

02:07

## Триплетные молекулы группы симметрии $D_5$ на основе фуллерена $C_{60}$

© С.С. Моливер, Ю.Ф. Бирюлин

Ульяновский государственный университет  
Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, С.-Петербург  
E-mail: biryulin@nano.ioffe.rssi.ru

Поступило в Редакцию 4 июля 2000 г.

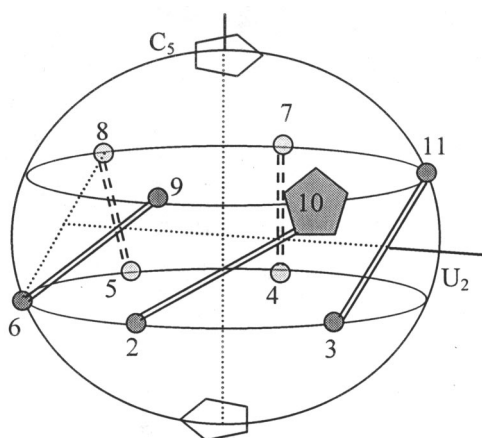
Проведен квантово-химический анализ возможности получить спин-триплетное основное состояние в высокосимметричных химических производных молекулы фуллерена с пятью насыщенными двойными связями — изомерах вида  $D_5-C_{60}(R - r_6 - R)_5$ , где радикал — это атом водорода или метильная группа. Найдены энергии образования (гидрированный изомер эндометричен, а метилированный — экзотермичен), а также энергии термов. Основное состояние, спиновый триплет  $e_1^2(^3A_2)$ , лежит примерно на 0.3 eV ниже бесспиновых. Результаты расчета можно интерпретировать в рамках приближения сильной связи для базисных  $sp$  орбиталей фуллерена (радиально направленных гибридных  $C2p$  атомных орбиталей). Делокализованность открытой электронной оболочки изомеров по большой поверхности фуллерена позволяет с большой уверенностью предположить, что именно спин-триплетное состояние будет основным, а не стабилизированное эффектом Яна–Теллера  $e_1^2(^1E_2)$ .

**Введение.** Рассмотрим химическую модификацию молекулы фуллерена, при которой происходит частичное насыщение ковалентной связи  $r_6$ , разграничивающей две гексагональные грани фуллерена. Соответствующие производные с  $n$  насыщенными связями обозначим  $C_{60}(R_1 - r_6 - R_2)_n$ . Такая модификация происходит, например, при метилировании фуллерена, когда радикалом является  $CH_3$ , или гидрировании, когда радикал — атом водорода. Химический синтез фуллерен-содержащих звездообразных полистиролов [1] дает пример смешанного насыщения вида  $C_{60}(CH_3 - r_6 - H)_n$ , где метильная группа изображает полимерную цепочку, присоединенную к фуллерену.

Модель сильной связи [2] и квантово-химический расчет [3] показывают, что изменение электронной структуры  $\pi$ -оболочки при такой химической модификации описывается влиянием ближайшего мономер-

ного звена полимера, например метильной группы. Эти теоретические выводы подтверждаются оптическими спектрами пленок и растворов фуллеренсодержащих звездообразных полистиролов с переменным числом  $n$  присоединенных ковалентно лучей полимера [2]. Высокосимметричные изомеры фуллерена представляют особый интерес [3]: во-первых, потому, что имеют большую теплоту образования, чем низкосимметричные и, следовательно, синтезируются в большей концентрации; во-вторых, потому, что при высокой симметрии химической модификации  $\pi$ -оболочки фуллерена становится возможным вырождение как орбитальное, так и спиновое и, как следствие, основное состояние может подвергнуться эффекту Яна–Теллера или оказаться спин-триплетным.

Ниже проводится теоретический квантово-химический анализ возможности получить спин-триплетное основное состояние в изомерах типа  $D_5-C_{60}(R - r_6 - R)_5$ . Первое указание на такую возможность было получено ранее [3], техника расчетов по методу открытой оболочки (ROHF, согласно квантово-химической терминологии), а также параме-

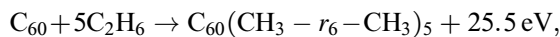
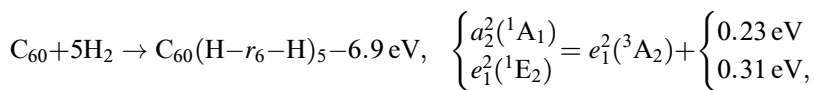


**Рис. 1.** Схема построения изомеров "тропик". Атомы углерода фуллерена сгруппированы в 12 правильных пятиугольников со стороной  $r_5$ , которые образованы сечением вершин икосаэдра. Для лучшего восприятия показаны только некоторые из пятиугольников, их относительный размер уменьшен по сравнению с истинным. Выделенные связи  $r_6$  опоясывают одну из осей пятого порядка, сохраняются диэдрические оси типа  $U_2$ .

тризация атомных орбиталей углерода [4] хорошо зарекомендовали себя при решении задач о вакансии в алмазе [5] и об электронной структуре трехмерного графита [6].

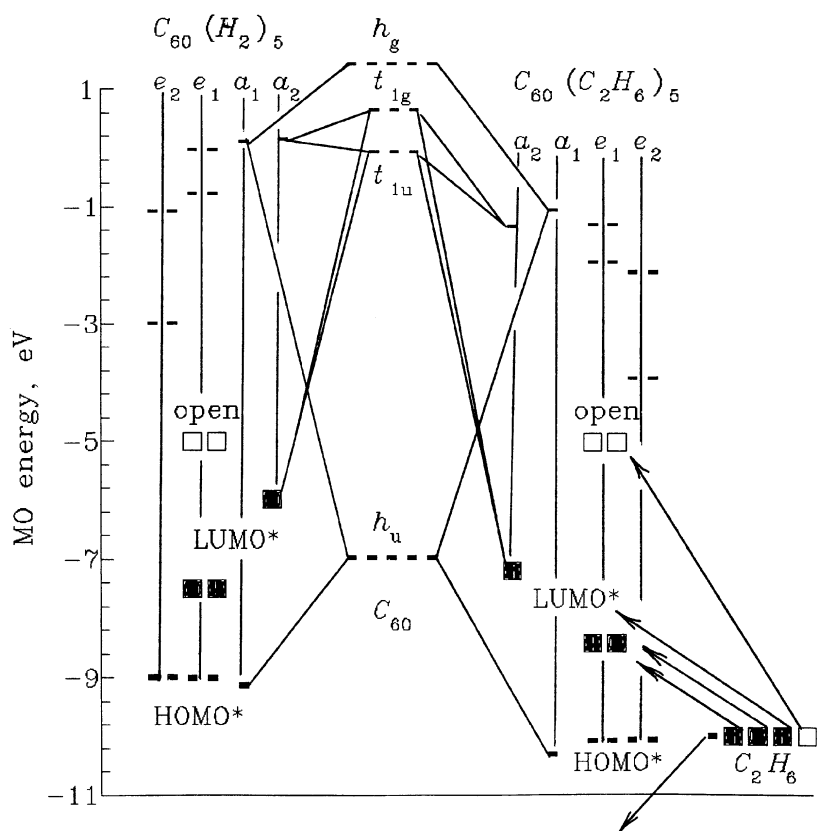
**Квантово-химический расчет.** Изомеры  $D_5 - C_{60}(R - r_6 - R)_5$  имеют конфигурацию насыщенных связей "тропик" [3] (рис. 1, см. таблицу). Начальное приближение (Хюккеля) для изомеров обоого типа, гидрированного и метилированного, имеет близкие по энергии верхние молекулярные орбитали (МО): синглет и орбитальный дублет. Таким образом, самосогласованный расчет можно начинать для состояния либо с замкнутой оболочкой (конфигурация  $a_2^2$ , терм  $^1A_1$ ), либо с открытой (конфигурация  $e_1^2$ , термы  $^1E_2$ ,  $^1A_1$  и  $^3A_2$ ).

Коэффициенты ROHF для термов конфигурации  $e_1^2$  [5] для групп  $D_5$  и  $C_{3v}$  совпадают. Расчет показывает, что, несмотря на четность полного числа электронов и ковалентный характер связей, основным состоянием обоих изомеров является спиновый триплет. Ниже приводятся энергии образования изомеров и энергии термов относительно основного. Гидрированный изомер эндотермичен, а метилированный — экзотермичен:



$$\begin{cases} e_1^2(^1E_2) \\ a_2^2(^1A_1) \end{cases} = e_1^2(^3A_2) + \begin{cases} 0.26 \text{ eV} \\ 0.32 \text{ eV} \end{cases}. \quad (1)$$

Электронная структура обоих изомеров ясна из рис. 2, где показаны верхние заселенные и нижние пустые уровни молекулы фуллеренов [3] (в центре) и изомеров (слева и справа). Уровни МО открытых оболочек (пустые квадраты) нарисованы произвольно, поскольку в отличие от орбитальных энергий МО замкнутой и виртуальной оболочек орбитальные энергии этих МО, найденные по методу ROHF, не равны собственным значениям матрицы Фока. Поэтому теорема Купманса [7] об ионизации и электронном сродстве неприменима к этим орбитальным энергиям, их положение на рис. 2 указывает на электронную конфигурацию: все орбитали ниже данных полностью заселены (замкнутая оболочка), а выше данных — пустые (виртуальная оболочка).



**Рис. 2.** Схема образования молекулярных орбиталей изомеров из молекулярных орбиталей фуллера. Орбитальные энергии (уровни) изомеров сгруппированы в столбцы в соответствии с их неприводимыми представлениями (см. таблицу), как показывают вертикальные прямые. Незаполненные МО расположены выше условного уровня открытой оболочки изомеров open и указаны тонкими штрихами. Для невырожденных МО изомеров линиями показано, расщеплением каких оболочек в поле  $D_5$  они образованы. Справа условно показан источник электронов, легирующий верхние МО изомеров: десять электронов верхних заполненных орбиталей пяти молекул этана или водорода (1).

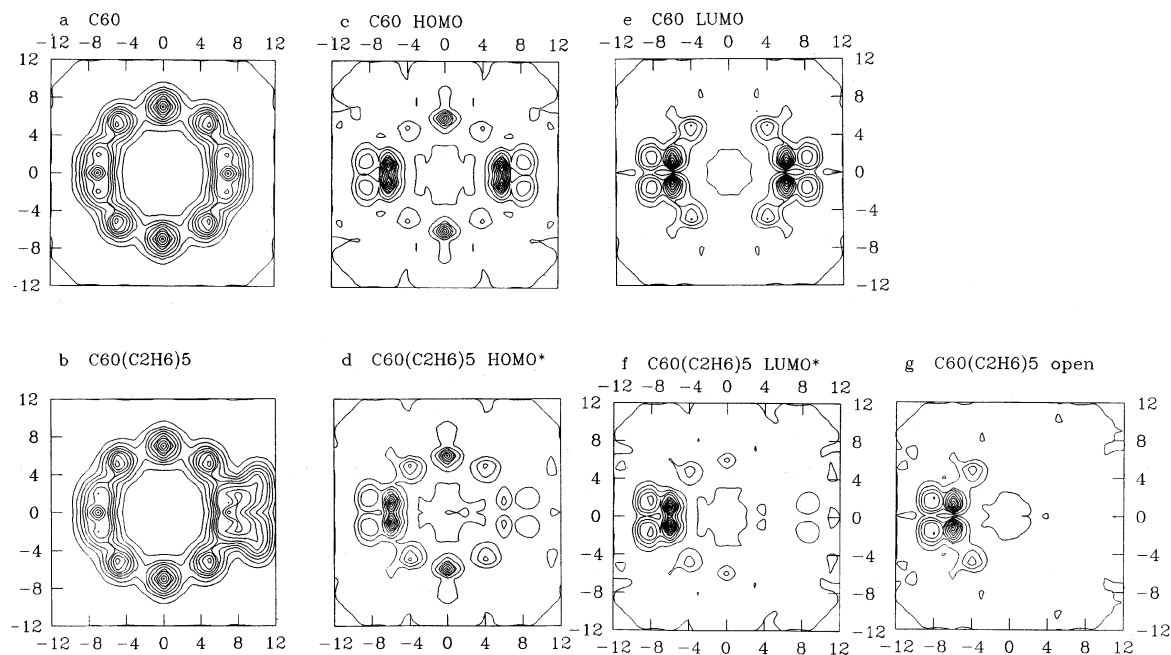
Классифицировать МО изомеров по неприводимым представлениям удалось либо по знакам коэффициентов МО ЛКАО на атомах, переходящих друг в друга при вращениях вокруг осей  $U_2$  (случай невырожденных МО  $a_1$  и  $a_2$ ), либо по парциальной электронной плотности, в зависимости от того, являются ли оси  $U_2$  узловыми (тогда это МО  $e_1$ , как на карте  $g$  рис. 2), или нет ( $e_2$ ).

**Обсуждение результатов и выводы.** Покажем, что результаты расчета можно интерпретировать в рамках приближения сильной связи для базисных  $p\pi$  орбиталей (радиально направленных гибридных атомных  $C2p$  орбиталей) [8]. Эти базисные орбитали образуют оболочку симметрии  $I_h$  молекулы фуллерена  $C_{60}$ : LUMO  $t_{1u}$ , (LUMO+1)  $t_{1g}$ , (LUMO+2)  $h_g$  и НОМО  $h_u$ , орбитальные энергии которых показаны на рис. 2; при понижении симметрии они расщепляются, как указано в последнем столбце таблицы.

Из схемы МО рис. 2 видно, что указанных оболочек молекулы фуллерена достаточно для получения МО любого представления, с точки зрения симметрии даже и оболочки выше LUMO не обязательны для разложения МО изомеров по орбиталям фуллерена. Вопрос же о минимально необходимом числе базисных орбиталей для количественного успеха приближения сильной связи решается с помощью сравнения парциальных электронных плотностей оболочек фуллерена и групп орбиталей изомеров, указанных на рис. 2 как НОМО\* и LUMO\*. Электронные плотности построены в виде карт уровней в плоскости, проходящей через диэлектрическую ось  $U_2$  (рис. 3).

Полные электронные плотности ( $a$ ) и ( $b$ ) визуализируют молекулу фуллерена и ее метилированный изомер. Остальные карты рис. 3 показывают, что нет никакого вклада орбиталей метильных групп (для гидрированного изомера — атомов водорода) в парциальные электронные плотности и, следовательно, в молекулярные орбитали указанного диапазона энергий. Таким образом, химия насыщения двойных связей молекулы фуллерена оказывается похожей на донорное легирование полупроводников, где донорный уровень описывается волновыми функциями зоны проводимости, аналога оболочек (LUMO+ $n$ ) фуллерена.

Группа орбиталей НОМО\* имеет близкие энергии, их неприводимые представления как раз разлагают оболочку  $h_u$  фуллерена. Небольшое различие соответствующих парциальных плотностей на картах  $c$  и  $d$  (рис. 3) свидетельствует о том, что приближения сильной связи до-



**Рис. 3.** Полная и частичные электронные плотности. Координаты на картах уровней указаны в атомных единицах (радиус Бора), горизонтальная ось направлена вдоль  $U_2$  (рис. 1), вертикальная — вдоль соответствующей насыщенной связи  $r_6$ . Карты *a* и *b* показывают полные электронные плотности фуллерена и метилированного изомера, у последнего видны две метильные группы, насыщающие связь  $r_6$ . Остальные карты показывают частичные плотности на группах МО, выделенных на схеме рис. 2, как указано в заголовках карт.

## Характеры и разложения представлений

$D_5$	E	$2C_5$	$2C_5^2$	$5U_2$	$x_i$	$x_i x_k$	
$A_1$	1	1	1	1		$(x^2 + y^2, z^2)$	$\alpha = \cos(\pi/5) = (1 + \sqrt{5})/4$
$A_2$	1	1	1	-1	$z$		$(2\alpha - 1)^2 = (3 - \sqrt{5})/2$
$E_1$	2	$2\alpha - 1$	$-2\alpha$	0	$(x, y)$	$(xz, yz)$	$(2\alpha)^2 = (3 + \sqrt{5})/2$
$E_2$	2	$-2\alpha$	$2\alpha - 1$	0		$(x^2 - y^2, xy)$	$2\alpha(2\alpha - 1) = 1$
I							$D_5$
G	4	-1	-1	0			$E_1 + E_2$
H	5	0	0	1			$A_1 + E_1 + E_2$
$T_1$	3	$2\alpha$	$1 - 2\alpha$	-1			$A_2 + E_1$
$T_2$	3	$1 - 2\alpha$	$2\alpha$	-1			$A_2 + E_2$

статочно для описания этого различия за счет гибридизации орбиталей НОМО и LUMO фуллерена, причем гибридизация затронет лишь МО  $e_1$  группы НОМО\*.

Группа орбиталей LUMO\* разлагает по симметрии оболочки  $t_1$  фуллерена, отличие же ее парциальной плотности от LUMO на картах  $e$  и  $f$  довольно значительное. С точки зрения приближения сильной связи это означает, что гибридизации LUMO $t_{1u}$  с одной оболочкой НОМО  $h_u$  мало, необходимо принять во внимание другие орбитали фуллерена. Наличие в выделенной части спектра изомеров двух МО  $a_2$  означает, что для описания группы LUMO\* в первую очередь необходима гибридизация с (LUMO+1)  $t_{1g}$ .

Согласно таблице, только орбитали  $e_1$  могут получаться гибридизацией оболочек НОМО, LUMO и (LUMO + 1), у остальных МО изомеров имеется однозначное происхождение (указано на рис. 2). Замечая, что в спектре изомеров имеется еще одна МО  $a_1$ , помимо входящей в НОМО\*, причем эта орбиталь высоколежащая, делаем вывод о необходимости добавления оболочки (LUMO + 2)  $h_g$  [3] к базису сильной связи.

Поскольку многоэлектронные эффекты (1) определяют в решающей степени свойства исследуемых изомеров, для аналитических методов, основанных, например, на приближении сильной связи, важным является вопрос о заполнении молекулярных орбиталей. На рис. 2 показано, что если строить анализ на  $p\pi$  базисных орбиталях, то их следует

заполнить 18 электронами, т.е. к 10 электронам оболочки НОМО фуллерена следует добавить 8 электронов от 5 молекул этана или водорода (1). Говоря языком приближения сильной связи, 8 из 10 электронов внешних оболочек пяти насыщающих фуллерен молекул легируют оболочки LUMO и (LUMO + 1), а оставшаяся электронная пара занимает молекулярную орбиталь в глубине заполненной оболочки получающихся изомеров, как показано стрелками на рис. 2.

Карта  $g$  (рис. 3) демонстрирует электронную плотность открытой оболочки изомеров, которая в основном состоянии  $e_1^2(^3A_2)$ , согласно проведенному расчету (1), заселена двумя электронами с суммарным спином 1. Электронная плотность слабо локализована, она распределена по пяти двойным связям  $r_6$ , но не тем, которые насыщены, а инверсным, которые располагаются на "тропике" фуллерена между насыщенными связями (одна из них показана пунктиром на рис. 1). Поскольку метод молекулярных орбиталей склонен к занижению энергии спин-триплетных состояний [7], следует подчеркнуть, что делокализованность открытой электронной оболочки по большой поверхности фуллерена в отличие, например, от локализованной открытой оболочки вакансии в алмазе [5] позволяет с большой уверенностью предположить, что именно спин-триплетное состояние будет основным, а не стабилизированное эффектом Яна–Теллера  $e_1^2(^1E_2)$ . Впрочем, и в случае сильного эффекта Яна–Теллера (согласно (1), энергия стабилизации должна быть около 0.3 eV), рассмотренные изомеры будут иметь низколежащее спин-триплетное состояние, что делает их интересным объектом молекулярной спектроскопии.

Работа выполнена в рамках межотраслевой научно-технической программы России "Фуллерены и атомные кластеры" по проекту 98076 "Полимер-2", а также поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (проект 98–02–03327).

## Список литературы

- [1] Aleshin A.N., Biryulin Yu., Mironkov N.B., Sharonova L.V., Fadeeva E.N., Zgonnik V.N. // Fullerene Science and Technology. 1998. V. 6. N 3. P. 545.
- [2] Бирюлин Ю.Ф., Вихнин В.С., Згонник В.Н. // ФТТ. 2000. Т. 42. В. 1. С. 188.
- [3] Моливер С.С., Бирюлин Ю.Ф. // ФТТ. 2000. Т. 42. В. 10.
- [4] Моливер С.С. // ФТТ. 1996. Т. 38. В. 7. С. 2029.



- [5] Моливер С.С. // ФТТ. 2000. Т. 42. В. 4. С. 655.
- [6] Моливер С.С. // ФТТ. 2000. Т. 42. В. 8. С. 1518.
- [7] McWeeny R. Methods of Molecular Quantum Mechanics. London: Academic, 1982. XV p. 573 p.
- [8] Laouini N, Andersen O.K., Gunnarsson O. // Phys. Rev. B. 1995. V. 51. N 24. P. 17446.
- [9] Фларри Р. Группы симметрии. Теория и химические приложения. М.: Мир, 1983. 400 с.