

## Динамика атомного остова и электронная структура ряда эндо- и экзоэдральных комплексов фуллерена с легкими элементами

© П.В. Аврамов<sup>\*,\*\*\*</sup>, С.А. Варганов<sup>\*</sup>, С.Г. Овчинников<sup>\*,\*\*,\*\*\*</sup>

\* Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук, 660036 Красноярск, Россия

\*\* Красноярский государственный технический университет, Красноярск, Россия

\*\*\* Красноярский государственный университет, 660062 Красноярск, Россия

E-mail: paul@post.krascience.rssi.ru

(Поступила в Редакцию 23 декабря 1999 г.)

В окончательной редакции 3 апреля 2000 г.)

С использованием полуэмпирических и неэмпирического квантово-химического методов были исследованы атомная и электронная структуры ряда эндо-, экзо- и эндо-экзоэдральных комплексов фуллерена  $C_{60}$  с различными атомами и молекулами-гостями ( $He_n$ ,  $H_2$ ,  $Li_2$ ). Динамика атомного остова исследовалась методом молекулярной динамики. Показано, что уже при достаточно низких температурах (от 4 до 78 К) атомы и молекулы-гости, находящиеся внутри фуллереновых полиэдров, приобретают орбитальный момент за счет коррелированного движения ядер над низкоэнергетическими барьерами потенциальной поверхности внутри углеродного полиэдра. Возникновение орбитальных моментов ядер атомов и молекул-гостей объяснено изменением вклада орбитального электронного момента в потенциальную поверхность комплексов. Движение ионов  $Li$  внутри полиэдра приводит к размыванию потолка валентной зоны и появлению волны зарядовой поляризации углеродного полиэдра.

Работа выполнена в Центре коллективного пользования "Квантово-химические расчеты нанокластеров" Красноярского научно-образовательного центра высоких технологий, созданного на средства ФЦП "Государственная поддержка интеграции высшего образования и фундаментальной науки" (грант № 69). Авторы благодарят Российский фонд фундаментальных исследований за поддержку в рамках проекта № 97-03-33684а, Госпрограмму ВТСП (проект № 99019) и Госпрограмму "Фуллерены и атомные кластеры" за поддержку в рамках проекта № 97018, NATO Scientific Affairs Division в рамках проекта PST.CLG 974818.

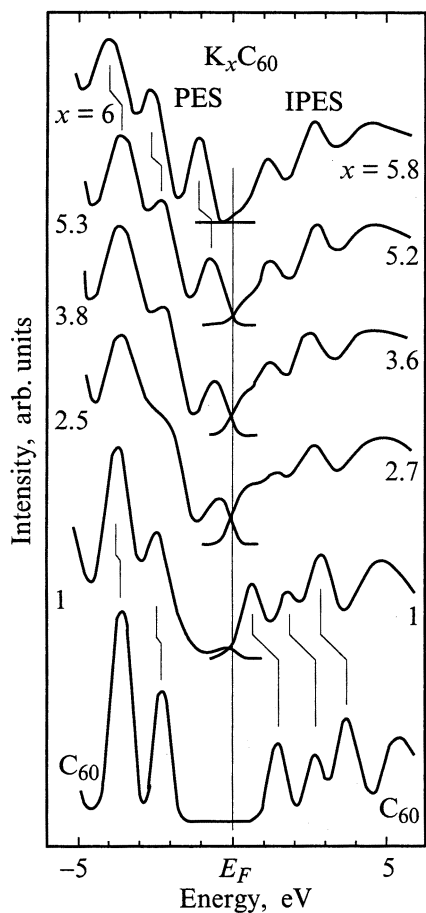
В настоящее время известно уже большое количество соединений фуллерена с металлами (см., например, [1–3]). Все это многообразие делится на два больших класса — эндоэдральные комплексы, в которых атомы металла находятся внутри фуллереновых полиэдров, и экзоэдральные, в которых атомы металла находятся снаружи. Оба класса привлекают к себе пристальное внимание исследователей своими уникальными химическими и физическими свойствами, в частности магнитными и сверхпроводящими. В настоящее время, пожалуй, самыми интересными металлофуллереновыми объектами являются экзо- и эндоэдральные комплексы фуллеренов со щелочными металлами. Это объясняется прежде всего тем, что соединения типа  $K_3C_{60}$  и  $Rb_3C_{60}$  [1,4] являются сверхпроводниками с достаточно высокими температурами сверхпроводящего перехода, достигающими до 55 К. В последнее время был также разработан и элегантный способ синтеза эндоэдралов  $Li@C_{60}$ ,  $Li_2@C_{60}$  и  $Li_3@C_{60}$ , заключающийся в том, что фуллерит  $C_{60}$  облучается пучком ионов лития с энергией до 30 eV [5].

Комплексы фуллеренов с металлами интенсивно и уже достаточно долго изучаются как экспериментальными (см. например, [5–12]), так и теоретическими (см., например, [1,3,13–27]) методами. Методами электронной спектроскопии исследовалась электронная структура ме-

таллокомплексов. Так, в [9] исследовались фотоэлектронные спектры и спектры обращенной фотоэмиссии экзоэдральных соединений типа  $K_xC_{60}$  (рис. 1).

Как видно, заполнение нижней вакантной орбитали  $C_{60}$  при допировании щелочным металлом (в данном случае калием) приводит не только к смещению занятых и вакантных состояний, но и к существенному изменению формы полос и сложному поведению уровня Ферми. Переход от чистого  $C_{60}$  к  $KC_{60}$  приводит к исчезновению запрещенной щели за счет возникновения внедренного состояния с одной стороны и существенного (порядка 1 eV) смещения первой особенности спектра обращенной фотоэмиссии с другой. Дальнейшее повышение степени допирования приводит к монотонному увеличению плотности внедренного электронного состояния, тогда как вакантное состояние ведет себя более сложно — при степени допирования 2.5 оно максимально смещается вниз по энергии (на 1.5 eV по сравнению с  $C_{60}$ ) и затем опять начинает двигаться вверх по энергетической шкале и при  $x \approx 6$  вновь появляется запрещенная щель.

Другим информативным методом исследования электронной и атомной структур как чистых соединений, так и их комплексов с металлами является спектроскопия ЯМР и ЭПР. Так, практически сразу же после синтеза молекулы  $C_{60}$  при помощи спектроскопии ЯМР было установлено, что в твердом теле при комнатной тем-



**Рис. 1.** Фотоэлектронные (PES) спектры и спектры обращенной фотоэмиссии (IPES) [9] соединений типа  $K_xC_{60}$ . При  $x = 1$  спектральная интенсивность фотоэлектронного спектра на уровне Ферми мала, а первая особенность спектра обращенной фотоэмиссии большая, однако с ростом степени допирования интенсивность фотоэлектронного спектра возрастает, а первой особенности спектра обращенной фотоэмиссии падает.

пературе молекулы  $C_{60}$  вращаются [28–30] с частотой порядка  $10^{11} \text{ s}^{-1}$ , при этом оси вращения молекул направлены случайно. При понижении температуры до 250 К происходит замедление и упорядочение вращения, которое теперь уже происходит только вдоль одной оси [31,32].

Аналогичные результаты по вращению молекул  $C_{60}$  вдоль одной выделенной оси кристаллов  $K_3C_{60}$  и  $Rb_3C_{60}$  были получены в работе [6] при помощи спектроскопии ЯМР. В этой работе также указывалось, что замораживание вращения при определенной температуре играет важную роль в фазовых переходах подобных веществ.

Необходимо отметить другую важную работу в этой области [11]. В ней молекулярная и межмолекулярная динамика исследовались для твердого тела  $CeLa@C_{80}$ . Это соединение получалось в процессе  $\beta$ -распада одного из атомов  $^{140}\text{La}$ , помещенных внутрь углеродного полиэдра. В этой работе были зафиксированы не только

вращательные движения самих молекул, которые скачкообразно замораживались при 160 К, но и вращательные движения атомов Ce, которые продолжались до температур порядка 40 К.

Быстрая миграция иона La внутри фуллера была изучена и в методе молекулярной динамики на основе потенциала, полученного в LDA подходе [33]. Было показано, что La очень быстро тангенциально движется относительно углеродного полиэдра и совершает один оборот примерно за одну пикосекунду. Аналогичные результаты были получены авторами [33,34] и для эндоэдрала  $La@C_{82}$ . Эти результаты позволили сделать вывод, что ряд экспериментов по электронной и атомной структуре необходимо интерпретировать с учетом вращения. Так, в частности, спектроскопией ЭПР становится невозможно извлекать необходимую информацию, так как характерные времена для ЭПР процессов на порядок больше, нежели чем период вращения иона лантана внутри полиэдра.

В настоящее время уже известно достаточно большое количество эндоэдральных комплексов фуллеренов как с индивидуальными атомами, так и с некоторыми молекулами. Очевидно, однако, что не все атомы и молекулы могут двигаться внутри углеродных полиэдров. Несмотря на то, что на эти экзотические соединения было обращено пристальное внимание как экспериментаторов, так и теоретиков, вопрос о способе координации атомов и молекул-гостей, которые остаются неподвижными внутри полиэдра, в общем виде так и не был решен. Действительно, до настоящего времени были получены лишь единичные экспериментальные сведения о структуре твердых тел на основе эндоэдралов, как, например, структура  $Y@C_{82}$ , для которого известно [10], что атом иттрия жестко координирован изнутри к углеродной стенке, а сами эндоэдральные молекулы в молекулярном твердом теле координированы способом "голова к хвосту". Эти данные были получены на синхротронном источнике излучения методами рентгеновской порошковой дифракции и максимальной энтропии. Как было показано, атом иттрия удален от центра полиэдра  $C_{82}$  на расстоянии 3.14 Å. Также было показано, что вращение эндоэдрального комплекса в кристаллической решетке подавлено, тогда как  $C_{82}$  вращается свободно. Расстояние самого атома-гостя до углеродной стенки составляет при этом около 2.9 Å, что немного больше, чем ранее предсказывалось квантово-химическими методами.

По понятным причинам в теоретическом плане способы координации атомов-гостей изучены в настоящее время гораздо лучше, нежели чем в экспериментальном. Было показано, что некоторые атомы и ионы, к примеру, He,  $K^+$  [16,17,25], должны координироваться в центре углеродного полиэдра, в некоторые другие, такие как  $Li^+$ ,  $Na^+$  — около углеродной стенки [13,16,35]. Из самых общих положений ясно, что для одного атома-гостя существует пять способов координации (к центрам шестиугольника, пятиугольника, ребра шестиугольник-шестиугольник, ребра пятиугольник-шестиугольник и к

вершине усеченного икосаэдра). Очевидно, что при наличии более одного атома-гостя способов координации внутри углеродного полиэдра может быть еще больше.

Необходимо отметить интересную с теоретической точки зрения работу [4], в которой было показано, что атомы-гости могут туннелировать между минимумами многоямной потенциальной поверхности внутренней углеродной стенки. Однако эта задача была решена в общем виде с использованием модельного гамильтониана в предположении, что потенциальная поверхность движения атома-гостя имеет двадцать минимумов, каждый из которых расположен над центром одного из шестиугольников. При этом природа химического взаимодействия углеродной стенки с атомом-гостем не рассматривалась.

Данная работа посвящена вопросу изучения эффектов нежесткости атомного остова эндоэдральных комплексов и влияния способов координации атомов-гостей внутри фуллеренового полиэдра на электронную структуру этих соединений.

## 1. Методы и объекты исследования

Электронная и атомные структуры и динамические свойства ряда комплексов фуллерена с атомами лития, гелия и молекулой водорода исследовались стандартными полуэмпирическими квантово-химическими методами PM3, MNDO и INDO, неэмпирическим методом Хартри–Фока в базисе 3–21 G и методом молекулярной динамики на основе соответствующих потенциалов. Для проведения расчетов использовались программы GAMES [36] (электронная структура и равновесная атомная геометрия) и демонстрационная версия программы Nuser-Chem 5.02 (электронная структура, равновесная атомная геометрия и молекулярная динамика). Такой широкий выбор квантово-химических методов обусловлен рядом причин.

1) Необходимо убедиться, что потенциалы, получаемые в различных квантово-химических методах (как неэмпирических, так и полуэмпирических), дают согласующиеся друг с другом результаты в методе молекулярной динамики.

2) К сожалению, ни один из полуэмпирических методов не имеет параметризации для всех атомов, входящих в состав выбранных объектов.

3) Проведение молекулярно-динамических расчетов в квантово-химическом *ab initio* подходе даже в малом базисе типа 3–21 G для больших (порядка несколько десятков атомов углерода, типичный пример — молекула  $C_{60}$ ) систем в настоящее время на доступных компьютерах невозможно. (Пример: один молекулярно-динамический расчет системы  $Li_2@C_{60}$  полуэмпирическим методом MNDO без учета симметрии длительностью 1 ps с шагом 0.001 ps на компьютере P-П 450 Dual 256 Mb RAM занимает более недели непрерывной работы машины).

С другой стороны, известно, что полуэмпирические методы хорошо описывают электронную структуру и

равновесную атомную геометрию как самой молекулы  $C_{60}$ , так и ее производных, допированных щелочными металлами, в случае, когда система имеет закрытую электронную оболочку (см., например, работу [37] и ряд других статей). Так, в [37] сравнивались результаты, полученные методом Хартри–Фока в базисе 3–21 G, с экспериментальными фотоэлектронными спектрами и результатами полуэмпирических расчетов методами PM3 и MNDO для эндо- и экзоэдральных комплексов  $C_{60}$  с ионом  $Li^+$  и димером  $Li_2$ . Было показано, что полуэмпирические методы хорошо повторяют результаты неэмпирических расчетов и адекватно описывают экспериментальные фотоэлектронные данные с учетом систематических ошибок, обусловленных эффектами сильных электронных корреляций в этих системах. Впрочем, такой результат не вызывает удивления, особенно в случае эндоэдральных комплексов. Дело в том, что все полуэмпирические методы хорошо описывают систему на основе углерода с сильными химическими связями, какими являются фуллерены и их эндо-производные с щелочными металлами. Из-за своей уникальной электронной структуры полиэдр фуллерена является окислителем для щелочных металлов и перетягивает на себя *s*-электроны металла. Таким образом, связь внутри молекулы становится в основном ионной (заряд иона щелочного металла порядка +0.6). В случае же, когда внутри углеродного полиэдра помещаются более одного атома-гостя (исключая молекулу  $H_2$ ), система вдобавок ко всему становится напряженной, так как внутреннего объема уже не хватает на их свободное размещение.

Таким образом, выбор полуэмпирических квантово-химических подходов для массивованного молекулярно-динамического моделирования поведения подобных систем представляется вполне оправданным и адекватным. Во всех случаях рассчитанная равновесная геометрия использовалась в качестве начальной для молекулярно-динамического расчета, который проводился в приближении, что исследуемый объект находится в вакууме.

В работе рассмотрены следующие объекты.

1) Молекула  $C_{60}$  икосаэдрической симметрии. Электронная структура и равновесная геометрия рассчитывались в приближении ограниченного метода Хартри–Фока неэмпирическим методом Хартри–Фока в базисе 3–21 G и полуэмпирическим методом PM3. Длина связи 6–6 в *ab initio* подходе и в методе PM3 составила 0.1367 и 0.1384 nm соответственно, а длина связи 6–5 — 0.1453 и 0.1457 nm. Молекулярная динамика рассчитывалась в потенциале полуэмпирического метода PM3 без учета симметрии.

2) Молекула  $C_{36}$  симметрия  $D_{6h}$ . Электронная структура и равновесная геометрия рассчитывались в приближении ограниченного метода Хартри–Фока неэмпирическим методом Хартри–Фока в базисе 3–21 G и полуэмпирическим методом PM3. Длина связей в *ab initio* подходе и в методе PM3 составили: 1-й тип (6–6) 0.1393 и 0.1411 nm соответственно, 2-й тип (6–5) 0.1438

и 0.1437 nm, 3-й тип (6–5) 0.1415 и 0.1430 nm, 4-й тип (5–5) 0.1485 и 0.1499 nm. Для проверки этих результатов были проведены расчеты в базисе 6–31 G и методом DFT B3LYP. Оба этих расчета подтвердили корректность расчетов в базисе 3–21 G и полуэмпирическим методом PM3. Молекулярная динамика рассчитывалась в потенциалах полуэмпирического метода PM3 и неэмпирическом потенциале 3–21 G без учета симметрии.

3) Эндоэдральный комплекс  $\text{Li}_2@\text{C}_{60}$ , электронная структура и равновесная геометрия рассчитывались в приближении ограниченного метода Хартри–Фока полуэмпирическим методом MNDO (более детальное изучение электронной и атомной структур этого комплекса приведено в [37]). Молекулярная динамика рассчитывалась в потенциале полуэмпирического метода MNDO без учета симметрии.

4) Экзоэдральный комплекс  $\text{Li}_2\text{C}_{60}$ , электронная структура и равновесная геометрия рассчитывались в приближении ограниченного метода Хартри–Фока полуэмпирическим методом MNDO (см. [37]). Молекулярная динамика рассчитывалась в потенциале полуэмпирического метода MNDO.

5) Эндо-экзоэдральный комплекс  $\text{Li}[\text{Li}@\text{C}_{60}]$  (один из ионов находится внутри полиэдра, а другой — снаружи), электронная структура и равновесная геометрия рассчитывались в приближении ограниченного метода Хартри–Фока полуэмпирическим методом MNDO [37], молекулярная динамика рассчитывалась в потенциале полуэмпирического метода MNDO.

6) Эндоэдральный комплекс  $\text{Li}@\text{C}_{60}^+$ , электронная структура и равновесная геометрия рассчитывались в приближении ограниченного метода Хартри–Фока полуэмпирическим методом MNDO [37], молекулярная динамика рассчитывалась в потенциале полуэмпирического метода MNDO.

7) Эндоэдральный комплекс  $\text{H}_2@\text{C}_{36}$ , электронная структура и равновесная геометрия рассчитывались в приближении ограниченного метода Хартри–Фока неэмпирическим методом Хартри–Фока в базисе 3–21 G и полуэмпирическим методом PM3. Структура полиэдра  $\text{C}_{36}$  сохранилась в комплексе практически неизменной. Молекулярная динамика рассчитывалась в потенциалах полуэмпирического метода PM3 и неэмпирическом потенциале 3–21 G.

8) Эндоэдральный комплекс  $\text{H}_2@\text{C}_{50}$ , электронная структура и равновесная геометрия рассчитывались в приближении ограниченного метода Хартри–Фока полуэмпирическим методом PM3. Структура полиэдра  $\text{C}_{50}$  выбиралась  $D_{5h}$  симметрии. Длины связей составили: 1-й тип (6–6) 0.1405 nm, 2-й тип (6–6) 0.1378 nm, 3-й тип (6–5) 0.1419 nm, 4-й тип (6–5) 0.1474 nm, 5-й тип (6–5) 0.1467 nm, 6-й тип (5–5) 0.1481 nm. Молекулярная динамика рассчитывалась в потенциале полуэмпирического метода PM3.

9) Эндоэдральный комплекс  $\text{H}_2@\text{C}_{60}$ , электронная структура и равновесная геометрия рассчитывались в

приближении ограниченного метода Хартри–Фока полуэмпирическим методом PM3, молекулярная динамика рассчитывалась в потенциалах полуэмпирического метода PM3.

10) Ряд эндоэдральных комплексов  $\text{He}_n@\text{C}_{60}$ ,  $n = 2, 3, 4$  электронная структура и равновесная геометрия рассчитывались в приближении ограниченного метода Хартри–Фока полуэмпирическим методом INDO. Длина связи 6–6 составила 0.1397 nm а длина связи 6–5 — 0.1449 nm. Молекулярная динамика рассчитывалась в потенциале полуэмпирического метода INDO.

Все расчеты комплексов с легкими элементами выполнены без учета симметрии системы. Оптимизация геометрии этих комплексов проводилась во всех методах с параметром сходимости 0.01 Kcal/mol на атом комплекса.

В настоящее время метод молекулярной динамики [38], не требующий введения эмпирических межмолекулярных и межатомных потенциалов для расчетов, широко используется для исследований динамических свойств молекулярных систем. Авторы [38] специально ввели в этой работе термин “неэмпирическая молекулярная динамика”, чтобы подчеркнуть, что потенциал системы выбирается не параметрически, а рассчитывается квантово-химическим способом (в том числе и полуэмпирическими методами) для любой ее конфигурации в ходе компьютерного моделирования. В данной работе для расчетов методом неэмпирической молекулярной динамики использовалась демонстрационная версия программы HyperChem 5.02, позволяющая проводить расчеты с использованием как *ab initio*, так и ряда полуэмпирических (INDO, MNDO, PM3 и др.) потенциалов. Необходимо отметить и эстетическую ценность ряда программ, реализующих метод молекулярной динамики, в том числе и HyperChem. Программное обеспечение создавалось таким образом, что последовательное изменение атомных координат во времени можно наблюдать в виде динамического кино, что позволяет наглядно и удобно представлять результаты расчетов.

В подходе неэмпирической молекулярной динамики электронная система описывается набором волновых функций  $\{\psi_i(\mathbf{r})\}$ , которые принадлежат основному состоянию потенциальной поверхности Борна–Оппенгеймера в любой момент времени, что позволит описать совместное движение электронов и ядер, которым соответствует набор координат  $\{\mathbf{R}_I\}$ . при этом фиктивная кинетическая энергия электронов остается малой по сравнению с кинетической энергией ионов, что позволяет рассчитывать силы, действующие на ядра в любой момент времени по теореме Гел-Манна–Фейнмана для электронных систем, соответствующих мгновенным ядерным конфигурациям. Уравнения движения полной динамической системы, включающей фиктивную электронную динамику и действительную ионную динамику,

определяются лагранжианом

$$L = \mu \sum_i \int dr |\dot{\psi}_i(r)|^2 + \frac{1}{2} \sum_l M_l \dot{R}_l^2 - E[\{\Psi_i\}, \{R_l\}, \{\alpha_\nu\}] + \sum_{i,j} \Lambda_{ij} \left( \int dr \psi_i^*(r) \psi_j(r) - \delta_{ij} \right) + \frac{1}{2} \sum_\nu \mu_\nu \dot{\alpha}_\nu^2,$$

где  $E[\{\Psi_i\}, \{R_l\}, \{\alpha_\nu\}]$  — функционал полной энергии, получаемый в любом квантово-химическом методе, набор  $\{\alpha_\nu\}$  — любые возможные внешние условия: температура, давление, объем и т. п.,  $\mu$  — фиктивная масса для электронной динамики,  $\mu_\nu$  — произвольный параметр соответствующей размерности. Матрица  $\Lambda_{i,j}$  является набором множителей Лагранжа, которые обеспечивают ортонормированность  $\{\Psi_i(\mathbf{r})\}$ . Из этих уравнений можно получить уравнения движения Эйлера–Лагранжа

$$\mu \ddot{\psi}_i(r, t) = -\frac{\delta E}{\delta \psi_i^*(r, t)} + \sum_k \Lambda_{ik} \psi_k(r, t),$$

$$M_l \ddot{R}_l = -\nabla_{R_l} E,$$

$$\mu_\nu \ddot{\alpha}_\nu = -(\delta E / \delta \alpha_\nu),$$

которые соответственно описывают фиктивную электронную динамику, ионную динамику и влияние внешних условий (например, температуры).

Неэмпирическая молекулярная динамика удовлетворяет приближению Борна–Оппенгеймера только при определенных условиях. Для полупроводников и изоляторов ситуация является простой для выбора  $\mu$  и для других начальных условий. Однако для систем, в которых щель мала, и электроны сильно взаимодействуют. Это приводит к тепловому равновесию между ионами и электронами и нарушению условий применимости Борна–Оппенгеймера. Для того, чтобы преодолеть эти трудности, в неэмпирической молекулярной динамике используется алгоритм термостатов [39], один для ионов, другой для электронов. В этом случае имеем

$$\mu \ddot{\psi}_i(t) = -\hat{H} f_i |\psi_i(t)\rangle + \sum_k \Lambda_{ik} \psi_k(t) - \mu \dot{\eta} |\dot{\psi}_i(t)\rangle,$$

где  $f_i$  — число заполнения,

$$M_l \ddot{R}_l = -\nabla_{R_l} E - M_l \dot{\xi} \dot{R}_l.$$

Переменные термостата  $\eta$  и  $\xi$  определяются уравнениями

$$Q_e \dot{\eta} = [\mu \sum_i \langle \dot{\psi}_i | \dot{\psi}_i \rangle - E_e],$$

$$Q_R \dot{\xi} = [\mu \sum_l M_l \dot{R}_l^2 - gkT],$$

где  $Q_e$  и  $Q_R$  — массы термостатов для электронной и ионных частей соответственно,  $E_e$  и  $T$  — необходимые из условий задачи кинетическая энергия электронов и ионная температура,  $g$  — число степеней свободы ионов.

Температурные флуктуации, зависящие от времени, включены в уравнения электронного и ионного термостатов, а динамика всей системы подчиняется принципу минимума термодинамического потенциала. Простейший случай ньютоновской динамики описывает движение системы в состоянии равновесия, что позволяет не только исследовать динамические свойства молекулярных и твердотельных систем, но и эффективно находить равновесную атомную структуру.

Следует заметить, что в методе неэмпирической молекулярной динамики выполняется закон сохранения энергии во всей системе (термодинамический потенциал), включающей в себя электронный и ионный термостаты, который записывается в следующем виде:

$$E = \mu \sum_i \langle \dot{\psi}_i | \dot{\psi}_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_l M_l \dot{R}_l^2 + E[\{\psi_i\}, \{R_l\}] + \frac{1}{2} Q_e \dot{\eta}^2 + \frac{1}{2} Q_R \dot{\xi}^2 + 2E_e \eta + gkT \xi,$$

тогда как энергия электронно-ядерной системы без термостатов из-за температурных флуктуаций не сохраняется. Следовательно, для систем с нежестким атомным остовом возможны ситуации, когда вследствие невыполнения закона сохранения энергии температурные условия будут влиять на электронную структуру и спектры исследуемых систем из-за того, что различные атомные конфигурации должны обладать различными электронными спектрами. Так, в частности, из-за быстрых температурных перестроек в электронных спектрах должна наблюдаться суперпозиция спектров, относящихся к различным конфигурациям, что должно выражаться в уширении и размытии ряда спектральных особенностей.

## 2. Результаты расчетов и их обсуждение

Электронная структура молекулы  $C_{60}$  в настоящее время хорошо известна, известны также и ее динамические свойства в различных условиях и состояниях (см. таблицу). Как показали наши молекулярно-динамические расчеты, наблюдается вращательное движение молекулы  $C_{60}$  вокруг своего центра масс как единого целого. Период вращения  $\tau$  и частота  $\nu = 1/\tau$  определялись по изменению координат атомов углеродного полиэдра во времени. Расчеты свободной молекулы  $C_{60}$  показали, что частота ее вращения при 300 К составляет  $0.79 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}$ . Экспериментальные частоты, определенные по спектрам ЯМР, для газообразной молекулы  $C_{60}$  при 300 К составляют  $3.3 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1}$  [28–30], для молекулы  $C_{60}$  при 300 К в твердом теле —  $1.1 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1}$ , а для  $C_{60}$  ниже 260 К в твердом теле —  $5.0 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$ . Как видно, наши теоретические расчеты методом неэмпирической молекулярной динамики качественно описывают эффект вращения молекул  $C_{60}$ . Отличие в частотах вращения, очевидно, вызвано тем фактом, что полуэмпирические

Частоты вращения димера  $\text{Li}_2$  фуллерена  $\text{C}_{60}$  в эндоэдральных комплексах  $\text{Li}_2@C_{60}$  и  $(\text{Li}_2@C_{60})_2$

Соединение, температура, К	Частота вращения димера $\text{Li}_2$ , $\text{s}^{-1}$	Частота вращения фуллерена $\text{C}_{60}$ , $\text{s}^{-1}$
$\text{Li}_2@C_{60}$ , 79	$1 \cdot 10^{12}$	$2.5 \cdot 10^9$
$\text{Li}_2@C_{60}$ , 300	$2.5 \cdot 10^{12}$	$3.4 \cdot 10^9$
$\text{C}_{60}$ , 300	—	$7.9 \cdot 10^9$
Экспериментальная частота вращения газообразной молекулы $\text{C}_{60}$ при 300 К [28–30]	—	$3.3 \cdot 10^{11}$
Экспериментальная частота вращения молекулы $\text{C}_{60}$ в фуллерите при 300 К [28–30]	—	$1.1 \cdot 10^{11}$
Экспериментальная частота вращения молекулы $\text{C}_{60}$ в фуллерите ниже 260 К [28–30]	—	$5.0 \cdot 10^8$

методы расчета, как правило, завышают энергию и константу связи и тем самым недооценивают изменение межъядерных расстояний при увеличении температуры.

Вращение и возникновение ненулевого орбитального момента всей молекулы при повышении температуры объясняется изменением полного электронного орбитального момента. Действительно, полный момент системы (электронный плюс ядерный) должен сохраняться, однако при повышении температуры изменяются эффективные межъядерные расстояния, следовательно, в общем виде можно записать

$$\langle \psi(r, R_0) | r \nabla | \psi(r, R_0) \rangle \neq \langle \psi(r, R_T) | r \nabla | \psi(r, R_T) \rangle.$$

Это неравенство имеет место, поскольку  $\psi(r, R_0) \neq \psi(r, R_T)$ , так как при изменении температуры изменяется набор координат ядер ( $\{R_0\} \neq \{R_T\}$ ), которые входят в полноэлектронную волновую функцию в виде параметров. Следовательно, вся система должна компенсировать изменение электронного орбитального момента изменением ионного орбитального момента, что и проявляется во вращении молекул как целого.

Неэмпирические расчеты низшего фуллерена  $\text{C}_{36}$  в базисе 3–21 G при температуре 300 К показали, что этот эффект воспроизводится и в том случае, когда в методе молекулярной динамики используется потенциал, полученный *ab initio* методом. Из-за того, что такого типа расчеты требуют очень большого машинного ресурса, оценить частоту вращения молекулы не удалось. Дело в том, что из-за особенностей алгоритма метода молекулярной динамики с использованием системы термостатов система как бы ”разогревается” во времени. Типичное время разогрева составляет порядка 0.2–0.3 ps, а для корректной оценки периода вращения необходимо проводить расчет длительностью 0.5 ps. В настоящее время мощности современных стандартных компьютеров

не позволяют проводить столь длительной эмитации поведения системы. В нашем случае был проведен расчет длительностью 0.1 ps, что потребовало около двух недель непрерывной работы компьютера P-II 450 Dual 256 Mb RaM. Расчет частоты вращения  $\text{C}_{36}$  с использованием полуэмпирического потенциала, полученного в рамках метода PM3, показал, что частота вращения несколько выше, нежели чем для  $\text{C}_{60}$ , и равна  $3.2 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}$ .

*Ab initio* расчет в базисе 3–21 G равновесной атомной структуры гипотетического эндоэдрального комплекса  $\text{H}_2@C_{36}$  показал, что молекула водорода располагается в центре углеродного полиэдра. Расчеты методом молекулярной динамики при температуре 300 К также продемонстрировали нежесткость координации молекулы  $\text{H}_2$  внутри полиэдра. Молекула водорода перемещается в многоминимумном потенциале, перескакивая из одного минимума в другой. Эффективно такое движение выглядит как вращение молекулы внутри полиэдра  $\text{C}_{36}$ . Однако оценить частоту вращения в этом случае тоже не удалось из-за ограниченности вычислительного ресурса. Расчет молекулярной динамики в полуэмпирическом потенциале PM3 показал, что молекула водорода вращается внутри полиэдра с частотой  $4 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$ . При этом следует отметить, что молекула водорода никуда не уходит из центра углеродного полиэдра.

Расчет динамики гипотетической системы  $\text{H}_2@C_{50}$  показал, что частота вращения молекулы водорода в этом эндоэдральном комплексе несколько снижается — до  $3 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$ , что объясняется наличием плато на потенциальной поверхности внутри углеродного полиэдра. Молекула водорода во время движения смещается на 0.09 nm от центра вдоль длинной оси  $\text{C}_{50}$ .

Расчет динамики эндоэдрального комплекса  $\text{H}_2@C_{60}$  при 300 К показал, что молекула водорода в нем не вращается, а хаотично двигается внутри фуллерена из-за температурных флуктуаций, что объясняется наличием большого плато на потенциальной поверхности внутри углеродного полиэдра во всех направлениях, которое существенно превышает размеры молекулы водорода. Так, смещения молекулы-гостя достигают 0.1 nm от центра  $\text{C}_{60}$ . Расчет динамики системы при 4 К показал, что амплитуда движений молекулы водорода снижается до 0.01 nm, однако система все равно остается нежесткой.

Расчеты молекулярной динамики других интересных эндоэдральных комплексов фуллеренов с атомами гелия ( $\text{He}_n@C_{60}$ ,  $n = 2, 3, 4$ ) в полуэмпирическом потенциале INDO показали, что подобные системы остаются нежесткими при  $T = 4 \text{ K}$ , причем частоты вращения атомов гелия оцениваются для этих объектов в пределах  $3-5 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$ . Повышение температуры до 300 К приводит к заметному (до  $6-7 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$ ) повышению частоты вращения атомов гелия. Необходимо отметить, что внутри углеродного полиэдра фактически существуют молекулы  $\text{He}_n$ , причем во всех случаях межъядерное расстояние равно 0.18 nm. (Нужно отметить, что расчет ван-дер-ваальсового димера  $\text{He}_2$  методом INDO дает

межъядерное расстояние 0.50 nm, а в *ab initio* подходе (базис 6–31 G) — 0.32 nm).

Расчеты электронной и атомной структур комплексов с литием показали, что ионы лития в эндоэдральном комплексе  $\text{Li}_2@C_{60}$  координируются к противоположным вершинам шестиугольников, лежащих друг против друга, таким образом, что ось фрагмента  $\text{Li}_2$  находится как раз посередине полиэдра, причем расстояние  $\text{Li}-\text{Li}$  — 0.299 nm, что хорошо совпадает с расстоянием  $\text{C}-\text{C}$  между противоположными атомами углерода из шестиугольников оснований, а расстояние  $\text{Li}-\text{C}$  (до атомов углерода принадлежащих шестиугольникам) — 0.328 nm.

Координация лития в экзоэдральном комплексе  $\text{Li}_2C_{60}$  может идти как по центру шестиугольника, так и по центру пятиугольника, причем расстояние от иона лития до атомов углерода шестиугольника составляет 0.232 nm, а до атома углерода пятиугольника — 0.234 nm.

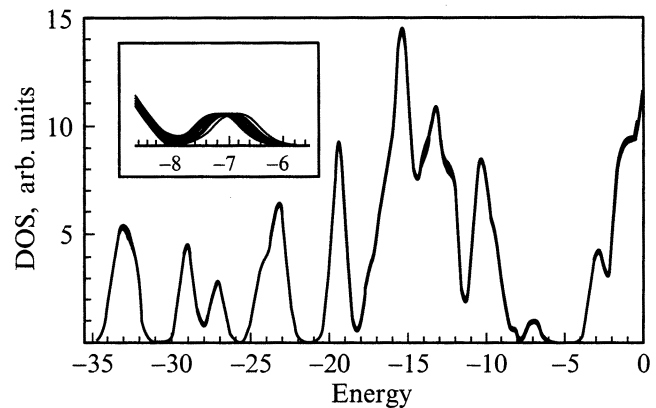
В эндо-экзоэдральном комплексе  $\text{Li}[\text{Li}@C_{60}]$  экзоэдральный ион координировался к центру шестиугольника с расстоянием  $\text{Li}-\text{C}$ , равным 0.231 nm, а эндоэдральный — к центру шестиугольника, соседствующего с шестиугольником, к которому координируется внешнесферный литий, причем расстояние эндоэдральный литий–атом углерода составляет 0.241 nm.

Координация лития в комплексе  $\text{Li}@C_{60}^+$  происходит по центру одного из шестиугольников, причем расстояние  $\text{Li}-\text{C}$  равно 0.2405 nm, а расстояние ион лития–центр шестиугольника — 0.1909 nm.

Расчеты методом молекулярной динамики в полуэмпирическом потенциале показывают, что при температуре 4 K эндоэдральные ионы лития в комплексе  $\text{Li}_2@C_{60}$  ”примораживаются” к углеродной стенке. При температуре выше 79 K наблюдается динамический переход, при котором ионы выходят из равновесной геометрии и начинают вращаться внутри полиэдра с частотой  $1.0 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$ , при этом вращается и сам углеродный полиэдр с частотой  $2.5 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$ . (Необходимо отметить, что эта температура динамического перехода является всего лишь оценкой высоты потенциального барьера, а не термодинамической характеристикой. Все расчеты, как уже указывалось выше, проводились методом молекулярной динамики, который не учитывает в полной мере температурные флуктуации и фактически моделирует состояние термодинамического равновесия). При температуре 300 K частота вращения увеличивается и для ионов лития составляет  $2.5 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$ , а для углеродного полиэдра  $3.4 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$  (см. таблицу).

Как показали аналогичные молекулярно-динамические расчеты, экзоэдральный комплекс  $\text{Li}_2C_{60}$  — жесткий вплоть до температуры 300 K. Внешние ионы лития только колеблются вблизи своих равновесных положений над центрами как шестиугольника, так и пятиугольника.

Поведение эндоэдрального иона в эндоэкзоэдральном комплексе  $\text{Li}[\text{Li}@C_{60}]$  существенно более сложно: при 77 K он меняет свою координацию с центра шестиугольника на ребро шестиугольник-шестиугольник, принадлежащее обоим соседствующим шестиугольникам, к кото-



**Рис. 2.** Электронная структура 16 стоп-кадров динамического кино, наложенных друг на друга и сделанных с шагом 0.01 ps, рассчитанного для комплекса  $\text{Li}_2@C_{60}$  при температуре 300 K. Видно, что верхняя заполненная орбиталь (внедренное электронное состояние) меняет свое положение с амплитудой eV. На вставке изображено увеличенное внедренное состояние.

рым при 4 K координировались экзо- и эндоэдральные ионы. При 300 K эндоэдральный ион начинает мигрировать в телесном угле порядка  $30^\circ$  в области координации экзоэдрального лития.

Расчеты методом молекулярной динамики в полуэмпирическом потенциале показывают, что при температуре 300 K эндоэдральный ион лития в комплексе  $(\text{Li}@C_{60})^+$  движется с частотой порядка  $5 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$ .

Проследим теперь зависимость электронной структуры от динамических свойств эндоэдрального комплекса  $\text{Li}_2@C_{60}$ . На рис. 2 представлены полные плотности состояний, которые построены для 16 стоп-кадров с интервалом 0.01 ps, полученных методом динамической киносъемки для этого комплекса. Как видно, происходит ”заплывание” внедренного электронного состояния, образованного за счет дополнительных электронов, поставляемых атомами лития. Изменение энергий верхней заполненной орбитали, обусловленное изменением координации ионов лития под действием температурных флуктуаций, достаточно велико — порядка 1 eV. Движение ионов лития вызывает и волну поляризации на углеродном полиэдре. Так, вслед за движением ионов лития меняют свой заряд и атомы углерода, эффективные заряды которых могут меняться от нескольких сотых единицы электронного заряда до пятнадцати сотых электронного заряда.

Таким образом, расчеты методом неэмпирической молекулярной динамики показывают.

1) Эндоэдральные комплексы фуллеренов с закрытыми оболочками и легкими атомами и молекулами-гостями, не связанными ковалентно с углеродными стенками, являются системами нежесткими.

2) Это свойство объясняется невысокими (порядка десятков K) потенциальными барьерами на потенци-

альной поверхности атомных перегруппировок внутри углеродных полиэдров.

3) Движение ионов внутри полиэдров под действием температурных флуктуаций приводит к размыванию потолка валентной зоны, состоящей из внедренного электронного состояния, и к волне поляризации на поверхности углеродного полиэдра, которая движется вслед за положительно заряженными ионами-гостями.

Файлы с динамическим кино помещены на сервере ИФ СО РАН (Kirensky.krascience.rssi.ru). Авторы также готовы предоставить их по электронной почте: paul@post.krascience.rssi.ru.

## Список литературы

- [1] А.В. Елецкий, Б.М. Смирнов. УФН **165**, 9, 977 (1995).
- [2] С.Т. White, J.W. Mintmire, R.C. Mowbray, D.W. Brenner, D.H. Robertson, J.A. Harrison, B.I. Dunlop. In: Buckminsterfullerenes / Ed. by W.E. Billups, M.A. Ciufolini. VCH Publishers Inc., NY (1993).
- [3] W. Andreoni. Ann. Rev. Phys. Chem. **49**, 405 (1998).
- [4] A.R. Ramirez. Supercond. Rev. **1**, 1–2, 1 (1994).
- [5] N. Krawez, A. Gromov, R. Tellgmann, E.E.B. Campbell. Electronic properties of novel materials — Progress in molecular nanostructures. XII International Winterschool. Kirchberg, Tyrol. Austria, (1998), p. 368.
- [6] Y. Yoshinari, H. Alloul, V. Brouet, G. Kriza, K. Holczer, L. Forro. Phys. Rev. **B54**, 9, 6155 (1996).
- [7] T. Pichler, M.S. Golden, M. Knupfer, J. Fink. XII International Winterschool Electronic properties of novel materials. Proceedings / Ed. by H. Kuzmany (1998). P. 271.
- [8] D.M. Poirier, M. Knupfer, J.H. Weaver, W. Andreoni, K. Laasonen, M. Parinello, D.S. Bethune, K. Kikuchi, Y. Achida. Phys. Rev. **B49**, 24, 17403 (1994).
- [9] J.H. Weaver. Acc. Chem. Res. **25**, 3, 143 (1992).
- [10] M. Takata, B. Umeda, E. Nishibori, M. Sakata, Y. Saito, M. Ohno, H. Shinohara. Nature **377**, 46 (1995).
- [11] W. Sato, K. Sueki, K. Kikuchi, S. Suzuki, Y. Achiba, H. Hakahara, Y. Ohkubo, K. Asai, F. Ambe. Phys. Rev. **B58**, 16, 10 850 (1998).
- [12] C. Gu, F. Stepniak, D.M. Poirier, M.B. Jost, P.J. Benning, Y. Chen, T.R. Ohno, J.J.L. Martins, J.H. Weaver, J. Fure, R.E. Smalley. Phys. Rev. **B53**, 3, 1196 (1995).
- [13] J. Chioslovski, E.D. Fleischmann. J. Chem. Phys. **94**, 5, 3730 (1991).
- [14] А.Б. Ройцин, Л.В. Артамонов, А.А. Климов. ФНТ **23**, 10, 1112 (1997).
- [15] H. Mauser, T. Clark, A. Hirsch. XII International Winterschool Electronic properties of novel materials. Proceedings / Ed. by H. Kuzmany (1998). P. 202.
- [16] C.G. Joslin, J. Yang, C.G. Gray, J.D. Poll. Chem. Phys. Lett. **211**, 6, 587 (1993).
- [17] L. Pang, F. Brisse. J. Phys. Chem. **97**, 33, 8562 (1993).
- [18] Y.S. Li, D. Tomanek. Chem. Phys. Lett. **221**, 5, 453 (1994).
- [19] D. Tomanek, Y.S. Li. Chem. Phys. Lett. **243**, 1, 42 (1995).
- [20] В.А. Левашов, А.А. Ремова, В.Р. Белослудов. Письма в ЖЭТФ **65**, 8, 647 (1997).
- [21] Y. Marryama, K. Ohno, K. Esfarjani, Y. Kawazoe. Sci. Rep. RITU **A41**, 2, 183 (1996).
- [22] A.H.H. Chang, W.C. Ermler, R.M. Pitzer. J. Chem. Phys. **94**, 7, 5004 (1991).
- [23] J. Liu, S. Iwata. Phys. Rev. **B50**, 8, 5552 (1994).
- [24] F. De Proft, C. Van Alsenoy, P. Geerlings. J. Phys. Chem. **100**, 18, 7440 (1996).
- [25] S. Parchkovskii, W. Thiel. J. Chem. Phys. **106**, 5, 1796 (1997).
- [26] Y. Wang, D. Tomanek. Chem. Phys. Lett. **208**, 1–2, 79 (1993).
- [27] B.I. Dunlop, J.L. Ballester, P.P. Schmidt. J. Phys. Chem. **96**, 24, 9781 (1992).
- [28] Y. Maniwa, K. Mizoguchi, K. Kume, K. Kikuchi, I. Ikemoto, S. Suzuki, Y. Acida. Solid State Commun. **80**, 12, 609 (1991).
- [29] R.D. Johnson, C.S. Yannoni, H.C. Dorn, J.R. Salem, D.S. Bethune. Science **225**, 1235 (1992).
- [30] R. Tycko, G. Dabbagh, R.M. Fleming, R.C. Haddon, A.V. Makhija, S.M. Zahurak. Phys. Rev. Lett. **67**, 14, 1886 (1991).
- [31] P.A. Heiney, J.E. Fischer, A.R. McGhi, W.J. Romanov, A.M. Denenstein, J.P. McCauley, jr., A.B. Smith III, D.E. Cox. Phys. Rev. Lett. **66**, 22, 2911 (1991).
- [32] R. Moret, P.A. Albouy, V. Agafonov, R. Ceolin, D. Andre, A. Dvorkin, H. Szwarc, C. Fabre, A. Rassat, A. Zahab, P. Bernier. J. Phys. (France) **I2**, 5, 511 (1992).
- [33] W. Andreoni, A. Curioni. Phys. Rev. Lett. **77**, 5, 834 (1996).
- [34] W. Andreoni, A. Curioni. Appl. Phys. **A66**, 299 (1998).
- [35] J.L. Ballester, B.I. Dunlop. Phys. Rev. **A45**, 10, 7985 (1992).
- [36] M.W. Schmidt, K.K. Baldrige, J.A. Boatz. J. Comp. Chem. **14**, 6, 1347 (1993).
- [37] С.А. Варганов, П.В. Аврамов, С.Г. Овчинников. ФТТ **42**, 2, 378 (2000).
- [38] R. Car, M. Parinello. Phys. Rev. Lett. **55**, 22, 2471 (1985).
- [39] P.E. Bloechl, M. Parinello, Phys. Rev. **B45**, 11, 9413 (1992).