

# Компьютерное моделирование ИК-спектров эндоэдральных металлофуллеренов $\text{Li}_2\text{C}_{60}$ и $\text{Na}_2\text{C}_{60}$

© Е.В. Бутырская, С.А. Запругаев

Воронежский государственный университет,  
Воронеж, Россия

E-mail: bev5105@yandex.ru

(Поступила в Редакцию в окончательном виде 6 августа 2008 г.)

С использованием программы Gaussian03 методом Хартри–Фока в базисе 3-21G рассчитаны ИК-спектры эндоэдральных  $\text{Li}_2\text{C}_{60}$  и  $\text{Na}_2\text{C}_{60}$ . Расчет проведен для трех случаев: металлофуллерены без растворителя, металлофуллерены в растворе толуола и металлофуллерены в растворе тетрагидрофурана. Исследовано влияние растворителя на энергетические, электрические и спектральные характеристики металлофуллеренов.

PACS: 61.48.-c, 33.20.-t, 33.20.Ea, 33.20.Tr

## 1. Введение

Интерес к изучению металлофуллеренов обусловлен возможностью их широкого применения в различных областях науки и техники. Исследование свойств этих систем стимулировало наблюдение сверхпроводимости в кристаллах  $\text{C}_{60}$  с примесями щелочных металлов [1]. К настоящему времени наиболее хорошо изучены эндоэдральные комплексы  $\text{C}_{60}$  с металлами лантаноидного ряда, переходными металлами третьей группы, щелочно-земельными и щелочными (калийем, рубидием и цезием [2]) металлами. Менее исследованы комплексы с литием и натрием, что обусловлено сложностью их экспериментального получения [3]. В [3] разработан метод получения комплексов  $M_n\text{C}_{60}$  ( $M = \text{Li}, \text{Na}$ ) в растворе тетрагидрофурана и изучены ИК- и ЭПР-спектры данных соединений для  $n = 4, 6, 8, 12$ .

Большинство работ по квантово-химическому исследованию эндоэдральных фуллеренов со щелочными металлами  $M_n\text{C}_{60}$  ( $M = \text{Li}, \text{Na}$ ) посвящено определению их геометрического строения и электронной структуры [2–10]. В случае  $M = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$  изучались как электронные, так и колебательные спектры комплексов  $M_n\text{C}_{60}$ . В публикациях по компьютерному моделированию электронных свойств металлофуллеренов, известных авторам настоящей работы, нет сведений о том, проводился ли анализ частот нормальных колебаний при оптимизации для выяснения типа найденной стационарной точки (минимум, переходное состояние, седловая точка высокого порядка).

Интерпретации колебательных мод  $\text{C}_{60}$  посвящено большое число работ [10–24]. В [2, стр. 111] отмечено, что, „несмотря на доступность сведений о запрещенных по симметрии колебаниях из данных нейтрального рассеяния, а также наблюдений малоинтенсивных составных частот, обертонов и колебаний  $\text{C}_{60}$ , содержащего изотоп  $^{13}\text{C}$ , полное отнесение частот колебаний остается крайне неоднозначной задачей“.

Так как в металлофуллеренах происходит понижение симметрии системы, представляется интересным

выполнить теоретическое отнесение полос на основе этой пониженной симметрии. Кроме того, в литературе отсутствуют данные по компьютерному моделированию колебательных свойств металлофуллеренов в растворителях. В настоящей работе исследуются колебательные спектры эндоэдральных комплексов  $M_2\text{C}_{60}$  ( $M = \text{Li}, \text{Na}$ ) при наличии и отсутствии растворителей.

## 2. Расчетная часть

Расчет ИК-спектров  $\text{C}_{60}$  и эндоэдральных комплексов  $\text{Li}_2\text{C}_{60}$ ,  $\text{Na}_2\text{C}_{60}$  выполнен с использованием программы Gaussian03 [25] методом Хартри–Фока в базисе 3-21G для трех случаев: металлофуллерен без растворителя и металлофуллерен в присутствии одного из растворителей — толуола, тетрагидрофурана. При моделировании ИК-спектра  $\text{C}_{60}$  сохранялась симметрия системы, а расчеты металлофуллеренов выполнены без сохранения симметрии.

Учет растворителя осуществлялся методом PCM [26] (модель поляризованного континуума Tomasi) с помощью программы, встроенной в Gaussian03. Согласно этой модели, растворитель рассматривается как континуум с диэлектрической проницаемостью  $\epsilon$ . Молекула растворенного вещества, помещается в единую полость, поверхность которой задается набором сфер; центры последних находятся на атомах растворенного вещества, а радиусы определяются атомными радиусами Ван-дер-Ваальса. Заряды растворенного вещества порождают в растворителе электрическое поле, которое изменяет структуру и характеристики молекулы растворенного вещества в растворителе по сравнению с таковыми без учета растворителя. Свободная энергия сольватированной системы определяется по формуле [26]

$$G(\Psi) = \langle \Psi | H_0 | \Psi \rangle + \frac{1}{2} \langle \Psi | H_{\text{sol}} | \Psi \rangle, \quad (1)$$

где  $H_0$  — гамильтониан молекулы растворенного вещества, модифицированный электрическим полем. Второй член уравнения представляет собой сумму стабилизирующей энергии сольвент–сольват и обратимой работы

Таблица 1. Симметрия колебательных мод  $C_{60}$  (отнесение выполнено программой Gaussian03)

Тип симметрии	Частота, $\text{cm}^{-1}$ (наст. работа)	Эксперимент [11], $\text{cm}^{-1}$	$\delta, \%$	Частота [28], $\text{cm}^{-1}$	Тип симметрии	Частота, $\text{cm}^{-1}$ (наст. работа)	Эксперимент [11], $\text{cm}^{-1}$	$\delta, \%$	Частота [28], $\text{cm}^{-1}$	
$A_g$	470	495	5.1	481	$A_u$	1010	1078	6.3	973	
	1457	1470	0.9	1489		$T_{1u}$	522	526	0.8	514
$T_{1g}$	562	565	0.5	563	557		577	3.5	569	
	853	904	5.6	826	1130		1180	4.2	1143	
	1244	1290	3.6	1241	1410		1433	1.6	1457	
$T_{2g}$	578	614	5.9	543	$T_{2u}$	342	340	0.6	343	
	637	668	4.6	788		695	716	2.9	725	
	823	831	1.0	800		903	955	5.4	945	
	1319	1340	1.6	1277		1102	1142	3.5	1131	
$G_g$	481	485	0.8	480		$G_u$	355	354	0.3	348
	587	592	0.8	570			670	707	5.2	756
	715	758	5.7	772	780		797	2.1	790	
	994	1040	4.4	1037	936		970	3.5	937	
	1294	1348	4.0	1287	1276		1315	3.0	1259	
	1514	1497	1.1	1501	1419		1429	0.7	1420	
$H_g$	268	267	0.4	263	$H_u$	413	403	2.5	388	
	432	431	0.2	422		533	535	0.4	527	
	692	711	2.7	717		684	694	1.4	661	
	752	775	3.0	763		721	737	2.2	750	
	1075	1101	2.4	1080		1199	1214	1.2	1176	
	1204	1251	3.8	1198		1313	1343	2.2	1291	
	1405	1427	1.5	1422		1600	1567	2.1	1566	
	1610	1576	2.2	1580						

Примечание. В столбце „Эксперимент“ приведена частота, рекомендованная в [11] как лучшая экспериментальная частота, ссылки на экспериментальные работы даны в [11]. В столбце „Частота [28]“ приведены данные расчета *ab initio* (метод функционала плотности) [27],  $\delta$  — относительное отклонение от эксперимента частот, полученных в настоящей работе.

по поляризации растворителя

$$H_{\text{tot}} = \sum_{a,j} Z_a q_p^j |\mathbf{R}_a - \mathbf{r}_s^j|^{-1} - \sum q_p^j |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_s^j|^{-1}, \quad (2)$$

где  $Z_a$ ,  $\mathbf{R}_a$  — заряды и координаты ядер,  $q_p^j$  — заряды, индуцированные полем на поверхности полости, формулы для расчета которых приведены в [26],  $\mathbf{r}_s^j$  — координаты зарядов  $q_p^j$ ,  $\mathbf{r}_i$  — эффективные координаты электронов растворенного вещества.  $H_{\text{tot}}$  вычисляется самосогласованно, при этом начальная электронная плотность растворенного вещества принимается равной электронной плотности молекулы растворенного вещества без учета растворителя.

Для всех систем рассчитанные колебательные частоты корректировались с использованием масштабирующего множителя 0.9085, общего для всех колебательных полос и рекомендованного разработчиками программы Gaussian [27] для использованного метода и базиса.

### 3. Результаты и обсуждение

3.1. Анализ колебательных мод  $C_{60}$ . Рассчитанные масштабированные частоты всех 46 нормальных

мод  $C_{60}$  и их отнесение по типам симметрии, выполненное программой Gaussian03, приведены в табл. 1.

Самое большое относительное отклонение  $\delta$  рассчитанных частот от экспериментальных, равное 6.3%, имеет место для  $A_u$ -колебания. Имеется шесть колебаний с  $\delta > 5\%$ . Для остальных типов колебаний согласование настоящего расчета и эксперимента является удовлетворительным. Сравнение с частотами, полученными методом функционала плотности в [28], показывает, что метод и базис, использованные в настоящей работе, обеспечивают для большинства полос немного лучшее согласие с экспериментом, чем в [28]. Из наблюдаемых частот худшее согласование с экспериментом получено для  $\nu(T_{1u}(3))$  ( $1130 \text{ cm}^{-1}$  — расчет и  $1180 \text{ cm}^{-1}$  — эксперимент) и для  $\nu(H_g(6))$  ( $1204 \text{ cm}^{-1}$  — расчет и  $1251 \text{ cm}^{-1}$  — эксперимент).

Далее (см. подраздел 3.5) данные табл. 1 использованы для идентификации полос в рассчитанном ИК-спектре  $\text{Li}_2\text{C}_{60}$ .

3.2. Влияние растворителя и закономерности в колебательных спектрах  $C_{60}$ ,  $\text{Li}_2\text{C}_{60}$ ,  $\text{Na}_2\text{C}_{60}$ . Для каждой из рассмотренных систем характерно: 1) уменьшение частоты колебаний при увеличении полярности растворителя примерно

Таблица 2. Характеристики систем  $\text{C}_{60}$ ,  $\text{Li}_2\text{C}_{60}$ ,  $\text{Na}_2\text{C}_{60}$ 

Система	Полная энергия, а.е.	Энергия связи $M_2$ , а.е.	Дипольный момент, а.е.	Заряд на атоме металла
$\text{C}_{60}$	-2259.047674		0	
$\text{C}_{60}\text{Tol}$	-2259.048907		0.0021	1.230 — атом 1
$\text{Li}_2\text{C}_{60}$	-2273.841841	-14.794166	0.0551	1.241 — атом 2 1.230 — атом 1
$\text{Li}_2\text{C}_{60}\text{Tol}$	-2273.8435064	-14.794599	0.0787	1.240 — атом 2 1.229 — атом 1
$\text{Li}_2\text{C}_{60}\text{THF}$	-2273.8451604		0.1063	1.240 — атом 2 1.372 — атом 1
$\text{Na}_2\text{C}_{60}$	-2580.7941832	-321.746509	0.3071	1.378 — атом 2 1.371 — атом 1
$\text{Na}_2\text{C}_{60}\text{Tol}$	-2580.7960348	-321.747127	0.4212	1.377 — атом 2
$\text{Na}_2\text{C}_{60}\text{THF}$	-2580.7978992		0.5551	1.370 — атом 1 1.376 — атом 2

Примечание. Tol — растворитель толуол, THF — растворитель тетрагидрофуран.

на  $1-10\text{ cm}^{-1}$ ; 2) более сильное влияние растворителя на спектр  $\text{Na}_2\text{C}_{60}$  по сравнению с влиянием на спектр  $\text{Li}_2\text{C}_{60}$ ; 3) увеличение интенсивности линий при увеличении полярности растворителя; 4) неэквивалентность атомов металла внутри фуллерена; 5) увеличение числа наблюдаемых полос в спектре при введении металла внутрь фуллерена.

Общие закономерности могут быть объяснены на основе анализа электрических и структурных характеристик исследованных систем.

3.3. Анализ электрических и структурных характеристик  $\text{C}_{60}$ ,  $\text{Li}_2\text{C}_{60}$ ,  $\text{Na}_2\text{C}_{60}$ . Характеристики рассчитанных систем приведены в табл. 2. Смещение максимумов полос на величину  $\sim (1-10)\text{ cm}^{-1}$  при изменении полярности растворителя объясняется тем, что рассматриваемые системы обладают либо нулевым ( $\text{C}_{60}$ ), либо не очень большим дипольным моментом (табл. 2), а влияние растворителя можно описать посредством учета взаимодействия всех мультиполей растворенного вещества с полем, индуцированным сольватом в сольвенте [26,27] (такой подход реализован в программе Gaussian), при этом наибольший вклад вносит дипольный член.

Анализ табл. 2 показывает, что дипольный момент  $\text{Na}_2\text{C}_{60}$  приблизительно в 5 раз больше дипольного момента  $\text{Li}_2\text{C}_{60}$  и дипольный момент всех систем увеличивается при помещении их в растворитель. Как следствие, система  $\text{Na}_2\text{C}_{60}$  более чувствительна к влиянию растворителя, чем  $\text{Li}_2\text{C}_{60}$ . Растворитель практически не оказывает воздействия на заряд на атоме металла, т.е. при изменении полярности растворителя не происходит переноса заряда с металла на фуллерен.

Рост интенсивности линий при помещении системы в растворитель можно объяснить поляризующим действием последнего. Как известно, коэффициент поглощения  $k$ , определяющий интенсивность основной полосы

$i$ -го нормального колебания в инфракрасном спектре, находится по формуле [29]

$$k = \frac{\pi}{3cm_i} N_k \left( \frac{\partial \mu}{\partial Q_i} \right)^2, \quad (3)$$

где  $N_k$  — число поглощающих центров,  $\frac{\partial \mu}{\partial Q_i}$  — производная вектора дипольного момента  $\mu$  по нормальной координате  $Q_i$ ,  $c$  — скорость света,  $m_i$  — приведенная масса  $i$ -го нормального колебания. Поляризующее действие растворителя приводит к росту  $\frac{\partial \mu}{\partial Q_i}$  и, как следствие, к увеличению интенсивности линий. Более полярный растворитель — тетрагидрофуран (дипольный момент  $d = 1.87\text{ D}$  [30], диэлектрическая проницаемость  $\epsilon = 7.58$ ) оказывает более сильное влияние на характеристики системы, чем менее полярный растворитель толуол ( $d = 0.63\text{ D}$  [30],  $\epsilon = 2.379$ ).

Как видно из табл. 2 и показывает анализ оптимизированной структуры, два атома металла внутри  $\text{C}_{60}$  не полностью эквивалентны (заряды на атомах различаются примерно на 1%; прямая, соединяющая атомы металла составляет с осью симметрии  $C_2$  угол  $15-25^\circ$ ). Начальная структура выбиралась с атомами металла, расположенными на оси симметрии  $C_2$ , соответствующей при оптимизации с сохранением симметрии более устойчивой структуре [5]. При проведении оптимизации без требования сохранения симметрии системы в процессе расчета происходит отклонение атомов металла от оси симметрии. Анализ высших мультипольных моментов  $\text{C}_{60}$ , рассчитанных с помощью программы Gaussian03, показывает, что гексадекапольный момент имеет отличные от нуля компоненты  $XXYY$ ,  $XXZZ$ ,  $YYZZ$ , что свидетельствует о небольшой асимметрии системы зарядов в  $\text{C}_{60}$  при использовании выбранного метода и базиса расчета. Это и обуславливает некви-

валентность внедренных атомов металла при проведении оптимизации. Асимметрия может быть обусловлена также накопленной ошибкой вычислений, однако так как в работе анализируется влияние растворителей на спектральные характеристики  $C_{60}$  и металлофуллеренов, выводы основываются на том, что полярные растворители нарушают сферическую симметрию растворенного вещества.

3.4. Редукция неприводимых представлений группы  $I_h$  по подгруппе  $D_{2h}$ . При расположении двух атомов металла на оси симметрии  $C_2$  имеет место симметрия  $D_{2h}$ . Для группы  $D_{2h}$  возможны только невырожденные типы симметрии  $A_g, B_{1g}, B_{2g}, B_{3g}, A_u, B_{1u}, B_{2u}, B_{3u}$ . В ИК-спектре активны колебания, антисимметричные по отношению к центру инверсии ( $u$ )  $B_{1u}, B_{2u}, B_{3u}$ . В спектре комбинационного рассеяния (КР) активны колебания  $A_g, B_{1g}, B_{2g}, B_{3g}$ . Колебание  $A_u$  не активно ни в ИК, ни в КР [29].  $D_{2h}$  является подгруппой группы икосаэдра  $I_h$ . Методами теории групп можно показать, что все неприводимые представления группы  $I_h$ , кроме  $A_g$  и  $A_u$ , являются приводимыми для группы  $D_{2h}$ . Имеют место следующие разложения этих представлений на неприводимые:

$$T_{1k} = B_{1k} \oplus B_{2k} \oplus B_{3k},$$

$$G_{1k} = A_k \oplus B_{1k} \oplus B_{2k} \oplus B_{3k},$$

$$H_{1k} = 2A_k \oplus B_{1k} \oplus B_{2k} \oplus B_{3k}, \quad \text{где } k = u, g. \quad (4)$$

Оптимизация структуры и расчет ИК-спектров системы  $Li_2C_{60}$  выполнены при условии, что атомы лития расположены на оси симметрии  $C_2$ , а атомы углерода  $C_{60}$  фиксированы (симметрия  $I_h$ ). Для такой структуры программа выполнила отнесение всех колебаний по симметрии. Колебания металлофуллерена этой структуры наиболее близки к колебаниям  $C_{60}$ . Изменения в ИК-спектре в этом случае обусловлены изменением распределения электронной плотности на фуллерене вследствие внедрения атомов металла. Установлено, что в полученной оптимизированной структуре  $Li_2C_{60}$  ( $D_{2h}$ ) пять колебаний имеют мнимые частоты; это свидетельствует о том, что найденная стационарная точка является седловой точкой высокого порядка. Однако в данном разделе желательно установить, на уровне какой симметрии расщепляется каждый вырожденный уровень  $C_{60}$  при введении атомов металла на ось симметрии  $C_2$ . Для этой цели тип найденной стационарной точки не существен. Вследствие внедрения атомов металла происходит расщепление вырожденных колебательных уровней  $C_{60}$ . В  $C_{60}$  имеется 87 колебательных мод симметрии  $g$  и 87 колебательных мод симметрии  $u$  (табл. 1). Для структуры  $M_2C_{60}$  характерно наличие 90 колебательных мод симметрии  $g$  и 90 колебательных мод симметрии  $u$ , из которых 87 колебаний  $u$  и 87 колебаний  $g$  относятся к колебанию углеродного скелета, три колебания  $u$  и три колебания  $g$  — к колебаниям атомов металла. Анализ рассчитанного ИК-спектра оптимизированной структуры  $Li_2C_{60}$  ( $D_{2h}$ ) показал, что число колебаний

**Таблица 3.** Число колебаний различных типов симметрии углеродного скелета в структуре  $D_{2h}$  ( $Li_2C_{60}$ )

Тип симметрии	Число колебаний	Тип симметрии	Число колебаний
$A_g$	24	$A_u$	21
$B_{1g}$	21	$B_{1u}$	22
$B_{2g}$	21	$B_{2u}$	22
$B_{3g}$	21	$B_{3u}$	22

типов  $A_g, B_{1g}, B_{2g}, B_{3g}, A_u, B_{1u}, B_{2u}, B_{3u}$  углеродного скелета в структуре  $Li_2C_{60}$ , определяется значениями, приведенными в табл. 3.

Сопоставление 174 частот колебаний углеродного скелета  $Li_2C_{60}$  ( $D_{2h}$ ) с частотами колебаний  $C_{60}$  (табл. 1) и выполненных программой отнесений всех колебаний по симметрии позволило найти соответствие между частотами колебаний в этих двух структурах. Это соответствие является оценочным, поскольку величина расщепления колебательных уровней  $C_{60}$  вследствие внедрения атомов металла имеет порядок  $10-60 \text{ cm}^{-1}$ , что приводит к перемешиванию уровней мультиплетов, полученных из вырожденных мод  $C_{60}$ .

3.5. Анализ колебательных мод металлофуллеренов (симметрия  $C_1$ ). При оптимизации структуры металлофуллеренов  $M_2C_{60}$  без требования сохранения симметрии атомы металла немного отклоняются от оси симметрии  $C_2$ . Система становится полностью асимметричной (симметрия  $C_1$ ), и колебания не могут быть идентифицированы по симметрии. Однако при этом в ИК-спектрах оптимизированных структур отсутствуют мнимые частоты. Анализ формы колебаний металлофуллеренов показал, что все 180 колебаний можно разбить на две группы: колебания, в которых принимают участие атомы металла, и колебания углеродного скелета, при которых атомы металла неподвижны. Колебания первой группы — это низкочастотные колебания с частотой менее  $350 \text{ cm}^{-1}$ , так как энергия связи металлофуллеренов невелика (табл. 1). При этом колебания атомов металла вызывают деформацию фуллерена.

3.5.1. ИК-спектр системы  $Li_2C_{60}$ . Частоты наиболее интенсивных колебаний и их отнесение по типам симметрии  $D_{2h}$  и  $I_h$  представлены в табл. 4. Для данного отнесения частоты и интенсивности линий оптимизированной структуры симметрии  $C_1$  сравнивались с частотами, интенсивностями и отнесением полос металлофуллеренов симметрии  $D_{2h}$ . Использовалось установленное выше соотношение частот колебаний последней структуры с частотами колебаний  $C_{60}$  и таким образом находилось соответствие между частотами колебаний в ряду  $C_{60} \rightarrow Li_2C_{60}(D_{2h}) \rightarrow Li_2C_{60}(C_1)$ . Используемый подход не гарантирует однозначности отнесения, поэтому типы симметрии колебаний в табл. 4 являются оценочными. В рассчитанном спектре имеется большое число линий по сравнению с  $C_{60}$ , что объясняется понижением симметрии системы. Из табл. 4 видно, что при

Таблица 4. Частоты колебаний наиболее интенсивных линий в оптимизированной структуре  $\text{Li}_2\text{C}_{60}$  ( $\nu \in 500\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$ )

Расчет	Эксперимент [3]	Отнесение по симметрии		Расчет	Эксперимент [3]	Отнесение по симметрии	
		$D_{2h}$	$I_h$			$D_{2h}$	$I_h$
502* 497** 492***	516	$B_{2u}$	$T_{1u}(522)$	1044 1034 1022	1045	$B_{2u}$	$T_{2u}(1102)$
555 555 555	526	$B_{3u}$	$T_{1u}(557)$	1054 1038 1023	1045	$B_{3u}$	$T_{2u}(1102)$
581 580 578	576	$B_{2u}$	$T_{1u}(557)$	1138(3) 1132(3) 1130(3)	1183	$B_{3u}, B_{1u}, B_{2u}$	$T_{1u}(1130)$
637 625 612	—	$B_{1u}$	$G_u(670)$	1213 1209 1206	—	$B_{1u}$	$G_u(1276)$
664 662 658	—	$B_{3u}$	$G_u(670)$	1229 1226 1224	—	$B_{3u}$	$G_u(1276)$
899 899 898	890	$B_{1u}$	$T_{2u}(903)$	1307 1306 1306	—	$B_{2u}$	$G_u(1276)$
925(3) 921(3) 917(3)	916	$B_{1u}, B_{2u}, B_{3u}$	$G_u(936)$				

Примечание. \* — без растворителя, \*\* — растворитель толуол, \*\*\* — растворитель тетрагидрофуран. В скобках в четвертом и последнем столбцах приведены рассчитанные в настоящей работе частоты колебаний  $\text{C}_{60}$  (табл. 1); в скобках в первом и пятом столбцах приведено число интенсивных линий с близкими частотами (если этих линий несколько); прочерк — линии в эксперименте [3] не наблюдались.

увеличении полярности растворителя значения частот колебаний наиболее интенсивных линий уменьшаются по величине.

3.5.2.  $T_{1u}$ -мода системы  $\text{Li}_2\text{C}_{60}$ . По данным расчета в структуре  $\text{Li}_2\text{C}_{60}$  ( $C_1$ ) каждая из мод  $T_{1u}$  фуллерена расщепляется на три полосы. В системе без растворителя для частот полос  $T_{1u}$  и их интенсивностей установлено следующее.

1) Полосы  $T_{1u}(1)$  сдвинуты в область меньших частот по сравнению с  $\text{C}_{60}$  на  $20\text{--}26\text{ cm}^{-1}$  и их интенсивность в 2–3 раза выше, чем в  $\text{C}_{60}$ .

2) Одна из полос  $T_{1u}(2)$  сдвинута по сравнению с  $\text{C}_{60}$  в область меньших частот на  $11\text{ cm}^{-1}$ , ее интенсивность немного выше, чем в  $\text{C}_{60}$ ; вторая полоса  $T_{1u}(2)$  по частоте такая же, как в  $\text{C}_{60}$ , ее интенсивность в 7 раз выше, чем в  $\text{C}_{60}$ ; третья полоса  $T_{1u}(2)$  сдвинута в область больших частот на  $4\text{ cm}^{-1}$ , ее интенсивность такая же, как в  $\text{C}_{60}$ .

3) Полосы  $T_{1u}(3)$  сдвинуты в область больших частот на  $3\text{--}8\text{ cm}^{-1}$ , их интенсивность в 13–20 раз выше, чем в  $\text{C}_{60}$ .

4) Полосы  $T_{1u}(4)$  сдвинуты в область меньших частот на  $3\text{--}30\text{ cm}^{-1}$ , интенсивность одной из полос не изменилась, интенсивности двух других уменьшились

по сравнению с  $\text{C}_{60}$ . Мода  $T_{1u}(4)$  малоинтенсивна и незаметна на фоне более интенсивных линий.

Кроме мод  $T_{1u}$  в структуре  $\text{Li}_2\text{C}_{60}$  появляются колебания, отсутствующие в  $\text{C}_{60}$ : 637, 664, 899, 925, 1044, 1055, 1213, 1229,  $1307\text{ cm}^{-1}$ . Результаты расчета ИК-спектров сравнивались с экспериментальным спектром, полученным в работе [3]. В рассчитанном спектре имеется большее число линий по сравнению с экспериментальным спектром [3]. Из табл. 4 видно достаточно хорошее согласование для тех частот, которые имеются и в рассчитанном, и в экспериментальном спектрах. Частоты 890, 916,  $1045\text{ cm}^{-1}$  присутствуют в экспериментальном спектре [3], однако в этой области лежат полосы поглощения тетрагидрофурана. Авторы работы [3] относят их к растворителю. Расчет показывает, что эти полосы близки к размороженным модам  $\text{C}_{60}$ . Если приписать эти моды тетрагидрофурану, то непонятно, почему в спектре структуры  $\text{Na}_{12}\text{C}_{60}$ , исследованном в [3], полосы тетрагидрофурана 890 и  $960\text{ cm}^{-1}$  сохраняются, а высокоинтенсивная полоса антисимметричного колебания кольца  $1070\text{ cm}^{-1}$  исчезает. По нашему мнению, в этой области имеет место наложение полос тетрагидрофурана и металлофуллерена. Авторы работы [3] интерпретируют экспериментальный спектр металлофуллеренов, используя только четыре активные в ИК-спектре  $T_{1u}$ -

**Таблица 5.** Частоты колебаний наиболее интенсивных линий в оптимизированной структуре  $\text{Na}_2\text{C}_{60}$  ( $\nu \in 500\text{--}1500 \text{ cm}^{-1}$ )

Расчет	Эксперимент [3]	Расчет	Эксперимент [3]
496*	516	1011 <sub>(2)IR RS</sub>	—
490**		1010 <sub>(2)IR RS</sub>	
483***		1007 <sub>(2)IR RS</sub>	
535	526	1049 <sub>(2)IR RS</sub>	1045
533		1037 <sub>(2)IR RS</sub>	
535		1025 <sub>(2)IR RS</sub>	
555	576	1037 <sub>(2)IR RS</sub>	1045
554		1055 <sub>(2)IR RS</sub>	
553		1041 <sub>(2)IR RS</sub>	
637	—	1142 <sub>(2)IR RS</sub>	1183
627		1139 <sub>(3)IR RS</sub>	
614		1138 <sub>(3)IR RS</sub>	
658 <sub>IR RS</sub>	—	1236 <sub>(2)IR RS</sub>	—
651 <sub>IR RS</sub>		1233 <sub>(2)IR RS</sub>	
644 <sub>IR RS</sub>		1230 <sub>(2)IR RS</sub>	
895 <sub>IR RS</sub>	890	1307 <sub>IR RS</sub>	1345
894 <sub>IR RS</sub>		1306 <sub>IR RS</sub>	
891 <sub>IR RS</sub>		1306 <sub>IR RS</sub>	
923 <sub>(2)IR RS</sub>	916		
920 <sub>(2)IR RS</sub>			
918 <sub>(2)IR RS</sub>			

Примечание. \* — без растворителя, \*\* — растворитель толуол, \*\*\* — растворитель тетрагидрофуран. Индекс в скобках рядом с частотой означает число интенсивных линий с близкими частотами (если этих линий несколько); прочерк — линии в эксперименте [3] не наблюдались.

полосы  $\text{C}_{60}$ , однако вследствие введения атомов металла симметрия системы понижается. Известно, что в таких системах, как димеры фуллерена, металлофуллерены, число наблюдаемых полос в ИК-спектре больше четырех [11,18,31]. В литературе отсутствуют работы по изучению колебательных спектров  $\text{Li}_2\text{C}_{60}$ , кроме [3], поэтому сравнение результатов расчета проведено только с данными [3].

3.5.3. ИК-спектр структуры  $\text{Na}_2\text{C}_{60}$  (симметрия  $\text{C}_1$ ). Частоты наиболее интенсивных полос оптимизированной структуры  $\text{Na}_2\text{C}_{60}$  представлены в табл. 5. Для этой структуры не проводилось отнесения частот колебаний по симметрии, поскольку, как показал расчет, многие линии одинаково интенсивны в ИК-, и в КР-спектрах (в табл. 5 это показано индексом IR/RS рядом со значением частоты). Это позволяет предположить, что при отклонении атомов металла от оси симметрии  $\text{C}_2$  происходит смешивание  $u$ - и  $g$ -состояний фуллерена  $\text{C}_{60}$ . В меньшей степени этот эффект наблюдается и для системы  $\text{Li}_2\text{C}_{60}$ .

Результаты расчета ИК-спектра  $\text{Na}_2\text{C}_{60}$  сравнивались с экспериментальным спектром, полученным в работе [3]. В рассчитанном спектре  $\text{Na}_2\text{C}_{60}$ , так же как для  $\text{Li}_2\text{C}_{60}$ , имеется большее число линий по сравнению с экспе-

риментальным спектром [3] (табл. 5). Все отмеченное выше по поводу сопоставления спектра  $\text{Li}_2\text{C}_{60}$  с экспериментом [3] относится и к структуре  $\text{Na}_2\text{C}_{60}$ .

## 4. Заключение

Отметим, что, возможно, асимметрия в распределении заряда в  $\text{C}_{60}$ , полученная в результате оптимизации, обусловлена неточностью расчета, и более правильно было бы выполнить оптимизацию с сохранением симметрии системы. Однако в реальных системах небольшая асимметрия заряда всегда имеет место вследствие наличия тонких взаимодействий и влияния среды. Как показал расчет, внедрение атомов металла внутрь фуллерена и присутствие растворителей усиливают асимметрию в распределении заряда в  $\text{C}_{60}$ , что обуславливает отклонение атомов металла от оси симметрии. Вследствие отклонения атомов металла от оси симметрии  $\text{C}_2$  для системы  $\text{Na}_2\text{C}_{60}$  возникает эффект, отсутствующий для симметричной системы — смешивание  $u$ - и  $g$ -состояний фуллерена. Проведенный расчет позволяет предположить, что анализ ИК-спектра  $\text{C}_{60}$ , помещенного в сильнополярный растворитель, может помочь идентификации отдельных „молчащих“ мод  $\text{C}_{60}$ .

Авторы выражают благодарность А. Куракову и В. Расхожеву за техническую помощь при проведении численных расчетов.

## Список литературы

- [1] A.F. Hebard, M.J. Rosseinsky, R.C. Haddon, D.W. Murphy, S.H. Glarum, T.T.M. Palstra, A.P. Ramirez, A.R. Kortan. *Nature* **350**, 660 (1991).
- [2] Фуллерены / Сост. Л.Н. Сидоров, М.А. Юровская, А.Я. Боршевский, И.В. Трушков, И.Н. Иоффе. Экзамен, М. (2005). 688 с.
- [3] С.Н. Титова, Г.А. Домрачев, С.Я. Хоршев, А.М. Обьедков, Л.В. Калакутская, С.Ю. Кетков, В.К. Черкасов, Б.С. Каверин, К.Б. Жогова, М.А. Лопатин, В.Л. Карнацевич, Е.А. Горина. *ФТТ* **46**, 1323 (2004).
- [4] S. Nagase, K. Kobayashi, T.J. Akasaka, T. Wakahara. In: *Fullerens: chemistry physics and technology* / Eds K.M. Kadish, R.S. Ruoff. John Wiley and Sons, N.Y. (2000). P. 395.
- [5] С.А. Варганов, П.В. Аврамов, С.Г. Овчинников. *ФТТ* **42**, 378 (2000).
- [6] П.В. Аврамов, С.А. Варганов, С.Г. Овчинников. *ФТТ* **42**, 2103 (2000).
- [7] А.А. Кубузов, П.В. Аврамов, С.Г. Овчинников, С.А. Варганов. *ФТТ* **43**, 1721 (2001).
- [8] Г.А. Домрачев, Ю.А. Шевелев, В.К. Черкасов, Е.Г. Домрачева, Г.В. Маркин. *ФТТ* **44**, 495 (2002).
- [9] P. Giannozzi, W. Andreoni. *Phys. Rev. Lett.* **76**, 26, 4915 (1996).
- [10] K.A. Wang, A.M. Rao, P.C. Eklund, M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus. *Phys. Rev. B* **48**, 11 375 (1993).
- [11] M.C. Martin, X. Du, J. Kwon, L. Mihaly. *Phys. Rev. B* **50**, 173 (1994).

- [12] Ho Choi Cheol, M. Kertesz, L. Mihaly. *J. Phys. Chem. A* **104**, 102 (2000).
- [13] G. Cardini, R. Bini, P.R. Salvi, V. Schettino, M.L. Klein, R.M. Strongin, L. Brard, A.B. Smith. *J. Phys. Chem.* **98**, 9966 (1994).
- [14] P.C. Eklund, P. Zhou, K.-A. Wang, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus. *J. Phys. Chem. Solids* **53**, 1391 (1992).
- [15] P. Zhou, K.A. Wang, Y. Wang, P.C. Eklund, G. Dresselhaus, R.A. Jishi. *Phys. Rev. B* **46**, 2595 (1992).
- [16] T. Pichler, R. Winkler, H. Kuzmany. *Phys. Rev. B* **49**, 15 879 (1994).
- [17] H. Kuzmany, R. Winkler, T. Pichler. *J. Phys.: Cond. Matter* **7**, 6601 (1995).
- [18] M.C. Martin, D. Koller, A. Rosenberg, C. Kendziora. *Phys. Rev. B* **51**, 3210 (1995).
- [19] V.C. Long, J.L. Musfeldt, K. Kamaras, A. Schilder, W. Schutz. *Phys. Rev. B* **58**, 14 338 (1998).
- [20] C. Coulombeau, H. Jobic, P. Bernier, C. Fabre, D. Schütz, A. Rassat. *J. Phys. Chem.* **96**, 22 (1992).
- [21] G. Gensterblum, J.J. Pireaus, P.A. Thiry, R. Caudono, J.P. Vigneron, Ph. Lambin, A.A. Lucas, W. Krätschmer. *Phys. Rev. Lett.* **67**, 2171 (1991).
- [22] K. Prassides, T.J.S. Dennis, J.P. Hare, J. Tomkinson, H.W. Kroto, R. Taylor, D.R.M. Walton. *Chem. Phys. Lett.* **187**, 455 (1991).
- [23] D.A. Neumann, J.R.D. Copely, W.A. Kanntakahara, J.J. Rush, R.L. Cappelletti, N. Coustel, J.E. Fisher, J.P. McCauley, A.B. Smith, K.M. Kreegan, D.M. Cox. *J. Chem. Phys.* **96**, 8631 (1992).
- [24] M.C. Martin, J. Fabian, J. Gidard, P. Bernier, J.M. Lambert, L. Mihaly. *Phys. Rev. B* **51**, 2894 (1995).
- [25] Gaussian 03. Revision C.2 / M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, P.M.W. Gill, B.G. Johnson, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, T.A. Keith, G.A. Petersson, J.A. Montgomery, K. Raghavachari, M.A. Al-Laham, V.G. Zakrzewski, J.V. Ortiz, J.B. Foresman, J. Cioslowski, B.B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C.Y. Peng, P.Y. Ayala, W. Chen, M.W. Wong, J.L. Andres, E.S. Replogle, R. Gomperts, R.L. Martin, D.J. Fox, J.S. Binkley, D.J. Defrees, J. Baker, J.J.P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, J.A. Pople. Gaussian Inc., Pittsburgh, USA (2003).
- [26] J.B. Foresman, T.A. Keith, K.B. Wiberg, J. Snoonian, M.J. Frisch. *J. Phys. Chem.* **100**, 16 098 (1996).
- [27] J.B. Foresman, E. Frisch. *Exploring chemistry with electronic structure methods*. Gaussian Inc., Pittsburgh, USA (1995). 302 p.
- [28] K.-P. Bohnen, R. Heid, K.-M. Ho, C.T. Chan. *Phys. Rev. B* **51**, 5805 (1995).
- [29] М.А. Ельяшевич. Атомная и молекулярная спектроскопия. ГИФМЛ, М. (1962). 892 с.
- [30] О.А. Осипов, В.И. Минкин, А.Д. Гарновский. Справочник по дипольным моментам. Высш. шк., М. (1971). 416 с.
- [31] В.А. Давыдов, Л.С. Кашеварова, А.В. Рахманинов, В.М. Сенявин, В. Агафонов, Р. Сwoля, А. Шварк. *Письма в ЖЭТФ* **68**, 881 (1998).