

МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ЭНДОЭДРАЛЬНЫХ МЕТАЛЛОФУЛЛЕРЕНОВ $\text{Eu}@C_{60}$ И $(\text{Eu}@C_{60})_2$

© 2020 г. С. Г. Семенов^а, М. Е. Бедрина^{б,*}, А. В. Титов^а

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

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

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

Поступило в Редакцию 22 октября 2019 г.

После доработки 22 октября 2019 г.

Принято к печати 26 октября 2019 г.

Квантово-химическим методом DFT (U)PBE0 с варьированием квантовых чисел M_S вычислены структурные параметры изомеров $\text{Eu}@C_{60}$ и квадраты электронного спина $\langle \hat{S}^2 \rangle$. (C_{2v}) -Изомер ($M_S = 7/2$, $\langle \hat{S}^2 \rangle = 15.76$ а. е.) включает трехатомный фрагмент EuC_2 с деградированной связью $\text{C}=\text{C}$ (2.565 Å), общей для двух 6-атомных циклов. Два (C_{3v}) -изомера ($M_S = 7/2 \pm 1$, $\langle \hat{S}^2 \rangle = 17.76 \pm 7.01$ а. е.) включают гексагональную пирамиду EuC_6 . Энергии изомеров различаются не более чем на 0.046 эВ. Энергетические барьеры допускают псевдowращение молекулы. Эндоатом Eu повышает реакционную способность углеродной оболочки C_{60} и стабилизирует наногантель $(\text{Eu}@C_{60})_2$. Для близких по энергии структур (C_i) - $(\text{Eu}@C_{60})_2$ и (C_i) - $(\text{Eu}@C_{60})_2$ с расстояниями $\text{Eu} \cdots \text{Eu}$ 10.35 и 10.08 Å величины $\langle \hat{S}^2 \rangle$ достигают 56 и 90 а. е. соответственно.

Ключевые слова: эндоэдральный металлофуллерен, европий, высокоспиновая наногантель, структура, функционал PBE0

DOI: 10.31857/S0044460X20040174

Эндокомплекс $\text{Eu}@C_{60}$ синтезирован электродуговым методом из графитовых электродов, содержащих оксид Eu_2O_3 [1, 2]. Радиоактивные эндокомплексы европия-155 образуются при β^- -распаде эндокомплексов самария-155 [3, 4]. Эндокомплексы европия и других лантаноидов, обладающих незамкнутой $4f$ -оболочкой и большим магнитным моментом, представляют интерес в качестве контрастирующих агентов в магниторезонансной томографии [5].

В работе [6] методом DFT при заданном квантовом числе $M_S = 5/2$ получена равновесная структура молекулы $\text{Eu}@C_{60}$, характеризующаяся симметрией C_{3v} , шестью межъядерными расстояниями $\text{Eu}-\text{C}$ 2.57 Å, смещением ядра Eu относительно центра полости на величину $\Delta_{\text{Eu}} = 1.18$ Å и дипольным моментом 1.9 Д. Однако соответствие этой структуры минимуму энергии не доказано расчетом колебательного спектра. Другая структура, характеризующаяся симметрией C_{2v} , двумя рас-

стояниями $\text{Eu}-\text{C}$ 2.73 Å и величиной $\Delta_{\text{Eu}} = 0.90$ Å, получена при использовании $M_S = 7/2$ и гибридного функционала B3LYP/(C: 6-31G*; Eu: CEP-121G) в работе [7].

С целью более полного и однозначного описания эндокомплексов европия в настоящей работе методом DFT (U)PBE0 [8, 9] с применением компьютерной программы GAUSSIAN-09 [10] вычислены равновесные структурные параметры, квадраты электронного спина и энергии молекул $\text{Eu}@C_{60}$ и $(\text{Eu}@C_{60})_2$. Используемые в расчетах SDD-базисы [10, 11] включают центрированные на ядре европия сферические s -, p -, f - и g -орбитали и декартовы d -орбитали. Сердцевина остова ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10}$) явно не рассматривается, а учитывается посредством псевдопотенциала SDD [11].

При определении энергии свободного атома европия базис его орбиталей дополнен орбиталями

Спиновые характеристики D и $\langle \hat{S}^2 \rangle$, энергии E_b , дипольные моменты $|\langle \mu \rangle|$, параметры смещения ядра европия Δ_{Eu} и межъядерные расстояния Eu–C и C–C вблизи эндоатома

Структура	D	$\langle \hat{S}^2 \rangle$, а. е.	E_b , эВ ^a	Δ_{Eu} , Å	Eu–C, Å ^b	C–C, Å ^b	$ \langle \mu \rangle $, Д
Eu@C ₆₀							
C _{3v}	8.99	10.745	2.280	1.098	2.635 (6)	1.437 (3); 1.462 (3)	1.43
C _S –TS	8.99	10.747	–	1.092	2.545 (1); 2.587 (1)	1.444 (1)	1.43
C _{2v}	7.02	15.761 ^B	2.234	1.103	2.564 (2)	1.464 (1)	1.33
C _{3v}	9.03	24.767 ^B	2.235	1.072	2.654 (6)	1.436 (3); 1.462 (3)	1.50
C _{2v} –TS	9.03	24.767 ^B	–	1.068	2.579 (2)	1.442 (1)	1.49
(Eu@C ₆₀) ₂							
C _i	14.05	56.025 ^B	–	5.176	2.558 (1); 2.581 (1)	1.464 (1) ^Г	0.00
C _i	18.07	90.033 ^B	–	5.039	2.65 – 2.66 (6)	1.44 (3); 1.46 (3) ^Д	0.00

^a $E_b = E(C_{60}) + E(Eu) - E(Eu@C_{60})$. ^b В скобках указано число эквивалентных связей. ^B Почти чистое спиновое состояние. ^Г Две параллельные интерполиэдрические связи имеют длину 1.584 Å, две другие связи в четырехатомном цикле – 1.603 Å. ^Д Длины интерполиэдрических связей увеличены до 1.586 Å.

углерода, центрированными в шестидесяти вершинах полиэдра с геометрическими параметрами бакминстерфуллера. Расширение базиса повышает точность расчета энергии атома, но понижает его сферическую симметрию до икосаэдрической I_h . Семь орбиталей 4f-оболочки, вычисленных с таким расширенным многоцентровым базисом не могут быть строго вырожденными.

Спиновое состояние многоэлектронной системы характеризуем математическим ожиданием квадрата спина $\langle \hat{S}^2 \rangle$, удвоенной дисперсией вектора спина $D = 2(\langle \hat{S}^2 \rangle - \langle \hat{S} \rangle^2)$ [12], квантовым числом M_S и вкладом в него (n^s) от атомов, составляющих молекулу.¹ Квантово-химический индекс D обобщает понятие о числе неспаренных электронов в область не целых вещественных чисел [14, 15]. В коллинеарном приближении однодетерминантной теории самосогласованного поля $D = 2(\langle \hat{S}^2 \rangle - M_S^2)$ [14].

Варьируя квантовые числа M_S и координаты всех атомных ядер при различных начальных (неравновесных) положениях европия, внедренного в бакминстерфуллереновую полость, получаем минимумы и седловые точки расчетного потенциала взаимодействия атомов, составляющих эндо-

комплекс Eu@C₆₀. Тип каждой критической точки потенциала определяется числом мнимых частот в колебательном спектре, вычисленном посредством диагонализации матрицы Гессе. Отсутствие мнимых частот означает локальный минимум, которому соответствует определенный изомер эндокомплекса. Единственная мнимая частота означает седловую точку потенциала, которой соответствует переходная структура (TS) эндокомплекса. Энергии полого бакминстерфуллера C₆₀ и эндокомплекса Eu@C₆₀ определены с учетом “нулевых” колебаний атомных ядер в гармоническом приближении. Экзотермический эффект димеризации определен как глубина минимума потенциала взаимодействия двух молекул эндокомплекса при заданном квантовом числе M_S .

Вычисленные длины связей C=C 1.398 Å и C–C 1.457 Å в полном бакминстерфуллере (¹A₁//I_h)-C₆₀ согласуются с экспериментальными данными по дифракции нейтронов в кристаллах фуллерита при 5 К (C=C 1.391 Å, C–C 1.455 Å [16]) и дифракции электронов в газовой фазе (C=C 1.401 Å, C–C 1.458 Å [17]). Расчетная разность энергий основного синглетного состояния (¹A₁//I_h)-C₆₀ и релаксированного возбужденного триплетного состояния (³A_{2g}//D_{5d})-C₆₀ совпадает с экспериментальной величиной (1.7 эВ [18]).

¹ Спиновые заселенности определяются посредством натурального анализа электронных заселенностей базисных спин-орбиталей (NPA [13]).

Вычисленный нами при квантовых числах $M_S = 5/2, 7/2$ и $9/2$ разброс энергий изомеров $\text{Eu}@C_{60}$ не превышает 0.046 эВ (1 ккал/моль), но соответствующие им равновесные структуры различаются (см. таблицу).

В структурах высокоспинового и низкоспинового эндокомплексов $(C_{3v})\text{-Eu}@C_{60}$ ($\text{Eu}@η^6\text{-C}_{60}$), которые получены при $M_S = 7/2 \pm 1$ исходя из рассчитанной ранее структуры $(C_{3v})\text{-Fe}@C_{60}$ [19], атом европия связан с шестью атомами углерода циклогекса-1,3,5-триенового фрагмента и составляет вместе с ними гексагональную пирамиду EuC_6 . Альтернирование длин углерод-углеродных связей в основании пирамиды (0.025 Å) меньше чем в полном бакминстерфуллере (0.059 Å). Квазивырожденные состояния высокоспинового и низкоспинового изомеров $(C_{3v})\text{-Eu}@C_{60}$ соответствуют триплетному состоянию кальцийсодержащего эндокомплекса $(^3A_1//C_{3v})\text{-Ca}@C_{60}$ [20].

В каждой из переходных структур, полученных при тех же значениях $M_S = 7/2 \pm 1$, атом европия находится над ребром, общим для двух шестиугольных граней фуллеренового полиэдра. Ассоциируемые с этими структурами энергетические барьеры $E_{\bar{\Gamma}} \leq 0.006$ эВ допускают псевдотворщение молекулы.

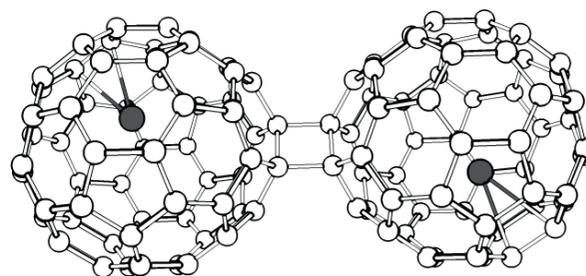
В структуре $(^8A_2//C_{2v})\text{-Eu}@C_{60}$ ($\text{Eu}@η^2\text{-C}_{60}$), полученной при $M_S = 7/2$, европий связан с двумя атомами углерода и составляет вместе с ними равнобедренный треугольник EuC_2 . Деградиация двойной углерод-углеродной связи при атоме Eu проявляется в равновесной длине, которая больше длин связей C=C и C-C в молекуле $(I_h)\text{-C}_{60}$ на 0.066 и 0.007 Å соответственно. Октетное состояние $(^8A_2//C_{2v})\text{-Eu}@C_{60}$ соответствует синглетному состоянию кальцийсодержащего эндокомплекса $(^1A_1//C_{2v})\text{-Ca}@C_{60}$ [20].

Смещение $\Delta_{\text{Eu}} = |r_{\text{Eu}} - r_c|$ ядра Eu относительно центра углеродной оболочки (1) порождает дипольные моменты молекулы $\text{Eu}@C_{60}$ 1.33–1.50 Д, направленные от ее центра c к ядру Eu. Такая ориентация вектора $\langle \mu \rangle$ свидетельствует о положительном заряде эндоатома и о делокализации отрицательного заряда в углеродной оболочке [21].

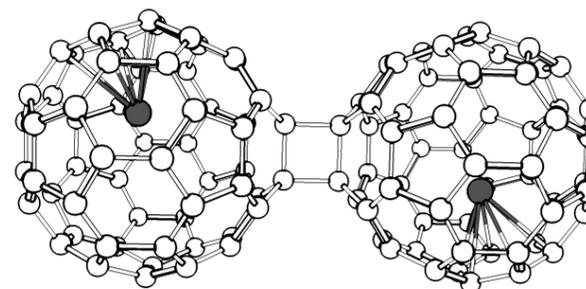
$$r_c = \sum_C r_C / \sum_C 1, \quad (1)$$

где r_C – радиус-векторы ядер углерода.

Спиновая заселенность углеродной оболочки $n_{C_{60}}^s = \pm 2.0$ в состояниях с симметрией C_{3v} и энер-



$(C_i)\text{-}(\text{Eu}@η^2\text{-C}_{60})_2$



$(C_i)\text{-}(\text{Eu}@η^6\text{-C}_{60})_2$

Два изомера наногантели $(\text{Eu}@C_{60})_2$.

гетическая близость состояний с различным электронным спином позволяют предположить, что молекула $\text{Eu}@C_{60}$ обладает повышенной, по сравнению с полым фуллереном, реакционной способностью. Следует ожидать, в частности, что два мономерных эндокомплекса образуют стабильную наногантель $(\text{Eu}@C_{60})_2$ (см. рисунок).² Ее структурные и электронные параметры, представленные в таблице, определены нами без расчета колебательного спектра при заданной точечной группе симметрии C_i и квантовых числах $M_S = 7$ и 9 .³ В первом случае получено состояние наногантели с величиной $\langle \hat{S}^2 \rangle = 56.0$ а. е. и экзотермическим эффектом димеризации молекул $\text{Eu}@η^2\text{-C}_{60}$ 0.68 эВ. Во втором случае – состояние с относительной

² Связыванием с полрой молекулой C_{60} или присоединением O_2 было объяснено отсутствие сигнала ЭПР от триплетного состояния мономера $\text{Ca}@C_{60}$ [22].

³ В качестве исходной неравновесной структуры $(\text{Eu}@C_{60})_2$ мы приняли рассчитанную ранее методом PBE0/cc-pVDZ равновесную (C_i) -структуру бесспинового эндокомплекса $(\text{Ca}@C_{60})_2$, характеризующуюся межъядерными расстояниями $\text{Ca}\cdots\text{Ca}$ 11.14, $\text{Ca}-\text{C}$ 2.433, $\text{C}-\text{C}$ 1.451 Å (в трехатомных циклах CaC_2), 1.588 и 1.580 Å (в прямоугольном четырехатомном цикле). Последнее число – длина интерполиэдрической бисординарной связи в $(C_i)\text{-}(\text{Ca}@C_{60})_2$.

энергией 0.10 эВ, величиной $\langle \hat{S}^2 \rangle = 90.0$ а. е. и экзотермическим эффектом димеризации молекул $\text{Eu}@ \eta^6\text{-C}_{60}$ 0.61 эВ.

Деградация сближенных связей $\text{C}=\text{C} \rightarrow \text{C}-\text{C}$ при димеризации нарушает сопряжение в области интерполиэдрических связей и, следовательно, ослабляет экранирование эндоатома углеродной оболочкой от воздействия электрического поля соседнего эндоатома.

Многообразие квазивырожденных спиновых состояний эндокомплекса $\text{Eu}@ \text{C}_{60}$ – результат векторного сложения спина 7-электронной 4f-оболочки европия и спина кластера C_{60} . В зависимости от состояния последнего, $\langle S^2 \rangle \approx 15.75$ а. е. [синглетный кластер (C_{2v})- C_{60}] или $\langle \hat{S}^2 \rangle \approx 17.75 \pm 7$ а. е. [триплетный кластер (C_{3v})- C_{60}]. Минимуму потенциала межатомного взаимодействия в первом случае соответствует конфигурация с ядром Eu у ребра между 6-угольными гранями, во втором – над центром 6-угольной грани.

Представленные в таблице величины $\langle \hat{S}^2 \rangle$ можно объяснить на основе предположения о слабом взаимодействии спина \hat{S}_1 4f⁷-оболочки атома европия со спином \hat{S}_2 валентных электронов молекулы, если математическое ожидание квадрата полного электронного спина $\hat{S} = \hat{S}_1 + \hat{S}_2$ выразить через квантовые числа S_1 , S_2 , M_{S_1} и M_{S_2} некоррелированных спиновых состояний двух электронных подсистем (2).

$$\langle \hat{S}^2 \rangle = \langle \hat{S}_1^2 \rangle + \langle \hat{S}_2^2 \rangle + 2 \langle \hat{S}_1 \hat{S}_2 \rangle \approx S_1(S_1+1) + S_2(S_2+1) + 2 M_{S_1} M_{S_2}. \quad (2)$$

При $S_1 = M_{S_1} = 7/2$, $S_2 = 1$ и $M_{S_2} = \pm 1$ для 4f⁷-оболочки и двух неспаренных валентных электронов эндодрального металлофуллерена получаем $\langle \hat{S}^2 \rangle \approx 17.75 \pm 7$ а. е.⁴

При варьировании квантового числа M_S (и величины $\langle \hat{S}^2 \rangle$) электронная 4f-оболочка европия сохраняет спиновую заселенность $n_{\text{Eu}}^s = 7.0$. Поэтому европию в изомерах $\text{Eu}@ \text{C}_{60}$ и в наногантели мы приписываем вторую степень окисления

⁴ Так же объясняются опубликованные ранее расчетные величины $\langle \hat{S}^2 \rangle$ 3.073 и 6.080 а. е. для $\text{Fe}@ \text{C}_{60}$ [19] и 12.004 и 3.004 а. е. для $(\text{N}@ \text{C}_{60}) > \text{C}=\text{C} < (\text{N}@ \text{C}_{60})$ [12]. Для пары невзаимодействующих атомов водорода при нулевом M_S возможны триплетное и гибридное (50% синглета и 50% триплета) спиновые состояния с $\langle \hat{S}^2 \rangle$ 2 и 1 а. е. соответственно.

и не соглашаемся с выводом авторов работы [7] об однозначной зависимости типа связи лантаноида [$\text{Ln}(\text{II})@ \eta^2\text{-C}_{60}$ или $\text{Ln}(\text{III})@ \eta^6\text{-C}_{60}$] от его валентного состояния в эндокомплексе с малым фуллереном.

Ковалентная составляющая связи европия с атомами углерода обеспечивается преимущественно 5d-орбиталями; электронные заселенности 6s- и 6p-орбиталей малы.

Вследствие малости энергетических барьеров $E_{\text{П}} < 0.03$ эВ, разделяющих эквивалентные локальные минимумы, возможно повышение симметрии эндокомплекса. Преобразования, дополняющие точечную группу симметрии равновесной конфигурации (C_{2v} или C_{3v}) до полной группы симметрии смешанного состояния при комнатной температуре, представляют собой сочетания псевдповращений с соответствующими поворотами эндокомплекса как целого. Симметрия флуктуирующих молекул обсуждалась в работах [23, 24]. В случае наногантели с эндоатомами, наряду с псевдповращением возможно быстрое обратимое взаимопревращение таутомеров, сопоставляемых неэквивалентным локальным минимумам потенциала межатомного взаимодействия.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Inoue T., Kubozono Y., Kashino S., Takabayashi Y., Fujitaka K., Hida M., Inoue M., Kanbara T., Emura S., Uruga T. // Chem. Phys. Lett. 2000. Vol. 316. N 5–6. P. 381. doi 10.1016/S0009-2614(99)01309-3
2. 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
3. Sueki K., Akiyama K., Kikuchi K., Nakahara H. // Chem. Phys. Lett. 1998. Vol. 291. N 1–2. P. 37. doi 10.1016/S0009-2614(98)00570-3
4. Sueki K., Akiyama K., Kikuchi K., Nakahara H., Tomura K. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 1999. Vol. 239. N 1. P. 179. doi 10.1007/BF02349553
5. Popov A.A., Yang S., Dunsch L. // Chem. Rev. 2013. Vol. 113. N 8. P. 5989. doi 10.1021/cr300297r

6. Suzuki S., Kushida M., Amamiya S., Okada S., Nakao K. // Chem. Phys. Lett. 2000. Vol. 327. N 5–6. P.291. doi 10.1016/S0009-2614(00)00887-3
7. Gao X., Sun B., Zhao Y., Chen B.-Z., Gao X. // Dalton Trans. 2015. Vol. 44. N 20. P. 9561. doi 10.1039/c4dt03766a
8. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. // Phys. Rev. Lett. 1996. Vol. 77. N 18. P. 3865. doi 10.1103/PhysRevLett.77.3865
9. Adamo C., Barone V. // J. Chem. Phys. 1999. Vol. 110. N 13. P. 6158. doi 10.1063/1.478522
10. 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.
11. Cao X., Dolg M. // J. Chem. Phys. 2001. Vol. 115. N 16. P. 7348. doi 10.1063/1.1406535
12. Семенов С.Г., Бедрина М.Е., Клемешев В.А., Макарова М.В. // Оптика и спектр. 2014. Т. 117. № 4. С. 534. doi 10.7868/S0030403414100195; Semenov S.G., Bedrina M.E., Klemeshev V.A., Makarova M.V. // Opt. & Spectrosc. 2014. Vol. 117. N 4. P. 173. doi 10.1134/S0030400X14100191
13. Reed A.E., Weinstock R.B., Weinhold F. // J. Chem. Phys. 1985. Vol. 83. N 2. P. 746. doi 10.1063/1.449486
14. 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
15. Takatsuka K., Fueno T., Yamaguchi K. // Theor. Chim. Acta. 1978. Vol. 48. N 3. P. 175. doi 10.1007/BF00549017
16. David W.I.F., Ibberson R.M., Matthewman J.C., Prassides K., Dennis T.J.S., Hare J.P., Kroto H.W., Taylor R., Walton D.R.M. // Nature. 1991. Vol. 353. N 6340. P. 147. doi 10.1038/353147a0
17. 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.254.5030.410
18. 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
19. Семенов С.Г., Бедрина М.Е., Макарова М.В., Титов А.В. // ЖСХ. 2017. Т. 58. № 3. С. 475. doi 10.15372/JSC20170304; Semenov S.G., Bedrina M.E., Makarova M.V., Titov A.V. // J. Structur. Chem. 2017. Vol. 58. N 3. P. 447. doi 10.1134/S0022476617030040
20. Семенов С.Г., Макарова М.В. // ЖОХ. 2015. Т. 85. № 4. С. 648; Semenov S.G., Makarova M.V. // Russ. J. Gen. Chem. 2015. Vol. 85. N 4. P. 889. doi 10.1134/S1070363215040210
21. Семенов С.Г., Бедрина М.Е., Титов А.В. // ЖСХ. 2018. Т. 59. № 3. С. 530. doi 10.26902/JSC20180302; Semenov S.G., Bedrina M.E., Titov A.V. // J. Structur. Chem. 2018. Vol. 59. N 3. P. 506. doi 10.1134/S0022476618030022
22. Wang L.S., Alford J.M., Chai Y., Diener M., Zhang J., McClure S.M., Guo T., Scuseria G.E., Smalley R.E. // Chem. Phys. Lett. 1993. Vol. 207. N 4–6. P. 354. doi 10.1016/0009-2614(93)89013-8.
23. Leonard J.E., Hammond, G.S., Simmons, H.E. // J. Am. Chem. Soc. 1975. Vol. 97. N 18. P. 5052. doi 10.1021/ja00851a003
24. Макарова М.В., Семенов С.Г. // ЖОХ. 2015. Т. 85. № 3. С. 425; Makarova M.V., Semenov S.G. // Russ. J. Gen. Chem. 2015. Vol. 85. N 3. P. 589. doi 10.1134/S107036321503010X

Modeling the Structure of Endohedral Metallofullerenes Eu@C_{60} and $(\text{Eu@C}_{60})_2$

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

^a B.P. 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 October 22, 2019; revised October 22, 2019; accepted October 26, 2019

Using the quantum-chemical DFT (U)PBE0 method with varying quantum numbers M_S , the structural parameters of Eu@C_{60} isomers and the squares of the electron spin $\langle \hat{S}^2 \rangle$ are calculated. The (C_{2v}) isomer ($M_S = 7/2$, $\langle \hat{S}^2 \rangle = 15.76$ a. u.) includes a triatomic EuC_2 fragment with a degraded C=C bond (2.565 Å), common for two 6-atom cycles. Two (C_{3v}) isomers ($M_S = 7/2 \pm 1$, $\langle \hat{S}^2 \rangle = 17.76 \pm 7.01$ a. u.) include the hexagonal pyramid EuC_6 . The energies of the isomers differ by no more than 0.046 eV. Energy barriers allow pseudo-rotation of the molecule. The Eu endoatom increases the reactivity of the carbon shell of C_{60} and stabilizes the nano-dumbbell $(\text{Eu@C}_{60})_2$. For structures of similar energy (C_i)- $(\text{Eu@}\eta^2\text{-C}_{60})_2$ and (C_i)- $(\text{Eu@}\eta^6\text{-C}_{60})_2$ with $\text{Eu}\cdots\text{Eu}$ distances of 10.35 and 10.08 Å, the values of $\langle \hat{S}^2 \rangle$ reach 56 and 90 a. u., respectively.

Keywords: endohedral metallofullerene, europium, high-spin nano-dumbbell, structure, PBE0 functional