

4. Квантово-химический расчет порога полевой эмиссии электронов из коротких бор-нитридных нанотрубок / О.Б. Томилин [и др.] // ЖПС. – 2024. – Т. 91, № – 709–718.
5. Томилин, О.Б. Механизм полевой эмиссии электронов в одностенных углеродных нанотрубках / О.Б. Томилин, Е.В. Родионова, Е.А. Родин // Журн. физ. химии. – 2020. – Т. 94, No 8. – С. 1242–1247.
6. Bochvar, D. A. Carbododecahedron, s-icosahedrane and carbo-s-icosahedron (C60) / D. A. Bochvar, E. G. Halperin // Proc. USSR Acad. Sc. – 1973. – Vol. 209. – P. 239–241.
7. Han, S. First-principles study of field emission of carbon nanotubes / S. Han, J. Ihm // Phys. Rev. B. – 2002. – Vol. 66, Iss. 24. – P. 241402.
8. Распределение эффективных зарядов на атомах в углеродных нанотрубках в постоянном электрическом поле / О. Б. Томилин [и др.] // матер. XXIII Всеросс. конф. Молодых учёных-химиков (с международным участием), Нижний Новгород, Россия, 21-23 апреля 2020 г. НН: 2020. – С. 389.

СТАБИЛИЗАЦИЯ ВОЗБУЖДЁННЫХ СОСТОЯНИЙ ФУЛЛЕРЕНОВ $\text{Be@C}_{60}\text{F}_m$, $\text{Li}^+\text{@C}_{60}\text{F}_m$ ($m = 6, 18, 30$)

О. Б. Томилин, Л. В. Фомина

*Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарева, ул. Большевикская, 68,
43005, Саранск, Россия, e-mail:tomilinob@mail.ru, e-mail:liudmilafoмина@gmail.com*

Методами DFT/B3LYP/6-31G(d) и DFT/B3LYP/3-21G проведено исследование электронной структуры основных и возбуждённых состояний фуллеренов $\text{Me@C}_{60}\text{F}_m$ ($m = 6, 18, 30$) с инкапсулированными в них ионами Li^+ или атомами Be. Показано, что указанные соединения способны поглощать электромагнитное излучение в видимом диапазоне. При этом в образующихся возбуждённых состояниях происходит перераспределение электронной плотности в молекулах, которое обеспечивает локализацию на атомах траннуленового цикла p -электронов, число которых удовлетворяет правилу Хюккеля для ароматических систем. Это обстоятельство можно рассматривать как фактор, стабилизирующий фотоиндуцированные возбуждённые состояния рассмотренных систем. Указанное свойство открывает возможности использования эндоэдральных производных траннуленов в качестве фотосенсибилизирующих материалов.

Ключевые слова: траннулен; стабилизация; возбуждённое состояние; электронное сопряжение.

STABILIZATION OF EXCITED STATES OF FULLERENES $\text{Be@C}_{60}\text{F}_m$, $\text{Li}^+\text{@C}_{60}\text{F}_m$ ($m = 6, 18, 30$)

O. B. Tomilin, L. V. Fomina

*Ogarev Mordovia State University, Bolshevistskaya str.68, 430005 Saransk, Russia
Corresponding author: L. V. Fomina (liudmilafoмина@gmail.com)*

The electronic structure of ground and excited states of $\text{Me@C}_{60}\text{F}_m$ fullerenes ($m = 6, 18, 30$) with encapsulated Li^+ ions or Be atoms has been investigated by DFT/B3LYP/6-31G(d) and DFT/B3LYP/3-21G methods. Calculations have shown that these compounds are able to absorb electromagnetic radiation in the visible range. In this

case, in excited states there is a redistribution of electron density in molecules, providing localization of p-electrons on the atoms of the trannulene ring, the number of which obeys the Hückel's rule for aromatic systems. This circumstance can be considered as a factor stabilizing the photoinduced excited state of the considered endohedral trannulenes. This property opens up the possibility of using endohedral derivatives of trannulenes as photo-sensitizing materials.

Key words: trannulene; stabilization; excited state; electronic conjugation.

ВВЕДЕНИЕ

Фуллерены представляют собой новый перспективный материал, использование которого возможно во многих областях. Особый интерес вызывают фуллерены, относящиеся к семейству траннуленов. Траннуленами называются фуллерены, содержащие в своей структуре сопряжённый траннуленовый 18-ти атомный углеродный цикл, в котором все C—C связи находятся в *транс*-конфигурации по отношению друг к другу. Траннуленовый цикл располагается в экваториальной области фуллере-на и отделяется от сопряжённой системы электронов остальной части углеродного каркаса аддендами органической или неорганической природы. В [1–3] показано, что такие системы способны накапливать световую энергию, образуя относительно устойчивые возбуждённые состояния. Это свойство предполагает возможность использования траннуленов в качестве фотосенсибилизаторов. В настоящей работе было изучено влияние типа и способа расположения аддендов и типа инкапсулированного атома на свойства траннуленов.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

В качестве объектов исследования рассматривались траннулены $\text{Me}@C_{60}F_m$ ($m = 6, 18, 30$) с $\text{Me} = \text{Li}^+, \text{Be}$ (рис. 1). Траннуленовые циклы на рис. 1 выделены белым цветом.

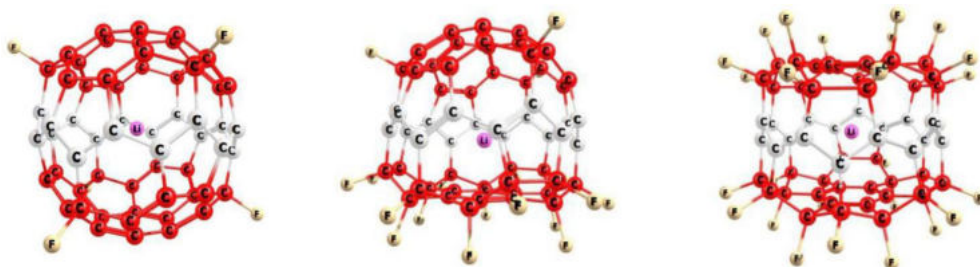


Рис. 1. Пространственные структуры рассмотренных фуллеренов $\text{Li}^+@C_{60}F_m$; $m = 6, 18, 30$ (траннуленовые циклы показаны белым цветом)

Для расчётов геометрической структуры и энергетических параметров основных состояний эндотраннуленов использовался метод DFT с гибридным обменно-корреляционным потенциалом B3LYP в базисе 6-31G(d). Возбуждённые состояния рассмотренных систем изучались в рамках нестационарной теории функционала плотности TDDFT/B3LYP в базисе 3-21G. Выбор методов обусловлен хорошим соответствием результатов расчётов с экспериментальными данными [3].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

При анализе структуры систем $\text{Me}@C_{60}F_m$ ($\text{Me} = \text{Li}^+, \text{Be}$; $m = 6, 18, 30$) было обнаружено, что длины связей между атомами углерода в траннуленовых фрагментах изменяются в интервале от 1,38 Å до 1,42 Å, то есть достаточно выровнены и близки к длинам связей в бензоле (1,40 Å), что является одним из признаков ароматичности сопряжённой системы p -электронов для классического π -электронного сопряжения. В рассмотренных системах реализуется *in-plane* сопряжение, описанное фон Шлейером [4]. *In-plane* электронное сопряжения находит отражение в структурах граничных и ближайших к ним орбиталей траннуленов (рис. 2). Верхние занятые молекулярные орбитали (ВЗМО) траннуленов с инкапсулированным ионом лития, а также нижние вакантные молекулярные орбитали (НВМО) всех рассмотренных траннуленов характеризуются практически полной локализацией электронной плотности на атомах углерода траннуленового цикла. Кроме того, подобное строение имеют ВЗМО-1 (ближайшие к ВЗМО орбитали) траннуленов $\text{Be}@C_{60}F_{30}$.

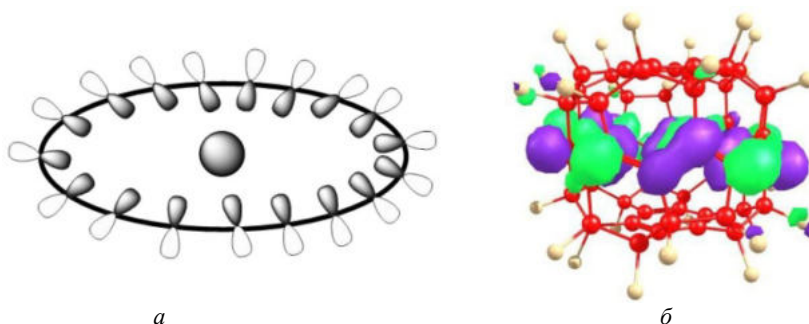


Рис. 2. Схематичное изображение p -атомных орбиталей траннуленового цикла и s -АО инкапсулированного атома при *in-plane* сопряжении (а) и строение НВМО молекулы $\text{Be}@C_{60}F_{30}$ (б)

Известно, что чистый фуллерен C_{60} оптически неактивен в видимой области спектра. Тогда как траннулены поглощают излучение в диапазоне длин волн 376–780 нм, переходя в возбуждённые состояния. Электронные переходы при возбуждении фуллеренов сопровождаются переносом электронной плотности между донорными и акцепторными фрагментами молекулярной системы.

Был проведён анализ заселённости орбиталей по Малликену и рассчитаны суммарные эффективные заряды на атомах углерода траннуленовых циклов в основных ($Q_{\text{эфф}}(S_0)$) и возбужденных состояниях ($Q_{\text{эфф}}(S_1)$). В рассмотренных фуллеренах инкапсулированный атом или ион ($\text{Me} = \text{Be}, \text{Li}^+$) располагается в той же плоскости, что и p -атомные орбитали *in-plane* сопряжённой системы траннулена (рис. 2). Можно предположить, что атомные орбитали инкапсулированной частицы будут участвовать в сопряжении. В этом случае электроны инкапсулированной частицы $Q_{\text{эфф}}(\text{Me})$ следует учитывать при анализе заряда траннуленовых циклов. Рассчитанные значения эффективных зарядов представлены в таблице.

Во всех рассмотренных фуллеренах (см. табл.) траннуленовые циклы имеют суммарный положительный заряд в результате индуктивного воздействия аддендов. Величины суммарных эффективных зарядов с учётом зарядов инкапсулированной час-

тицы ($Q_{\text{эфф}}(S_0) + Q_{\text{эфф}}(\text{Me})$) позволяют формально представить траннуленовые циклы в виде катионов C_{18} с зарядами, изменяющимися в интервале от +0,430 в $\text{Be}@C_{60}F_6$ до +1,951 в $\text{Li}^+@C_{60}F_{30}$.

**Величины суммарных эффективных зарядов в а.е. траннуленовых циклов
для основных $Q_{\text{эфф}}(S_0)$ и возбуждённых состояний $Q^*_{\text{эфф}}$ фуллеренов,
а также величины $\Delta Q_{\text{эфф}}$**

Фуллерен	$Q_{\text{эфф}}(S_0) + Q_{\text{эфф}}(\text{Me})$, а.е	$\Delta Q_{\text{эфф}}$, а.е.	$Q^*_{\text{эфф}}$, а.е.
$\text{Li}^+@C_{60}F_6$	1,205	-1,386	-0,181
$\text{Li}^+@C_{60}F_{18}$	1,695	-1,176	0,519
$\text{Li}^+@C_{60}F_{30}$	1,951	1,765	3,716
$\text{Be}@C_{60}F_6$	0,430	-0,419	0,011
$\text{Be}@C_{60}F_{18}$	0,935	-1,070	-0,135
$\text{Be}@C_{60}F_{30}$	1,292	1,740	3,032

Число p -электронов в сопряжённой системе траннуленовых циклов не соответствует условию ароматичности Хюккеля « $4N+2$ », и, следовательно, стабилизирующее влияние сопряжённой системы траннуленовых циклов не проявляется в полной мере.

Однако, фотоиндуцированное возбуждение траннуленов приводит к перераспределению электронной плотности на атомах молекулярной системы. Изменения величин суммарных эффективных зарядов $\Delta Q_{\text{эфф}}$ на атомах траннуленовых циклов в процессе всех интенсивных электронных переходов и итоговые величины суммарного эффективного заряда в траннуленовых циклах возбужденных состояний фуллеренов $Q^*_{\text{эфф}}$ рассчитывались по следующим формулам:

$$\Delta Q_{\text{эфф}} = \sum_i (Q_{\text{эфф}}(S_1^i) - Q_{\text{эфф}}(S_0));$$

$$Q^*_{\text{эфф}} = Q_{\text{эфф}}(S_0) + Q_{\text{эфф}}(\text{Me}) + \Delta Q_{\text{эфф}}.$$

Как видно из табл. значения $Q^*_{\text{эфф}}$ в фуллеренах $\text{Me}@C_{60}F_6$ и $\text{Me}@C_{60}F_{18}$ ($\text{Me} = \text{Li}^+, \text{Be}$), стремятся к нулю, то есть в возбужденных состояниях данных фуллеренов реализуется сопряжённая система траннуленового цикла C_{18}^0 , которая по структурным критериям и числу p -электронов представляет собой ароматическую систему, удовлетворяющую правилу Хюккеля « $4N+2$ ». В эндоздральных производных фуллерена $\text{Me}@C_{60}F_{30}$ реализуется сильный отрицательный индуктивный эффект из-за большого количества атомов фтора. Внутримолекулярный перенос электронной плотности приводит к образованию в траннуленовом цикле катиона C_{18} с зарядом, стремящимся к +4 ($Q^*_{\text{эфф}} = 3,716$ и $3,032$). Таким образом, образующаяся сопряжённая система траннуленового цикла катионов C_{18} близка к 14-ти электрон-ной системе, удовлетворяющей правилу ароматичности Хюккеля.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Резюмируя вышеизложенное, отметим, что реализующееся в траннуленовых циклах фуллеренов $\text{Be}@C_{60}F_m$, $\text{Li}^+@C_{60}F_m$ ($m = 6, 18, 30$) сопряжение p -электронов приводит к особенностям их геометрической и электронной структуры. Эти особенности заключаются в выравнивании межатомных расстояний внутри траннуленовых циклов, а также в специфической структуре граничных орбиталей рассмотренных сис-

тем. При поглощении электромагнитного излучения в фуллеренах $\text{Be}@\text{C}_{60}\text{F}_m$, $\text{Li}^+@\text{C}_{60}\text{F}_m$ ($m = 6, 18, 30$) происходит перераспределение электронной плотности на атомах молекулярной системы. При этом в образующихся возбужденных состояниях число p -электронов, локализованных на атомах траннуленовых циклов, удовлетворяет правилу Хюккеля для ароматических систем. Это обстоятельство можно рассматривать как фактор, стабилизирующий фотоиндуцированные возбужденные состояния рассмотренных траннуленов.

Сопоставление результатов с данными для C_{60}F_m ($m = 6, 18$) из [3], показывает, что внедрение атома Be или иона Li^+ в полость фуллера принципиально не изменяет характер и направление переноса электронной плотности в процессе фотовозбуждения молекул: внедрение атома Be усиливает, а иона Li^+ ослабляет стабилизирующее воздействие электронного сопряжения в возбужденных состояниях рассмотренных эндотраннуленов.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Burley, G. A. Trannulenes with «In-plane» aromaticity: candidates for Harvesting Light Energy / G. Burley // *Angew. Chem. Int. Ed.* –2005.– Vol. 44, №21.– P. 3176–178.
2. Troshin, P. A. Trannulenes: a new class of photoactive materials for organic photovoltaic devices / P. A. Troshin, R. Koeppel, D. K. Susarova // *J. Mater. Chem.* –2009.–Vol. 19, №41. –P. 7738–7744.
3. Fomina, L. V. Stabilization of excited states of fullerenes / L. V. Fomina, O. B. Tomilin // *J. Indian Chem. Soc.* –2023.–Vol. 100, № 12, – P. 101109.
4. Double aromaticity in the 3,5-dehydrophenyl cation and in cyclo[6]carbon / P. v. R. Schleyer [et al.] // *J. Am. Chem. Soc.* – 1994. – Vol. 116, № 22. – P. 10129–10134.

ВЫБОР АТОМОВ МАРГАНЦА В КАЧЕСТВЕ ПАРАМАГНИТНОЙ ПРИМЕСИ В КРЕМНИИ

Х. Уролбоев, Г. Х. Мавлонов, О. Э. Саттаров, С. А. Тачилин

*Ташкентский государственный технический университет,
Университетская 2, 100095, Ташкент, Узбекистан,
e-mail: giyosiddin-m@yandex.ru*

Показано, что кремний с магнитными нанокластерами атомов марганца является новым перспективным материалом для современной спинтроники и оптоэлектроники, также можно использовать такой материал для создания чувствительных магнитных и фотомагнитных приборов. Экспериментально доказано, что в условиях низкотемпературной диффузии не только возможно получение образцов кремния без эрозии поверхности, без образования силицидов в приповерхностной области, но и возможно равномерное легирование образца марганцем с необходимой концентрацией и заданной глубиной. В образцах кремния с максимальной концентрацией магнитных кластеров в области низких температур до $T = 30$ К наблюдается ферромагнитное состояние.

Ключевые слова: марганец; парамагнитная примесь; диффузия; нанокластер; спин; ионный радиус; дефект; магнитный момент; намагниченность.