

PACS numbers: 31.15.-p, 31.15.E-, 36.40.Cg, 61.46.Bc, 71.20.Tx, 81.05.ub

Электронная структура молекулярных комплексов на основе фуллерена C₆₀: DFT исследование

Д. В. Лопатин, Е. С. Чиркин

*Тамбовский государственный университет,
ул. Интернациональная, 33,
392000 Тамбов, Россия*

В работе получена новая информация об электронных свойствах новых молекулярных комплексов: TMPDA·C₆₀, Bz₄BTPE·C₆₀, LMG·C₆₀, LCV·C₆₀. Показано, что каждая молекула донора формирует с атомами углерода ближайших молекул фуллерена несколько типов сокращенных ван-дер-ваальсовых контактов. Все комплексы можно отнести к полупроводникам. Исследованные молекулярные комплексы имеют более тонкую электронную структуру, чем изолированные молекулы C₆₀ и донора. Наблюдается смещение и увеличение числа линий в спектрах комплексов по сравнению со спектрами индивидуальных молекул доноров и фуллерена.

У цій роботі одержано нову інформацію про електронні властивості нових молекулярних комплексів: TMPDA·C₆₀, Bz₄BTPE·C₆₀, LMG·C₆₀, LCV·C₆₀. Показано, що кожна молекула донора формує з атомами вуглецю найближчих молекул фуллерену кілька типів скорочених Ван дер Ваальсових контактів. Усі комплекси можна віднести до напівпровідників. Досліджені молекулярні комплекси мають більш тонку електронну структуру, ніж ізольовані молекули C₆₀ і донора. Спостерігається зсув і збільшення числа ліній у спектрах комплексів у порівнянні зі спектрами індивідуальних молекул донорів і фуллерену.

In a given paper, we report new information concerning electronic structure of the molecular complexes: TMPDA·C₆₀, Bz₄BTPE·C₆₀, LMG·C₆₀, and LCV·C₆₀. As shown, each donor molecule forms several types of shortened Van der Waals contacts with adjacent molecules of fullerene. All complexes can be assigned to semiconductors. The molecular complexes under investigation have more fine electronic structure than the isolated C₆₀ fullerenes and the donor molecules. Shift and increase in number of lines in the spectrum of molecular complexes take place in comparison with the spectrum of both individual C₆₀ fullerenes and donor molecules.

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

(Получено 15 апреля 2010 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Высокая кривизна поверхности фуллерена определяет высокую реакционную активность этих молекул, которые могут образовывать разнообразные соединения от ковалентно связанных структур до молекулярных комплексов. Практическое применение фуллеренов в качестве проводящих, сверхпроводящих и ферромагнитных материалов, молекулярных электронных устройств, катализаторов и лекарственных средств, а также для получения алмазов (в том числе тонких плёнок), источников тока, молекулярных сит и устройств для аккумулярования газов, материалов для нелинейной оптики (лазеров) и преобразователей солнечной энергии обуславливает огромную важность исследования данных объектов. Еще большие потенциальные возможности имеют наноструктурированные системы, в том числе, донорно-акцепторные соединения фуллеренов, образованные как за счёт 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. 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 том числе 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. Цель настоящей работы — изучение неэмпирическим методом DFT электронной структуры комплексов фуллерена C_{60} с органическими донорами.

2. МЕТОДИКА

В качестве объектов исследования были выбраны следующие молекулярные кристаллы фуллеренов C_{60} с фотоактивными донорами: TMPDA — N, N, N', N'-тетраметил-*n*-фенилендиамин; LMG — 4, 4''-бензолидин (N, N-диметиланилин) («лейко малахит зеленый»); LCV — 4, 4', 4''-метилдинтрис(N, N-диметиланилин) («лейко кристаллический фиолетовый»); Vz_4 BTPE-(тетрабензо(1, 2-бис[4Н-

тиопиран-4-илиден]этен)). Реальные кристаллы синтезированы в группе профессора Любовской (ИПХФ РАН, г. Черноголовка). Для построения молекулярного комплекса в редакторе молекул (или с помощью оригинального программного обеспечения) производилось объединение оптимизированных структур фуллерена C₆₀ и донора с учётом того, что существуют определённые предположения насчёт взаимного расположения донора и акцептора и возможных расстояний между ними [2–5]. Процедура оптимизации геометрических параметров производилась неэмпирическим методом теории функционала плотности с использованием трёхпараметрического гибридного функционала Беке [6] и корреляционного функционала Ли, Янга, Пара [7] (метод B3LYP). Атомные орбитали описывались 6-311G⁺⁺-базисным набором с добавлением поляризующих атомных *d*, *f*-орбиталей, который наиболее корректно определен для атомов в ряду H–Kr [9]. Все атомы исследуемых комплексов лежат в данном ряду. Критерием прекращения вычислительных итераций было достижение среднеквадратичным градиентом (RMS-gradient) стандартной для многих квантово-химических пакетов величины 10⁻⁵–10⁻⁸ произв. ед. Для расчетов использовали программный пакет GAUSSIAN 03 [9].

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Проведённые квантово-химические исследования позволили определить структуру молекулярных комплексов TMPDA·C₆₀, LMG·C₆₀, LCV·C₆₀ и Vz₄VTPE·C₆₀. Из анализа оптимизированных геометрических параметров комплексов видно, что молекулы доноров принимают сложную изогнутую конфигурацию (рис. 1).

Обнаружено, что молекулы комплексов имеют укороченные ван-дер-ваальсовы контакты, образованные за счёт π–π взаимодействия между фенильным (или бензольным) кольцом донора и гексагоном молекулы фуллерена (0,2962–0,3112 нм для TMPDA·C₆₀, 0,3130–0,3594 нм для Vz₄VTPE·C₆₀, 0,3196–0,3410 нм для LMG·C₆₀ и 0,3216–0,3413 нм для LCV·C₆₀). Также обнаружены сокращённые ван-дер-ваальсовы контакты (~ 0,26 или ~ 0,30 нм) типа H...C(C₆₀) образованные посредством водородной связи между атомом водорода группы CH₃ (или C₆H₄) и атомом углерода соседней молекулы C₆₀. В комплексах TMPDA·C₆₀, LMG·C₆₀ и LCV·C₆₀ имеются укороченные контакты между входящими в состав доноров атомами азота и атомами углерода фуллерена N...C(C₆₀) — 0,2863–0,3185 нм, а в комплексе Vz₄VTPE·C₆₀ обнаружены контакты типа S...C(C₆₀) — 0,3577 нм. Обнаружение большого количества энергетически выгодных укороченных ван-дер-ваальсовых контактов между молекулами исследованных комплексов говорит о том, что последние должны иметь богатый набор межмолекулярных взаимодействий.

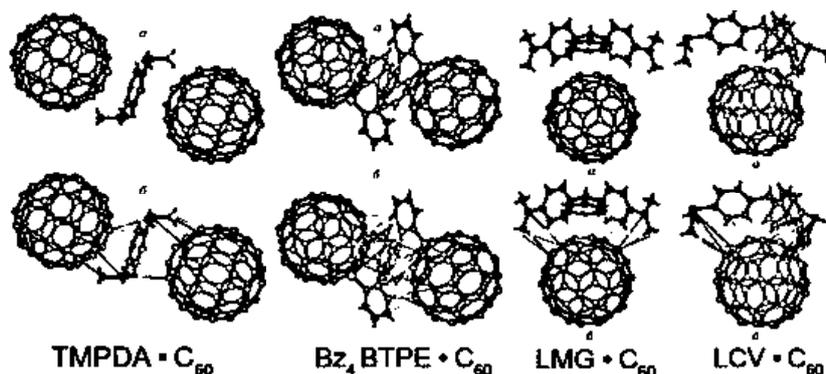


Рис. 1. Оптимизированные структуры комплексов: *a* — визуализация результатов моделирования; *b* — кратчайшие межмолекулярные контакты.

ТАБЛИЦА 1. Величина зазора ΔE .

№	Молекула/комплекс	ΔE , эВ
1	C_{60}	1,871
2	TMPDA	4,141
3	LMG	4,729
4	LCV	4,279
5	Bz ₄ BTPE	2,943
6	TMPDA·C ₆₀	1,265
7	LMG·C ₆₀	1,450
8	LCV·C ₆₀	1,499
9	Bz ₄ BTPE·C ₆₀	1,731

Проведены неэмпирические расчёты DFT/B3LYP(6-311G⁺⁺(*d, f*)) электронной структуры молекул Bz₄BTPE, LMG, LCV, TMPDA и C₆₀, а также комплексов Bz₄BTPE·C₆₀, LMG·C₆₀, LCV·C₆₀ и TMPDA·C₆₀. Все комплексы имеют энергетический спектр, типичный для молекулярных полупроводников, и зазор НОМО–LUMO (НОМО — высшая занятая молекулярная орбиталь (*англ.* Highest Occupied Molecular Orbital); LUMO — низшая незанятая молекулярная орбиталь (*англ.* Lowest Unoccupied Molecular Orbital)) $\Delta E = 1,265–1,731$ эВ. Изолированные молекулы доноров имеют величину $\Delta E = 2,9–4,7$ эВ, что значительно (на 1,2–3,2 эВ) превосходит тот же параметр молекулярного комплекса. Величина энергетического зазора НОМО–LUMO во всех исследованных молекулярных комплексах меньше, чем в фуллерене C₆₀ (1,871 эВ) (см. табл. 1).

Представим результаты квантово-химических расчётов в виде полных плотностей состояний (ППС), что является удобным для

анализа электронной структуры и сопоставления с экспериментальными данными. Энергетический спектр комплекса строился следующим образом. Интенсивность всех молекулярных орбиталей принимались равной единице. Далее каждая линия заменялась гауссовым распределением ($\sigma = 0,2$ эВ), интенсивности всех распределений при каждом значении энергии суммировались. Для удобства на рис. 1 экспериментальные спектры и расчётные ППС нормированы на максимальное значение. Энергии оптических переходов, взятые из спектров поглощения [4, 5], спектров фотопроводимости [4, 10, 11], и модельных результатов настоящей работы для переходов типа НОМО–LUMO и ближайших к ним орбиталей, приведены в табл. 2. Из рисунка 2 и табл. 2, результаты моделирования хорошо воспроизводят данные оптических измерений для всех исследуемых комплексов.

Вернемся к детальному рассмотрению индивидуальных спектров фуллерена C₆₀, молекулярного комплекса и соответствующего донора, рассчитанных методом DFT/B3LYP(6-311G⁺⁺(d, f)). При сравнении энергетических спектров молекулярных орбиталей (E) в видимой и ближней УФ области видно, что комплексы TMPDA·C₆₀,

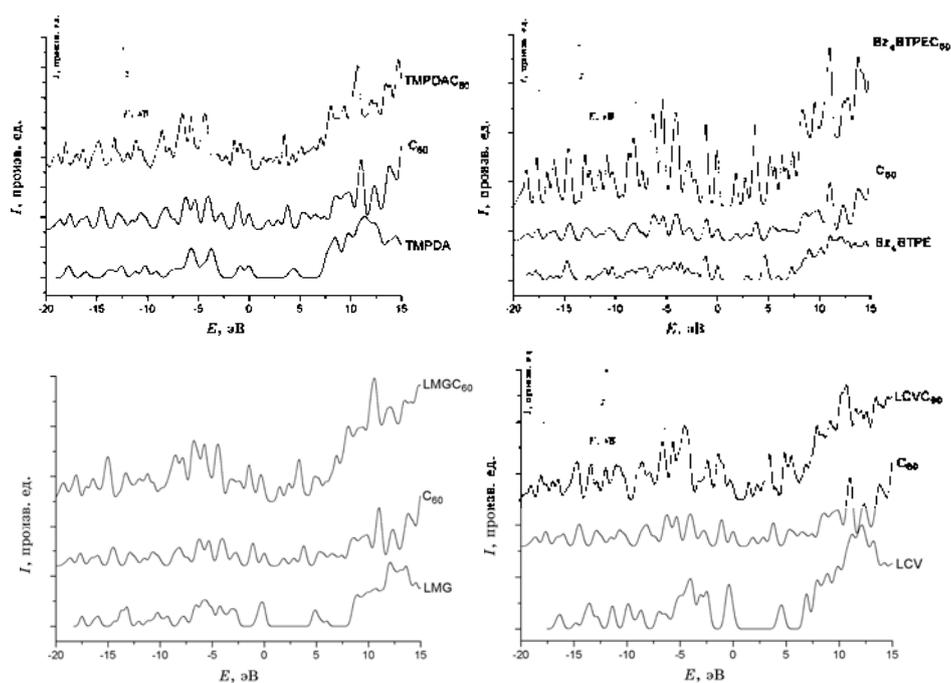


Рис. 2. Полные плотности состояний комплексов. На врезке показано сравнение экспериментального спектра поглощения (кривая 1) с модельным спектром (кривая 2) в диапазоне экспериментальных значений.

ТАБЛИЦА 2. Энергии оптических переходов для молекулярных комплексов.

Метод исследования/ методика расчета	Энергия E , эВ					Ссылка
TMPDA·C ₆₀						
Данные из спектра поглощения	1,26	2,1		2,7		[5]
Данные из спектра фотопроводимости		2,29		2,72	2,96	[10]
DFT/B3LYP(6-311G ⁺⁺ (d, f))	1,26	2,10	2,50	2,74	2,83 2,90	н.р.
LCV·C ₆₀						
Данные из спектра поглощения		1,7	2,1	2,7	3,5	[5]
Данные из спектра фотопроводимости	1,49	1,71				[11]
DFT/B3LYP(6-311G ⁺⁺ (d, f))	1,49	1,67 1,75	2,23	2,84	3,45	н.р.
LMG·C ₆₀						
DFT/B3LYP(6-311G ⁺⁺ (d, f))		1,48	2,38	3,36	4,85	н.р.
Bz ₄ BTPE·C ₆₀						
Данные из спектра поглощения	1,55– 1,77	1,96	2,16 2,29	3,72	4,81	[4]
Данные из спектра фотопроводимости		2,00	2,21 2,63	3,57		
DFT/B3LYP(6-311G ⁺⁺ (d, f))	1,73	1,85	2,75 2,73	3,74 3,75	4,81 4,74	н.р.

LMG·C₆₀, LCV·C₆₀ и Bz₄BTPE·C₆₀ имеют более тонкую электронную структуру, чем изолированные молекулы фуллерена C₆₀ и донора (рис. 3). Наблюдается смещение и увеличение числа линий в спектрах комплексов по сравнению со спектрами индивидуальных молекул доноров (TMPDA, LMG, LCV и Bz₄BTPE) и фуллерена C₆₀.

Имеются две основные причины различий между спектрами комплексов и изолированных молекул и связаны они с тем, что формирование комплекса приводит к сдвигу и значительному увеличению числа линий оптических переходов в спектрах как молекул C₆₀, так и соответствующего донора.

Во-первых, искажение геометрии каркаса C₆₀ в молекулярном комплексе приводит к понижению симметрии, что оказывает влияние на правила отбора и на энергии межмолекулярных возбуждений (сдвиг и расщепление валентных и незанятых уровней, являющихся вырожденными для фуллерена C₆₀ симметрии I_h) [12, 13].

Во-вторых, в отличие от индивидуальной молекулы, в формировании орбиталей участвуют π -электроны фенильных фрагментов доноров Bz₄BTPE, LMG, LCV или бензольного кольца TMPDA. Участие электронов углерода фенильных (бензольных) колец в формировании валентных орбиталей становится возможным в результате

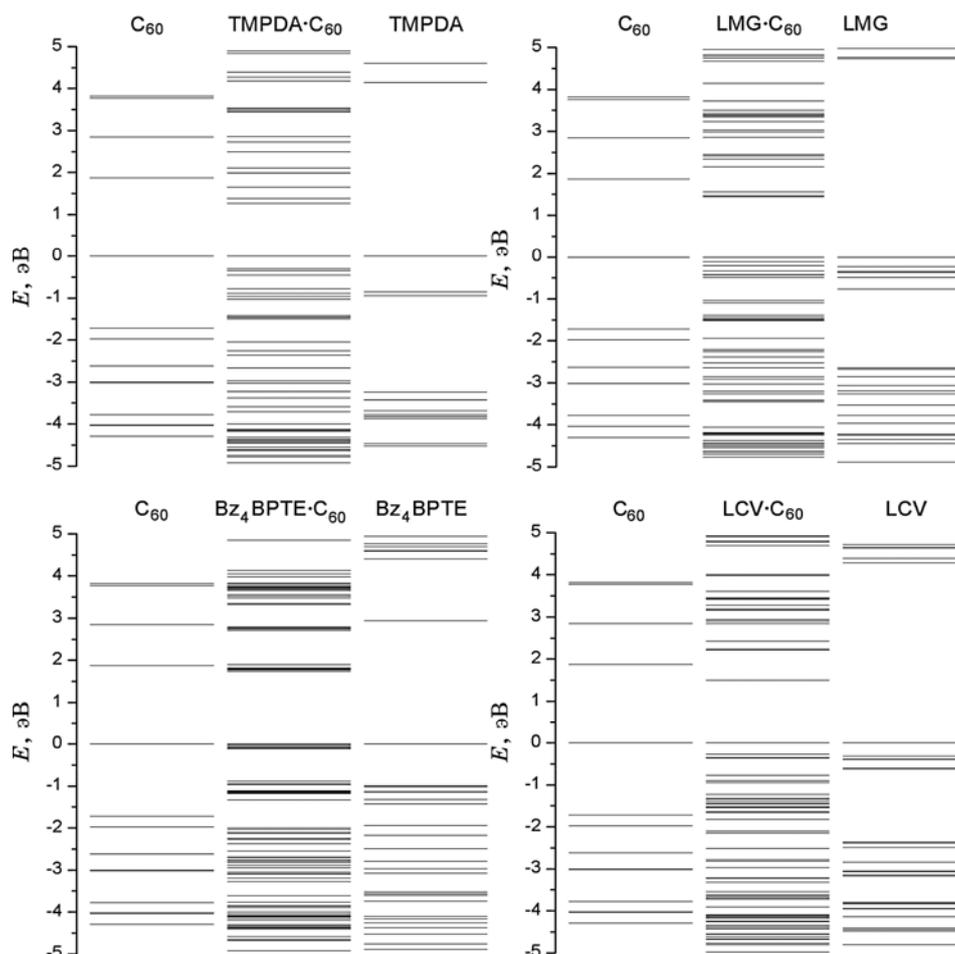


Рис. 3. Сопоставление модельных E -спектров молекулы C_{60} , комплексов $TMPDA \cdot C_{60}$, $Bz_4BPTE \cdot C_{60}$, $LMG \cdot C_{60}$, $LCV \cdot C_{60}$ и доноров $TMPDA$, Bz_4BPTE , LMG , LCV .

значительного отклонения колец от первоначального положения в индивидуальной молекуле донора (рис. 1).

В результате изменения положения подвижных фрагментов остова молекулы донора формируются укороченные ван-дер-ваальсовы контакты, образованные за счёт π - π -взаимодействия между фенильным (или бензольным) кольцом донора и гексагоном молекулы фуллерена (0,29–0,35 нм). Наличие таких сокращённых контактов у исследованных материалов показывает как компьютерное моделирование, так и данные РСА [2, 5].

В результате взаимодействия C_{60} с донором по ряду близлежащих молекулярных орбиталей возникают дополнительные пере-

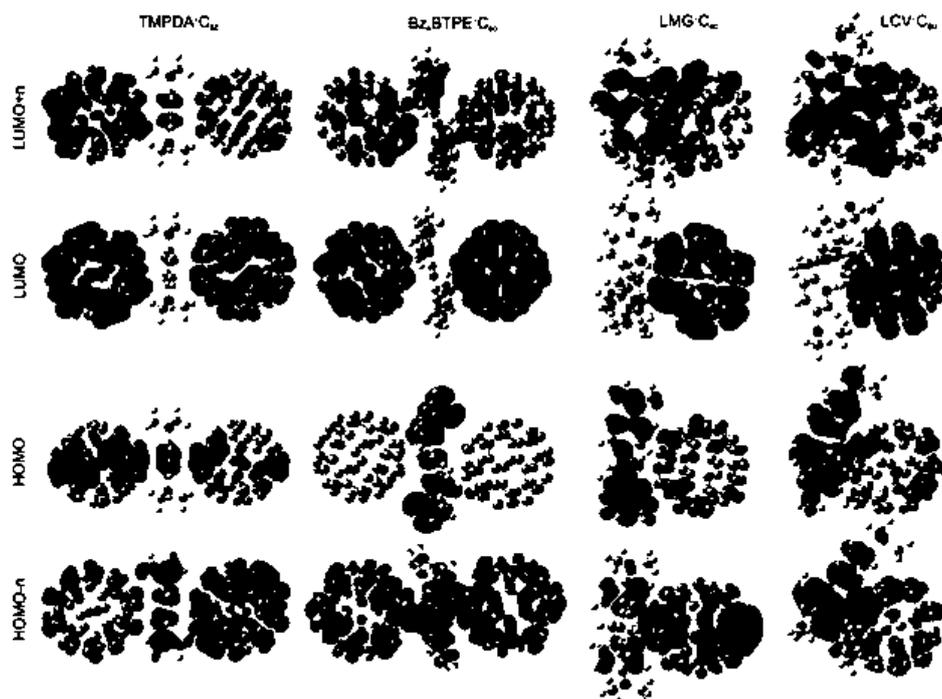


Рис. 4. Структура плотности распределения молекулярных орбиталей комплексов.

ходы электронов с этих орбиталей.

В подтверждение последнего предположения приведем следующий факт. По результатам моделирования DFT/B3LYP(6-311G⁺⁺(*d, f*)) из рис. 4 электронная плотность HOMO практически полностью локализована на молекуле донора, а LUMO — на каркасе фуллерена C₆₀ (хотя имеются и малые вклады в формирование орбиталей HOMO — электронов C₆₀ и LUMO — π-электронов донора). Однако наиболее заметное перекрытие происходит уже на близлежащих молекулярных орбиталях, незначительно удаленных от HOMO–LUMO — порядка 0,2 эВ. Примеры молекулярных орбиталей комплексов, посредством которых осуществляется перекрытие между π-системами донора и фуллерена C₆₀, представлены на рис. 4, где условно обозначены как LUMO+n и HOMO-n. Наблюдается связывание π-электронов каркаса C₆₀ и фенильных фрагментов доноров Bz₄BTPE, LMG, LCV, или бензольного кольца молекулы TMPDA.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено теоретическое исследование электронной структуры мо-

лекулярных комплексов TMPDA·C₆₀, Vz₄VTPE·C₆₀, LMG·C₆₀ и LCV·C₆₀. На основе неэмпирических расчетов определена энергия молекулярных орбиталей, построен их энергетический спектр. Все комплексы можно отнести к полупроводникам с величиной зазора НОМО–LUMO 1,265–1,731 эВ. Показано, что комплексы TMPDA·C₆₀, Vz₄VTPE·C₆₀, LMG·C₆₀ и LCV·C₆₀ имеют тонкую электронную структуру. Наблюдается смещение и увеличение числа линий в спектрах комплексов по сравнению со спектрами индивидуальных молекул доноров и фуллерена. Показано, что в исследуемых комплексах электронная плотность НОМО практически полностью локализована на молекуле донора, а LUMO — на остове фуллерена C₆₀. Взаимодействия между π-системами донора и акцептора (фуллерена) приводят к формированию молекулярных орбиталей, незначительно (0,2 эВ) удаленных от НОМО и LUMO.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность проф. Ю. И. Головину за плодотворное обсуждение методики исследования и полученных результатов, проф. Р. Н. Любовской и в.н.с. Д. В. Конареву за предоставленные образцы и интерес к работе. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. H. Hoppe and N. S. Sariciftci, *Adv. Polym. Sci.*, **12**: 121 (2007).
2. И. С. Неретин, Ю. Л. Словохотов, *Успехи химии*, **73**: 492 (2004).
3. D. V. Konarev, A. Yu. Kovalevsky, A. L. Litvinov, N. V. Drichko, B. P. Tarasov, P. Coppens, and R. N. Lyubovskaya, *J. Solid State Chem.*, **168**: 474 (2002).
4. D. V. Konarev, D. V. Lopatin, V. V. Rodaev, A. V. Umrikhin, S. S. Khasanov, G. Saito, K. Nakasuji, A. L. Litvinov, and R. N. Lyubovskaya, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **66**: 711 (2005).
5. D. V. Konarev, R. N. Lyubovskaya, G. Zerza, M. C. Scharber, and N. S. Sariciftci, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **427**: 3 (2005).
6. A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, **98**: 5648 (1993).
7. C. Lee, W. Yang, and R. G. Parr, *Phys. Rev. B*, **37**: 785 (1988).
8. J. B. Foresman and A. Frisch, *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods* (Wallingford: Gaussian, Inc.: 1996).
9. M. J. Frisch, G. W. Trucks, and H. B. Schlegel, *Gaussian 03, Revision E.01* (Wallingford, CT: Gaussian, Inc.: 2004).
10. Yu. I. Golovin, D. V. Lopatin, V. V. Rodaev, D. V. Konarev, A. L. Litvinov, and R. N. Lyubovskaya, *Phys. Stat. Sol. (rrl)*, **1**: 56 (2006).
11. Yu. I. Golovin, D. V. Lopatin, V. V. Rodaev, D. V. Konarev, A. L. Litvinov, and R. N. Lyubovskaya, *Phys. Stat. Sol. (B)*, **243**: 78 (2006).
12. J. Hora, P. Panek, K. Navatil, B. Handlilova, J. Humliek, H. Sitter, and D. Stifter, *Phys. Rev. B*, **54**: 5106 (1996).
13. N. Troullier and J. L. Martins, *Phys. Rev. B*, **46**: 1754 (1992).