемости, то есть поляризуемость эндофуллерена увеличивается по сравнению с поляризуемостью исходных фуллерена и атома благородного газа, тогда как для эндоэдральных комплексов фуллеренов C_{36}, C_{50}, C_{60} экзальтация поляризуемости отрицательна (в случае комплексов He@C$_n$ $\Delta\alpha \approx 0$ для всех n). Как известно [29], поляризуемость атома/молекулы, имеющая размерность объема, характеризует "заполнение" пространства электронным облаком атома/молекулы. Очевидно, знак $\Delta\alpha$ определяется не природой X, а соотношением размеров атома гостя и полости хозяина в эндофуллерене. Поэтому мы предполагаем, что, в случае малых фуллеренов ($n \leq 28$) эндоатом оказывает существенное давление на электронное облако углеродной клетки, что приводит к "выдавливанию" электронной плотности из внутренней полости клетки и вызывает увеличение поляризуемости системы ($\Delta\alpha > 0$, рис.2). В случае фуллеренов большего размера ($n \geq 36$), видимо, имеет место обратная картина (рис.2): преобладает давление электронного облака углеродной клетки на эндоатом, в результате чего атом сжимается, и поляризуемость системы понижается ($\Delta\alpha < 0$). В пользу этого предположения говорит известный факт [30] сжатия атомов металлов в эндоэдральных комплексах (например, в $Sc_3@C_{82}$).

Поскольку при внедрении эндоатома происходит незначительное расширение углеродной клетки (сопровождающееся удлинением связей C–C; подробно

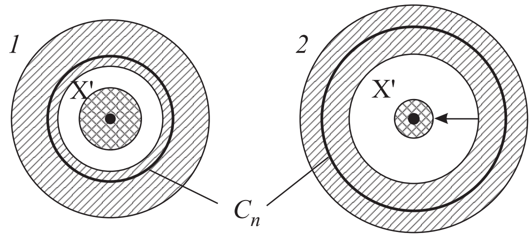

Рис.2. Два типа экзальтации поляризуемости в эндофуллеренах: *1* – для углеродных каркасов с $n \leq 28$, *2* – $n \leq 36$; X′ – сжатый эндоатом. Линии схематично отображают углеродные каркасы, заштрихованные области – электронные облака молекул фуллерена и эндоатома

этот вопрос исследован в [9]), то для изучения $\Delta\alpha$ от размера эндофуллерена удобнее использовать не линейные размеры углеродного каркаса, а число атомов углерода n в эндофуллерене. Зависимость экзальтации поляризуемости эндофуллеренов He@C$_n$, Ne@C$_n$, Ar@C$_n$, Kr@C$_n$ от n показана на рис.3.

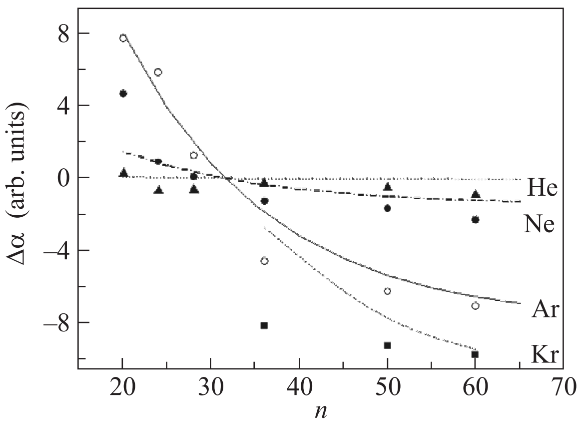

Рис.3. Зависимость экзальтации поляризуемости эндофуллеренов от числа атомов углерода в молекуле. Точки – значения $\Delta\alpha$, рассчитанные по уравнению (2), линии – зависимости, полученные с помощью модельного потенциала (10)

Для всех типов эндофуллеренов характерно уменьшение $\Delta\alpha$ с увеличением размера эндофуллерена. Следуя предложенному механизму экзальтации поляризуемости в эндофуллеренах (рис.2), можно предположить, что для эндофуллеренов с инкапсулированным атомом X одного типа $\Delta\alpha \to -\alpha_X$ с ростом n, тогда как $\Delta\alpha \to \alpha_X$ при $n \to n_{\min} = 20$, то есть

$$\Delta\alpha_{\max} = \alpha_X, \tag{3}$$

$$\Delta\alpha_{\min} = -\alpha_X. \tag{4}$$

Представим величину экзальтации поляризуемости эндофуллеренов с одинаковым X в виде

$$\Delta\alpha = \Delta\alpha_{\max} - \Delta\alpha_1 - \Delta\alpha_2, \qquad (5)$$

где $\Delta\alpha_1$ – функция, описывающая уменьшение поляризуемости эндоатома X с ростом n вследствие давления углеродной клетки; $\Delta\alpha_2$ – функция, описывающая уменьшение поляризуемости углеродной клетки с ростом n вследствие ее давления на эндоатом. Далее,

$$\Delta\alpha_1 = \alpha_X - \alpha_{X'}, \qquad (6)$$

где $\alpha_{X'} = \alpha_X f(n)$ – поляризуемость сжатого эндоатома: $\alpha_{X'} \to \alpha_X$ с ростом n:

$$\Delta\alpha_1 = \alpha_X(1 - f(n)). \qquad (7)$$

Примем в первом приближении $f(n) = \exp(-\kappa(n - n_{\min}))$, где κ – коэффициент, учитывающий влияние размера углеродной клетки на поляризуемость эндоатома. Тогда

$$\Delta\alpha_1 = \alpha_X(1 - \exp(-\kappa(n - n_{\min}))). \qquad (8)$$

Предположив, что $\Delta\alpha_2 \approx \Delta\alpha_1$, с учетом (5) и (8) после небольших преобразований получим

$$\Delta\alpha = \alpha_X(2\exp(-\kappa(n - n_{\min})) - 1). \qquad (9)$$

При $\kappa = 0.06$ для $n \to n_{\min} = 20$ и $n \to \infty$ выполняются соотношения (3) и (4), соответственно. В конечном виде модельный потенциал, описывающий зависимость $\Delta\alpha$ от n, имеет вид

$$\Delta\alpha = \alpha_X(2e^{-0.06(n-20)}) - 1). \qquad (10)$$

Зависимости $\Delta\alpha$ от n для эндофуллеренов с разным эндоатомом X, полученные с помощью уравнения (10), приведены на рис.3. Видно, что модельный потенциал (10) с достаточной точностью описывает полученные методом PBE/3z данные по экзальтации поляризуемости в эндофуллеренах с инкапсулированным атомом благородного газа, что свидетельствует в пользу предложенного механизма взаимного влияния эндоатома и углеродной клетки (рис.2). Однако предложенное объяснение не раскрывает причин разного характера зависимостей $\Delta\alpha = f(r_X)$ от величины n; для ответа на этот вопрос будут проведены дополнительные исследования.

Теоретическое изучение поляризуемости эндоэдральных комплексов фуллеренов с благородными газами в рамках теории функционала плотности показало, что экзальтация поляризуемости эндофуллеренов зависит от размера углеродного каркаса C_n: для эндоэдральных комплексов малых фуллеренов величина $\Delta\alpha$ положительна, тогда как в случае эндофуллеренов с $n \geq 36$ – отрицательна. Очевидно, что знак и величина экзальтации поляризуемости эндофуллеренов могут варьироваться посредством функционализации фуллереновых каркасов, а также при инкапсулировании в молекулы фуллеренов атомов и молекул разного вида.

Работа выполнена при финансовой поддержке Президиума Российской Академии Наук (Программа # 21 "Основы фундаментальных исследований нанотехнологий и наноматериалов").

1. Y. Rubin, Topics in Current Chemistry **199**, 67 (1999).
2. B. Pietzak, M. Waiblinger, T. A. Murphy et al., Chem. Phys. Lett. **279**, 259 (1997).
3. M. Saunders, H. A. Jimenez-Vazquez, R. J. Cross et al., J. Amer. Chem. Soc. **116**, 2193 (1994).
4. S. Iwamatsu, T. Uozaki, K. Kobayashi et al., J. Amer. Chem. Soc. **126**, 2668 (2004).
5. S. Liu and Sh. Sun, J. Organomet. Chem. **559**, 7486 (2000).
6. M. Bühl and W. Thiel, Chem. Phys. Lett. **233**, 585 (1995).
7. Ş. Erkoç and L. Türker, J. Mol. Struct. (Theochem) **634**, 195 (2003).
8. S. Guha and K. Nakamoto, Coord. Chem. Rev. **249**, 1111 (2005).
9. Н. Н. Бреславская, А. А. Левин, А. Л. Бучаченко, Изв. АН, Сер. хим. 18 (2004).
10. H. A. Jimenez-Vasquez, J. Tamariz, and R. J. Cross, J. Phys. Chem. A **105**, 1315 (2001).
11. D. Moran, F. Stahl, E. D. Jemmis et al., J. Phys. Chem. A **106**, 5144 (2002).
12. X. Lu and Zh. Chen, Chem. Rev. **105**, 3643 (2005).
13. Р. Г. Булгаков, Д. И. Галимов, Д. Ш. Сабиров, Письма в ЖЭТФ **85**, 767 (2007).
14. Д. Ш. Сабиров, Р. Г. Булгаков, С. Л. Хурсан и др., Докл. АН **425**, 196 (2009).
15. Y. Luo, Chem. Phys. Lett. **289**, 350 (1998).
16. C. E. Moore, B. H. Cardelino, D. O. Frazier et al., J. Mol. Struct. (Theochem) **454**, 135 (1998).
17. A. Alparonea, V. Librando, and Z. Minnitia, Chem. Phys. Lett. **460**, 151 (2008).
18. О. В. Седельникова, Л. Г. Булушева, А. В. Окотруб, ФТТ **51**, 815 (2009).
19. G. Cuesta, J. S. Marín, T. B. Pedersen et al., Phys. Chem. Chem. Phys. **10**, 361 (2008).
20. А. Н. Верещагин, *Поляризуемость молекул*, М.: Наука, 1980, с. 176.
21. P. W. Fowler and D. E. Manolopoulos, *An Atlas of Fullerenes*, Oxford: Clarendon, 1995.

22. J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).
23. D. N. Laikov, Chem. Phys. Lett. **416**, 116 (2005).
24. Д. Н. Лайков, Ю. А. Устынюк, Изв. АН, Сер. хим. 804 (2005).
25. D. Sh. Sabirov, S. L. Khursan, and R. G. Bulgakov, J. Mol. Graph. Model. **27**, 124 (2008).
26. В. А. Мальцев, О. А. Нерушев, С. А. Новопашин и др., Письма в ЖЭТФ **57**, 634 (1993).
27. I. Compagnon, R. Antoine, M. Broyer et al., Phys. Rev. A **64**, 025201 (2001).
28. J. Emsley, *The Elements*, Oxford: Clarendon Press, 1991.
29. В. М. Татевский, *Строение молекул*, М.: Химия, 1977, с. 512.
30. A. L. Buchachenko, J. Phys. Chem. B **105**, 5839 (2001).