

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЭНДОЭДРАЛЬНЫХ ФУЛЛЕРЕНОВ $M@C_{60}$ ($M = Li, Na, K$) С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПЕРИОДИЧЕСКИХ ГРАНИЧНЫХ УСЛОВИЙ

М. Х. Гафур^{a,b*}, *К. Саил*^b, *Г. Бассу*^b, *А. Хаузи*^c, *Н. Малуфи*^{a,d**}

^a *Université de Lorraine, CNRS, Arts et Métiers Paris Tech, LEM3
F-57070, Metz, France*

^b *Laboratoire de Microscopie, Microanalyse de la Matière et Spectroscopie Moléculaire (L2MSM), Université Djillali Liabès
22000, Sidi Bel Abbès, Algérie*

^c *Laboratoire de Synthèse et Catalyse, Université Ibn Khaldoun
14000, Tiaret, Algérie*

^d *Université Lorraine, Laboratoire Excellence Design Alloy Met. Low Mass Struct. D
F-57070, Metz, France*

Поступила в редакцию 20 января 2020 г.,
после переработки 18 февраля 2020 г.
Принята к публикации 25 февраля 2020 г.

(Перевод с английского)

THEORETICAL STUDY OF ENDOHEDRAL FULLERENES $M@C_{60}$ ($M = Li, Na$ or K) IN PERIODIC BOUNDARY CONDITIONS

M. H. Gafour, K. Saïl, G. Bassou, A. Haouzi, and N. Maloufi

Структурные и электронные свойства электронейтральных и заряженных соединений $M@C_{60}$ ($M = Li, Na, K$) рассчитаны с помощью теории функционала электронной плотности с периодическими граничными условиями. Для каждого из веществ определена структура с минимальной энергией. Анализ структуры показывает, что геометрическая форма эндоэдральных фуллеренов не является идеально сферической. Для периодических граничных условий только K и K^+ располагаются в центре фуллерена, в то время как Li и Na смещены от центра соответственно на 1.53 и 0.89 Å. Анализ заселенности Малликена показывает, что связь $M-C_{60}$ может быть полностью ионной в случае инкапсуляции K или Na и частично ионной для Li . Для всех соединений рассчитаны энергии наивысшей заселенной кластерной орбитали, наинизшей свободной кластерной орбитали и величины щелей. Проведено сравнение этих величин с известными из литературы значениями. Результаты, полученные с использованием периодических граничных условий, показывают, что использованная в нашей работе модель подходит для изучения эндоэдральных фуллеренов. Наши результаты согласуются не только с полученными с помощью других теоретических вычислений, но и с результатами экспериментов по C_{60} . К тому же использованная модель позволила скорректировать величины щелей для соединений $M@C_{60}$ ($M = Li, Na, K$), которые могут быть в дальнейшем использованы исследователями для изучения других электронных свойств.

DOI: 10.31857/S0044451020100053

1. ВВЕДЕНИЕ

Материалам на основе π -сопряженных органических молекул уделяется все большее внимание в областях исследований, связанных с выработкой фо-

* E-mail: gafour_chimiste@yahoo.fr

** E-mail: nabila.maloufi@univ-lorraine.fr

тоэлектрической энергии. Это обусловлено хорошими свойствами этих материалов, такими как низкая стоимость, малый вес, простота производства и совместимость с гибкими подложками большого размера [1, 2]. Кроме того, эти материалы представляют дешевый и все более экономичный источник чистой энергии [3, 4]. Производные фуллерена C_{60} обладают уникальными характеристиками, например низким восстановительным потенциалом, неизменной структурой, хорошей стабильностью, и обнаруживают неплохую способность принимать электроны при фотоиндуцированных процессах переноса заряда [5–7]. Материалы на основе фуллеренов могут быть использованы в фотоэлектрических устройствах [8–10], в области электроники [11–13] и медицинских приложений [14, 15].

В течение последних лет коэффициент полезного действия (КПД) органических фотоэлементов (ОФЭ) быстро рос и превысил значение 10% [16, 17]. КПД фотоэлементов можно значительно повысить путем модификации структуры узкощелевых полимеров *p*-типа и конструкции устройств [18]. С другой стороны, количество поглощаемого ОФЭ света сильно зависит от величин фундаментальных энергетических (G_{ap}) и оптических (G_{op}) щелей донорных материалов [19]. В этих органических материалах энергетическая щель соответствует разнице энергий наивысшей заселенной молекулярной орбитали (НОМО) и наинизшей свободной молекулярной орбитали (LUMO) [20, 21]. Энергии обеих пограничных орбиталей, НОМО и LUMO, играют определяющую роль в эксплуатационных характеристиках солнечных ОФЭ. Фактически, подходящая разность энергий между НОМО и LUMO донорных и акцепторных материалов позволяет достичь максимальной эффективности зарядового разделения, что увеличивает КПД всего устройства [22, 23].

Для того чтобы определить взаимосвязь молекулярной структуры и оптоэлектронных свойств эндоэдральных металлофуллеренов, можно использовать методы квантовой химии [24]. Детальное изучение электронных свойств молекулярной системы, такой как $M@C_{60}$, требует учета эффектов электронных корреляций [25]. Пренебрежение этими эффектами влияет на результаты вычислений энергий наивысшей заселенной (НОСО) и наинизшей незаселенной (LUCO) кластерных орбиталей и энергетической щели.

Несмотря на то, что метод Хартри – Фока не учитывает электрон-электронных взаимодействий, их можно учесть в вычислениях, используя дополнительные методы. Однако эти методы приводят к

большому росту времени вычислений, что делает их неэффективными и ограничивает возможность их применения к сложным системам, подобным изучаемой в настоящей работе. В этой работе мы использовали для вычислений теорию функционала электронной плотности (DFT), поскольку она лучше учитывает обменные и корреляционные эффекты электрон-электронного взаимодействия. Кроме того, DFT и теория функционала, зависящего от времени (TD-DFT), являются наиболее часто используемыми методами для вычисления орбитальных энергий сопряженных систем, которые требуют умеренных затрат на вычисления.

Интересные свойства, а также многочисленность практических применений, включающих фотоэлектрохимические солнечные элементы [26, 27], постоянную память на органических транзисторах [28] с использованием $Li@C_{60}$, сверхпроводимость в $K@C_{60}$ [29] и лечение злокачественных опухолей с помощью $Na@C_{60}$ [30], заложили интерес к исследованиям фуллеренов с инкапсулированными щелочными металлами. В предшествующих исследованиях [29, 31–42], посвященных эндоэдральным металлофуллеренам, использовались непериодические граничные условия (НПГУ). Настоящая работа посвящена теоретическим исследованиям структурных и электронных свойств фуллеренов C_{60} с инкапсулированными атомами щелочных металлов (Li, Na или K) с использованием периодических граничных условий (ПГУ).

В настоящей работе сравниваются структурные и электронные свойства ОФЭ $M@C_{60}$, рассчитанные с использованием ПГУ и НПГУ, для того чтобы определить, какая из двух моделей лучше соответствует экспериментальным данным. По этой причине мы проводили расчеты, используя приближенную к реальности модель, в которой учитываются внутримолекулярные взаимодействия. Рассчитанные нами физические параметры, а именно энергетическая щель, величины зарядов и энергия взаимодействия могут быть использованы в других исследованиях.

Насколько нам известно, исследования эндоэдральных металлофуллеренов с использованием ПГУ выполнены нами впервые. В этой работе мы демонстрируем применимость и эффективность такого подхода для расчетов структурных и электронных свойств ОФЭ $M@C_{60}$.

2. МЕТОДИКА РАСЧЕТОВ

Методы квантовой химии оказались полезными для создания новых молекулярных/содержащих полимеры материалов и для понимания их функционирования в ОФЭ [43]. Методика DFT [44, 45] является современным и универсальным инструментом исследования молекулярных и твердотельных структур, направлений реакций, термохимических свойств, дипольных моментов, спектроскопического отклика и многих других свойств [46]. В настоящей работе мы выполнили исследования с целью оптимизации структуры эндоэдральных фуллеренов, содержащих инкапсулированные атомы, используя DFT с трехпараметрическим обменным функционалом Беке (B3) совместно с корреляционным функционалом (LYP) [47–50] (B3LYP), а также с базисными наборами 6-31G(d,p) и 6-31+G(d,p). Чтобы подтвердить стабильность полученных соединений, для всех оптимизированных структур был выполнен частотный анализ.

Оказалось, что расчеты с ПГУ хорошо предсказывают параметры НОМО, LUMO и энергетическую щель сопряженных полимеров [51–53]. Все вычисления выполнялись с использованием ПГУ для одномерного (1D) случая и функционала обменного взаимодействия в обобщенном градиентном приближении (GGA) в форме Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE) [54, 55]. Оптимизация с использованием ПГУ выполнялась без каких-либо ограничений по симметрии. В расчетах использовался пакет программ Gaussian 09 [56]. Визуализация структур выполнялась при помощи программы Gauss-View 5 [57].

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Структурные свойства

3.1.1. Горизонтальный и вертикальный диаметры каркаса

На начальном этапе конструирование эндоэдральных фуллеренов выполнялось путем помещения атомов щелочных металлов в центр фуллере-на с помощью программы Gauss-View [57]. Оптимизация структур происходила с использованием НПГУ и функционала B3LYP с базисными наборами 6-31+G(d,p). Затем выполнялась последующая оптимизация полученных структур с помощью ПГУ и PBE-функционала [54, 55] с базисными наборами 6-31G(d,p) и 6-31+G(d,p). Все вычисления выполнялись без наложения ограничений на спины электронов.

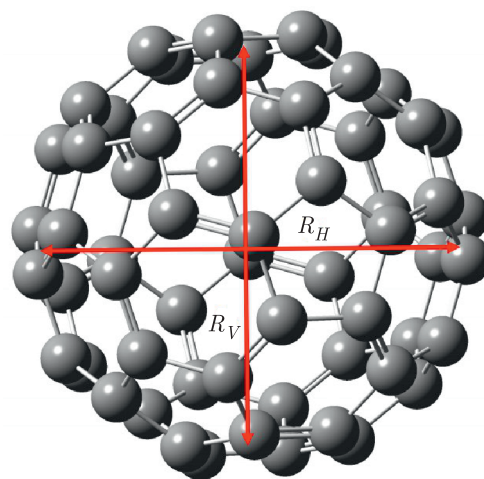


Рис. 1. Горизонтальный (R_H) и вертикальный (R_V) диаметры C_{60}

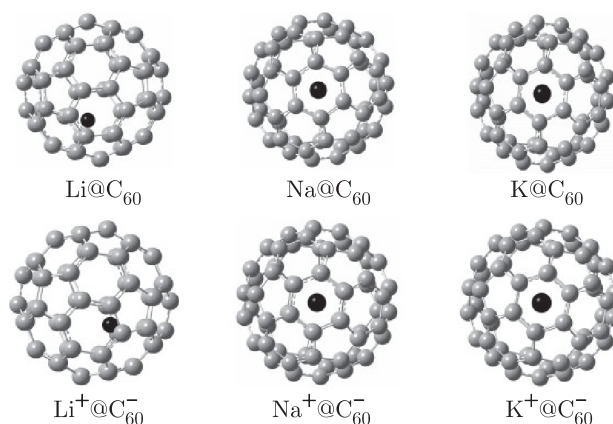


Рис. 2. Структуры изучаемых соединений, оптимизированные с использованием базисного набора B3LYP/6-31+G(d,p) (для НПГУ)

Горизонтальный (R_H) и вертикальный (R_V) диаметры изображены на рис. 1, а результаты расчетов этих диаметров для всех оптимизированных структур приведены в табл. 1. Оптимизированные структуры всех исследованных соединений с использованием НПГУ изображены на рис. 2, а структуры, оптимизированные с использованием ПГУ и UPBE/PBE/6-31G(d,p) или UPBE/PBE/6-31+G(d,p), изображены соответственно на рис. 3 и 4. Детальное рассмотрение оптимизированных структур подтверждает, что геометрическая форма эндоэдральных фуллеренов не является идеально сферической аналогично результатам работы [58] для фуллере-на C_{60} . Согласно нашим вычислениям, выполненным с

Таблица 1. Горизонтальный (R_H) и вертикальный (R_V) диаметры комплексов $M@C_{60}$, вычисленные с использованием базисного набора URBERVE/6–31G(d,p) для ПГУ (а), базисного набора URBERVE/6–31+G(d,p) для ПГУ (б) и НПГУ, в сравнении с результатом другой работы

$M@C_{60}$	R_H/R_V			
	ПГУ-а	ПГУ-б	НПГУ	Другие работы
$Li@C_{60}$	7.13/7.11	7.07/7.18	7.10/7.12	—
$Li^+@C_{60}^-$	7.18/7.07	7.07/7.18	7.11/7.10	—
$Na@C_{60}$	7.15/7.13	7.15/7.14	7.10/7.13	—
$Na^+@C_{60}^-$	7.15/7.13	7.15/7.13	7.11/7.11	—
$K@C_{60}$	7.15/7.14	7.16/7.15	7.11/7.14	—
$K^+@C_{60}^-$	7.12/7.12	7.16/7.15	7.10/7.11	—
C_{60}	7.14/7.08	7.17/7.15	7.10/7.10	6.5–7.5/6.5–7.0 [57]

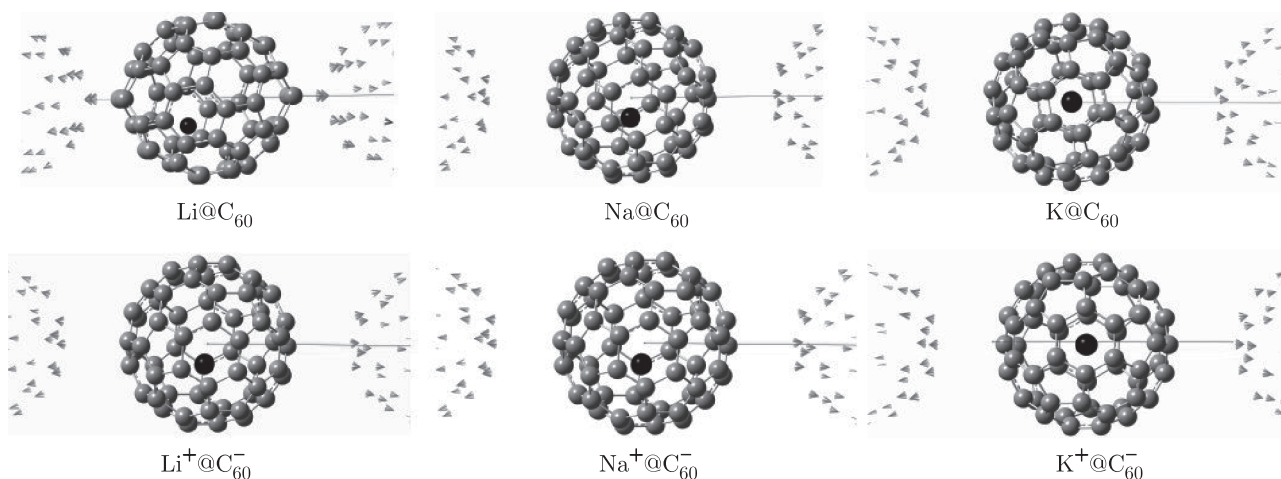


Рис. 3. Структуры изучаемых соединений, оптимизированные с использованием базисного набора RBERVE/6–31G(d,p) (для ПГУ)

использованием НПГУ, величины вертикальных диаметров эндоэдральных фуллеренов $M@C_{60}$ лежат в диапазоне от 7.10 до 7.11 Å, а горизонтальных диаметров — в диапазоне от 7.10 до 7.14 Å. Таким образом, эти диаметры несколько отличаются от диаметра фуллерена C_{60} , равного 7.10 Å. С помощью просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (HRTEM) диаметр R_V фуллерена C_{60} был измерен [58] в диапазоне от 6.5 до 7.0 Å, а диаметр R_H — в диапазоне от 6.5 до 7.5 Å [57]. Было определено, что средний диаметр C_{60} находится в диапазоне от 6.8 до 7.0 Å. Из наших вычислений следует, что значения диаметров R_V и R_H , найденных с использованием ПГУ, больше, чем

соответствующие значения диаметров, найденных с использованием НПГУ.

3.1.2. Положение атома металла внутри каркаса фуллерена C_{60}

Стабильность эндоэдрального фуллерена зависит от нескольких параметров структуры. В частности, вид инкапсулированного атома и его положение играют определяющую роль в равновесном состоянии $M@C_{60}$, а также в величине энергии взаимодействия металл–фуллерен. В табл. 2 приводятся расстояния d между центром фуллерена и инкапсулированными нейтральными атомами и ионами щел

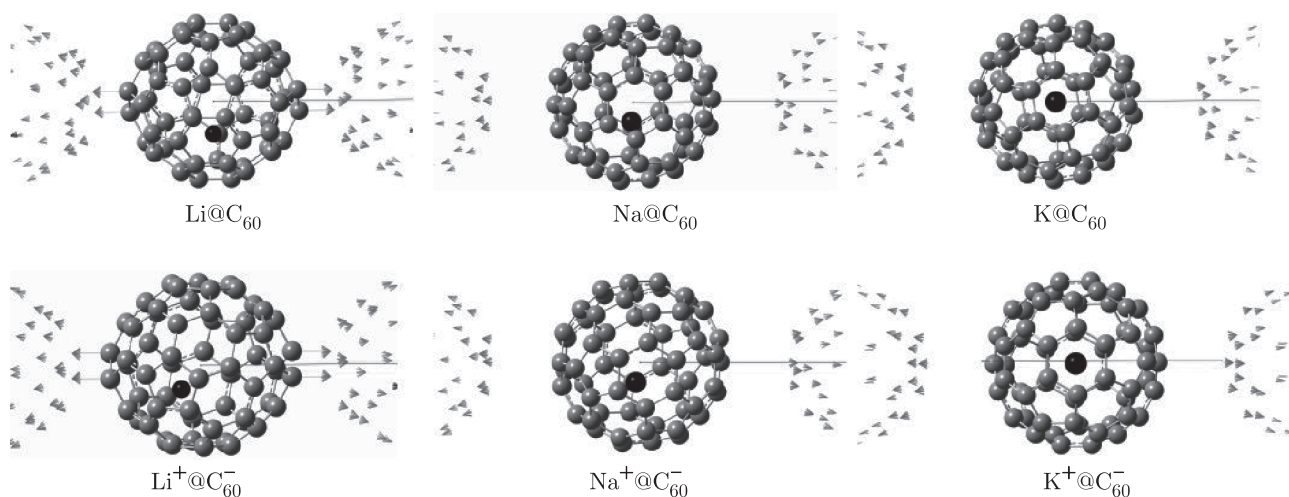


Рис. 4. Структуры изучаемых соединений, оптимизированные с использованием базисного набора РВЕРВЕ/6-31+G(d,p) (для ПГУ)

Таблица 2. Расстояние d между центром фуллерена и щелочным металлом, вычисленное с использованием базисного набора UPВЕРВЕ/6-31G(d,p) для ПГУ (а), базисного набора UPВЕРВЕ/6-31+G(d,p) для ПГУ (б) и НПГУ, в сравнении с результатами других работ

M@C ₆₀	$d, \text{Å}$			
	ПГУ-а	ПГУ-б	НПГУ	Другие работы
Li@C ₆₀	1.52	1.53	1.55	1.58 [58]
Li+@C ₆₀ ⁻	1.51	1.53	1.52	1.40 [33]
Na@C ₆₀	0.89	0.89	0.01	0.89 [33], 0.87 [36]
Na+@C ₆₀ ⁻	0.90	0.89	0.00	0.66 [35], 0.83 [28]
K@C ₆₀	0.00	0.00	0.00	0.00 [33]
K+@C ₆₀ ⁻	0.01	0.00	0.01	—

лочных металлов М. На рис. 5 эти данные показаны в графическом представлении.

На рис. 5 показаны смещения атомов щелочных металлов М от центра C₆₀, вычисленные с использованием ПГУ и базисных наборов UPВЕРВЕ/6-31G(d,p) и UPВЕРВЕ/6-31+G(d,p), а также с использованием НПГУ с базисным набором V3LYP/6-31+G(d,p).

Согласно данным табл. 2, после оптимизации эндоэдрального фуллерена с НПГУ атомы калия и натрия в электронейтральном и ионизированном состояниях располагаются в центре каркаса C₆₀. Од-

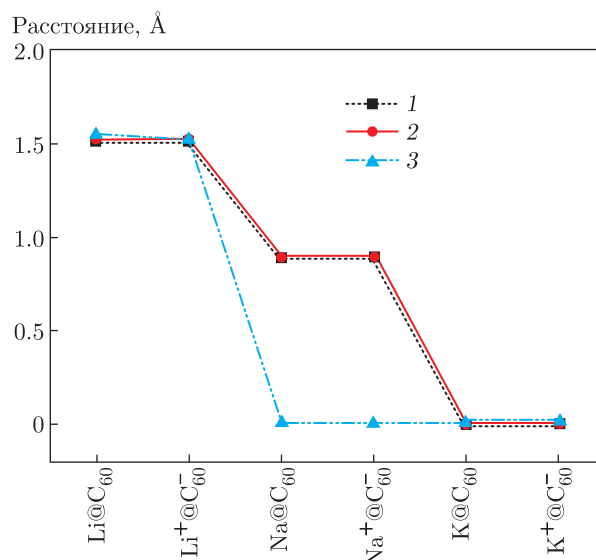


Рис. 5. (В цвете онлайн) Смещение щелочного металла М от центра каркаса C₆₀ с использованием базисных наборов UPВЕРВЕ/6-31G(d,p) для ПГУ (1), UPВЕРВЕ/6-31+G(d,p) для ПГУ (2) и UPВЕРВЕ/6-31+G(d,p) для НПГУ (3)

нако Li и Li⁺ смещены относительно центра соответственно на 1.55 и 1.52 Å, как хорошо видно из рис. 2. В работе [59] при помощи DFT без наложения дополнительных ограничений изучались различные изомеры Li@C₆₀ в электронейтральном состоянии и было найдено, что в наиболее стабильном состоянии Li располагается на расстоянии 1.58 Å от центра каркаса.

При использовании расчетов с ПГУ (рис. 3 и 4) только К и K^+ располагаются в центре фуллере-на, что согласуется с результатами предыдущих вычислений, имеющимися в литературе [34]. Из наших вычислений следует, что натрий смещен относительно центра на 0.89 \AA , что согласуется со значением 0.66 \AA для состояния $Na^+@C_{60}$ с минимальной энергией, полученным в работе [36] на основе расчетов HF/6-31G. В еще одной недавней работе получено значение 0.83 \AA с использованием расчетов V3LYP/6-31G(d) [29]. Для этого же комплекса в работе [37] было найдено значение 0.87 \AA с использованием полуэмпирической секулярной модели Pariser-Parr-Pople. Наибольшее смещение рассчитано для $Li^+@C_{60}$ в случае оптимизации с помощью URBEPBE/6-31+G(d,p). Равновесное положение Li внутри C_{60} смещено на расстояние 1.53 \AA от центра каркаса.

Стабилизация комплексов $M@C_{60}$ происходит благодаря кулоновскому взаимодействию, которое зависит от величины заряда и от расстояния между центрами инкапсулированного атома (иона) и каркаса C_{60} . При этом оптимальная позиция атома металла в каркасе C_{60} соответствует минимальной потенциальной энергии. Согласно данным табл. 2, расстояния между металлическим атомом и C_{60} уменьшаются в следующей последовательности:

$$d(Li, Li^+) > d(Na, Na^+) > d(K, K^+).$$

Это означает, что расстояние d уменьшается с ростом поляризуемости внесенного атома. При смещении вдоль столбца периодической системы элементов вниз поляризуемость увеличивается. Некоторые авторы считают, что эксцентричное равновесное положение атомов Li и Na можно объяснить силой, действующей со стороны поляризованной полости на внесенный атом [60, 61].

3.2. Электронные свойства

3.2.1. Энергия взаимодействия металл- C_{60}

Фуллерены взаимодействуют с инкапсулированными атомами посредством сил, имеющих нековалентную природу, дисперсионных и электростатических сил [62]. В табл. 3 приведены энергии взаимодействия E_{int} фуллере-на с металлами. На рис. 6 эти данные представлены графически.

Энергия взаимодействия E_{int} рассчитывалась с использованием НПГУ и супрамолекулярного подхода с учетом уравнивающей поправки к ошибке суперпозиции базисных наборов (BSSE) [63]. К

Таблица 3. Энергия взаимодействия E_{int} между щелочным металлом и C_{60} , вычисленная с использованием базисного набора URBEPBE/6-31G(d,p) для ПГУ (а), базисного набора URBEPBE/6-31+G(d,p) для ПГУ (b) и НПГУ, в сравнении с результатами других работ

$M@C_{60}$	E_{int} , эВ			
	ПГУ-а	ПГУ-б	НПГУ	Другие работы
$Li@C_{60}$	-2.17	-1.63	-1.13	-1.73 [39]
$Li^+@C_{60}^-$	-2.17	-1.63	-4.09	-2.00 [39]
$Na@C_{60}$	-1.63	-1.36	-0.54	-0.9... -1 [38]
$Na^+@C_{60}^-$	-1.36	-1.36	-3.31	-1.47 [38]
$K@C_{60}$	-1.90	-1.63	-1.26	-
$K^+@C_{60}^-$	-2.17	-1.90	-3.09	-

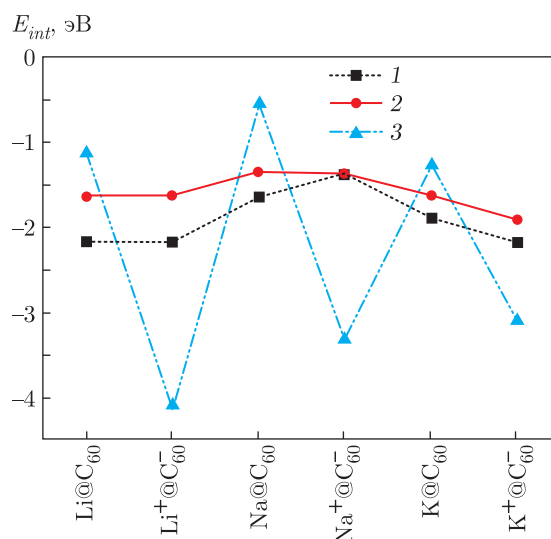


Рис. 6. (В цвете онлайн) Энергия взаимодействия щелочного металла М и C_{60} с использованием базисных наборов URBEPBE/6-31G(d,p) для ПГУ (1), URBEPBE/6-31+G(d,p) для ПГУ (2) и URBEPBE/6-31+G(d,p) для НПГУ (3)

сожалению, в программном пакете Gaussian для случая ПГУ уравнивающая поправка не реализована. По этой причине эта поправка вносилась вручную после оптимизации с использованием фантомных атомов Bq [64] с обычными базисными функциями и узлами интегрирования, но лишенных зарядов ядер и электронов.

Согласно полученным нами результатам, все комплексы являются более стабильными, чем в случае свободных молекул C₆₀ и отдельных атомов, а энергии их взаимодействия отрицательны. На рис. 6 показаны энергии взаимодействия, рассчитанные с использованием ПГУ и НПГУ. Причина их различия состоит, по-видимому, в том, что в результаты расчетов с ПГУ дает вклад межмолекулярное взаимодействие, которое не учитывается в расчетах с НПГУ.

Значения энергии взаимодействия, рассчитанные нами с использованием ПГУ и базисных наборов 6-31G(d,p) (см. табл. 3) находятся в хорошем согласии со значениями, приведенными в литературе [39, 40]. Энергии взаимодействия E_{int} для всех комплексов $M^+@C_{60}^-$, рассчитанные с НПГУ, являются более отрицательными, чем соответствующие энергии комплексов $M@C_{60}$. Это означает, что инкапсуляция катиона M^+ более выгодна энергетически, чем инкапсуляция атома M .

3.2.2. Заряд инкапсулированных металлических частиц

В нескольких работах [32, 33, 38] показано, что заряд атома К или Na, инкапсулированного в фуллерене, близок к +1, в то время как заряд атома Li меньше. Анализ заселенности Малликена (табл. 4) показывает, что наибольшие значения, получаемые при использовании базисного набора 6-31+G(d,p) и ПГУ, составляют +1.04 для Na, +1.02 для К, а для Li наибольшее значение составляет +0.50. Согласно этим результатам, связь M-C₆₀ может быть полностью ионной в случае инкапсулирования К или Na, когда они целиком отдают свои валентные электроны каркасу C₆₀, или частично ионной в случае Li. В общем случае в эндоэдральных металлофуллеренах происходит передача электрона от внутреннего металлического атома каркасу фуллерена. Известно, что они находятся в электронном состоянии $M^{n+}@C_n^-$ [65, 66].

3.2.3. НОСО, LUCO и величины энергетических щелей

Для рассматриваемых соединений важно проанализировать значения НОСО (наивысшие занятые кластерные орбитали) и LUCO (наинизшие свободные кластерные орбитали), поскольку это позволяет понять свойства возбуждений на качественном уровне и возможность электронного или дырочного транспорта [24]. Кроме того, энергетическая щель (Gap), которая определяется как разность уровней

Таблица 4. Заряд q_M инкапсулированного щелочного металла, вычисленный с использованием базисного набора UPBEPBE/6-31G(d,p) для ПГУ (а), базисного набора UPBEPBE/6-31+G(d,p) для ПГУ (b) и НПГУ, в сравнении с результатами других работ

M@C ₆₀	q_M , К			
	ПГУ-а	ПГУ-б	НПГУ	Другие работы
Li@C ₆₀	+0.45	+0.32	+0.50	+0.58 [31]
Li ⁺ @C ₆₀ ⁻	+1.00	+1.00	+1.00	—
Na@C ₆₀	+0.68	+1.04	+0.54	+1 [31, 32, 37]
Na ⁺ @C ₆₀ ⁻	+1.00	+1.00	+1.00	—
K@C ₆₀	+0.83	+1.02	+0.61	+1 [31, 32, 37]
K ⁺ @C ₆₀ ⁻	+1.00	+1.00	+1.00	—

энергии НОСО и LUCO, является важным параметром, от которого зависит электрическая проводимость материала. Величины энергий НОСО, LUCO и энергетических щелей исследуемых соединений приведены в табл. 5, а на рис. 7 они показаны графически. Величины этих параметров, рассчитанные во всех базисных наборах, практически одинаковы для Na@C₆₀ и K@C₆₀ как для случая электронейтральных атомов, так и для случая ионов. Согласно результатам, приведенным в табл. 5, значения уровней энергии НОСО и LUCO для C₆₀ хорошо воспроизводятся в расчетах с ПГУ и UPBEPBE/6-31G(d,p). Соответствующие значения равны 5.80 и 4.17 эВ. Эти результаты близки к экспериментальным значениям энергий уровней НОМО и LUMO для C₆₀, которые равны соответственно 6.1 и 4.3 эВ [67]. Сравнивая энергии НОСО и LUCO изучаемых нами соединений с соответствующими энергиями C₆₀, можно заметить, что энергии LUCO возрастают в расчетах с обоими базисными наборами. Что касается энергий НОСО, то они возрастают при расчетах с базисным набором UPBEPBE/6-31G(d,p) и, наоборот, уменьшаются при расчетах с базисным набором UPBEPBE/6-31+G(d,p).

Вычисленные с использованием базисных наборов UPBEPBE/6-31G(d,p) и UPBEPBE/6-31+G(d,p) величины энергетической щели C₆₀, равные соответственно 1.63 и 1.70 эВ, хорошо согласуются с экспериментальными значениями, которые лежат в диапазоне между 1.60 и 1.85 эВ [68]. Для расчетов с НПГУ

Таблица 5. Величины НОСО, LUCO и энергетических щелей комплексов $M@C_{60}$, вычисленные с использованием базисного набора URBERVE/6-31G(d,p) для ПГУ (а), базисного набора URBERVE/6-31+G(d,p) для ПГУ (б), в сравнении с результатами других работ

$M@C_{60}$	НОСОs, эВ		LUCOs, эВ		Щель, эВ		
	ПГУ-а	ПГУ-б	ПГУ-а	ПГУ-б	ПГУ-а	ПГУ-б	НПГУ
$Li@C_{60}$	-5.31	-5.61	-4.06	-4.42	1.34	1.19	0.82 [41]
$Li^+@C_{60}^-$	-5.31	-5.61	-4.08	-4.42	1.23	1.19	2.66 [31]
$Na@C_{60}$	-5.49	-5.79	-4.04	-4.36	1.45	1.43	0.82 [41]
$Na^+@C_{60}^-$	-5.49	-5.79	-4.04	-4.36	1.45	1.43	2.74 [31], 2.73 [68]
$K@C_{60}$	-5.50	-5.79	-4.05	-4.36	1.45	1.43	—
$K^+@C_{60}^-$	-5.50	-5.78	-4.05	-4.36	1.45	1.43	2.76 [31], 2.72 [68]
C_{60}	-5.80	-5.57	-4.17	-3.87	1.63	1.70	2.90 [31], 1.67 [40], 2.87 [41] 2.72 [68]

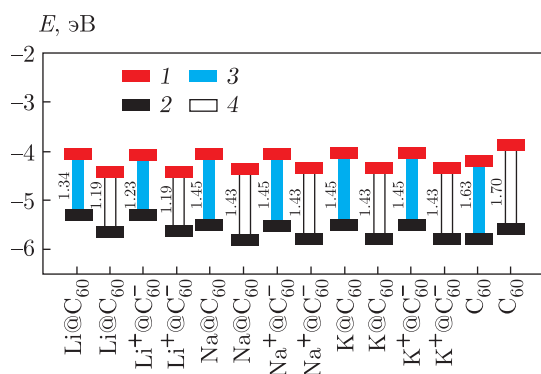


Рис. 7. (В цвете онлайн) Энергии LUCO (1), НОСО (2), а также энергетические щели, вычисленные с использованием ПГУ и базисных наборов URBERVE/6-31G(d,p) (3) и URBERVE/6-31+G(d,p) (4)

более высокие значения энергетической щели (в диапазоне между 2.72 и 2.90 эВ) были найдены во многих работах, использующих функционал V3LYP [32, 42, 69], а в работе [41], в которой использовался функционал RBE, для C_{60} было получено меньшее значение энергетической щели 1.66 эВ.

Можно заметить, что инкапсуляция атомов щелочных металлов в фуллерене C_{60} приводит к уменьшению вычисленной величины энергетической щели, при этом наибольший эффект получается для соединения $Li@C_{60}$. Различие величин щелей, рассчитанных с использованием ПГУ в нашей работе и полученных с использованием НПГУ в других теоретических работах [32, 41, 69], можно объяснить важностью межмолекулярных взаимодействий, которые проявляются в периодическом случае.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В этой работе мы изучили структурные и электронные свойства фуллеренов C_{60} с инкапсулированными атомами щелочных металлов (Li, Na или K), используя теорию функционала электронной плотности (DFT) с ПГУ. Исследование структуры показывает, что форма каркаса эндоэдрального фуллерена не является идеально сферической. Благодаря оптимизации структуры этих соединений получены стабильные формы, что было проверено при помощи вибрационного анализа (отсутствие мнимых частот). Независимо от используемой в расчетах модели, в центре фуллерена располагаются только K и K^+ . Натрий и литий смещены от центра каркаса соответственно на 0.89 и 1.53 Å. Анализ заселенности Малликена показывает, что наилучший результат дает использование базисного набора 6-31+G(d,p) с ПГУ, при котором получают заряды +1.04 для Na, +1.02 для K и +0.50 для Li, хорошо согласующиеся с результатами предыдущих исследований. Мы также продемонстрировали, что инкапсуляция фуллереном C_{60} литием, натрием или калием приводит к уменьшению энергетической щели. Наибольшая величина эффекта достигается для $Li@C_{60}$ при расчетах с использованием базисного набора URBERVE/6-31+G(d,p). Вычисленные нами с использованием разных базисов значения энергетической щели C_{60} (1.63 и 1.70 эВ) хорошо согласуются с экспериментальным значением 1.67 эВ в сравнении с другими теоретическими работами.

В заключение отметим, что расчеты структуры фуллерена C_{60} с инкапсулированными ионами и атомами щелочных металлов, выполненные в рамках DFT с использованием ПГУ, дают хорошо согласующиеся с теорией результаты: позиции металлов, диаметры каркаса, энергии взаимодействия, заряды инкапсулированных частиц. Кроме того, энергетическая щель C_{60} , вычисленная с использованием ПГУ, соответствует экспериментальному значению. Новые найденные нами величины щелей для соединений $M@C_{60}$, где $M = Li, Na, K$, могут быть применены исследователями для определения других электронных свойств. Использованный нами подход может оказаться полезным для предсказания структурных и электронных свойств других соединений на основе фуллеренов с целью создания новых материалов для применения в органических фотоэлементах. Использование метода DFT с ПГУ приводит к получению более достоверных результатов благодаря более реалистичной модели исследуемой системы.

Благодарности. Эта работа выполнена в рамках сотрудничества между лабораториями L2MSM (Sidi Bel Abbés, Алжир) и LEM3 (Metz, Франция). Высокопроизводительные вычислительные мощности были частично предоставлены центром EXPLOR, расположенном в университете Лотарингии. Авторы выражают благодарность Dr. Mhannad Altarsha, специалисту по научным вычислениям в университете Лотарингии, за помощь в расчетах с пакетом программ Gaussian.

ЛИТЕРАТУРА

1. J. Adams, G. D. Spyropoulos, M. Salvadoret et al., *Energy Environ. Sci.* **8**, 169 (2015).
2. T. R. Andersen, H. F. Dam, B. Andreasen et al., *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **120**, 735 (2014).
3. P. Kumar and S. Chand, *Progr. Photovolt. Res. Appl.* **20**, 377 (2011).
4. M. S. Mauter and M. Elimelech, *Environ. Sci. Technol.* **42**, 5843 (2008).
5. K. G. Thomas, V. Biju, D. Guldi et al., *J. Phys. Chem. A* **103**, 10755 (1999).
6. D. M. Guldi and M. Prato, *Acc. Chem. Res.* **33**, 695 (2000).
7. M. Fujitsuka, K. Matsumoto, O. Ito et al., *Res. Chem. Intermed.* **27**, 73 (2001).
8. J. Liu, J. Li, X. Liu et al., *Org. Electron.* **71**, 36 (2019).
9. H. S. Kim, H. J. Park, S. K. Lee et al., *Org. Electron.* **71**, 238 (2019).
10. Y.-J. Huang, P.-J. Yen, H.-C. Wang et al., *Org. Electron.* **72**, 6 (2019).
11. Z. Li, Q. Zhang, C. Zhang et al., *Org. Electron.* **66**, 70 (2019).
12. Y.-H. Lou, L. Zhang, M.-F. Xu et al., *Org. Electron.* **15**, 299 (2014).
13. M. B. Upama, N. K. Elumalai, M. A. Mahmud et al., *Org. Electron.* **50**, 279 (2017).
14. A. Adini, M. Redlich, R. Tenne et al., *J. Mater. Chem.* **21**, 15121 (2011).
15. L. Yang, L. Zhang, and T. J. Webster, *Nanomedicine* **6**, 1231 (2011).
16. W. Zhao, S. Li, H. Yao et al., *J. Amer. Chem. Soc.* **139**, 7148 (2017).
17. M. Zhang, J. Wang, F. Zhang et al., *Nanoenergy* **39**, 571 (2017).
18. T. Fukuda, K. Suzuki, N. Yoshimoto et al., *Org. Electron.* **33**, 32 (2016).
19. F. C. Franco and A. A. B. Padama, *Polymer* **97**, 55 (2016).
20. N. Blouin, A. Michaud, and M. Leclerc, *Adv. Mater.* **19**, 2295 (2007).
21. N. Banerji, E. Gagnon, P.-Y. Morgantini et al., *J. Phys. Chem. C* **116**, 11456 (2012).
22. N. Agnihotri, *J. Photochem. Photobiol. Sci.* **18**, 18 (2014).
23. L. G. Kaake, J. J. Jasieniak, R. C. Bakus et al., *J. Amer. Chem. Soc.* **134**, 19828 (2012).
24. K. Saïl, G. Bassou, M. H. Gafour et al., *ЖЭТФ* **148**, 1155 (2015).
25. R. G. Parr and W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford Univ. Press, New York (1989).
26. K. Ohkubo, Y. Kawashima, H. Sakai et al., *Chem. Comm.* **49**, 4474 (2013).
27. H. Sakai, T. Kamimura, F. Tani et al., *J. Porphyrins Phthalocyanines* **19**, 242 (2015).
28. C. M. Tran, H. Sakai, Y. Kawashima et al., *Org. Electron.* **45**, 234 (2017).

29. H. Malani and D. Zhang, *J. Phys. Chem. A* **117**, 3521 (2013).
30. A. Valderrama and J. Guzman, *J. Mol. Model.* **20**, 2130 (2014).
31. M. Stener, G. Fronzoni, M. Venuti et al., *Chem. Phys. Lett.* **309**, 129 (1999).
32. O. V. de Oliveira and A. da Silva Goncalves, *Comput. Chem. (Irvine, CA, U.S.)* **2**, 51 (2014).
33. E. Broclawik and A. Eilmes, *J. Chem. Phys.* **108**, 3498 (1998).
34. B. I. Dunlap, J. L. Ballester, and P. P. Schmidt, *J. Phys. Chem.* **96**, 9781 (1992).
35. M. Pavanello, A. F. Jalbout, B. Trzaskowski et al., *Chem. Phys. Lett.* **442**, 339 (2007).
36. J. Cioslowski and E. D. Fleischmann, *J. Chem. Phys.* **94**, 3730 (1991).
37. A. Ruiz, J. Hernández-Rojas, J. Breton et al., *J. Chem. Phys.* **109**, 3573 (1998).
38. D. Tomanek and Y. Li, *Chem. Phys. Lett.* **243**, 42 (1995).
39. A. Hira and A. Ray, *Phys. Rev. A* **52**, 141 (1995).
40. H. Bai, H. Gao, W. Feng et al., *Nanomater.* **9**, 630 (2019).
41. T. A. Beu, J. Onoe, and A. Hida, *Phys. Rev. B* **72**, 155416 (2005).
42. S. Polad and S. Erkoç, *J. Comput. Theor. Nanosci.* **8**, 674 (2011).
43. C. Risko, M. D. McGehee, and J.-L. Brédas, *Chem. Sci.* **2**, 1200 (2011).
44. P. Hohenberg, *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964).
45. W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965).
46. M. A. Marques and E. K. Gross, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **55**, 427 (2004).
47. A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **38**, 3098 (1988).
48. A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **98**, 5648 (1993).
49. C. Lee, *Phys. Rev. B* **37**, 785 (1988).
50. S. H. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair, *Can. J. Phys.* **58**, 1200 (1980).
51. T. M. Pappenfus, J. A. Schmidt, R. E. Koehn et al., *Macromolecules* **44**, 2354 (2011).
52. S. S. Zade and M. Bendikov, *Org. Lett.* **8**, 5243 (2006).
53. S. S. Zade, N. Zamoshchik, and M. Bendikov, *Acc. Chem. Res.* **44**, 14 (2011).
54. J. P. Perdew, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
55. J. P. Perdew, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 136406(1) (2008).
56. M. Frisch, G. Trucks, H. Schlegel et al., *Gaussian 09 D. 01, Revision A1* (2009). Gaussian Inc. Wallingford CT.
57. R. Dennington, T. Keith, and J. Millam, *GaussView, Version5, SemicheInc.: ShawneeMission, KS* (2009).
58. A. Goel, J. B. Howard, and J. B. V. Sande, *Carbon* **42**, 1907 (2004).
59. M. Stefanou, H. J. Chandler, B. Mignolet et al., *Nanoscale* **11**, 2668 (2019).
60. Y. Wang, D. Tomanek, and R. S. Ruoff, *Chem. Phys. Lett.* **208**, 79 (1993).
61. Y. Li and D. Tomanek, *Chem. Phys. Lett.* **221**, 453 (1994).
62. K. Komatsu, M. Murata, and Y. Murata, *Science* **307**, 238 (2005).
63. S. Boys and F. Bernardi, *Mol. Phys.* **19**, 553 (1970).
64. R. M. Richard, K. U. Lao, and J. M. Herbert, *J. Phys. Chem. Lett.* **4**, 2674 (2013).
65. H. Shinohara, *Rep. Progr. Phys.* **63**, 843 (2000).
66. A. A. Popov, S. Yang, and L. Dunsch, *Chem. Rev.* **113**, 5989 (2013).
67. R. Koeppe and N. Sariciftci, *Photochem. Photobiol. Sci.* **5**, 1122 (2006).
68. R. Kremer, T. Rabenau, W. Maser et al., *Appl. Phys. A* **56**, 211 (1993).
69. F. A. Zaghmarzi, M. Zahedi, A. Mola et al., *Physica E* **87**, 51 (2017).