

УДК 530.145+533.107

МОДЕЛИРОВАНИЕ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ И ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛОВ НА ОСНОВЕ ФУЛЛЕРЕНОВ

© Е.С. Чиркин, Д.В. Лопатин

Ключевые слова: квантовая химия, фуллерен, структура, электронные свойства.

В настоящей работе получена новая информация о структуре и электронных свойствах новых молекулярных комплексов $Bz_4VTPE \cdot C_{60}$, $LMG \cdot C_{60}$, $LCV \cdot C_{60}$. Данные могут использоваться для оценок возможности существования и прогнозирования физико-химических свойств новых химических производных фуллеренов и тем самым производить целенаправленный синтез новых веществ.

ВВЕДЕНИЕ

Проведение квантово-химических расчетов связано с потреблением огромных вычислительных ресурсов. Основными инструментами для проведения этих исследований являются программы CRYSTAL, GAMESS и GAUSSIAN. Расширить область исследований позволяют коммерческие программные продукты, а наибольший спектр задач решает программный пакет GAUSSIAN 03, включающий большое количество расчетных методов. Ощутимыми преимуществами программы GAUSSIAN 03 являются разнообразие доступных методов и относительно высокая производительность. Очень удобную среду предоставляют программы GAUSSIAN 03W в комплексе с визуализатором GVIEW.

Исследования в области квантовой химии связаны с необходимостью вложения значительных финансовых средств. И только реализация Национального проекта «Образование» в Тамбовском государственном университете им. Г.Р. Державина позволила закупить высокопроизводительные вычислительные системы, объединенные в решающий кластер, а также новейшее программное обеспечение GAUSSIAN 03 и GVIEW. Это расширяет традиционные границы научных исследований вуза в сторону инновационных разработок. Данная статья посвящена компьютерному моделированию кристаллической и электронной структуры трехмерных нанокластеров донорно-акцепторных комплексов фуллеренов C_{60} . Результаты получены с использованием оборудования и программного обеспечения, приобретенного в рамках ИОП «Образование»¹.

Высокая кривизна поверхности фуллерена определяет высокую реакционную активность этих молекул, которые могут образовывать разнообразные соединения от ковалентносвязанных структур до молекулярных комплексов. Практическое применение фуллеренов в качестве проводящих, сверхпроводящих и фер-

ромагнитных материалов, молекулярных электронных устройств, катализаторов и лекарственных средств, а также для получения алмазов (в т. ч. тонких пленок), источников тока, молекулярных сит и устройств для аккумулирования газов, материалов для нелинейной оптики (лазеров) и преобразователей солнечной энергии обуславливает огромную важность исследования данных объектов. Еще большие потенциальные возможности имеют наноструктурированные системы, в т. ч. донорно-акцепторные соединения фуллеренов (ДАК), образованные как за счет сравнительно слабых ван-дер-ваальсовых взаимодействий, так и за счет переноса заряда с донора на акцептор [1]. Для их корректного описания требуются детальные исследования механизмов их образования, условий стабильности, электронного строения, химической связи и физических свойств в зависимости от размеров нанокластеров, морфологии, наличия дефектов как основы планирования экспериментов направленного синтеза новых наноматериалов.

Изучение структуры производных фуллерена представляет собой сложную экспериментальную и теоретическую задачу. Многих структурно исследованных производных фуллеренов молекулы C_n квазисферической формы ротационно разупорядочены [2]. Существование в кристалле разных близких по энергии ориентации молекул фуллерена приводит к ухудшению качества дифракционной картины. Проблема ротационной разупорядоченности особенно актуальна в случае ван-дер-ваальсовых комплексов, в которых молекулы фуллеренов химически не модифицированы. В ряде молекулярных комплексов фуллерена наблюдаются ошибки в наложении слоев и разупорядочение компоненты «гостя»-донора, что дополнительно снижает точность рентгеноструктурного анализа. Все эти факторы затрудняют дифракционные исследования и снижают точность определения структур соединений данного класса. С другой стороны, не менее сложным объектом для теоретического и экспериментального исследования является электронная спектроскопия производных фуллерена. Несмотря на то, что экспериментальные УФ, видимые и ИК спектры многих таких со-

¹ Тема поддержана в рамках национального проекта «Образование» среди образовательных учреждений высшего профессионального образования, внедряющих инновационные образовательные программы в 2007–2008 гг.

единений были опубликованы в ряде работ, их отнесение к оптическим переходам в настоящее время не считается однозначным. При этом моделирование на основе методов квантовой химии и молекулярной динамики показывает хорошее согласие с данными, полученными из эксперимента. Кроме того, результаты моделирования имеют преимущества (затраты на синтез, исследовательское оборудование) перед классическими методами исследования, если требуется сравнительный анализ поведения физико-химических свойств малых нанокластеров при переходе от одной изомерной формы к другой.

Методы современной квантовой химии находят широкое применение при решении разнообразных физических и химических проблем и используются не только для интерпретации экспериментальных данных, но и для оценок возможности существования и прогнозирования физико-химических свойств новых химических соединений, в т. ч. на базе фуллеренов. С помощью методов квантовой химии можно *a priori* оценить стабильность различных производных фуллеренов и выбрать те из них, которые могут представлять теоретический или практический интерес [3].

Цель настоящей работы – разработка методики и компьютерное моделирование кристаллической и электронной структуры трехмерных нанокластеров донорно-акцепторных комплексов (ДАК) на основе фуллеренов, состоящих из нескольких десятков элементных единиц: пар фуллерен-донор. На основе квантово-химических расчетов предсказать физические свойства нанокластеров различного размера.

МЕТОДИКА

Для исследования были выбраны ДАК – фуллерен C_{60} и Leuco Crystal Violet (LCV), фуллерен C_{60} и Bz_4VTPE (tetrabenzо(1,2-bis[4H-thiopyran-4-ylidene] ethene)), фуллерен C_{60} и LMG (Leucomalachite Green (4,4'-benzylidene(*N,N*-dimethylaniline))). Сборка ДАК происходила по следующей методике (рис. 1).

1. Вначале собирались примитивы фуллерена и донора. Процесс сборки молекулы C_{60} не вызывает особой сложности, так, молекула фуллерена уже много лет

в квантово-химических программах является стандартным примитивом, достоверность ее представления не вызывает сомнений. Примитив донора, например, LCV – три бензольных кольца (с учетом гибридизации) плюс соответствующие структурные элементы. Для молекулы донора оптимизировалась геометрия методом молекулярной динамики UFF (Universal Force Field) [4] – это позволяло быстро получить конфигурацию, приближенную к оптимальной, затем – полуэмпирическим методом PM3 (Parametric Method 3) (данная параметризация специально предназначена для соединений органической химии) [5].

2. В редакторе молекул производилось объединение донора с оптимизированной геометрией с примитивом C_{60} , с учетом того расстояние между фуллереном C_{60} и донором должно находиться в известном пределе 9,9–13,3 ангстрем [2]. После этого так же производилась оптимизация геометрии (UFF-PM3) получившегося комплекса.

3. С помощью оригинального программного обеспечения в полученное соединение вводился растворитель (типичными растворителями являются C_6H_5Cl). Необходимость использования оригинального программного обеспечения была вызвана тем, что в обычном редакторе молекул сложно «вручную» (автоматические механизмы присутствуют только в специализированных редакторах неорганической химии) расположить молекулу растворителя с учетом ее последующего расположения в молекулярном кристалле. На основе предварительных сведений об исследуемых ДАК принимали, что молекулярные комплексы имеют либо гексагональную, либо триклинную элементарную решетку.

После этого, собственно, было возможно производить необходимые вычислительные эксперименты, в которых первым этапом являлась оптимизация геометрии с помощью методов UFF, AM1 (Austin Model 1) [6] и/или PM3, других неэмпирических методов. Во всех случаях подразумевался тип симметрии C_1 – отсутствие симметрии. Несмотря на то, что правильно заданный тип симметрии значительно сокращает время вычислительного эксперимента, отсутствие симметрии позволяет проверить результаты расчета (если данные о структуре известны) или получить новые данные о структуре нанокластера.

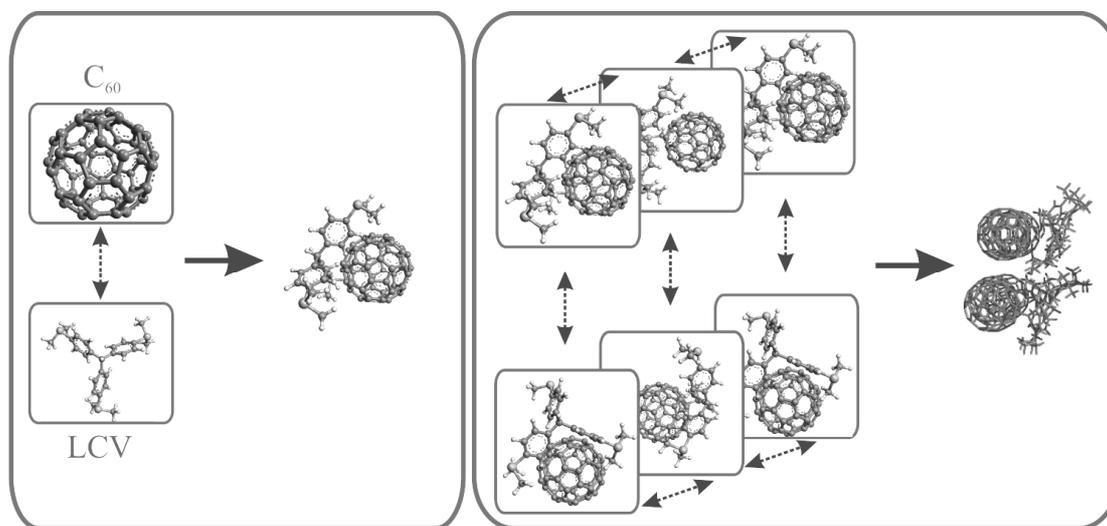


Рис. 1. Методика сборки молекулярного комплекса

Критерием прекращения вычислительных итераций было достижение среднеквадратичным градиентом (root mean square gradient – RMS-gradient) стандартной для многих квантово-химических пакетов величины $0,1 \cdot 10^{-7}$ ккал/моль/ангстрем. Значение RMS-градиента $0,1$ ккал/моль/ангстрем обеспечивает удовлетворительную точность определения равновесной конфигурации для многих молекулярных структур, уменьшение этой величины незначительно влияло на конечный результат, но значительно увеличивало время выполнения расчета.

Оптимизация методом UFF производилась в квантово-химических пакетах ArgusLab [7] (быстрее производит оптимизации молекул, состоящих из небольшого числа атомов) и GAUSSIAN 03 [8].

Оптимизация геометрии неэмпирическими методами производилась с помощью программ ArgusLab и GAUSSIAN 03. Прочие расчеты неэмпирическими методами производились с помощью программы GAUSSIAN 03.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 представлена визуализация результатов моделирования изолированных молекул молекулярных комплексов. Видно, что молекулы доноров разворачивают свои боковые ветви в сторону фуллера. Отметим, что молекулярный вес донора практически совпадает с весом фуллера C_{60} .

Результаты моделирования изолированных молекул исследуемых ДАК соответствуют данным, полученным из рентгеноструктурного анализа (РСА) молекулярных комплексов фуллеренов с объемными заместителями, которые показывают, что молекулы донора в таких

соединениях изогнуты. Изгиб остова молекулы донора обеспечивает его более плотное прилегание к сферической молекуле C_n , наблюдается конформация, «облегающая» фуллереновый остов, увеличивая таким образом число энергетически выгодных ван-дер-ваальсовых контактов. Полученные конформационные зависимости подтверждают правильность выбора модели расчета исследуемых материалов.

На рис. 3 представлены результаты для молекулярного комплекса $LMG \cdot C_{60}$. Оптимизация геометрии выполнена для нанокластеров $LMG \cdot C_{60}$, состоящих из нескольких десятков пар фуллерен-донор, что позволило определить параметры элементарной ячейки: $a = 1,291$ nm, $b = 1,375$ nm, $c = 1,553$ nm, $\alpha = 78^\circ$, $\beta = 68^\circ$, $\gamma = 72^\circ$, тип ячейки – триклинная. По данным рентгеноструктурного анализа [9] кристаллы $LMG \cdot C_{60}$ имеют следующие параметры: $a = 1,29084(8)$ nm, $b = 1,36615(9)$ nm, $c = 1,55016(10)$ nm, $\alpha = 77,6940(10)^\circ$, $\beta = 67,5260(10)^\circ$, $\gamma = 72,3410(10)^\circ$, тип ячейки – триклинная. Таким образом, результаты расчета и РСА показывают хорошее согласие.

На рис. 4 представлены результаты моделирования структуры молекулярного комплекса $LCV \cdot C_{60}$. Оптимизация геометрии выполнена для нанокластеров $LCV \cdot C_{60}$, имеющих трехмерную структуру и состоящих из нескольких десятков пар фуллерен-донор, что позволило определить параметры элементарной ячейки для $LCV \cdot C_{60}$ (Leuco Crystal Violet): $a = 0,99$ nm, $b = 1,23$ nm, $c = 0,97$ nm, $\alpha = 85^\circ$, $\beta = 79^\circ$, $\gamma = 89^\circ$, тип ячейки – триклинная. Данные о кристаллической структуре комплекса $LCV \cdot C_{60}$ получены впервые (информация относительно структуры $LCV \cdot C_{60}$ отсутствует в Кембриджском кристаллографическом информационном центре [10]).

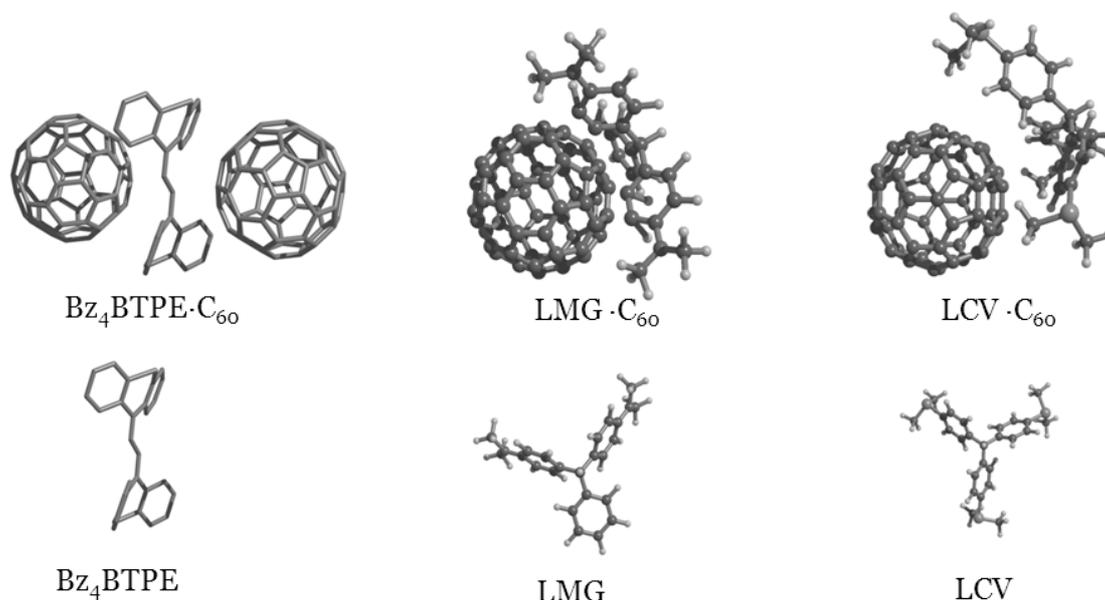
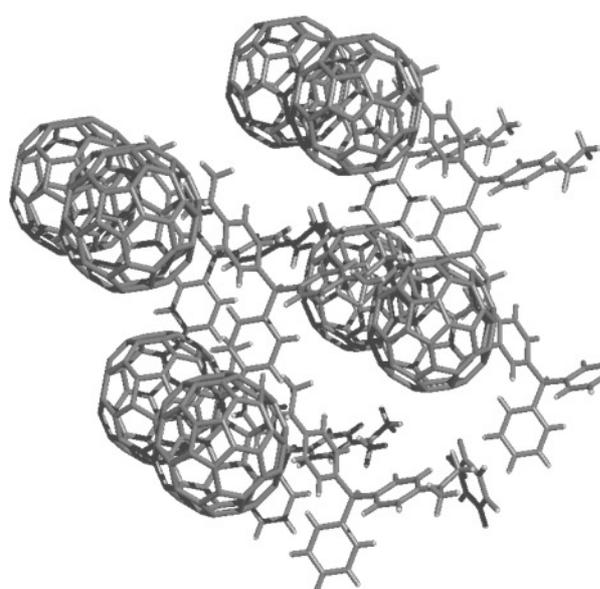


Рис. 2. Структура молекулярных комплексов 1×1 .

**Результаты модельных расчетов**

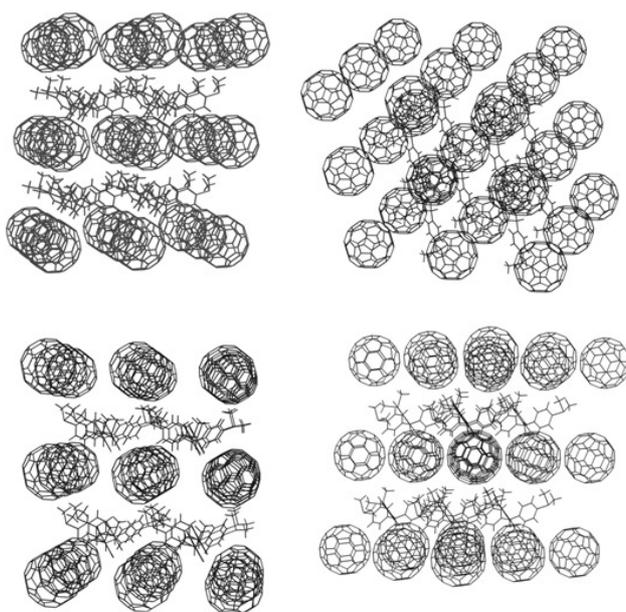
$a=1.291$ nm
 $b=1.375$ nm
 $c=1.553$ nm
 $\alpha=78^\circ$
 $\beta=68^\circ$
 $\gamma=72^\circ$
 Тип ячейки – триклинная.

Результаты, полученные из рентгеноструктурного анализа (*)

$a=1.29084(8)$ nm
 $b=1.36615(9)$ nm
 $c=1.55016(10)$ nm
 $\alpha=77.6940(10)^\circ$
 $\beta=67.5260(10)^\circ$
 $\gamma=72.3410(10)^\circ$
 Тип ячейки – триклинная.

(*) D.V. Konarev, A.Yu. Kovalevsky, A.L. Litvinov, N.V. Drichko, B.P. Tarasov, P. Coppens and R. N. Lyubovskaya Journal of Solid State Chemistry, **168**, pp. 474-485, 2002.

Рис. 3. Структура молекулярного комплекса LMG·C₆₀



LCV·C₆₀:

$a=0.989$ nm
 $b=1.235$ nm
 $c=0.976$ nm
 $\alpha=85^\circ$
 $\beta=79^\circ$
 $\gamma=89^\circ$

Тип ячейки – триклинная

Рис. 4. Структура молекулярного комплекса LCV·C₆₀

По модельным результатам донорно-акцепторные комплексы Vz₄ВТРЕ·C₆₀, LMG·C₆₀, LCV·C₆₀ имеют слоистую структуру. Определено расстояние между фуллереновыми слоями в комплексах: LMG·C₆₀ – 1,29 нм, Vz₄ВТРЕ·C₆₀ – 0,97 нм и LCV·C₆₀ – 1,2 нм. Для подтверждения результатов моделирования был получен АСМ образ реальной кристаллов Vz₄ВТРЕ·C₆₀ и LCV·C₆₀. Обнаружено, что молекулярные комплексы имеют слоистую структуру, что подтверждает результаты моделирования молекулярных структур комплексов. Полученные из моделирования (L_M) и данных АСМ (L_A) расстояния между центрами фуллереновых сфер, принадлежащих различным слоям кристаллов, находятся в удовлетворительном согласии: $L_M = 0,978$ нм,

$L_A = 0,94 \pm 0,04$ нм для Vz₄ВТРЕ·C₆₀ и $L_M = 1,201$ нм, $L_A = 1,17 \pm 0,09$ нм для LCV·C₆₀.

Оптимизация структуры молекулярных кристаллов позволила оценить энергию межмолекулярных возбужденных состояний (СТ-экситонов, экситонов с переносом заряда). Если не учитывать делокализацию между молекулами C₆₀ в фуллереновом слое (что справедливо на ранних стадиях образования экситона), то энергию экситона с переносом заряда можно оценить следующим образом: $E^{ct} = I - A - 2P + C(r)$, где $I \sim 7$ эВ потенциал ионизации донора; $A = 2,65$ эВ сродство к электрону C₆₀; $P = 0,975$ эВ энергия поляризации, т. е. $2P$ равно энергии поляризации, создаваемой парой бесконечно удаленных зарядов, погруженных в кри-

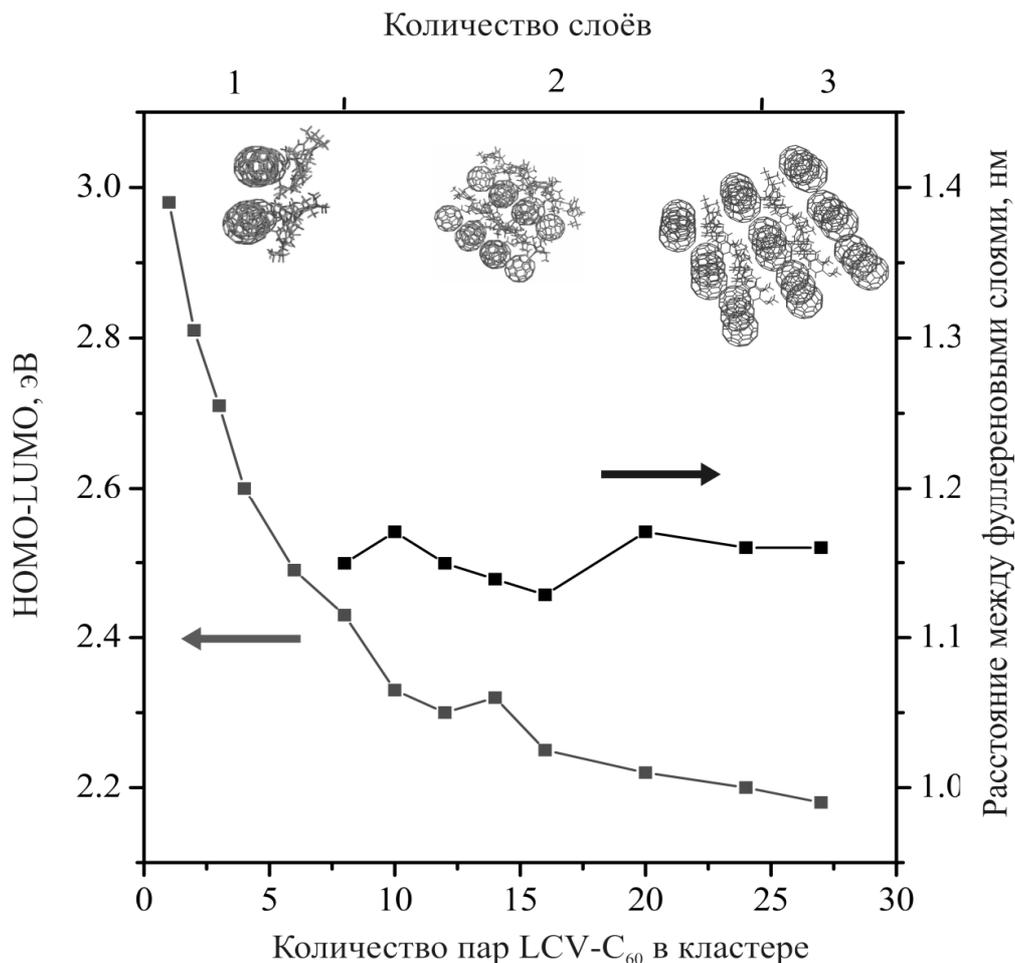


Рис. 5. Общие характеристики кластеров LCV·C₆₀.

сталл; $C(r)$ – энергия кулоновского взаимодействия ($\epsilon \sim 4$ для молекулярных комплексов фуллеренов) и $\Delta P_{el}(r)$ – изменение поляризационной энергии в результате сближения зарядов на конечном расстоянии r [11]. Оцененные энергии СТ-экситона составили для LMG·C₆₀ – 1,34 эВ, для Vz4VTPE·C₆₀ – 1,25 эВ и для LMG·C₆₀ – 1,32 эВ.

Компьютерное моделирование на основе полуэмпирических методов PM3 и AM1 позволило определить величину зазора HOMO – LUMO (E) для изолированных молекул ДАК – LMG·C₆₀ – $E = 3,0$ эВ, Vz4VTPE·C₆₀ – $E = 2,9$ эВ, LCV·C₆₀ – $E = 2,97$ эВ.

Дальнейшие квантово-химические расчеты для различных нанокластеров LCV·C₆₀ позволили получить зависимость зазора HOMO-LUMO (E) от количества пар LCV·C₆₀ и числа слоев в молекулярном кластере. Величина E уменьшается от 2,9 эВ для одной изолированной пары LCV·C₆₀ до 2,2 эВ для нанокластера, состоящего из нескольких слоев и десятков пар LCV·C₆₀ (рис. 5).

Такая же зависимость уменьшения величины HOMO-LUMO наблюдается и для чистого фуллерена C₆₀ при переходе от изолированных молекул к твердотельному состоянию [12]. В нашем случае уменьшения величины E является следствием перекрытия волновых функций соседних молекул C₆₀ в фуллереновом донорно-акцепторного комплекса.

ВЫВОДЫ

Впервые на основе квантово-химических методов получены теоретические результаты о структуре и электронных свойствах не только изолированных молекул, но и молекулярных кристаллов, имеющих трехмерную структуру и состоящих из нескольких десятков пар фуллерен-донор. На основе методов молекулярной динамики UFF и полуэмпирических методов PM3, AM1 получены данные о структуре донорно-акцепторных комплексов Vz4VTPE·C₆₀, LMG·C₆₀, LCV·C₆₀. Использование квантово-химических методов расчета позволило определить параметры элементарной ячейки и определить группу симметрии кристалла. Показано, что данные молекулярные комплексы имеют слоистую структуру. Модельные результаты находятся в хорошем согласии с данными рентгеноструктурного анализа и атомно-силовой микроскопии.

Проведено комплексное исследование электронных свойств молекулярных комплексов в ряду «изолированная молекула – нанокластер» для молекулярных кристаллов Vz4VTPE·C₆₀, LMG·C₆₀, LCV·C₆₀. Компьютерное моделирование на основе полуэмпирических методов PM3 и AM1 позволило определить важный для многих приложений параметр-величину зазора HOMO – LUMO (E) и энергию связи кулоновски свя-

занных электрон-дырочных пар (экситонов с переносом заряда).

ЛИТЕРАТУРА

1. *Horpe H. and Sariciftci N. S.* // *J. Matter. Res.* 2004. V. 19. P. 1924–1945.
2. *Неретин И.С., Словохотов Ю.Л.* // *Успехи химии.* 2004. Т. 73. С. 492–518.
3. *Станкевич И.В., Соколов В.И.* // *Изв. АН. Сер. хим.* 2004. Т. 53. С. 1749.
4. *Casewit C. J., Colwell K. S., Rappe A. K.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1992. V. 114. P. 10024–10035.
5. *Stewart J.J.P.* // *J. Computational Chemistry.* 1989. V. 10. P. 221–264.
6. *Dewar M. J. S., Zoebisch E. G., Healy E. F. and Stewart J.J.P.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1985. V. 107. P. 3902–3909.
7. *Mark Thompson.* Режим доступа: <http://www.arguslab.com>. Загл. с экрана.
8. Режим доступа: <http://www.gaussian.com>. Загл. с экрана.
9. *Konarev D.V., Kovalevsky A.Yu., Litvinov A.L., Drichko N.V., Tarasov B.P., Coppens P. and Lyubovskaya R. N.* // *J. of Solid State Chemistry.* 2002. V. 168. P. 474–485.
10. Cambridge Crystallographic Data Centre. Режим доступа: <http://www.ccdc.cam.ac.uk>. Загл. с экрана.
11. *Kazaoui S., Minami N., Tanabe Y. et al.* // *Phys. Rev. B.* 1998. V. 58. P. 7689–7700.
12. *Saito S., Oshiyama A.* // *Phys. Rev.Lett.* 1992. V. 68. P. 82–85.

БЛАГОДАРНОСТИ: Авторы выражают благодарность профессору Ю.И. Головину за плодотворное обсуждение методики исследования и полученных результатов, профессору Р.Н. Любовской и ведущему научному сотруднику Д.В. Конареву за предоставленные образцы и интерес к работе. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 06-02-96323 р_центр_а, и гранта Президента России № МК-932.2007.2. Программный комплекс Gaussian 03 приобретен в рамках ИОП «Образование».

Поступила в редакцию 21 сентября 2008 г.

Chirkin E.S., Lopatin D.V. Modelling of crystalline and electronic structure of molecular crystals on the basis of fullerenes by quantum-chemical methods. The present paper presents new information about the structure and electronic features of new molecular complexes Bz4VTPE·C60, LMG·C60, LCV·C60. The data may be used to evaluate the opportunity of existence and forecasting physic-chemical properties of new chemical fullerene derivatives, and thereby to carry out the purpose-oriented synthesis of new substances.

Key words: quantum chemistry, fullerene, structure, electronic properties.