

การศึกษาโครงสร้างที่เหมาะสมที่สุดและโครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์ของ  
สารเชิงซ้อนเอนโคฮีดรัลและเอกโซฮีดรัล  
ลิเทียม-บั๊กมินสเตอร์ฟูลเลอรีน โดยการคำนวณทางเคมีควอนตัม

นาย ธรรมรัตน์ อารีย์



วิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต  
ภาควิชาเคมี

บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

พ.ศ. 2539

ISBN 974-634-942-2

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

**STUDIES OF OPTIMIZED AND ELECTRONIC STRUCTURES OF  
ENDOHEDRAL AND EXOHEDRAL LITHIUM-  
BUCKMINSTERFULLERENE COMPLEXES BY QUANTUM  
CHEMICAL CALCULATIONS**



**MR. THAMMARAT AREE**

**A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirement**

**for the Degree of Master of Science**

**Department of Chemistry**

**Graduate School**

**Chulalongkorn University**

**1996**

**ISBN 974-634-942-2**

**Thesis Title**            Studies of Optimized and Electronic Structures  
of Endohedral and Exohedral Lithium-  
Buckminsterfullerene Complexes by Quantum Chemical  
Calculations

**By**                            Mr. Thammarat Aree

**Department**            Chemistry

**Thesis Advisor**        Associate Professor Supot Hannongbua, Ph.D.

**Co-advisor**             Teerakiat Kerdcharoen, Ph.D.

---

Accepted by the Graduate School, Chulalongkorn University in Partial  
Fulfillment of the Requirement for the Master's Degree.

*Santi Thoongsuwan*  
.....  
Dean of Graduate School  
(Associate Professor Santi Thoongsuwan, Ph.D.)

**Thesis Committee**

*Siri Varothai*  
.....  
Chairman  
(Associate Professor Siri Varothai, Ph.D.)

*S. Hannongbua*  
.....  
Thesis Advisor  
(Associate Professor Supot Hannongbua, Ph.D.)

*Teerakiat Kerdcharoen*  
.....  
Co-advisor  
(Teerakiat Kerdcharoen, Ph.D.)

*Sirirat Kokpol*  
.....  
Member  
(Associate Professor Sirirat Kokpol, Ph.D.)

พิมพ์ต้นฉบับบทคัดย่อวิทยานิพนธ์ภายในกรอบสี่เหลี่ยมนี้เพียงแผ่นเดียว

ธรรมรัตน์ อารีย์ : การศึกษาโครงสร้างที่เหมาะสมที่สุดและโครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์ของ  
สารเชิงซ้อนเอนโดฮีดรัลและเอกโซฮีดรัล ลิเทียม-บัคมินสเตอร์ฟูลเลอรีน โดยการ  
คำนวณทางเคมีควอนตัม (STUDIES OF OPTIMIZED AND ELECTRONIC  
STRUCTURES OF ENDOHEDRAL AND EXOHEDRAL LITHIUM-  
BUCKMINSTERFULLERENE COMPLEXES BY QUANTUM CHEMICAL  
CALCULATIONS) อ. ที่ปรึกษา : รศ.ดร. สุพจน์ หารหนองบัว, ดร. ชีรเกียรติ  
เกิดเจริญ, 119 หน้า, ISBN 974-634-942-2

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาทิศทางเคมีควอนตัมของสารเชิงซ้อน ลิเทียม-บัคมินสเตอร์ฟูลเลอรีน โดยการคำนวณทางเคมีควอนตัมด้วยวิธี UHF และใช้เบสิสเซตขนาด 6-31G โดยได้ตรวจสอบการกระจายของอิเล็กตรอนบนพื้นผิวของ  $C_{60}$  พร้อมกับการเปลี่ยนแปลงค่าไดโพลโมเมนต์ของสารประกอบเชิงซ้อน เมื่อเคลื่อนอะตอมลิเทียมบนเส้นทางต่าง ๆ กันตั้งฉากกับพื้นผิวของ  $C_{60}$  พบว่าเส้นทางที่เสถียรที่สุด คือเส้นทางที่ตั้งฉากที่จุดกึ่งกลางของรูปหกเหลี่ยม (เส้นทาง C6) นอกจากนี้ยังได้พัฒนาฟังก์ชันศักย์ของทั้งสารเชิงซ้อนเอนโดฮีดรัล  $Li@C_{60}$  และ เอกโซฮีดรัล  $LiC_{60}$  อีกด้วย สำหรับสารเชิงซ้อน  $Li_nC_{60}$  เมื่อ  $n$  มีค่าตั้งแต่ 1 ถึง 6 และ 12 ผลการคำนวณโดยใช้เบสิสเซตขนาด STO-3G และ 6-31G พบว่าทั้งคู่ให้ผลการคำนวณสอดคล้องกัน คือ อิเล็กตรอนจากอะตอมลิเทียมมีผลทำให้โครงสร้างทางเรขาคณิตของ  $C_{60}$  เสถียรไป นอกจากนี้ได้ทำการวิเคราะห์ถึงโครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์และออร์บิทัลเชิงโมเลกุลของสารเชิงซ้อนด้วย ทั้งนี้เพื่ออธิบายถึงสมบัติการนำไฟฟ้าของสารเชิงซ้อนเหล่านี้ ซึ่งพบว่า  $Li_3C_{60}$  มีค่าผลต่างของพลังงานระหว่าง HOMO และ LUMO ต่ำที่สุด นั่นคือ มีค่าการนำไฟฟ้าสูงสุด อย่างไรก็ตามผลต่างของพลังงานดังกล่าวชี้ว่าสารที่ศึกษาเป็นฉนวนไฟฟ้า นอกจากนี้ยังได้ทำการคำนวณหาพลังงานยึดเหนี่ยวของการชนของอะตอมลิเทียมกับ  $C_{60}$  เพื่อที่จะสามารถทะลุทะลวงผ่านผิวและเข้าไปอยู่ภายในกรงของ  $C_{60}$  ได้ พบว่าเส้นทางที่ใช้พลังงานน้อยที่สุดที่อะตอมลิเทียมจะผ่านพื้นผิวเข้าไปอยู่ภายใน  $C_{60}$  ได้ คือเส้นทาง C6 ซึ่งต้องใช้พลังงานประมาณ 28 อิเล็กตรอนโวลต์

ภาควิชา .....เคมี.....  
สาขาวิชา .....เคมีฟิสิกส์.....  
ปีการศึกษา .....2539.....

ลายมือชื่อนิติบัตร .....ธรรมรัตน์ อารีย์.....  
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา .....  
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม .....

\*\* C725373 MAJOR PHYSICAL CHEMISTRY

KEY WORD:

OPTIMIZED STRUCTURE/ELECTRONIC STRUCTURE/ENDOHEDRAL COMPLEX/EXOHEDRAL COMPLEX/QUANTUM CHEMICAL  
 THAMMARAT AREE : STUDIES OF OPTIMIZED AND ELECTRONIC STRUCTURES OF ENDOHEDRAL AND EXOHEDRAL LITHIUM-BUCKMINSTERFULLERENE COMPLEXES BY QUANTUM CHEMICAL CALCULATIONS. THESIS ADVISOR : ASSOC. PROF. SUPOT HANNONGBUA, Ph.D. AND TEERAKIAT KERDCHAROEN, Ph.D. 119 pp. ISBN 974-634-942-2

In this study, the quantum chemical study of the Li-C<sub>60</sub> complexes was carried out using *ab initio* UHF calculations with the 6-31G basis set. The electron distribution on the surface of C<sub>60</sub> and the change of dipole moment of the complexes when the lithium atom approaches perpendicularly to the surface in different trajectories have been investigated. It was found that the most stable trajectory is that perpendicular to the center of the hexagon (C6). In addition, potential functions for both endohedral Li@C<sub>60</sub> and exohedral LiC<sub>60</sub> complexes have been separately developed. Calculations also have been carried out for the exohedral Li<sub>n</sub>C<sub>60</sub> complexes, where n=1-6 and 12 using the STO-3G and the 6-31 G basis sets. The results obtained from both basis sets were in good agreements, in which the electron donated by the lithium atom leads to deformation of the geometry of C<sub>60</sub>. Furthermore, electronic structures and molecular orbitals of these complexes have been analyzed in order to explain the conductivity characteristics of the system. It was found that Li<sub>3</sub>C<sub>60</sub> displayed lowest HOMO-LUMO energy gap, and hence showed highest conductivity. However, the calculated energy gap indicates that the investigated system is an insulator. Besides, the threshold energy of collision for firing lithium atom to penetrate through the surface of C<sub>60</sub> has been computed and found that the penetration via the trajectory C6 requires lowest energy of approximately 28 eV.

ภาควิชา.....เคมี.....  
 สาขาวิชา.....เคมีฟิสิกส์.....  
 ปีการศึกษา.....2539.....

ลายมือชื่อนิสิต..... อรรณพ อภิษฐ์.....  
 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา..... [Signature].....  
 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม..... [Signature].....

## ACKNOWLEDGMENTS



This thesis has been completed under excellent supervisions and valuable suggestions from my advisor, Associate Professor Dr. Supot Hannongbua and my co-advisor, Dr. Teerakiat Kerdcharoen. I therefore would like to state these sincere expressions “Without you without my success” and “Thank you very much” for their mercy. In addition, I am very appreciate to Associate Professor Dr. Siri Varothai and Associate Professor Dr. Sirirat Kokpol for their substantial advice as thesis committee. Many special thanks are to Assistant Professor Dr. Vudhichai Parasuk for his wonderful enlightenment of my theoretical background.

Furthermore, I am very obliged to the Institute for the Promotion of Teaching Science and Technology (IPST) for providing me a scholarship during the entire course of my M.Sc. study. I am extremely grateful to the Austrian-Thai Center (ATC) for Assisted Chemical Education and Research as computer resource supplements and other facilities.

In the end, my absolute acknowledgment is dedicated to my parents for their stimulating force and support that make me strong and fight until I finally get a triumph today.

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

# CONTENTS

	Pages
<b>ABSTRACT IN THAI</b> .....	iv
<b>ABSTRACT IN ENGLISH</b> .....	v
<b>ACKNOWLEDGMENTS</b> .....	vi
<b>LIST OF FIGURES</b> .....	xi
<b>LIST OF TABLES</b> .....	xiv
<b>CHAPTER 1 : INTRODUCTION</b> .....	1
1.1 The fullerenes : The molecular allotropes of carbon.....	1
1.2 Buckminsterfullerene : C <sub>60</sub> .....	7
1.3 Complexation of buckminsterfullerene.....	8
1.4 Reasons for understanding this study.....	10
<b>CHAPTER 2 : QUANTUM CHEMICAL METHODS</b> .....	14
2.1 The Schrödinger equation.....	14
2.2 Molecular orbital theory.....	18
2.3 The Hartree-Fock approximation.....	21
2.4 Population analysis.....	29
2.5 The tunneling phenomenon.....	31
<b>CHAPTER 3 : COMPUTATIONAL DETAILS</b> .....	34
3.1 Developing the intermolecular potential function.....	34

3.1.1 Selection of the geometries of the pairs.....	35
3.1.2 Selection of a suitable basis set for the SCF calculations....	41
3.1.3 Performance of the SCF calculations.....	41
3.1.4 Fitting of the pair interaction energies to a functional form.....	42
3.1.5 Testing the quality of the function.....	42
3.2 The approximation of collision energy between Li and C <sub>60</sub> to form Li@C <sub>60</sub> complex.....	43
3.3 Electron distribution plot.....	46
3.4 Effect of dipole moment on stability of the Li-C <sub>60</sub> complexes.....	46
3.5 Optimized structures of the Li <sub>n</sub> C <sub>60</sub> complexes.....	46
<b>CHAPTER 4 : RESULTS.....</b>	<b>47</b>
4.1 Appropriate basis set for the Li-C <sub>60</sub> complexes.....	47
4.2 Intermolecular potential function.....	47
4.2.1 Li@C <sub>60</sub> endohedral potential function.....	47
4.2.2 LiC <sub>60</sub> exohedral potential function.....	52
4.3 The approximation of collision energy between Li and C <sub>60</sub> to form Li@C <sub>60</sub> complex.....	56
4.4 Electron distribution in the Li-C <sub>60</sub> complexes.....	59
4.5 Effect of dipole moment on stability of the Li-C <sub>60</sub> complexes.....	70
4.6 Optimized structures and properties of exohedral complexes.....	77
4.7 Electronic structures of exohedral complexes.....	82
<b>CHAPTER 5 : DISCUSSION.....</b>	<b>86</b>
5.1 Appropriate basis set for the Li-C <sub>60</sub> complexes.....	86



5.2 Intermolecular potential function.....	86
5.2.1 Li@C <sub>60</sub> endohedral potential function.....	86
5.2.2 LiC <sub>60</sub> exohedral potential function.....	87
5.3 The approximation of collision energy between Li and C <sub>60</sub> to form Li@C <sub>60</sub> complex.....	87
5.4 Electron distribution in the Li-C <sub>60</sub> complexes.....	88
<i>Endohedral complex</i> .....	88
<i>Exohedral complex</i> .....	89
5.5 Effect of dipole moment on stability of the Li-C <sub>60</sub> complexes.....	90
<i>Endohedral complex</i> .....	90
<i>Exohedral complex</i> .....	91
5.6 Optimized structures and properties of exohedral complexes.....	92
5.7 Electronic structures of exohedral complexes.....	96
<b>CHAPTER 6 : CONCLUSION.....</b>	<b>99</b>
6.1 The selected basis set.....	99
6.2 Intermolecular potential function.....	99
6.3 Collision energy between Li and C <sub>60</sub> .....	99
6.4 Electron distribution in the Li-C <sub>60</sub> complexes.....	100
6.5 Dipole moment and stability of the Li-C <sub>60</sub> complexes.....	100
6.6 Characteristics of the Li <sub>n</sub> C <sub>60</sub> complexes.....	101
6.7 Suggestion for future works.....	101
<b>REFERENCES.....</b>	<b>103</b>
<b>APPENDIXES.....</b>	<b>108</b>
Appendix 1 Exponents and coefficients of 3 basis sets.....	108

Appendix 2 Gaussian 92 input file.....112

**CIRRICULUM VITAE** .....119



สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

# LIST OF FIGURES

Figure	Pages
1.1 Structure of fullerene-60 ( $C_{60}$ ).....	2
1.2 The family of fullerenes (a) $C_{28}$ , (b) $C_{32}$ , (c) $C_{50}$ , (d) $C_{60}$ and (e) $C_{70}$ .....	2
1.3 Comparison of the structure of fullerene-60 with those of two giant fullerenes (a) $C_{60}$ , (b) $C_{240}$ and (c) $C_{540}$ .....	4
1.4 The structure of fullerene-60- $I_h$ ( $C_{60}$ ).....	8
1.5 The face-centered-cubic ( <i>fcc</i> ) lattice of $C_{60}$ .....	10
2.1 Summary of <i>ab initio</i> method.....	17
2.2 The SCF procedure.....	28
2.3 A particle with the kinetic energy $E$ incident on a finite barrier $V$ (for $E < V$ ).....	31
2.4 Wavefunction for a long barrier of finite length.....	33
3.1 The optimized geometry of the fullerene- $C_{60}$ .....	36
3.2 The four trajectories of Li to approach $C_{60}$ , the angle $\theta$ of C5, B65, C6 and B66 are $31.7^\circ$ , $48.5^\circ$ , $69.1^\circ$ and $90^\circ$ , respectively.....	39
3.3 The four trajectories of Li to the cage of $C_{60}$ in different views.....	40
3.4 (a) The tunneling of firing Li to the surface of $C_{60}$ cage.....	45
(b) The model of tunneling or penetration of Li at kinetic energy $E$ .....	45
4.1 The potential energy surface for the endohedral $Li@C_{60}$ complexes as a function of the distance from center of $C_{60}$ to Li.....	50
4.2 (a) Comparison of the stabilization energies for the endohedral $Li@C_{60}$ complex obtained from the SCF calculation ( $\Delta E_{SCF}$ ) with those from the fit ( $\Delta E_{FIT}$ ).....	51
(b) $\Delta E_{SCF}$ and $\Delta E_{FIT}$ versus distance from center of $C_{60}$ to Li for trajectory C6.....	51

4.3 The potential energy surface for the exohedral $\text{LiC}_{60}$ complexes as a function of the distance from center of $\text{C}_{60}$ to Li.....	54
4.4 (a) Comparison of the stabilization energies for the exohedral $\text{LiC}_{60}$ complex obtained from the SCF calculation ( $\Delta E_{\text{SCF}}$ ) with those from the fit ( $\Delta E_{\text{FIT}}$ ).....	55
(b) $\Delta E_{\text{SCF}}$ and $\Delta E_{\text{FIT}}$ versus distance from center of $\text{C}_{60}$ to Li for trajectory C6.....	55
4.5 The fitted energies for the endohedral and exohedral complexes, fitted separately for each trajectory, B66, C6, C5 or B65.....	56
4.6 The penetration probability of collision between Li and $\text{C}_{60}$ as a function of the ratio of collision energy (E) and the energy barrier (V).....	57
4.7 Atomic net charges for the endohedral $\text{Li@C}_{60}$ complexes as a function of the distance from center of $\text{C}_{60}$ to Li.....	60
4.8 Atomic net charges for the exohedral $\text{LiC}_{60}$ complexes as a function of the distance from center of $\text{C}_{60}$ to Li.....	61
4.9 Atomic net charges of carbon atoms for the endohedral $\text{Li@C}_{60}$ complexes in trajectory B66 as a function of the distance from center of $\text{C}_{60}$ to Li.....	62
4.10 Atomic net charges of carbon atoms for the endohedral $\text{Li@C}_{60}$ complexes in trajectory C6 as a function of the distance from center of $\text{C}_{60}$ to Li.....	63
4.11 Atomic net charges of carbon atoms for the endohedral $\text{Li@C}_{60}$ complexes in trajectory C5 as a function of the distance from center of $\text{C}_{60}$ to Li.....	64
4.12 Atomic net charges of carbon atoms for the endohedral $\text{Li@C}_{60}$ complexes in trajectory B65 as a function of the distance from center of $\text{C}_{60}$ to Li....	65
4.13 Atomic net charges of carbon atoms for the exohedral $\text{LiC}_{60}$ complexes in trajectory B66 as a function of the distance from center of $\text{C}_{60}$ to Li....	66
4.14 Atomic net charges of carbon atoms for the exohedral $\text{LiC}_{60}$ complexes in trajectory C6 as a function of the distance from center of $\text{C}_{60}$ to Li.....	67
4.15 Atomic net charges of carbon atoms for the exohedral $\text{LiC}_{60}$ complexes in trajectory C5 as a function of the distance from center of $\text{C}_{60}$ to Li.....	68

4.16 Atomic net charges of carbon atoms for the exohedral $\text{LiC}_{60}$ complexes in trajectory B65 as a function of the distance from center of $\text{C}_{60}$ to Li....	69
4.17 Dipole moment of endohedral $\text{Li}@C_{60}$ complexes as a function of $\text{C}_{60}$ -Li distances.....	72
4.18 Stabilization energies and dipole moment of $\text{Li}@C_{60}$ complexes in different paths (a) B66, (b) C6, (c) C5, and (d) B65.....	73
4.19 Dipole moment of exohedral $\text{LiC}_{60}$ complexes as a function of $\text{C}_{60}$ -Li distances.....	75
4.20 Stabilization energies and dipole moment of $\text{LiC}_{60}$ complexes in different paths (a) B66, (b) C6, (c) C5, and (d) B65.....	76
4.21 $\text{Li}_n\text{C}_{60}$ configurations, where (a)-(g) for $n=1-6$ and 12, respectively.....	79
4.22 Diagram of molecular orbital levels near the frontier of $\text{C}_{60}$ and $\text{Li}_n\text{C}_{60}$ complexes; calculated using STO-3G (left) and 6-31G (right) basis sets..	82
4.23 HOMO-LUMO energy gap of $\text{C}_{60}$ and $\text{Li}_n\text{C}_{60}$ , plotted versus the number of Li.....	85

# LIST OF TABLES

Table	Pages
1.1 Transition temperatures ( $T_c$ ) and lattice parameters ( $a_0$ ) of <i>fcc</i> $M_3C_{60}$ superconductors, where atomic radii of Li, Na, K, Rb and Cs are 1.520, 1.537, 2.272, 2.475 and 2.654 Å, respectively.....	11
3.1 Optimized Cartesian coordinates of fullerene- $C_{60}$ using 6-31G basis set (in Å).....	37
4.1 Optimal stabilization energies with and without BSSE ( $\Delta E_{BSSE}$ and $\Delta E_{SCF}$ in kcal.mol <sup>-1</sup> ) and corresponding distances from center of the $C_{60}$ to Li ( $r_{BSSE}$ and $r_{SCF}$ in Å) and time requires (CPU time in hour for $C_{60}$ -Li complexes on the IBM RISC 6000/530H Workstation) calculated from the STO-3G, 6-31G and DZP basis sets.....	47
4.2 Stabilization energies and corresponding distances for the endohedral Li@ $C_{60}$ complexes in different trajectories.....	49
4.3 Stabilization energies and corresponding distances for the exohedral Li $C_{60}$ complexes in different trajectories.....	53
4.4 Fitted parameters $a$ , $b$ and $c$ , standard deviation of the fits (S.D.), the distance from center of the cage to the surface ( $x_0$ ) and corresponding potential ( $V_{endo}(x_0)$ or $V_{exo}(x_0)$ ) and E/V ratio and corresponding threshold collision energy ( $E_t$ ) according to equations 3.4a and 3.4b for each trajectory of endohedral and exohedral complexes, respectively.....	58
4.5 Carbon atoms (see Fig. 3.3 for atomic label) of $C_{60}$ which display significant change of the electron density (values taken from the complexes of separation $r$ , where $1.4 \leq r \leq 2.0$ Å for endohedral and $4.0 \leq r \leq 6.0$ Å for exohedral complexes).....	70

- 4.6 Dipole moment ( $\mu$ ) of the  $\text{Li}@C_{60}$  complexes for the 4 trajectories as a function of  $C_{60}$ -Li distance ( $r$ ).....71
- 4.7 Dipole moment ( $\mu$ ) of the  $\text{Li}C_{60}$  complexes for the 4 trajectories as a function of  $C_{60}$ -Li distance ( $r$ ).....74
- 4.8 Characteristics of the  $\text{Li}_n\text{C}_{60}$  complexes calculated using STO-3G (normal letter) and 6-31G (bold letter) basis sets : distance between  $C_{60}$  and Li ( $r$ ); total energy ( $E$ ); stabilization energy per Li atom ( $\Delta E/n$ ) and HOMO-LUMO energy gap ( $E_g$ ).....78



สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย