

Теоретическое исследование тороидальных форм углерода и их эндоэдральных комплексов с литием

© А.А. Кузубов^{*,**}, П.В. Аврамов^{**}, С.Г. Овчинников^{*,**}, С.А. Варганов^{**}, Ф.Н. Томилини^{*,**}

*Красноярский государственный технический университет, Красноярск, Россия

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

***Институт химии и химической технологии Сибирского отделения Российской академии наук, Красноярск, Россия

E-mail: felix@iph.krasn.ru

(Поступила в Редакцию в окончательном виде 3 апреля 2001 г.)

Проведено теоретическое исследование атомной и электронной структур углеродных тороидальных молекул (C_{240} и двух изомеров C_{120}) и их эндоэдральных комплексов с литием ($Li_2@C_n$ и $Li_4@C_n$). Расчеты осуществлялись как неэмпирическим (базис 3–21G), так и полуэмпирическим (MNDO) методами. Для металлосоединений с помощью молекулярной динамики изучалось поведение внедренных атомов во внутренней полости углеродного состава. Показано, что в структуре электронных уровней металлокомплексов наблюдается внедренное состояние, появление которого обусловлено наличием в молекулах электронов от атомов металла. Положение внедренного состояния и ширина запрещенной щели зависят как от исходной углеродной структуры, так и от количества внедренных атомов.

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 госпрограмму ВТСП (проект № 99019) и госпрограмму "Фуллерены и атомные кластеры" за поддержку, а также NATO Scientific Affairs Division (проект PST.CLG 974818).

В настоящее время открыто большое количество кластеров, являющихся аллотропными формами углерода. Многообразием строения и свойств они привлекают к себе особое внимание. Одним из семейств углеродных кластеров являются тороидальные формы углерода. Такого вида молекулы были экспериментально зафиксированы в 1992 г. [1]. Они представляют собой замкнутые поверхности, состоящие из углеродных многоугольников (пяти-, шести- и семиугольники). Наличие в их составе пятиугольников обуславливает положительное искривление поверхности, в то время как семиугольники, наоборот, обеспечивают отрицательную кривизну. Подобные молекулы имеют довольно сложную форму (рис. 1, 2). Как показывает эксперимент, они могут содержать различное количество атомов (от 80 до нескольких тысяч).

В период с 1992 г. по настоящее время опубликована серия работ, посвященная теоретическим исследованиям тороидальных углеродных молекул. Так, Ито [2–4], а также Джонсон [5] в своих работах изучали зависимости энергии кластеров и их электронной структуры от количества атомов и геометрических параметров объекта исследования (симметрия, размеры внутреннего и внешнего диаметров и т. д.). Ито провел подобные исследования для изомеров C_{240} [6]. В ходе своих исследований Ито для оптимизации геометрии кластеров использовал молекулярную динамику, а для изучения электронной структуры — метод Хюккеля. Данлоп [7] и Мейнер [8] осуществляли изучение атомной и электронной струк-

тур тороидальных молекул. Данлопом рассматривались углеродные торы, содержащие 240, 540 и 576 атомов. По результатам расчетов были получены значения ширины запрещенной зоны 1, 0.04 и 0.02 eV соответственно для каждой из вышеперечисленных структур. Мейнером была исследована молекула C_{1960} , для которой он получил ширину запрещенной щели 0.05 eV. При этом оба

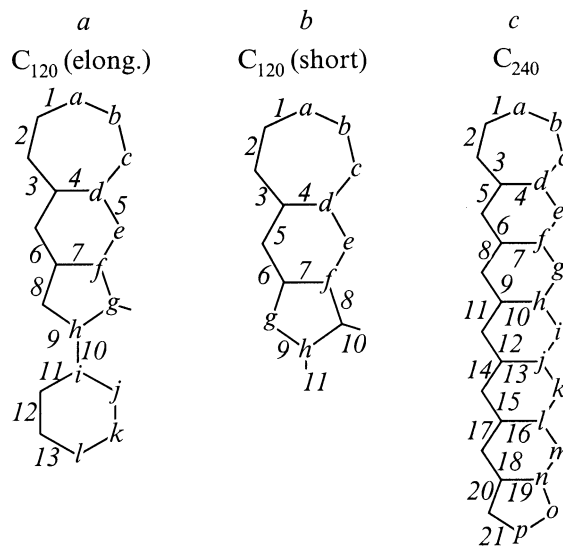


Рис. 1. Сегменты исследуемых тороидальных молекул. *a* — C_{120} (elong.), *b* — C_{120} (short), *c* — C_{240} . Неэквивалентные атомы обозначены буквами, а связи между ними пронумерованы.

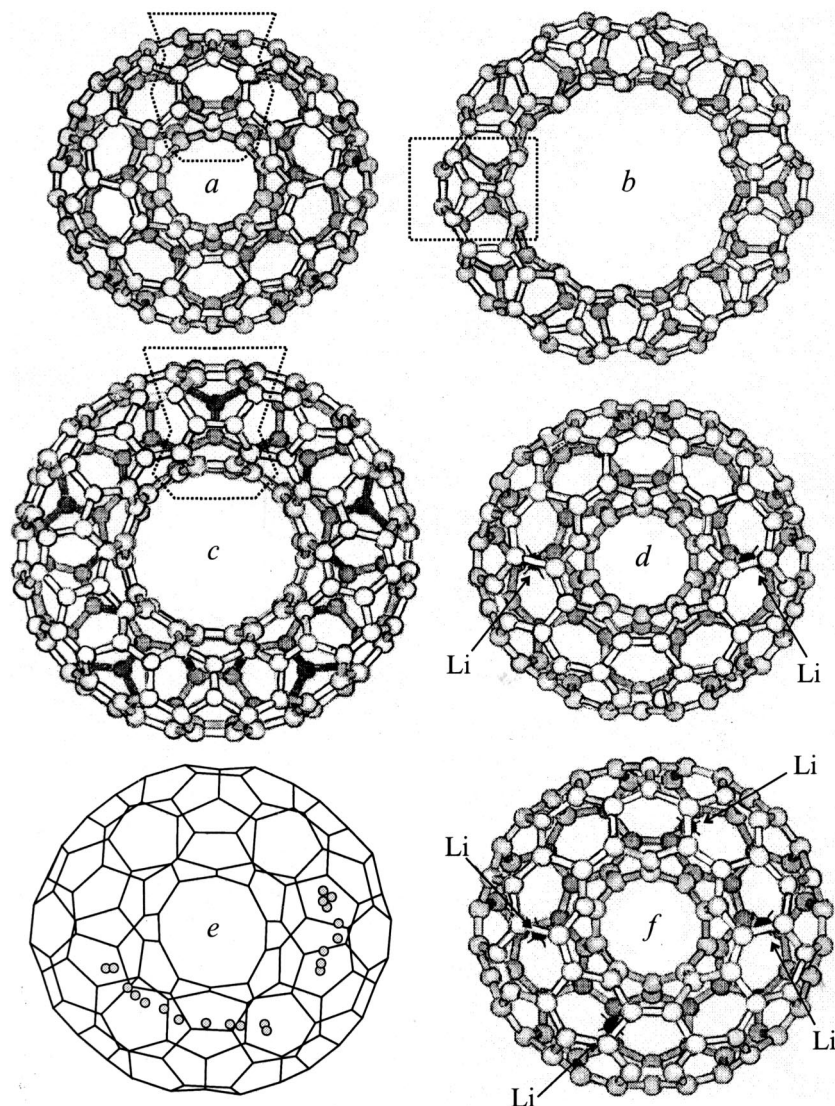


Рис. 2. Тороидальные молекулы и их комплексы с литием. *a* — C_{120} (elong.), *b* — C_{120} (short), *c* — C_{240} , *d* — $Li_2@C_{120}$ (elong.), *e* — траектория движения атомов лития в процессе молекулярного моделирования комплекса $Li_2@C_{120}$ (elong.), *f* — $Li_4@C_{120}$ (elong.). Пунктиром выделены сегменты молекул, представленные на рис. 1.

автора использовали в своих работах для оптимизации геометрии вычислительные методы, основанные на эмпирических потенциалах, а для получения электронной структуры — модель сильной связи. В общем случае отличия электронной структуры тороидальных молекул обуславливаются различиями их атомных структур.

Однако гораздо больший интерес представляют произвольные тороидальных молекул, в частности их металлокомплексы. Подобные исследования до сих пор не выполнялись, несмотря на то что изучение тороидальных молекул, имеющих во внутренней полости атомы металлов, электронной структуры этих комплексов, а также поведения внедренных атомов является чрезвычайно интересной задачей.

В настоящей работе проводилось теоретическое изучение методами квантовой химии и молекулярной ди-

намики тороидальных форм углерода и их электрондопированных производных (эндодральных комплексов с литием) с целью выявления закономерностей в пространственной и электронной структурах данных молекул.

1. Объекты и методы исследования

В работе теоретически исследовались тороидальные молекулы, содержащие 120 и 240 атомов углерода (рис. 1, 2). В случае соединения C_{120} рассматривались два различных изомера, отличающиеся друг от друга внутренним и внешним диаметрами, а также расположением в них пяти- и семиугольных циклов. Структуры соединений C_{240} и C_{120} (elongate) были предложены в работах [2,3]. В отличие от вышеупомянутого изомера C_{120}

Таблица 1. Координаты неэквивалентных атомов (Å) изомера C₁₂₀ (short), рассчитанные методом MNDO. Симметрия молекулы D_{5d}

x	y	z
0.0000	4.6992	1.2477
0.0000	6.0552	1.6057
0.7582	7.1114	0.2071
0.6784	5.1688	1.4971
1.5186	6.4116	-1.2346
1.2622	6.7170	1.1064
1.2650	4.1822	0.7031

(elong.) другой был назван нами "short". Координаты неэквивалентных атомов данного изомера представлены в табл. 1.

Помимо самих тороидальных структур изучались их металлокомплексы с литием (рис. 2, *d, f*). Рассматривались соединения с двумя и четырьмя атомами металла внутри углеродных кластеров. В данном случае внимание уделялось положению атомов металла, их поведению при заданной температуре (в расчетах моделировалась температура 300 К), а также влиянию внедренных атомов на электронную структуру углеродных торов.

Расчеты проводились полуэмпирическим (MNDO) и неэмпирическим (базис 3-21G) методами. Последний применялся только для изомеров C₁₂₀ и использовался для оценки применимости различных расчетных методов для изучаемых кластеров. Расчет тороидальных молекул осуществлялся с использованием симметричных ограничений C₁₂₀ (elong.), C₂₄₀ — C₅, C₁₂₀ (short) — D_{5d}, в случае металлокомплексов подобные ограничения не накладывались, что позволило получить все возможные координаты атомов металла. В качестве проверки нахождения системы в локальном минимуме энергии рассчитывался колебательный спектр соединений. Отсутствие в спектре комплексных мод указывает на то, что система находится в локальном минимуме. Изучаемые системы вследствие большого числа атомов могут иметь несколько локальных минимумов. Для нахождения глобального минимума энергии рассматривались различные начальные положения атомов, которые в процессе оптимизации приводили к атомным конфигурациям, соответствующим различным локальным минимумам, из которых и определялся глобальный минимум энергии. Дополнительно определение глобального минимума подтверждалось результатами молекулярной динамики. Все структуры рассчитывались как в синглетных, так и в триплетных состояниях. Расчеты осуществлялись с помощью программы GAMESS [9].

Поведение атомов лития в металлокомплексах рассматривалось методом молекулярной динамики. В настоящее время молекулярная динамика, не требующая введения эмпирических межмолекулярных и межатомных потенциалов для расчетов, широко используется для

исследований динамических свойств молекулярных систем [10]. В данной работе для моделирования поведения атомов лития в комплексе использовалась демонстрационная версия программы HyperChem 5.02, позволяющая проводить расчеты с помощью полуэмпирических (MNDO, PM3) потенциалов.

2. Результаты расчетов тороидальных молекул

Прежде чем исследовать различные углеродные кластеры и их комплексы, необходимо рассмотреть отличия в электронной и пространственной структурах исследуемых молекул при использовании различных методов (полуэмпирических и неэмпирических). В случае бакминстерфуллереа наиболее точные значения длин связей были получены с помощью полуэмпирических методов (PM3, MNDO) [11]. Использование в неэмпирических расчетах базиса 3-21G для торов приводит к значениям длины двойной связи на 0.04 Å меньше, чем в случае полуэмпирических методов (как впрочем, и в C₆₀). При этом длина связи со значением порядка связи около единицы (порядок связи определялся согласно [9]) практически не менялась (табл. 2, рис. 1).

Изменения в электронной структуре оказались не менее существенными. В полуэмпирических расчетах электронные уровни рассматриваемых систем были значительно ближе друг к другу, чем в неэмпирических

Таблица 2. Межатомные расстояния (Å) между неэквивалентными атомами в различных тороидальных молекулах

Номер связи	C ₁₂₀ (elong.)		C ₁₂₀ (short)		C ₂₄₀
	MNDO	3-21G	MNDO	3-21G	
1	1.477	1.474	1.471	1.454	1.433
2	1.378	1.333	1.417	1.364	1.413
3	1.485	1.472	1.513	1.507	1.469
4	1.386	1.341	1.357	1.312	1.371
5	1.466	1.447	1.523	1.531	1.448
6	1.420	1.385	1.457	1.425	1.489
7	1.479	1.464	1.516	1.539	1.423
8	1.477	1.461	1.461	1.415	1.427
9	1.477	1.458	1.510	1.520	1.450
10	1.411	1.374	1.434	1.405	1.388
11	1.495	1.490	1.402	1.346	1.478
12	1.466	1.447			1.483
13	1.485	1.472			1.498
14					1.431
15					1.456
16					1.483
17					1.470
18					1.407
19					1.494
20					1.468
21					1.482
22					1.395

Таблица 3. Энергия на атом и ширина запрещенной щели для различных тороидальных молекул и их комплексов с атомами лития

Объект исследования	$\Delta E_{\text{HO-LU}}$, eV	$-E/\text{at.}$, eV
C_{120} (elong.), MNDO	6.454	127.18
C_{120} , 3-21G	7.809	1024.34
C_{120} (elong.), 3-21G (opt. MNDO)	7.138	1024.31
$Li_2@C_{120}$ (elong.)	1.611	125.19
$Li_4@C_{120}$ (elong.)	2.114	123.27
C_{120} (short) MNDO	5.828	126.62
C_{120} (short), 3-21G	7.181	1023.85
C_{120} (short), 3-21G (opt. MNDO)	6.201	1023.81
$Li_2@C_{120}$ (short)	2.686	124.57
$Li_4@C_{120}$ (short)	4.634	122.58
C_{240}	4.422	127.27
$Li_2@C_{240}$	4.304	126.29
$Li_4@C_{240}$	3.603	125.31

(рис. 3). Однако, несмотря на подобный сдвиг, их структура в области валентной зоны осталась практически неизменной. Тем не менее это привело к различной оценке ширины запрещенной щели (табл. 3) полуэмпирическим и неэмпирическим методами (отличие для обоих изомеров C_{120} составило 1.35 eV).

Сравнительный анализ различных изомеров C_{120} (табл. 3) показал, что молекула C_{120} (short) оказалась энергетически менее выгодной (на 66.8 eV по оценке MNDO и 58 eV в случае неэмпирических расчетов в базе 3-21G). Подобное различие объясняется малым диаметром внутренней полости изомера C_{120} (short) и как следствие большим напряжением связей в кластере. При этом в молекуле C_{120} (short) значения длин связей в соответствующих многоугольниках оказались больше, чем в C_{120} (elong.). Несмотря на это, пропорциональные отношения между связями в каждом из циклов в обоих изомерах очень близки. В молекуле C_{240} в отличие от изомеров C_{120} каждый семиугольник или пятиугольник окружен шестичленными циклами, вследствие этого длина связи в некоторых многоугольниках существенно изменилась (табл. 2, рис. 1). Некоторые особенности, характерные для межатомных расстояний в C_{120} , сохранились и в C_{240} . Наиболее короткими являются связь между семи- и шестиугольниками (связь 4 у всех молекул), а также связь, направленная от вершины пятиугольника (связь 10 в C_{120} и 22 в C_{240}).

3. Эндоэдральные комплексы с литием

В комплексах с двумя атомами лития после процедуры оптимизации геометрии атомы внедренных металлов расположились на диаметрально противоположных концах внутренней полости углеродных кластеров. В изомере C_{120} (elong.) расстояния между атомами лития составило 7.79 Å, при этом они координировались напротив связи 5 (рис. 1 и 2, d) углеродной молекулы.

В C_{120} (short) это расстояние равно 10.9 Å, атомы лития разместились в полости около связи 11. В комплексе $Li_2@C_{240}$ расстояние между атомами металла оказалось равным 10.5 Å с расположением их возле связи 22. Необходимо отметить, что во всех случаях атомы лития находились практически на равном удалении от стенок внутренней полости.

В случае четырех внедренных атомов лития их координация в двух изомерах C_{120} была различной. Так, в комплексе $Li_4@C_{120}$ (elong.) атомы щелочных металлов оказались сгруппированы попарно, расстояние между атомами в паре составляет 4.48 Å, а между парами — 6.44 Å (рис. 2, f). Для изомера $Li_4@C_{120}$ (short) наиболее характерной стала конфигурация с максимально удаленными друг от друга атомами лития (8 Å между близкими атомами и 11.6 Å между противоположными). В $Li_4@C_{240}$ атомы металла также расположились друг от друга на максимально возможном расстоянии внутренней полости (расстояние между атомами-соседями 7.5 Å, а между противоположными атомами лития 10.39 Å).

Расчеты показали, что введение внутрь углеродной структуры атомов — доноров электронов, какими являются щелочные металлы, вызывает искажение углеродного кластера. Происходит увеличение длин связей в

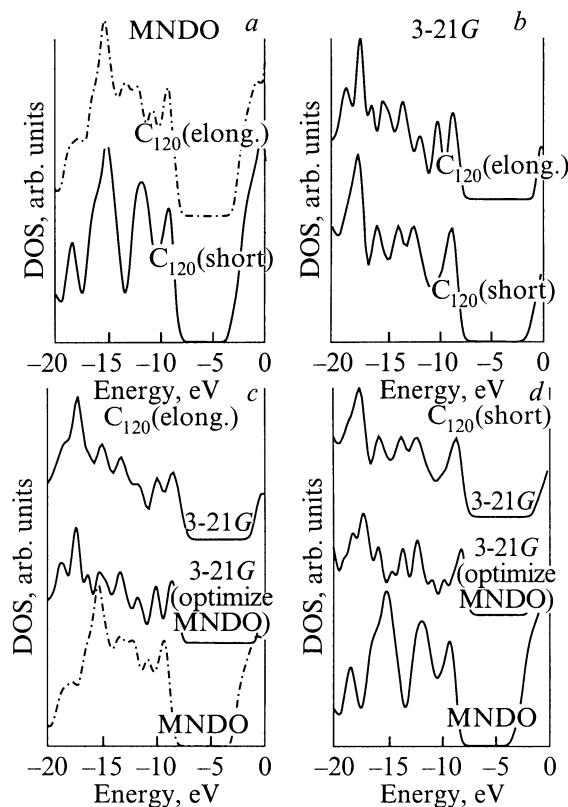


Рис. 3. Плотности состояний тороидальных структур. a — C_{120} (elong.), C_{120} (short); MNDO, b — C_{120} (elong.), C_{120} (short); 3-21G, c — C_{120} (elong.): MNDO, 3-21G (оптимизация происходила методом MNDO), 3-21G, d — C_{120} (short): MNDO, 3-21G (оптимизация происходила методом MNDO), 3-21G.

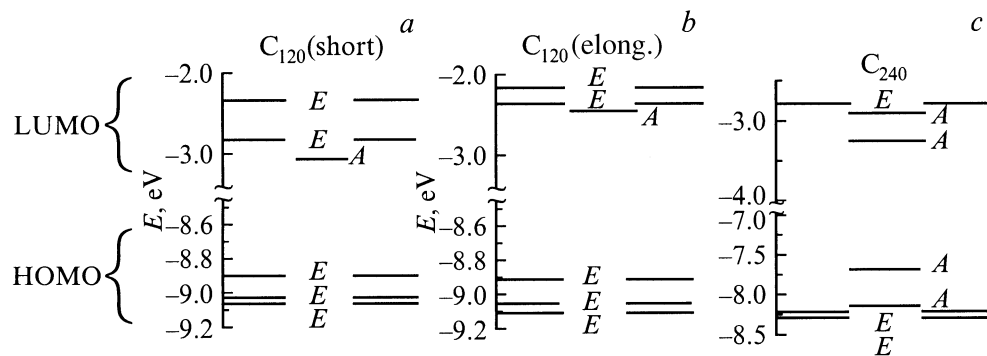


Рис. 4. Структура электронных уровней валентной зоны молекул.

углеродном кластере возле места координации атомов лития. Вследствие большого размера углеродного кластера по мере удаления от атомов лития изменения связи углерод–углерод становятся менее значительными. Увеличение длин углеродных связей в металлокомплексах по сравнению с чистыми тороидальными молекулами указывает на антисвязывающую природу вакантного состояния, на котором располагаются электроны металлов.

Процесс образования комплексов со щелочными металлами приводит и к изменениям электронной структуры тороидальных форм углерода. В отличие от чистых углеродных торов, для которых более низкими по энергии являются синглеты, для комплексных соединений C_{120} с двумя или четырьмя атомами лития, за исключением $Li_4@C_{120}$ (short), триплетные состояния оказались, согласно проведенным расчетам, более низкими по энергии. Разница между триплетом и синглетом для комплекса $Li_2@C_{120}$ (elong.) составила 1.26 eV, для $Li_4@C_{120}$ (elong.) — 0.05 eV, для $Li_2@C_{120}$ (short) — 0.06 eV, для $Li_4@C_{120}$ (elong.) — 0.34 eV. Для того чтобы понять причину подобного явления, необходимо рассмотреть вакантные уровни изомеров C_{120} . Нижним вакантным состоянием является уровень A, а следующим за ним по энергии — двукратно вырожденное состояние E_1 (рис. 4, a, b). В случаях комплексов с двумя внедренными атомами металлов происходит инверсия данных уровней и два электрона, внесенных атомами лития, заполняют электронные состояния углеродного каркаса комплекса, располагаясь на двух орбиталях, образывавших в чистом углеродном торе нижнее вакантное состояние E_1 , что в соответствии с правилом Хунда приводит к появлению триплета. Процесс инверсии уровней наблюдается и для $Li_4@C_{120}$ (short). Как и в предыдущем случае, роль внедренного состояния играют два уровня, на которых размещаются четыре электрона (принадлежащие атомам металла), образуя синглет. В комплексе $Li_4@C_{120}$ (elong.) подобного изменения в расположении уровней не происходит, и два из четырех электронов заполняют уровень A, а два находятся на паре уровней (ранее образывавших уровень E_1), делая основным триплетное состояние.

В металлокомплексах C_{240} расчеты показали, что синглетные состояния более выгодны по энергии по сравнению с триплетными (на 0.38 eV для $Li_2@C_{240}$ и 0.1 eV для $Li_4@C_{240}$). Таким образом, в данном случае более предпочтительным оказывается последовательное заполнение однократно вырожденных уровней A (рис. 4, c).

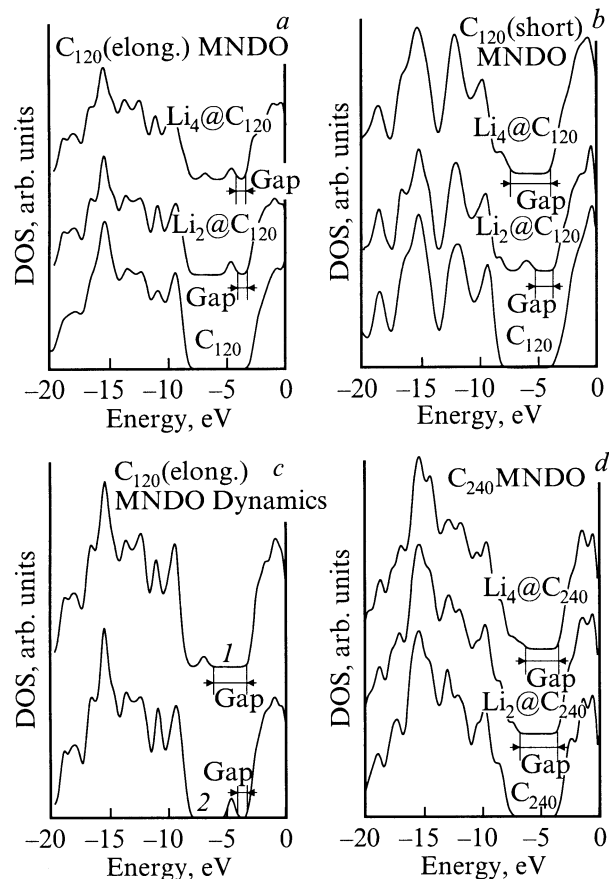


Рис. 5. Плотности состояний металлокомплексов $Li_n@C_m$. a — C_{120} (elong.), $Li_2@C_{120}$ (elong.), $Li_4@C_{120}$ (elong.), b — C_{120} (short), $Li_2@C_{120}$ (short), $Li_4@C_{120}$ (short), c — электронная структура комплекса $Li_2@C_{120}$ (elong.) в процессе молекулярного моделирования, соответствующая различным расстояниям между атомами лития: 1 — $R_{\min} = 2.95 \text{ \AA}$, 2 — $R_{\max} = 7.75 \text{ \AA}$, d — C_{240} , $Li_2@C_{240}$, $Li_4@C_{240}$.

Во всех изучаемых комплексах пакет уровней, оказавшихся заполненными в результате появления электронов лития, располагается выше по энергии прочих заполненных уровней на величину $\sim 1-4$ eV (внедренное состояние). Таким образом, переход на углеродную часть комплекса электронов от металла приводит к появлению внедренного состояния (рис. 5). Подобный процесс характерен и для металлокомплексов C_{60} [1]. Сдвиг электронных уровней под влиянием положительных зарядов атомов лития в тороидальных молекулах меньше, чем в C_{60} , вследствие большого размера углеродного кластера. Однако можно предположить, что инверсия уровней, приводящая к триплетному состоянию, появляется как раз в результате воздействия данного фактора. Это подтверждается расчетами изоэлектронного иона C_{120}^{-2} , в котором инверсии не наблюдается.

Как видно из рис. 5, *a, b* и *d*, положение внедренного состояния зависит от количества атомов металла. При этом в комплексах C_{240} (рис. 5, *d*) по мере увеличения количества атомов лития внедренное состояние сдвигалось по направлению к вакантным уровням. Подобное движение внедренного состояния приводит к уменьшению запрещенной щели (табл. 3). Для C_{120} (short) наблюдается обратная картина (рис. 5, *b*, табл. 3): внедренное состояние располагается ближе к вакантным уровням в соединении $Li_2@C_{120}$ (short). В комплексах C_{120} (elong.) как с двумя, так и с четырьмя атомами лития (рис. 5, *a*, табл. 3) наблюдается сдвиг внедренного состояния, приводящий к практически полному замыканию запрещенной щели (1.8 eV). Таким образом, можно сделать вывод о том, что появление в электронной структуре внедренного состояния является общим результатом для всех литийинтеркалированных тороидальных соединений.

4. Молекулярная динамика металлокомплексов тороидальных углеродных молекул с литием

В настоящей работе методом молекулярной динамики рассматривалось поведение атомов щелочных металлов внутри углеродных кластеров. Расчет производился для комплексов с двумя и четырьмя атомами лития как для триплетных, так и для синглетных состояний.

В случае изомера C_{120} (short) при любом количестве внедренных атомов, а также при каждом из значений мультиплетности атомы-гости совершали незначительные колебания в потенциальной яме возле минимума энергии, найденного при оптимизации геометрии. При этом они не покидали пространства, ограниченного шестиугольником *d, e, f* (рис. 1, 2). Данный факт объясняется малым внутренним диаметром этого углеродного кластера. Кроме того, тороидальная молекула подобного вида состоит из соприкасающихся полостей диаметром ~ 2.8 Å, которые разделены перемычками с диаметром 2.2 Å. Данные перемычки играют роль барье-

ра, удерживающего атомы лития в строго ограниченной области внутри углеродной молекулы.

В изомере C_{120} (elong.) картина, описывающая поведение атомов-гостей, существенно меняется. Поскольку данный изомер имеет значительно больший внутренний диаметр (~ 4 Å) и на его внутренней поверхности отсутствуют узлы (как и в C_{120} (short)), внедренные атомы щелочных металлов могут передвигаться по полости углеродного остова без помех. Тем не менее внутренняя поверхность молекулы имеет два вида потенциальных минимумов. Один из них глобальный, он расположен напротив связи 5 (рис. 1 и 2, *d*). Второй минимум, более высокий по энергии, находится в центре шестиугольника *d, e, f* (рис. 1). При моделировании поведения атомов лития в комплексах $Li_2@C_{120}$ и $Li_4@C_{120}$ в триплетном состоянии атомы-гости переходили из одного минимума в другой. Подобные переходы имели место только между соседними минимумами, и существенных изменений в положении внедренных атомов не наблюдалось. Таким же образом вели себя атомы лития при моделировании их поведения в комплексе $Li_4@C_{120}$ (синглет).

Однако в случае синглетного состояния $Li_2@C_{120}$ наблюдалась принципиально иная картина. Внедренные атомы щелочных металлов, переходя из одного минимума в другой, передвинулись друг к другу и образовали пару с расстоянием между атомами ~ 3 Å. В дальнейшем они стали совершать совместные переходы между соседними минимумами, мигрируя вдоль внутренней полости. При этом в паре происходили колебания расстояния Li–Li, величина которого при максимальном удалении атомов друг от друга не превышала 6.3 Å. Подобное поведение и как следствие возникновение ненулевого орбитального момента ионов в молекуле при повышении температуры объясняются изменением полного электронного орбитального момента. Действительно, полный момент системы, который является совокупностью электронного орбитального момента, ядерного момента и спина, должен сохраняться. Однако при повышении температуры изменяются эффективные межъядерные расстояния, что приводит к изменению и электронной волновой функции системы $\psi(r, R_0) \neq \psi(r, R_T)$, 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 (поскольку ее мультиплетность не меняется) должна компенсировать изменение электронного орбитального момента изменением ионного орбитального момента системы, что и проявляется в движении атомов лития в синглетном состоянии. Отличие спиновой компоненты от нуля приводит к изменению пропорции между электронным и ионным орбитальными моментами и к изменению температуры начала движения атомов внутри полости. Это объясняет отсутствие движения Li в комплексе $Li_2@C_{120}$ (триплет). Подобный эффект наблюдается и при изменении количества внедренных атомов.

Таким образом, в случае $\text{Li}_2@C_{120}$ (синглет) при различных температурах наблюдаются разные атомные конфигурации, которые будут иметь отличную друг от друга электронную структуру. Так, на рис. 5, с представлены электронные структуры, соответствующие максимально- и минимальному расстояниям между атомами лития. В случае температурных перестроек в электронных спектрах должна наблюдаться картина суперпозиции электронных структур, отвечающих различным атомным конфигурациям, и, следовательно, некоторые спектральные особенности должны иметь размытую форму. В частности, это происходит с внедренным состоянием. При удалении атомов лития друг от друга внедренное состояние сдвигается к вакантным орбиталиям, и, наоборот, при сближении атомов металла внедренное состояние перемещается от вакантных уровней. Разница в положении внедренного состояния составляет ~ 2 eV.

Однако без учета корреляционных эффектов мы не можем утверждать, что система мультиплетна, поэтому при интерпретации результатов температурной зависимости экспериментальных фотоэлектронных спектров можно составить представление о спиновом состоянии комплекса.

В комплексах углеродного тора C_{240} с различным количеством атомов лития (два и четыре) как в синглетном, так и в триплетном состояниях существенного перемещения внедренных атомов не наблюдалось. Это можно объяснить существованием на внутренней поверхности углеродного каркаса комплекса глубоких потенциальных минимумов, отсутствующих в C_{120} вследствие меньшего диаметра.

Тороидальные углеродные молекулы существенно отличаются как атомной, так и электронной структурой. Такие факторы, как количество атомов в кластере, его симметрия, размеры (внутренний и внешний диаметры), порядок соединения циклов между собой, обуславливают строение электронных уровней и ширину запрещенной щели.

Введение во внутреннюю полость углеродной молекулы атомов щелочного металла приводит к родственным для всех изучаемых в работе кластеров изменениям в атомной и электронной структурах. В присутствии атомов лития увеличиваются межатомные расстояния в углеродном остове комплекса. В электронной структуре подобных металлокомплексов наблюдается внедренное состояние в запрещенной щели. Его энергетическое положение зависит от большого количества параметров (количества атомов, строения исходной углеродной молекулы, мультиплетности и т.д.). Однако в целом влияние атомов металла на электронную структуру комплексов можно свести к уменьшению ширины запрещенной щели за счет индуцирования внедренного состояния. Исследования с помощью молекулярной динамики показывают, что при соблюдении некоторых условий (достаточный размер внутренней полости, отсутствие на ее поверхности высоких барьеров или глубоких минимумов, а также нахождение системы в синглетном состоянии) в

экспериментальных спектрах будет наблюдаться размывание пика, соответствующего внедренным уровням, за счет движения ионов металлов внутри углеродных торов.

Файлы с динамическим кино помещены на сервере ИФ СО РАН (Kirensky.iph.krasn.ru). Авторы также готовы предоставить их по электронной почте: felix@iph.krasn.ru.

Список литературы

- [1] B.M. Terrones. Phil. Trans. R. Soc. Lond. **A354**, 2025 (1992).
- [2] S. Itoh, S. Ihara. Phys. Rev. **B47**, 1703 (1993).
- [3] S. Itoh, S. Ihara. Phys. Rev. **B47**, 12 908 (1993).
- [4] S. Itoh, S. Ihara. Phys. Rev. **B48**, 8323 (1993).
- [5] J.K. Johnson. Phys. Rev. **B50**, 17 575 (1994).
- [6] S. Itoh, S. Ihara. Phys. Rev. **B49**, 13 970 (1994).
- [7] B.I. Dunlap. Phys. Rev. **B46**, 1933 (1992).
- [8] V. Menner. Phys. Rev. **B57**, 14 886 (1998).
- [9] M.W. Schmidt, K.K. Baldrige, J.A. Boatz, S.T. Elbert, M.S. Gordon, J.H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K.A. Nguyen, S.J. Su, T.L. Windus, M. Dupuis, J.A. Montgomery. J. Comp. Chem. **14**, 1347 (1993).
- [10] R. Car, M. Parinello. Phys. Rev. Lett. **55**, 22, 2471 (1985).
- [11] С.А. Варганов, П.В. Аврамов, С.Г. Овчинников. ФТТ **42**, 2, 378 (2000).