

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛ $\text{Yb}@C_{60}$, $\text{Yb}@B_2C_{58}$ И $\text{Gd}@B_3C_{57}$

© 2020 г. А. В. Захарова^{a,b}, С. Г. Семенов^a, М. Е. Бедрина^{b,*}, А. В. Титов^a

^a Петербургский институт ядерной физики имени Б. П. Константинова Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», Орлова роща 1, Гатчина, 188300 Россия

^b Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, 199034 Россия

* e-mail: m.bedrina@mail.ru

Поступило в Редакцию 10 июля 2019 г.

После доработки 10 июля 2019 г.

Принято к печати 14 июля 2019 г.

Методом DFT PBE0/SDD вычислены структурные параметры молекул $\text{Yb}@C_{60}$, $\text{Yb}@C_{60}^{\eta^6}$, $\text{Yb}@B_2C_{58}$, $\text{Gd}@C_{60}^{\eta^6}$, соответствующих анионов $(1,4-B_2C_{58})^{2-}$, $(1,3,5-B_3C_{57})^{3-}$ и свободных радикалов B_kC_{60-k} . Иттербий координирован деградированной связью C=C в молекуле $\text{Yb}@C_{60}^{\eta^2}$ и 1,4-дибората циклогекса-1,3,5-триеновым фрагментом – в $\text{Yb}@B_2C_{58}$. Симметричное замещение трех атомов циклогекса-1,3,5-триенового фрагмента приводит к формированию циклопропанового, трех конденсированных с ним 1,4-дибората циклоокта-1,3,5,7-тетраеновых и трех бората циклобутановых фрагментов. Дипольный момент $\mu(\text{Yb}@C_{60})$ направлен от центра полости к Yb; дипольный момент $\mu(\text{Gd}@C_{60}^{\eta^6})$ больше и имеет противоположное направление (от B_3 к Gd). Заселенности 4f-оболочек атомов Yb и Gd сохраняются. Энергия связывания эндоатома в $\text{Ln}@B_kC_{60-k}$ существенно больше, чем в $\text{Yb}@C_{60}$.

Ключевые слова: эндоэдральный металлофуллерен, иттербий, гадолиний, гетерофуллерен, структура, дипольный момент, функционал PBE0

DOI: 10.31857/S0044460X20020201

К настоящему времени разработаны методы получения эндоэдральных металлофуллеренов с лантанидом Ln в фуллереновой полости и полых гетерофуллеренов, в которых часть атомов углерода замещена атомами других элементов. Синтезированы и исследуются производные бакминстерфуллерена $\text{Ln}@C_{60}$ с эндоатомами Yb и Gd [1–9] и электронодефицитные борафуллерены B_kC_{60-k} [10–17].

С целью количественной оценки эффектов замещения атомов углерода в эндоэдральном металлофуллерене атомами бора нами методом DFT PBE0 [18] с применением GAUSSIAN-09 [19] вычислены равновесные структурные параметры, величины энергии и дипольные моменты молекул $\text{Yb}@C_{60}$, $\text{Yb}@B_2C_{58}$ и $\text{Gd}@B_3C_{57}$, соответствующих полых дибората- и триборатафуллеренов $(B_kC_{60-k})^{k-}$, а также свободных радикалов B_kC_{60-k} ($k = 2, 3$).

Использованные в расчетах SDD-базисы [19, 20] содержат центрированные на ядре лантанида сферические s -, p -, d -, f - и g -орбитали. Электроны и орбитали малого остова $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10}$, исключенные из уравнений DFT, учтены посредством псевдопотенциала SDD [19, 20]. Энергия связывания лантанида (E_b) включает разность энергий нулевых колебаний металлофуллерена и полого фуллерена, имеющих аналогичные структуры.¹

Электронное состояние молекулы охарактеризовано неприводимым представлением точечной группы симметрии равновесной конфигурации атомных ядер, математическим ожиданием квадрата полного электронного спина $\langle \hat{S}^2 \rangle$, квантовым числом M_S и вкладами в M_S от лантанида Ln

¹ Взаимодействие эндоатома лантаноида с бакминстерфуллереном экзотермично: $E_b > 0$.

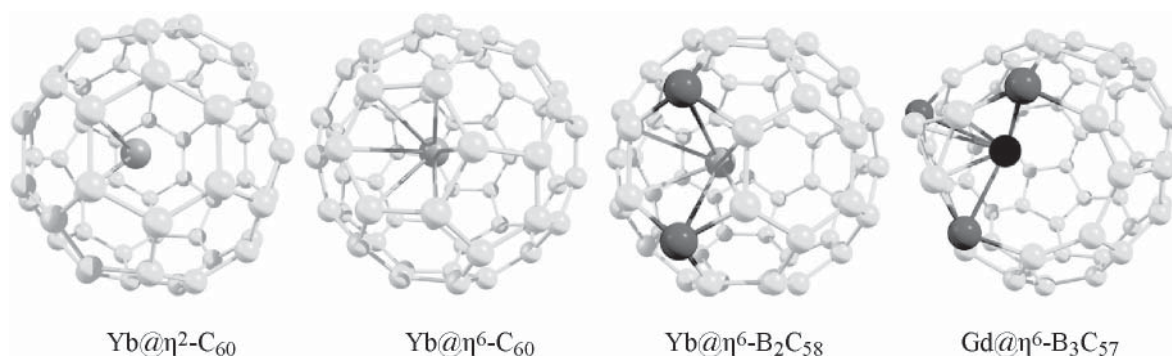


Рис. 1. Равновесные структуры эндоэдральных металлофуллеренов (кратности химических связей не показаны).

и фуллерена Ω (т. е. спиновыми заселенностями² $n_{L\Omega}^s$ и n_{Ω}^s), а также индексом D [22], обобщающим понятие о числе неспаренных электронов в область вещественных (нецелых) чисел. В однодетерминантной теории самосогласованного поля (HF, DFT PBE0, DFT B3LYP и др.) $D = 2(\langle \hat{S}^2 \rangle - M_S^2)$ [23].

По результатам квантово-химических расчетов [9], лантан, гадолиний и лютеций внутри бакминстерфуллерена координируются 6-атомным циклом, а прочие лантаниды, в частности иттербий, координируются 2-атомной связью, общей для двух 6-атомных циклов. Однако нами получены два изомера, Yb@η²-C₆₀ и Yb@η⁶-C₆₀, не различающиеся по энергии и заселенности 4f-оболочки и реализующиеся в зависимости от спинового состояния молекулы Yb@C₆₀. Иными словами, внедрение атома иттербия снижает симметрию и обнуляет энергию возбуждения триплетного состояния $^3A_{2g}/D_{5d}$ ($E_T = 1.695$ эВ) полого бакминстерфуллерена.³

В синглетном состоянии молекулы Yb@C₆₀ иттербий образует η²-связь с двумя соседними атомами углерода и составляет вместе с ними треугольный фрагмент YbC₂ (рис. 1), структурные параметры которого приведены в табл. 1.

Структура полой молекулы C₆₀ характеризуется расчетными равновесными длинами связей C=C

1.398 Å и C–C 1.457 Å. Близкие к ним величины r_g были получены методом электронной дифракции в газовой фазе: C=C 1.401 Å и C–C 1.458 Å [28]. В молекуле Yb@η²-C₆₀ расчетная длина деградированной связи C=C (1.473 Å), координирующей эндоатом Yb, больше расчетных длин связей C=C и C–C в полом бакминстерфуллерене на 0.075 и 0.016 Å соответственно. Равновесная структура имеет симметрию C_{2v} .

В триплетном состоянии молекулы Yb@C₆₀ (UPBE0, $\langle \hat{S}^2 \rangle 2.011$ а. е., $n_{L\Omega}^s 0.007$ и $n_{\Omega}^s 1.993$, два неспаренных электрона в C₆₀) иттербий образует η⁶-связь с шестью атомами циклогекса-1,3,5-триенового фрагмента и составляет вместе с ними гексагональную пирамиду YbC₆. Альтернирование длин связей (1.465 и 1.440 Å) в основании пирамиды YbC₆ невелико (0.025 Å), а среднее значение длины углерод-углеродной связи на такую же величину больше средней длины связи в молекуле C₆₀. Равновесная структура имеет симметрию C_{3v} .

Равновесная структура триплетного состояния $^3A_{2g}/C_{2v}$ молекулы Yb@C₆₀ с η²-связью между атомом Yb и парой атомов углерода соответствует седловой точке потенциала межатомного взаимодействия, которая на 0.02 эВ выше минимума.

Вектор дипольного момента молекулы Yb@C₆₀ направлен от центра углеродной оболочки C₆₀ к ядру Yb. Такая ориентация свидетельствует не только об электронном переносе от иттербия к атомам углерода, но и о существенной делокализации отрицательного заряда во включающем иттербий фуллерене.

При 1,4-замещении двух атомов в циклогекса-1,3,5-триеновом фрагменте атомами бора возникает η⁶-координация иттербия, т. е. формирование низкосимметричной структуры ($^1A'/C_s$)-Yb@η⁶-

² Спиновые заселенности определяются посредством натурального анализа электронных заселенностей базисных спин-орбиталей (NPA [21]).

³ Экспериментальное значение: 1.7 эВ [26]. Другие расчетные значения $E_T(C_{60})$: 1.654 эВ (B3LYP/6-31G*) [24] и 1.873 эВ (B3LYP/6-31G) [25]. Для Ca@C₆₀ (структурного аналога Yb@C₆₀) ранее было получено малое, но отличное от нуля значение E_T : 0.21 эВ (PBE0/cc-pVDZ) [27].

Таблица 1. Индексы D , энергии E_b , дипольные моменты $|\langle\mu\rangle|$, смещения ядра Δ_{Ln} относительно центра полости и межъядерные расстояния Ln–X молекул Yb@ η^2 -C₆₀, Yb@ η^6 -C₆₀, Yb@ η^6 -B₂C₅₈ и Gd@ η^6 -B₃C₅₇

Молекула	D	E_b , эВ	$ \langle\mu\rangle $, Д	Δ_{Ln} , Å	Ln–C, Å	Ln–B, Å
Yb@ η^2 -C ₆₀	0.00	1.3 ^a	1.26	1.234	2.463	–
Yb@ η^6 -C ₆₀	2.02	1.3 ^a	1.45	1.216	2.547	–
Yb@ η^6 -B ₂ C ₅₈	0.00	3.7 ^a (17.7) ^б	2.18	1.354	2.493 ^в ; 2.641 ^г	2.633
Gd@ η^6 -B ₃ C ₅₇	7.06	3.5 ^a (46.1) ^б	3.11	1.991	2.520	2.506

^a Энергия связывания атома Ln оболочкой B_kC_{60-k}. ^б Энергия связывания катиона Ln^{k+} оболочкой (B_kC_{60-k})^{k-}. ^в Yb–C^{2,3}. ^г Yb–C^{5,6}.

Таблица 2. Равновесные межъядерные расстояния (Å) в гетероцикле 1,4-B₂C₄

Связь	N ^a	1,4-B ₂ C ₅₈		Yb@η ⁶ -B ₂ C ₅₈	(1,4-B ₂ C ₅₈) ²⁻
		D = 0	D = 2.11 ^б	D = 0	D = 0
Эндосвязи гетероцикла					
B ¹ =C ² ; C ³ =B ⁴	6	1.550 (1.552 ^в)	1.561	1.520	1.507
C ² –C ³	3	1.400	1.487	1.486	1.474
B ⁴ –C ⁵ ; B ¹ –C ⁶	5	1.573 (1.574 ^в)	1.531	1.580	1.579
C ⁵ =C ⁶	6	1.397	1.411	1.418	1.404
Экзосвязи гетероцикла					
B ¹ –C; B ⁴ –C	–	1.553 (1.552 ^в)	1.555	1.556	1.549
C ² –C; C ³ –C	–	1.476	1.432	1.468	1.443
C ⁵ –C; C ⁶ –C	–	1.452	1.458	1.476	1.463

^a N – число атомов в соседнем (конденсированном) цикле. ^б Равновесное триплетное состояние с относительной энергией $E_T = 0.76$ эВ. ^в Результат расчета методом B3LYP/6-31G* [17].

B₂C₅₈. В ней иттербий координирован четырьмя атомами углерода и двумя атомами бора (рис. 2). В молекуле Yb@ η^6 -B₂C₅₈ энергия возбуждения вертикального триплетного состояния (1.27 эВ) больше, чем в полый молекуле 1,4-B₂C₅₈ (0.82 эВ).

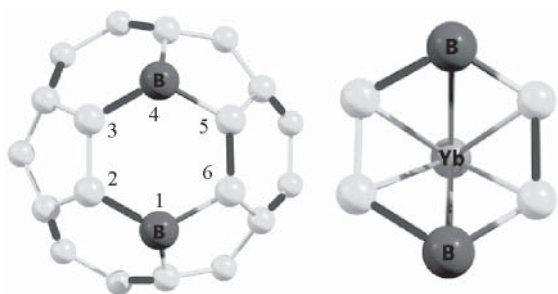
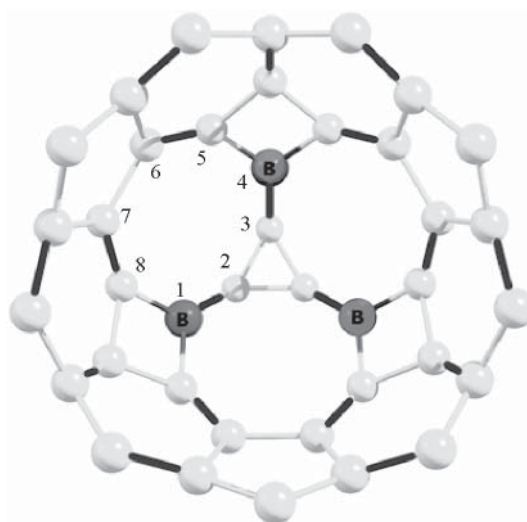
6-Атомный гетероцикл в молекуле Yb@ η^6 -B₂C₅₈ имеет большее сходство с соответствующим циклом в свободном дианионе (1,4-B₂C₅₈)²⁻, чем в электрически не заряженной молекуле 1,4-B₂C₅₈ (табл. 2). Последняя обладает небольшим дипольным моментом: $|\langle\mu\rangle|$ 0.34 Д. Энергия связывания иттербия при замещении бором увеличивается на 2.45 эВ.⁴ Расчетный экзотермический эффект вне-

дрения катиона Yb²⁺ внутрь аниона (1,4-B₂C₅₈)²⁻ многократно превосходит энергию связывания эндоатома Yb с 1,4-диборабакминстерфуллереном.

При симметричном замещении трех атомов углерода в циклогекса-1,3,5-триеновом фрагменте углеродной оболочки происходит перегруппировка эндодрального металлофуллерена с образованием яйцевидной структуры, включающей циклопропановую группу, три конденсированных с ней 1,4-диборатацклоокта-1,3,5,7-тетраеновых и три боратацклобутановых фрагмента (рис. 3). В 3-, 4- и 5-атомных циклах все связи между атомами ординарные, в 6- и 8-атомных циклах чередование двойных и ординарных связей проявляется в их длинах (табл. 3).

Углерод-углеродные связи в циклопропановых группах, принадлежащих металлофуллерену Gd@

⁴ Сопоставив энергии молекулы 1,4-B₂C₅₈ и дианиона (1,4-B₂C₅₈)²⁻, мы получили расчетную величину сродства оптимального [13, 15–17] изомера диборабакминстерфуллерена к электронной паре 3.93 эВ.

Рис. 2. Фрагменты молекулы Yb@η⁶-B₂C₅₈.Рис. 3. Фрагмент молекулы Gd@η⁶-B₃C₅₇.

η⁶-B₃C₅₇ и полый оболочке (⁴A₂//C_{3v})-1,3,5-B₃C₅₇ (UPBE0, <Ŝ²> 3.778 а. е.) или (¹A₁//C_{3v})-(1,3,5-B₃C₅₇)³⁻, по межъядерным расстояниям (1.466, 1.448 и 1.455 Å соответственно) аналогичны связи =C=C= (1.462 Å; ED 1.453 Å [29]) в молекуле триметилденциклопропана. В отсутствие сопряжения двойных связей в незамещенном циклопропане ординарная связь C–C длиннее: 1.524 Å (ED 1.510 Å [29]). Структура гетероциклической системы в молекуле Gd@η⁶-B₃C₅₇ имеет большее сходство со структурой соответствующего цикла в свободном анионе (1,3,5-B₃C₅₇)³⁻, чем в полном электрически незаряженном свободном трирадикале (⁴A₂//C_{3v})-1,3,5-B₃C₅₇ (табл. 3).

Гадолиний координирован тремя атомами бора при циклопропановой группе и тремя атомами углерода, составляющими эту группу, образуется равновесная структура Gd@η⁶-B₃C₅₇ с симметрией C_{3v}. Направление вектора дипольного момента

вдоль оси симметрии от циклопропановой группы к ядру гадолиния указывает на локализацию отрицательного заряда в гетероциклической системе фуллера. Вектор дипольного момента <μ> полового трирадикала 1,3,5-B₃C₅₇ имеет аналогичную ориентацию (от атомов бора к центру гетерофуллера), но эндоатом гадолиния увеличивает |<μ>| на 1.10 Д.

На внутриатомной 4f-оболочке гадолиния находятся семь неспаренных электронов. Математическое ожидание квадрата полного электронного спина <Ŝ²> 15.78 а. е. (больше 15.75 а. е.) и величины n^s_{Ln} 7.15 и n^s_Ω –0.15 свидетельствуют о спиновой поляризации компонентов эндоэдрального комплекса.

Таким образом, результаты квантово-химических расчетов свидетельствуют о высокой прочности η⁶-связи лантанида с атомами бора и углерода в боразамещенных эндоэдральных

Таблица 3. Равновесные межъядерные расстояния (Å) в 8-атомных гетероциклах трирадикала 1,3,5-B₃C₅₇, аниона (1,3,5-B₃C₅₇)³⁻ и молекулы Gd@η⁶-B₃C₅₇

Связь	N ^a	1,3,5-B ₃ C ₅₇	(1,3,5-B ₃ C ₅₇) ³⁻	Gd@η ⁶ -B ₃ C ₅₇
B ¹ =C ² ; C ³ =B ⁴	8	1.473	1.456	1.456
C ² –C ³	3	1.448	1.455	1.466
B ⁴ –C ⁵ ; B ¹ –C ⁸	4 ^b	1.602	1.607	1.625
C ⁵ =C ⁶ ; C ⁷ =C ⁸	6	1.416	1.416	1.411
C ⁶ –C ⁷	5	1.501	1.530	1.523

^a N – число атомов в цикле, конденсированном по указанной связи с 8-атомным циклом. ^b Расстояния C–C в 4-атомном цикле: 1.462 Å (свободный трирадикал), 1.474 Å (полый анион) и 1.469 Å (при наличии гадолиния).

металлофуллеренах и о локализации перенесенных на гетерофуллерен электронов в области этой связи. Эндоатом иттербия подавляет синглет-триплетное расщепление основного электронного состояния незамещенной полициклической системы бакминстерфуллерена и обеспечивает квазивыврождение изомеров $\text{Yb}@\eta^2\text{-C}_{60}$ (синглетное состояние) и $\text{Yb}@\eta^6\text{-C}_{60}$ (триплетное состояние). Вместе с тем, он увеличивает синглет-триплетное расщепление основного состояния 1,4-диборабакминстерфуллерена. Гетероциклическая система молекулы $\text{Gd}@\eta^6\text{-B}_3\text{C}_{57}$ включает 3-атомный углеродный цикл. Выполненное нами исследование дополняет и уточняет имеющиеся сведения о гетерофуллеренах и молекуле $\text{Yb}@\text{C}_{60}$.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Shinohara H. // Rep. Prog. Phys. 2000. Vol. 63. N 6. P. 843. doi 10.1088/0034-4885/63/6/201
- Popov A.A., Yang S., Dunsch L. // Chem. Rev. 2013. Vol. 113. N 8. P. 5989. doi 10.1021/cr300297r
- Kubozono Y., Maeda H., Takabayashi Y., Hiraoka K., Nakai T., Kashino S., Emura S., Ukita S., Sogabe T. // J. Am. Chem. Soc. 1996. Vol. 118. N 29. P. 6998. doi 10.1021/ja9612460
- Boltalina O.V., Ioffe I.N., Sorokin I.D., Sidorov L.N. // J. Phys. Chem. 1997. Vol. 101. N 50. P. 9561. doi 10.1021/jp972643f
- Sabirianov R.F., Mei W.N., Lu J., Gao Y., Zeng X.C., Bolskar R.D., Jeppson P., Wu N., Caruso A.N., Dowben P.A. // J. Phys. Condensed Matter. 2007. Vol. 19. N 8. P. 082201. doi 10.1088/0953-8984/19/8/082201
- Lu J., Zhang X., Zhao X. // Appl. Phys. (A). 2000. Vol. 70. N 4. P. 461. doi 10.1007/s003390000431
- Lu J., Mei W.N., Jing M.W., Sabirianov R.F., Gao Y., Zeng X.C., Li G.P., Gao Z.X., You L.P., Xu J., Yu D.P., Ye H.Q. // Chem. Phys. Lett. 2006. Vol. 452. N 1. P. 82. doi 10.1016/j.cplett.2006.04.098
- Lian Y., Shi Z., Zhou X., Gu Z. // Chem. Mater. 2004. Vol. 16. N 9. P. 1704. doi 10.1021/cm0344156
- Gao X., Sun B., Zhao Y., Chen B.-Z., Gao X. // Dalton Trans. 2015. Vol. 44. N 20. P. 9561. doi 10.1039/c4dt03766a
- Guo T., Jin C., Smalley R.E. // J. Phys. Chem. 1991. Vol. 95. N 13. P. 4948. doi 10.1021/j100166a010
- Muhr H.J., Nesper R., Schnyder B., Koetz R. // Chem. Phys. Lett. 1996. Vol. 249. N 5. P. 399. doi 10.1016/0009-2614(95)01451-9
- Cao B., Zhou X., Shi Z., Gu Z., Xiao H., Wang J. // Fullerene Sci. Technol. 1998. Vol. 6. N 4. P. 639. doi 10.1080/10641229809350225
- Chen Z., Zhao X., Tang A. // J. Phys. Chem. (A). 1999. Vol. 103. N 50. P. 10961. doi 10.1021/jp9908707
- Zou Y.J., Zhang X.W., Li Y.L., Wang B., Yan H., Cui J.Z., Liu L.M., Da D.A. // J. Mat. Sci. 2002. Vol. 37. N 5. P. 1043. doi 10.1023/a:1014368418784
- Gard I., Sharma H., Dharamvir K., Jindal V.K. // J. Comput. Theor. Nanosci. 2011. Vol. 8. N 4. P. 642. doi 10.1166/jctn.2011.1734
- Ostrowski S., Jamroz M.H., Rode J.E., Dobrowolski J.C. // J. Phys. Chem. (A). 2012. Vol. 116. N 1. P. 631. doi 10.1021/jp208687c
- Qi J., Zhu H., Zheng M., Hu X. // RSC Adv. 2016. Vol. 6. N 99. P. 96752. doi 10.1039/c6ra20768e
- Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. // Phys. Rev. Lett. 1996. Vol. 77. N 18. P. 3865. doi 10.1103/PhysRevLett.77.3865; Adamo C., Barone V. // J. Chem. Phys. 1999. Vol. 110. N 13. P. 6158. doi 10.1063/1.478522
- Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Scalmani G., Barone V., Mennucci B., Petersson G.A., Nakatsuji H., Caricato M., Li X., Hratchian H.P., Izmaylov A.F., Bloino J., Zheng G., Sonnenberg J.L., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Montgomery J.A., Jr., Peralta J.E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J.J., Brothers E., Kudin K.N., Staroverov V.N., Keith T., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J.C., Iyengar S.S., Tomasi J., Cossi M., Rega N., Millam J.M., Klene M., Knox J.E., Cross J.B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Martin R.L., Morokuma K., Zakrzewski V.G., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Dapprich S., Daniels A.D., Farkas Ö., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cioslowski J., Fox D.J. Gaussian 09, Rev. D.01. Wallingford CT: Gaussian, Inc., 2013.

20. Cao X., Dolg M. // J. Chem. Phys. 2001. Vol. 115. N 16. P. 7348. doi 10.1063/1.1406535
21. Reed A.E., Weinstock R.B., Weinhold F. // J. Chem. Phys. 1985. Vol. 83. N 2. P. 735. doi 10.1063/1.449486
22. Takatsuka K., Fueno T., Yamaguchi K. // Theor. Chim. Acta. 1978. Vol. 48. N 3. P. 175. doi 10.1007/BF00549017
23. Staroverov V.N., Davidson E.R. // Chem. Phys. Lett. 2000. Vol. 330. N 1–2. P. 161. doi 10.1016/S0009-2614(00)01088-5
24. Fueno H., Takenaka Y., Tanaka K. // Opt. & Spectrosc. 2011. Vol. 111. N 2. P. 248. doi 10.1134/S0030400X11080133
25. Семенов С.Г., Бедрина М.Е. // Оптика и спектр. 2014. Т. 116. N 2. С. 190. doi 10.7868/S0030403414020196; Semenov S.G., Bedrina M.E. // Opt. & Spectrosc. 2014. Vol. 116. N 2. P. 173. doi 10.1134/S0030400X14020180
26. Haufler R.E., Wang L.S., Chibante L.P.F., Jin, C., Conceicao J., Chai Y., Smalley R.E. // Chem. Phys. Lett. 1991. Vol. 179. N 5-6. P. 449. doi 10.1016/0009-2614(91)87084-O
27. Семенов С.Г., Макарова М.В. // ЖОХ. 2015. Т. 85. Вып. 4. С. 648; Semenov S.G., Makarova M.V. // Russ. J. Gen. Chem. 2015. Vol. 85. N 4. P. 889. doi 10.1134/S1070363215040210
28. Hedberg K., Hedberg L., Bethune D.S., Brown C.A., Dorn H.C., Johnson R.D., Vries de M. // Science. 1991. Vol. 254. N 5030. P. 410. doi 10.1126/science.254
29. Вилков Л.В., Матрюков В.С., Садова Н.И. Определение геометрического строения свободных молекул. Л.: Химия, 1978. С. 108.

Quantum-Chemical Study of Yb@C₆₀, Yb@B₂C₅₈, and Gd@B₃C₅₇ Molecules

A. V. Zakharova^{a,b}, S. G. Semenov^a, M. E. Bedrina^{b,*}, and A. V. Titov^a

^a Konstantinov Petersburg Institute of Nuclear Physics, National Research Center “Kurchatov Institute”, Gatchina, 188300 Russia

^b St. Petersburg State University, St. Petersburg, 199034 Russia

*e-mail: m.bedrina@mail.ru

Received July 10, 2019; revised July 10, 2019; accepted July 14, 2019

Using the DFT PBE0/SDD method, the structural parameters of Yb@η²-C₆₀, Yb@η⁶-C₆₀, Yb@η⁶-B₂C₅₈, Gd@η⁶-B₃C₅₇ molecules, the corresponding anions (1,4-B₂C₅₈)²⁻, (1,3,5-B₃C₅₇)³⁻ and free radicals B_kC_{60-k} were calculated. Ytterbium is coordinated by the degraded C=C bond in the Yb@η²-C₆₀ molecule and the 1,4-diboratacyclohexa-1,3,5-triene fragment in Yb@η⁶-B₂C₅₈. Symmetric substitution of three atoms of the cyclohex-1,3,5-triene fragment leads to the formation of cyclopropane, three 1,4-diboratacycloocta-1,3,5,7-tetraenes and three boratacyclobutane fragments fused with it. The dipole moment μ(Yb@C₆₀) is directed from the center of the cavity to Yb; the dipole moment μ(Gd@η⁶-B₃C₅₇) is larger and has the opposite direction (from B₃ to Gd). The populations of the 4*f*-orbitals of the Yb and Gd atoms are conserved. The binding energy of the endoatom in Ln@B_kC_{60-k} is significantly higher than that in Yb@C₆₀.

Keywords: endohedral metallofullerene, ytterbium, gadolinium, heterofullerene, structure, dipole moment, PBE0 functional