

Санкт-Петербургский государственный университет
Кафедра моделирования электромеханических и компьютерных систем

Бондарев Павел Дмитриевич

Дипломная работа

**Магнитные свойства комплексов железа с
фуллереном**

Научный руководитель,
кандидат хим. наук,
доцент
Бедрина М. Е.

Санкт-Петербург

2016

Оглавление

Введение.....	3
Глава 1. Теоретические представления о многоэлектронных системах	6
1.1. Стационарное уравнение Шрёдингера	6
1.2. Приближение Борна-Оппенгеймера	7
1.3. Метод Хартри-Фока.....	8
1.4. Теория функционала плотности	11
1.5. Обменно-корреляционная дырка.....	17
1.6. Гибридный функционал B3LYP	19
Глава 2. Электронная структура и свойства отдельных составляющих рассматриваемых систем	22
2.1. Кластеры железа.....	22
2.2. Фуллерен C ₆₀	25
Глава 3. Эндоэдральные комплексы Fe ₂ @C ₆₀	30
Заключение.	42
Выводы.	43
Список литературы	44

Введение

Фуллерены, группа аллотропных модификаций углерода, образующих клетку с полостью внутри, впервые была обнаружена Ричардом Смолли с сотрудниками при изучении паров графита методом масс-спектрографии в 1985 году. Свойства систем, полученных путём помещения внутрь фуллерена других атомов (так называемых *эндоэдральных фуллеренов*), активно исследуются как экспериментально, так и путём расчётов с использованием квантовохимических программных пакетов. Причиной этому являются перспективы применения таких соединений, например, для транспортировки лекарственных препаратов, помещённых в полость молекулы фуллерена, в организме, или для создания высокотемпературных сверхпроводников. Одним из перспективных вариантов применения эндоэдральных фуллеренов является создание комплексов фуллерен-железо. Такие комплексы могли бы применяться как контрастное вещество для магнитно-резонансной томографии (МРТ) [1]. Железо благодаря своим магнитным свойствам хорошо подходит для этой цели, но из-за своей токсичности чистое железо вводить в организм нельзя. В то же самое время по имеющимся данным чистый фуллерен не является токсичным [2]. Помещение железа внутрь молекулы фуллерена могло бы оградить организм от вредного воздействия. Тем не менее, необходимы дополнительные исследования магнитных свойств и токсичности такого соединения.

Целью данной работы является изучение небольших кластеров железа, помещённых в молекулу фуллерена C_{60} , с помощью квантовохимических расчётов, выполненных с использованием методов теории функционала плотности. Рассмотрены структура таких соединений, их энергетические характеристики, а также магнитные свойства. Проведено сравнение этих систем с соответствующими свойствами отдельных молекул, их составляющих.

Настоящее исследование не является единственным в данной области. Теоретические расчёты эндодральных комплексов фуллерена с железом проведены в работе [3]. Авторы данной публикации пришли к заключению, что комплексы Fe_nC_{80} энергетически выгодны, в то время как соединения Fe_nC_{60} таковыми не являются. Тем не менее, поскольку производство фуллерена C_{80} обходится гораздо дороже, чем C_{60} , синтез таких соединений представляется нецелесообразным с практической точки зрения.

В публикации [4] рассмотрены структурные и магнитные свойства, соединения, получающегося при воздействии на смесь железа и порошкообразного фуллерена высокой температурой и высоким давлением. При таких условиях происходит превращение железа в карбид железа Fe_3C . Авторы пришли к выводу, что ферромагнитные свойства данной смеси обусловлены примесью карбида железа, а не магнитными свойствами самого фуллерена, как предполагалось ранее. Ответом на эту работу является статья [5], где ферромагнетизм полагается присущим самим молекулам фуллерена за счёт удаления некоторых атомов углерода из оболочки молекулы.

Экспериментальные исследования возможности получения соединений $Fe@C_{60}$ изложены в статьях [1], [6] и [7]. В статье [1] предложен способ получения эндодрального комплекса железа с фуллереном методом ионной имплантации. Исследователями была создана тормозящая установка (deceleration system) для облучения тонкой плёнки фуллерена C_{60} низкоэнергетическим пучком ионов железа Fe^+ , однако в ходе анализа полученных образцов было установлено, что $Fe@C_{60}$ получен в незначительном количестве. Предложен способ улучшения конструкции установки.

Работа [6] посвящена анализу железосодержащих фуллеренов, синтезированных в плазмохимическом реакторе. Приведены характеристики соединения, полученные методами инфракрасной, ультрафиолетовой

спектроскопии, электронного парамагнитного резонанса и мессбауэровской спектроскопии. Эти данные свидетельствуют о том, что доля эндодрального фуллерена в образце составила 0.34.

В статье [7] проводится сравнение соединения железа с фуллереном, полученного методом выпаривания графита электрической дугой (contact-arc vaporization) в атмосфере $\text{Fe}(\text{CO})_5$, с твёрдым веществом FeC_{60} , в котором атомы железа находятся снаружи фуллереновой клетки. Результаты свидетельствуют в пользу того, что в синтезированном соединении атомы железа расположены внутри фуллерена.

Настоящая дипломная работа посвящена разработке методики компьютерного моделирования магнитных свойств сложных эндодральных комплексов на основе квантовомеханической математической модели.

Глава 1. Теоретические представления о многочеллектронных системах

1.1. Стационарное уравнение Шрёдингера

В основе квантовой химии лежит стационарное уравнение Шрёдингера

$$\hat{H}\Psi = E\Psi, \quad (1.1)$$

где $\Psi = \Psi(\{\vec{x}_i\}, \{\vec{R}_a\})$, $i = 1, \dots, N$, $a = 1, \dots, M$ - волновая функция системы N электронов и M ядер. Под \vec{x}_i понимается набор (x_i, y_i, z_i, s_i) из трёх пространственных переменных и спиновой переменной электрона, \vec{R}_a есть совокупность трёх пространственных координат ядра. \hat{H} - это оператор Гамильтона (гамильтониан):

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_{a=1}^M \frac{\nabla_a^2}{m_a} - \sum_{a=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_a}{R_{ia}} + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{a=1}^{M-1} \sum_{b>a}^M \frac{Z_a Z_b}{R_{ab}}. \quad (1.2)$$

Здесь записан гамильтониан системы из n электронов и N ядер в атомных единицах. Первые два члена соответствуют кинетической энергии электронов и ядер соответственно. Третий член отвечает за взаимное отталкивание ядер, четвёртый – электронов. Пятый член соответствует притяжению электронов к ядрам. M_a есть масса ядра под номером a , Z_a - его заряд. Оператор Лапласа ∇_p^2 в декартовых координатах есть сумма вторых частных производных:

$$\nabla_p^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_p^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_p^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_p^2}.$$

Расстояние между i -м и j -м электронами обозначено через r_{ij} . R_{ab} есть расстояние между a -м и b -м ядрами.

E обозначает энергию состояния, описываемого функцией Ψ .

Для систем, содержащих более одного электрона, получить точное решение уравнения Шрёдингера (1.1) не удаётся. Его можно решить численно, вводя различные приближения.

1.2. Приближение Борна-Оппенгеймера

Попробуем искать волновую функцию молекулы в виде произведения двух членов, первый из которых зависит от координат электронов с координатами ядер в качестве параметров, а второй – только от координат ядер:

$$\Psi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_a\}) = \psi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_a\}) \Phi(\{\mathbf{R}_a\}). \quad (1.3)$$

Данный подход обоснован тем, что масса даже самого легкого ядра протона в 1836 раз превышает массу электрона. Поэтому можно попытаться считать ядра неподвижными, а электроны – движущимися в электростатическом поле ядер. Впервые этот подход был предложен Максом Борном (1882-1970) и Робертом Оппенгеймером (1904-1967).

Потребуем, чтобы $\psi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_a\})$ удовлетворяла стационарному уравнению Шрёдингера для электронов в поле неподвижных ядер, где собственное значение E_e зависит от координат ядер:

$$\left[-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{a=1}^M \frac{Z_a}{R_{ia}} + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \right] \psi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_a\}) = E_e(\{\mathbf{R}_a\}) \psi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_a\}).$$

Подействуем гамильтонианом (1.2) на волновую функцию (1.3):

$$\begin{aligned}
\hat{H}\Psi(\{\mathbf{r}_i\},\{\mathbf{R}_a\}) &= \left[-\frac{1}{2} \sum_{b=1}^M \frac{\nabla_b^2}{m_b} + E_e(\{\mathbf{R}_a\}) + \sum_{b=1}^{M-1} \sum_{d>b}^M \frac{Z_b Z_d}{R_{bd}} \right] \Psi(\{\mathbf{r}_i\},\{\mathbf{R}_a\}) = \\
&= \Psi(\{\mathbf{r}_i\},\{\mathbf{R}_a\}) \left[-\frac{1}{2} \sum_{b=1}^M \frac{\nabla_b^2}{m_b} + E_e(\{\mathbf{R}_a\}) + \sum_{b=1}^{M-1} \sum_{d>b}^M \frac{Z_b Z_d}{R_{bd}} \right] \Phi(\{\mathbf{R}_a\}) - \\
&\quad - \frac{1}{2} \sum_{b=1}^M \frac{1}{m_b} \left[2\nabla_b \Phi(\{\mathbf{R}_a\}) \cdot \nabla_b \Psi(\{\mathbf{r}_i\},\{\mathbf{R}_a\}) + \Phi(\{\mathbf{R}_a\}) \nabla_b^2 \Psi(\{\mathbf{r}_i\},\{\mathbf{R}_a\}) \right]
\end{aligned}$$

Энергия E_e называют адиабатическим вкладом электронов в энергию системы. Оставшиеся неадиабатические члены дают очень малый вклад в энергию, что можно продемонстрировать с помощью стационарной теории возмущений [8].

Метод Борна-Оппенгеймера позволяет заменить гамильтониан (1.2) упрощённым электронным гамильтонианом

$$\hat{H}_{el} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{a=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_a}{R_{ia}} + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} = \hat{T} + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee}. \quad (1.4)$$

1.3. Метод Хартри-Фока

Метод Хартри-Фока применяется для поиска волновых функций многоэлектронных систем. В данном методе волновая функция представляется в виде слэтеровского детерминанта, составленного из одноэлектронных функций – спин-орбиталей

$$\Psi_S = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(\vec{x}_1) & \varphi_2(\vec{x}_1) & \dots & \varphi_N(\vec{x}_1) \\ \varphi_1(\vec{x}_2) & \varphi_2(\vec{x}_2) & \dots & \varphi_N(\vec{x}_2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \varphi_1(\vec{x}_N) & \varphi_2(\vec{x}_N) & \dots & \varphi_N(\vec{x}_N) \end{vmatrix}$$

или, используя альтернативную краткую запись

$$\Psi_S = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det\{\varphi_1 \varphi_2 \dots \varphi_N\}.$$

Функция $\varphi_i(\vec{x}_k)$ есть i -я спин-орбиталь k -го электрона. Она представляется в виде

$$\varphi_i(\vec{x}_k) = \phi_i(\mathbf{k})s_i(\mathbf{k}),$$

где $\phi_i(\mathbf{k})$ представляет собой пространственную часть, $s_i(\mathbf{k})$ - спиновая функция. Физический смысл спин-орбиталей определяется тем, что $|\varphi_i(\vec{x})|^2 d\vec{x}$ есть вероятность обнаружить электрон со спином s в элементарном объёме $d\vec{r}$.

Электронная энергия в методе Хартри-Фока даётся следующим выражением:

$$E = \sum_{m=1}^N E_m + \sum_{m < n}^N \left(\sum_{n=1}^N J_{mn} - \sum_{n=1}^N \delta(s_m, s_n) K_{mn} \right).$$

В этом выражении $\delta(s_m, s_n)$ есть символ Кронекера для спиновых функций. Он означает, что суммирование ведётся только по одинаковым спин-орбиталям. E_m есть сумма кинетической энергии и потенциальной энергии притяжения электрона к ядрам:

$$E_m = \int \phi_m^*(i) \hat{H}_i \phi_m(i) d\tau_i,$$

$$\hat{H}_i = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{a=1}^M \frac{Z_a}{R_{ia}}.$$

Интеграл J_{mn} называется кулоновским интегралом:

$$J_{mn} = \iint \phi_m^*(i) \phi_m(i) \frac{1}{r_{ij}} \phi_n^*(j) \phi_n(j) d\tau_i d\tau_j.$$

Этот интеграл выражает усреднённое кулоновское отталкивание между электронами, описываемыми орбиталями ϕ_m и ϕ_n .

Интеграл K_{mn} называется обменным интегралом.

$$K_{mn} = \iint \phi_m^*(i)\phi_n(i) \frac{1}{r_{ij}} \phi_n^*(j)\phi_m(j) d\tau_i d\tau_j.$$

Он представляет так называемую обменную энергию – величину, на которую уменьшается энергия системы вследствие взаимодействия электронов с параллельными спинами.

Энергия электрона определяется выражением

$$\varepsilon_m = E_m + \sum_{n=1}^N (J_{mn} - \delta(s_m, s_n) K_{mn})$$

и называется орбитальной энергией. *Теорема Купманса* устанавливает физический смысл орбитальной энергии: энергия ионизации, обусловленная удалением k -ого электрона с занятой орбитали, или сродство к электрону, обусловленное присоединением электрона на незанятую орбиталь, равна орбитальной энергии Хартри-Фока с противоположным знаком [9]:

$$I(k) = -\varepsilon_k.$$

Найти пространственные части спин-орбиталей можно решая уравнения Хартри-Фока

$$\hat{F}\phi_m = \varepsilon_m \phi_m,$$

где \hat{F} есть оператор Фока

$$\hat{F} = -\frac{1}{2} \nabla_m^2 - \sum_{a=1}^M \frac{Z_a}{R_{ma}} + \sum_{n=1}^N \hat{J}_n - \sum_{n=1}^N \delta(s_m, s_n) \hat{K}_n,$$

а операторы \hat{J}_n и \hat{K}_n задаются уравнениями

$$\hat{J}_n(i)\phi_m(i) = \int \phi_n^*(j)\phi_n(j) \frac{1}{r_{ij}} d\tau_j \phi_m(i),$$

$$\hat{K}_n(i)\phi_m(i) = \int \phi_n^*(j)\phi_m(j) \frac{1}{r_{ij}} d\tau_j \phi_n(i).$$

1.4. Теория функционала плотности

В теории функционала плотности (Density functional theory, DFT) в качестве основной переменной, с которой вычисляются все представляющие интерес параметры системы, выступает не волновая функция, как в методе Хартри-Фока, а электронная плотность, определяемая как кратный интеграл по спиновым переменным всех электронов и по пространственным переменным всех электронов, кроме одного [10]:

$$\rho(\vec{r}) = N \int \dots \int |\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N)|^2 ds_1 d\vec{x}_2 \dots d\vec{x}_N. \quad (1.5)$$

Эта величина характеризует вероятность обнаружить любой из N электронов в элементарном объёме $d\vec{r}_1$ с любым спином, в то время как все другие электроны имеют произвольные координаты и спины. Сам по себе кратный интеграл в выражении (1.5) даёт вероятность того, что данный конкретный электрон находится в элементарном объёме $d\vec{r}_1$, однако, поскольку электроны являются тождественными, неразличимыми частицами, то вероятность найти в этом объёме любой электрон есть вероятность для одного электрона, помноженная на N . Электронная плотность есть неотрицательная функция от трёх пространственных координат, которая становится равной нулю на бесконечности

$$\rho(\vec{r} \rightarrow \infty) = 0$$

и при интегрировании даёт число электронов

$$\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = N.$$

В отличие от волновой функции, не имеющей физического смысла, электронная плотность является физически наблюдаемой величиной и может быть измерена экспериментально.

Теоретическая основа методов DFT была заложена в 1964 году П.Хознбергом и В.Коном. Ими были доказаны две теоремы следующего содержания:

Теорема 1. Внешний потенциал $V_{\text{ext}}(\vec{r})$ определяется однозначно (с точностью до постоянной) электронной плотностью основного состояния $\rho(\vec{r})$.

Примечание. Внешним потенциалом $V_{\text{ext}}(\vec{r})$ в теории DFT называют ожидаемое значение оператора \hat{V}_{Ne} в выражении (1.4). Эта величина характеризует притяжение электронов к ядрам.

Из данной теоремы следует, что энергия основного состояния является функционалом электронной плотности основного состояния $\rho_0(\vec{r})$. Поэтому и её составляющие являются функционалами $\rho_0(\vec{r})$, и мы можем записать:

$$E[\rho_0] = T[\rho_0] + E_{\text{Ne}}(\rho_0) + E_{\text{ee}}(\rho_0).$$

В данном выражении только потенциальная энергия притяжения электронов к ядрам

$$E_{\text{Ne}}[\rho_0] = \int \rho_0(\vec{r}) V_{\text{Ne}} d\vec{r}$$

зависит от конкретной системы. Сумма же тех составляющих энергии, которые не зависят от рассматриваемой системы, определяет функционал Хознберга-Кона

$$F[\rho_0] = T[\rho_0] + E_{\text{ee}}[\rho_0].$$

Если в функционал Хоэнберга-Кона подставить произвольную плотность $\rho(\vec{r})$, получается ожидаемое значение $\langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle$, где Ψ представляет собой волновую функцию основного состояния с плотностью ρ :

$$F[\rho] = T[\rho] + E_{ee}[\rho] = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle. \quad (1.6)$$

Если бы выражение для функционала $F[\rho]$ было известно, можно было бы найти точное решение уравнения Шрёдингера. Кроме того, поскольку данный функционал не зависит от конкретной системы, он одинаково подходит как для атома водорода, так и для самых больших молекул. К сожалению, точное выражение для функционала не известно.

Теорема 2. Функционал $E[\rho]$, представляющий собой энергию системы, достигает своего минимума тогда и только тогда, когда $\rho = \rho_0$, где ρ_0 - истинная электронная плотность основного состояния.

Теоремы Кона-Хоэнберга показывают, что можно построить физически обоснованную теорию, в которой ключевой переменной является электронная плотность. Однако они не дают никаких сведений о том, как именно построить функционал $F_{HK}[\rho]$. Стратегия для поиска приближений к данному функционалу была предложена В. Коном и Лу Дж. Шэмом в их работе, выполненной в 1965 г. Рассмотрим предложенный ими подход.

Предшественницей современной теории функционала плотности была модель Томаса-Ферми (1927). В ней кинетическая энергия выражалась через электронную плотность как

$$T[\rho(\vec{r})] = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \int \rho^{\frac{5}{2}}(\vec{r}) d\vec{r}.$$

При применении, однако, теория Томаса-Ферми давала очень плохие количественные результаты. Вскоре стало ясно, что причина такой неудачи лежит в том, как выражается кинетическая энергия. Кон и Шэм предложили

вычислять как можно большую часть кинетической энергии точно. С этой целью они ввели понятие вымышленной вспомогательной системы невзаимодействующих электронов, имеющей ту же электронную плотность, что и реальная рассматриваемая система.

Возвращаясь к методу Хартри-Фока, можно показать, что хотя детерминант Слэтера является приближённым выражением для истинной волновой функции многоэлектронной системы, он является точной волновой функцией для «системы» из N невзаимодействующих электронов в невырожденном состоянии. Кинетическая энергия такой системы может быть точно записана как

$$T_S = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \langle \phi_i | \nabla^2 | \phi_i \rangle. \quad (1.7)$$

Спин-орбитали Хартри-Фока в данном выражении выбираются ортонормированными

$$\langle \phi_i | \phi_j \rangle = \delta_{ij},$$

где δ_{ij} - символ Кронекера

$$\delta_{ij} = \begin{cases} 1, i = j \\ 0, i \neq j \end{cases}.$$

Кроме того, спин-орбитали должны отвечать минимальной энергии

$$E = \min_{\Psi} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle.$$

Идея Кона и Шэма состоит в том, чтобы использовать выражение для кинетической энергии невзаимодействующей системы для того, чтобы вычислить часть кинетической энергии системы взаимодействующих частиц.

Гамильтониан невзаимодействующей системы запишется как

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N V_S(\vec{r}_i), \quad (1.8)$$

где $V_S(\vec{r})$ - это некий потенциал. Основное состояние такой системы описывается детерминантом Слэтера

$$\Phi_S = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(\vec{x}_1) & \chi_2(\vec{x}_1) & \dots & \chi_N(\vec{x}_1) \\ \chi_1(\vec{x}_2) & \chi_2(\vec{x}_2) & \dots & \chi_N(\vec{x}_2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \chi_1(\vec{x}_N) & \chi_2(\vec{x}_N) & \dots & \chi_N(\vec{x}_N) \end{vmatrix}.$$

Спин-орбитали в этом детерминанте определяются уравнениями

$$\hat{F}^{KS} \chi_i = \varepsilon_i \chi_i,$$

$$\hat{F}^{KS} = -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_S(\vec{r}). \quad (1.9)$$

Орбитали χ_i называют орбиталями Кона-Шэма. Потенциал $V_S(\vec{r})$ выбирается так, чтобы сумма квадратов модулей орбиталей равнялась электронной плотности основного состояния рассматриваемой системы взаимодействующих частиц

$$\rho_S(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \sum_s |\varphi_i(\vec{x})|^2 = \rho_0(\vec{r}).$$

Выражение (1.7) (с орбиталями Кона-Шэма) используется для вычисления кинетической энергии вспомогательной системы:

$$T_S = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \langle \chi_i | \nabla^2 | \chi_i \rangle.$$

Функционал (1.6) можно записать в следующем виде:

$$F[\rho] = T_S[\rho] + J[\rho] + E_{XC}[\rho].$$

Здесь $E_{XC}[\rho]$ есть *обменно-корреляционная энергия*

$$E_{XC}[\rho] \equiv (T[\rho] - T_S[\rho]) + (E_{ee}[\rho] - J[\rho]).$$

Теперь нужно определить потенциал V_S в гамильтониане (1.8) так, чтобы получить орбитали, дающие электронную плотность рассматриваемой системы взаимодействующих частиц. Для этого запишем выражение для энергии взаимодействующей системы:

$$\begin{aligned} E[\rho] &= T_S[\rho] + J[\rho] + E_{XC}[\rho] + E_{Ne}[\rho] = \\ &= T_S[\rho] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + E_{XC}[\rho] + \int V_{Ne}\rho(\vec{r})d\vec{r} = \\ &= -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \langle \chi_i | \nabla^2 | \chi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \iint |\chi_i(\vec{r}_1)|^2 \frac{1}{r_{12}} |\chi_j(\vec{r}_2)|^2 d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + \quad (1.10) \\ &+ E_{XC}[\rho] - \sum_{i=1}^N \int \sum_{a=1}^M \frac{Z_a}{r_{1a}} |\chi_i(\vec{r}_1)|^2 d\vec{r}_1 \end{aligned}$$

После этого необходимо определить орбитали из условия минимума энергии (1.10) (и условия $\langle \chi_i | \chi_j \rangle = \delta_{ij}$). В результате получаются уравнения

$$\begin{aligned} \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + \left[\int \frac{\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_2 + V_{XC}(\vec{r}_1) - \sum_{a=1}^M \frac{Z_a}{r_{1a}} \right] \right) \chi_i = \\ = \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{eff}(\vec{r}_1) \right) \chi_i = \varepsilon_i \chi_i \end{aligned}$$

Если сравнить это уравнение с одноэлектронными уравнениями для невзаимодействующей вспомогательной системы, то видно, что V_{eff} совпадает с V_S из уравнения (1.9):

$$V_S(\vec{r}) \equiv V_{eff}(\vec{r}) = \int \frac{\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_2 + V_{XC}(\vec{r}_1) - \sum_{a=1}^M \frac{Z_a}{r_{1a}}.$$

Поскольку точное выражение для обменно-корреляционной энергии неизвестно, то неизвестен и соответствующий потенциал V_{XC} . Он определяется как функциональная производная от E_{XC} по ρ :

$$V_{XC} \equiv \frac{\delta E_{XC}}{\delta \rho}.$$

1.5. Обменно-корреляционная дырка

В теории электронного строения вещества важную роль играет представление об обменно-корреляционной дырке. Чтобы рассмотреть это понятие, сначала введём парную плотность. Парной плотностью (pair density) называется вероятность обнаружить два электрона со спинами s_1 и s_2 в элементарных объёмах $d\vec{r}_1$ и $d\vec{r}_2$ притом что остальные $N-2$ электронов имеют произвольные положения в пространстве и спины. Эта величина задаётся формулой

$$\rho_2(\vec{x}_1, \vec{x}_2) = N(N-1) \int \dots \int |\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N)|^2 d\vec{x}_3 \dots d\vec{x}_N.$$

При нормализации парная плотность даёт $N(N-1)$:

$$\iint \rho_2(\vec{x}_1, \vec{x}_2) d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 = N(N-1).$$

Два свойства электронов сильно влияют на парную плотность: во-первых, антисимметричность волновой функции, и во-вторых, электростатическое взаимодействие между электронами в виде кулоновского отталкивания. Рассмотрим последствия антисимметричности волновой функции. Для этого введём величину, называемую *матрицей пониженной плотности* (reduced density matrix)

$$\begin{aligned} \gamma_2(\vec{x}_1, \vec{x}_2; \vec{x}'_1, \vec{x}'_2) = N(N-1) \int \dots \int \Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \vec{x}_3, \dots, \vec{x}_N) \times \\ \times \Psi^*(\vec{x}'_1, \vec{x}'_2, \vec{x}_3, \dots, \vec{x}_N) d\vec{x}_3 \dots d\vec{x}_N. \end{aligned}$$

Если поменять местами переменные \vec{x}_1 и \vec{x}_2 (или \vec{x}'_1 и \vec{x}'_2), то матрица пониженной плотности изменит знак благодаря антисимметричности волновой функции Ψ :

$$\gamma_2(\vec{x}_1, \vec{x}_2; \vec{x}'_1, \vec{x}'_2) = -\gamma_2(\vec{x}_2, \vec{x}_1; \vec{x}'_1, \vec{x}'_2) \quad (1.11)$$

Если рассмотреть случай $\vec{x}_1 = \vec{x}'_1$ и $\vec{x}_2 = \vec{x}'_2$, то очевидно, что $\gamma_2(\vec{x}_1, \vec{x}_2; \vec{x}'_1, \vec{x}'_2)$ становится идентичной парной плотности. При $\vec{x}_1 = \vec{x}_2$ из (1.11) следует

$$\rho_2(\vec{x}_1, \vec{x}_1) = -\rho_2(\vec{x}_1, \vec{x}_1).$$

Это возможно только при $\rho_2(\vec{x}_1, \vec{x}_1) = 0$. Получается, что *вероятность обнаружить два электрона с одинаковым спином в одном и том же месте пространства равняется нулю*. Поэтому движение электрона зависит от того, как движутся другие электроны с таким же спином. Этот неклассический эффект называют *обменной корреляцией* или *корреляцией Ферми*.

Другой важный эффект заключается в том, что электроны как заряженные частицы отталкиваются друг от друга. В отличие от обменной корреляции, это имеет место для всех электронов независимо от их спина. Это явление обычно называют просто *электронной корреляцией*, или, чтобы отличить его от неклассической корреляции Ферми, его также называют *корреляцией Кулона*.

Теперь определим условную вероятность, то есть вероятность нахождения любого электрона в положении \vec{x}_1 , если известно, что один из электронов находится в положении \vec{x}_2 :

$$\Omega(\vec{x}_2; \vec{x}_1) = \frac{\rho_2(\vec{x}_1, \vec{x}_2)}{\rho(\vec{x}_1)}.$$

Через условную вероятность можно определить очень важную величину, известную под названием *обменно-корреляционной дырки*:

$$h_{XC}(\vec{x}_1; \vec{x}_2) = \Omega(\vec{x}_2; \vec{x}_1) - \rho(\vec{x}_2),$$

где $\rho(\vec{x}_2)$ означает вероятность обнаружения электрона в положении \vec{x}_2 при полном пренебрежении всеми корреляционными эффектами. Физический смысл обменно-корреляционной дырки заключается в том, что вероятность обнаружить вблизи рассматриваемого электрона другой электрон уменьшается.

Обменно-корреляционную дырку можно формально разложить на дырку Ферми $h_X^{s_1=s_2}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ и дырку Кулона $h_C^{s_1, s_2}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$:

$$h_{XC}(\vec{r}_1; \vec{r}_2) = h_X^{s_1=s_2}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) + h_C^{s_1, s_2}(\vec{r}_1, \vec{r}_2).$$

Важно помнить, что такое разделение – условное. Правильную физическую картину распределения вероятности для электронов даёт только полная обменно-корреляционная дырка [10]. Как дырка Ферми, так и дырка Кулона имеют тенденцию к делокализации, в то время как полная дырка локализована на ядре, вблизи которого находится рассматриваемый электрон. Дырка Ферми отражает обменную корреляцию, дырка Кулона – корреляцию Кулона.

1.6. Гибридный функционал B3LYP

Как уже упоминалось ранее, точное выражение для обменно-корреляционной энергии в методе функционала плотности неизвестно. Поэтому во всех практических приложениях необходимо прибегать к приближенным функционалам. Наиболее популярным функционалом из представленных в современных квантовохимических программных пакетах является функционал B3LYP [10]. Этот функционал является представителем так называемых гибридных функционалов, в основе которых лежит приём *adiaбатической связи* (adiabatic connection). Адиабатическая связь заключается в выражении обменно-корреляционной энергии метода Кона-

Шэма через интеграл по параметру λ , способному принимать значения от 0 до 1. Этот параметр как бы связывает систему, где полностью отсутствует межэлектронное взаимодействие ($\lambda = 0$), с системой, где такое взаимодействие проявляется в полном масштабе ($\lambda = 1$), через непрерывную череду частично взаимодействующих систем. Выражение для обменно-корреляционной энергии запишется как

$$E_{XC} = \int_0^1 E_{ncl}^{\lambda} d\lambda.$$

Здесь E_{ncl}^{λ} - это зависящая от λ обменно-корреляционная потенциальная энергия, представляющая собой вклад в межэлектронное взаимодействие, даваемый неклассическими эффектами. Вклад кинетической энергии в общую обменно-корреляционную энергию появляется только в процессе интегрирования по λ .

Рассмотрим этот интеграл с точки зрения представлений о функциях-дырках. Локализованные дырки, появляющиеся в распространённых подходах к DFT, таких как приближение локальной плотности (local density approximation, LDA) или обобщённое градиентное приближение (generalized gradient approximation, GGA), хорошо подходят для описания дырки системы взаимодействующих частиц, которая также является локализованной. Но при $\lambda = 0$ в E_{ncl}^{λ} входит только обменное взаимодействие (выражаемое дыркой Ферми) при полном отсутствии электронной корреляции. Дырка Ферми имеет тенденцию к делокализации, поэтому локализованные дырки не подходят для её описания. Поэтому чтобы описать систему при $\lambda = 0$ можно попробовать добавить точную обменную дырку с некоторым коэффициентом в выражение для приближительной дырки. Функционалы такого рода и называют гибридными (DFT/HF hybrid functionals) или функционалами

метода адиабатической связи (adiabatic connection method functionals, ACM functionals).

Функционал B3LYP задаётся следующим выражением:

$$E_{XC}^{B3LYP} = (1-a)E_X^{LSD} + aE_{XC}^{\lambda=0} + bE_X^{B88} + cE_C^{LYP} + (1-c)E_C^{LSD}. \quad (1.12)$$

Здесь $a=0.20$, $b=0.72$ и $c=0.81$. $E_{XC}^{\lambda=0}$ - это точное выражение для обменного взаимодействия в методе Хартри-Фока:

$$E_{XC}^{\lambda=0} = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}_1)h_X(\vec{r}_1;\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2.$$

Остальные слагаемые в выражении (1.12) представляют собой различные приближённые функционалы метода DFT.

Для B3LYP ошибка в энергии по абсолютной величине лишь немногим превосходит 2 ккал/моль (желаемую для химических приложений точность).

Глава 2. Электронная структура и свойства отдельных составляющих рассматриваемых систем

2.1. Кластеры железа

Железо – элемент дополнительной подгруппы VIII группы периодической системы [11]. Электронная конфигурация железа: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$. У железа имеется 8 валентных электронов на 3d- и 4s-орбиталях. Четыре неспаренных электрона на 3d-орбиталях при образовании димеров образуют структуры с различными порядками связи (рис. 1).



Рисунок 1. Распределение электронов по 3d-орбиталям в атомах железа

Если в связи участвуют по одному неспаренному электрону, в димере образуется одинарная связь, и на каждом атоме остаётся по три неспаренных электрона. Общая проекция спина – целочисленное квантовое число M_s в этом случае равно 3, а мультиплетность такого димера задаётся равной 7. Если в связи участвуют по два электрона от каждого атома, образуется двойная связь, а общая проекция спина $M_s = 2$ и мультиплетность равна 5 (так называемый квинтет). Тройная связь с общей проекцией спина $M_s = 1$, мультиплетностью равной 3 (так называемый триплет) образуется когда от каждого атома железа в связи участвуют три неспаренных электрона. И наконец, когда все четыре электрона от каждого атома участвуют в связи, гипотетически образуя самую прочную для димера железа связь с порядком 4, наблюдается синглетное состояние с квантовым числом $M_s = 0$ и мультиплетностью 1.

На рис. 2 показан общий вид димеров Fe_2 , рассчитанных полуэмпирическим методом PM3 и затем методом функционала электронной плотности B3LYP.



Рисунок 2. Димер железа, рассчитанный в программе Gaussian методом B3LYP/SDD

Для кластеров с разными порядками связи и разной мультиплетностью получены значения полных энергий, расстояния между атомами, спиновые заселённости и частоты нормальных колебаний. Эти значения приведены в табл. 1.

Таблица 1. Основные характеристики кластеров железа Fe₂

Наименование (мультиплетность)	Полная энергия E _{полн} , а.е.	Энергия с учётом нулевых колебаний E _{z-p} , а.е.	Расстояние между атомами железа (метод PM3) R ^{PM3} , Å	Расстояние между атомами железа (метод B3LYP) R, Å	Частота ν, см ⁻¹	Спиновые плотности, а.е.
Fe ₂ (1) _a	-247.5673401	-247.565957	1.712	1.686	606.9	-
Fe ₂ (1) _b	-247.5200628	-247.519695	-	2.751	161.5	-
Fe ₂ (3) _a	-247.6254766	-247.624358	1.722	1.801	490.9	1.000 1.000
Fe ₂ (3) _b	-247.6110238	-247.610531	-	2.524	216.5	1.000 1.000

Наименование (мультиплетность)	Полная энергия $E_{\text{полн}}$, а.е.	Энергия с учётом нулевых колебаний E_{z-p} , а.е.	Расстояние между атомами железа (метод PM3) R^{PM3} , Å	Расстояние между атомами железа (метод B3LYP) R , Å	Частота ν , см^{-1}	Спиновые плотности, а.е.
$\text{Fe}_2(5)_a$	-247.6689772	-247.667772	1.762	1.803	528.9	2.000 2.000
$\text{Fe}_2(5)_b$	-247.6739152	-247.673915	-	14.000	-0.4	2.000 2.000

Для каждого из димеров с мультиплетностями 1, 3, 5 были получены два минимума на потенциальной поверхности, но расстояние 14.000 для квинтета свидетельствует не о минимуме полной энергии димера, а о сумме полных энергий изолированных атомов. В остальных случаях наименьшему значению полной энергии соответствуют комплексы с расстояниями между атомами 1.801 Å для квинтета, 1.803 Å для триплета и 1.686 Å для синглета. Однако значения полных энергий, менее энергетически выгодные для свободных димеров, соответствующих структурам в вакууме, с межатомными расстояниями 2.5 – 2.7 Å, оказываются ближе к структурам, полученным для кристаллов – 2.8 Å.

Расстояние между атомами изменяется обратно пропорционально порядкам связи. Эта зависимость является практически линейной для межатомных расстояний, вычисленных методом PM3. Частоты валентного колебания связи Fe-Fe обратно пропорциональны длинам связи и коррелируют с условным порядком связи. Следует отметить, что для

триплета и квинтета длины связи и частоты, рассчитанные методом ВЗЛУР, близки по величине. На силовую постоянную валентного колебания связи Fe-Fe влияют различные факторы электронной структуры димера, в том числе мультиплетность.

Заряды и спиновые плотности на атомах железа имеют целочисленные значения. Заряды равны нулю и соответствуют незаряженной молекуле димера, поэтому в таблице они не приводятся. Спиновые плотности соответствуют общей проекции спина – целочисленному квантовому числу M_s .

Другие исследования кластеров железа можно найти в работах [12,13,14]. Общее представление о свойствах железосодержащих соединений и их применении можно получить из публикаций [2,15,16,17].

2.2. Фуллерен C_{60}

Фуллерен – недавно открытая форма углерода, отличная от известных ранее графита и алмаза. Фуллерен C_{60} представляет собой молекулу из 60 атомов углерода, образующих замкнутую сферическую поверхность, составленную из правильных шести- и пятиугольников, что является молекулярным аналогом европейского футбольного мяча. С уникальностью строения фуллерена связаны и его уникальные физические и химические свойства. Представление о свойствах фуллеренов и их применении можно получить из обзорной статьи [18].

Тем же методом, что и димеры железа, была рассчитана молекула фуллерена C_{60} (рис. 3). Результаты приведены в табл. 2. Поскольку фуллерен не содержит неспаренных электронов, мультиплетность в расчётах полагалось равной 1.

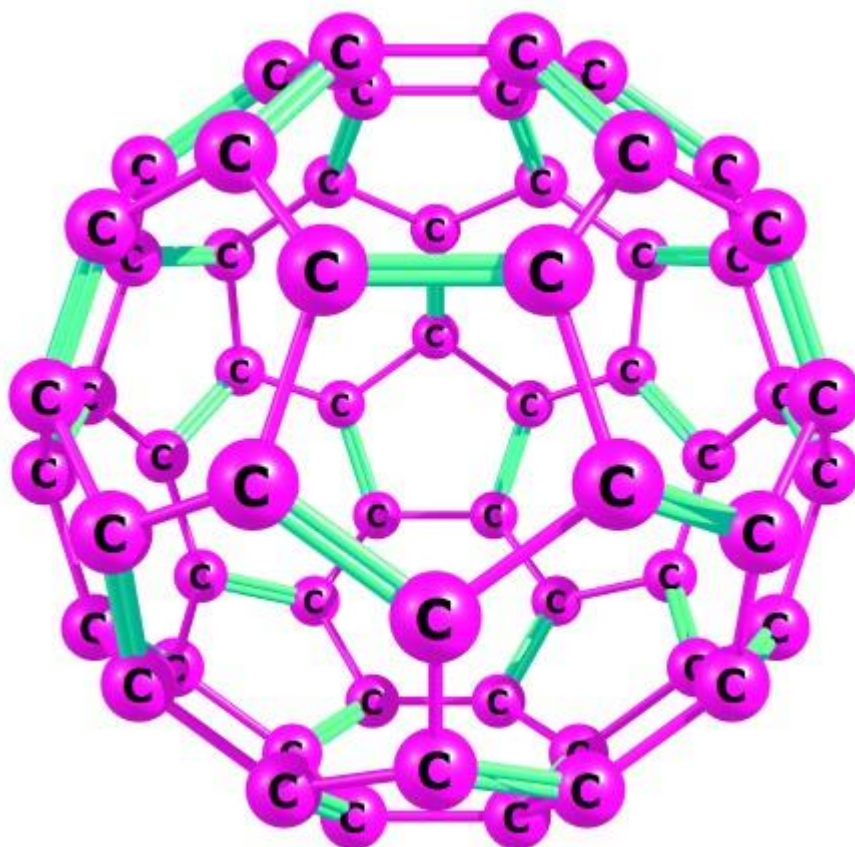


Рисунок 3. Оптимизированная структура молекулы фуллерена C_{60} методом B3LYP/SDD

Таблица 2. Основные характеристики молекулы фуллерена C₆₀, рассчитанные методом B3LYP/SDD

Название	Полная энергия E _{полн} , а.е.	Энергия с учётом нулевых колебаний E _{z-p} , а.е.	Расстояние между атомами R, Å
C ₆₀	-2285.7247964	-2285.352148	R ₁ =1.405 R ₂ =1.464

Эффективные значения зарядов на атомах углерода – положительные и отрицательные, по абсолютной величине не превышают 0.002 а.е. (см. табл. 3). Спиновая плотность на всех атомах углерода в молекуле фуллерена равна нулю.

Таблица 3. Заряды по Малликену на атомах углерода в молекуле C₆₀

Номер атома	Заряд, а.е.
1C	-0.001
2C	0.000
3C	0.000
4C	0.000
5C	-0.001
6C	0.000
7C	0.001
8C	0.001
9C	0.000
10C	0.000
11C	0.000
12C	0.000

Номер атома	Заряд, а.е.
13C	0.000
14C	0.000
15C	0.001
16C	0.001
17C	0.000
18C	0.000
19C	0.000
20C	0.001
21C	0.000
22C	-0.001
23C	0.000
24C	0.000
25C	0.000
26C	-0.001
27C	0.000
28C	0.001
29C	-0.002
30C	-0.002
31C	0.002
32C	-0.002
33C	0.000
34C	0.001
35C	-0.001
36C	-0.001
37C	0.000
38C	0.001
39C	0.001

Номер атома	Заряд, а.е.
40C	-0.002
41C	0.001
42C	0.001
43C	0.001
44C	0.000
45C	0.000
46C	0.001
47C	0.001
48C	0.000
49C	0.000
50C	0.001
51C	0.001
52C	0.000
53C	0.000
54C	0.000
55C	0.001
56C	0.000
57C	0.000
58C	0.001
59C	-0.001
60C	-0.001

Глава 3. Эндоэдральные комплексы Fe₂@C₆₀

Экспериментальные исследования эндоэдральных комплексов фуллерена с одним атомом железа описаны в работах [1,6,7]. В настоящей дипломной работе приводятся теоретические расчёты эндоэдральных комплексов фуллерена с димерами железа различной мультиплетности.

В полость молекулы фуллерена с оптимизированной ранее геометрией помещались димеры железа. В дальнейшем проводилась полная оптимизация геометрии (рис. 4) и вычисление электрических и магнитных свойств для всей системы.

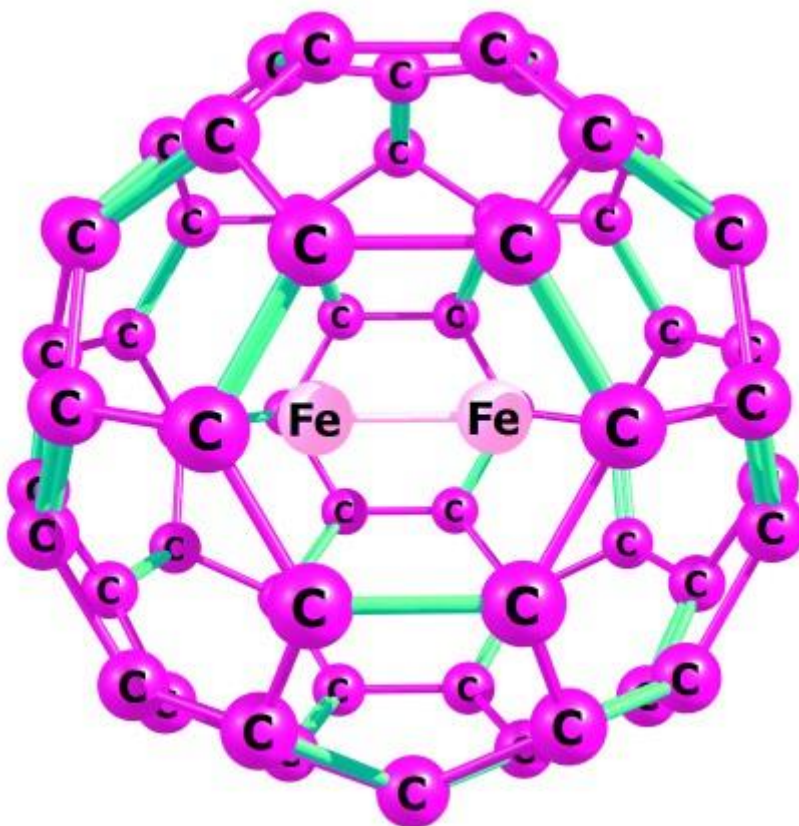


Рисунок 4. Эндоэдральный комплекс Fe₂@C₆₀, рассчитанный в программе Gaussian методом B3LYP/SDD

Оптимизация геометрии эндоэдрального комплекса фуллерена является сложной задачей, так как подвижный димер в полости фуллерена может дать несколько локальных минимумов на потенциальной поверхности

рассчитываемой системы. Оптимизация геометрии в программе Gaussian производится с помощью алгоритма Berny [19]. В этом методе матрица вторых производных от потенциальной энергии по координатам ядер (матрица Гессе) рассчитывается только на первом шаге. Самым эффективным алгоритмом для нахождения нуля градиента вблизи стационарной точки (минимума значений полной энергии) является метод Ньютона-Рафсона [20]. Эти методы можно считать обеспечивающими правильное направление поиска стационарной точки. Несмотря на то, что для квази-ньютоновских методов достаточно знания приближённого гессиана, задание более точного гессиана значительно облегчает процедуру поиска стационарной точки. Так, например, при поиске минимума энергии предварительный расчёт гессиана практически никогда не требуется, однако при поиске седловой точки задание гессиана является обязательным. Далёко не всегда его требуется рассчитывать с тем же самым базисом, в котором производится поиск стационарной точки. Пользуясь свойством независимости размерности гессиана от выбранного базиса и метода расчёта, его можно вычислять с применением пониженного базиса или полуэмпирически. Так, если поиск стационарной точки проводится в базисе 6-31G, то гессиан можно рассчитать в базисе 3-21G. В большинстве случаев такая точность оказывается достаточной для достижения результата и позволяет сэкономить массу компьютерного времени и вычислительных ресурсов.

При нахождении равновесной геометрии комплексов $\text{Fe}_2@C_{60}$ со значениями мультиплетности 1 и 3 успешно реализован процесс оптимизации. В первом случае потребовалось 13 шагов, а во втором – 19. Общая мультиплетность системы складывалась из мультиплетности фуллерена ($M_S=0$) и мультиплетности соответствующих димеров – синглета ($M_S=0$) и триплета ($M_S=1$).

Графики сходимости приведены на рис. 5 и рис. 6.

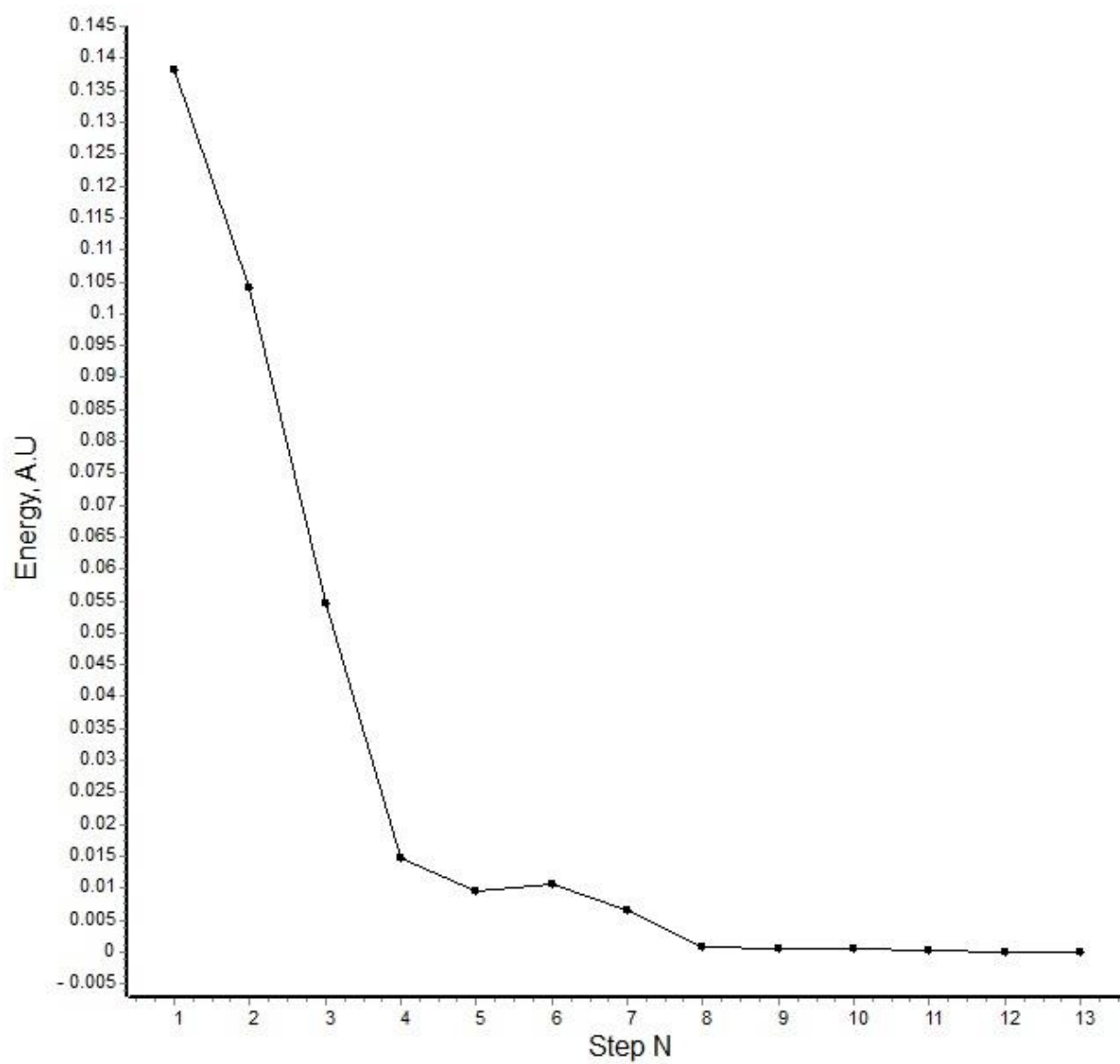


Рисунок 5. График сходимости для $\text{Fe}_2@C_{60}$ с мультиплетностью, равной 1

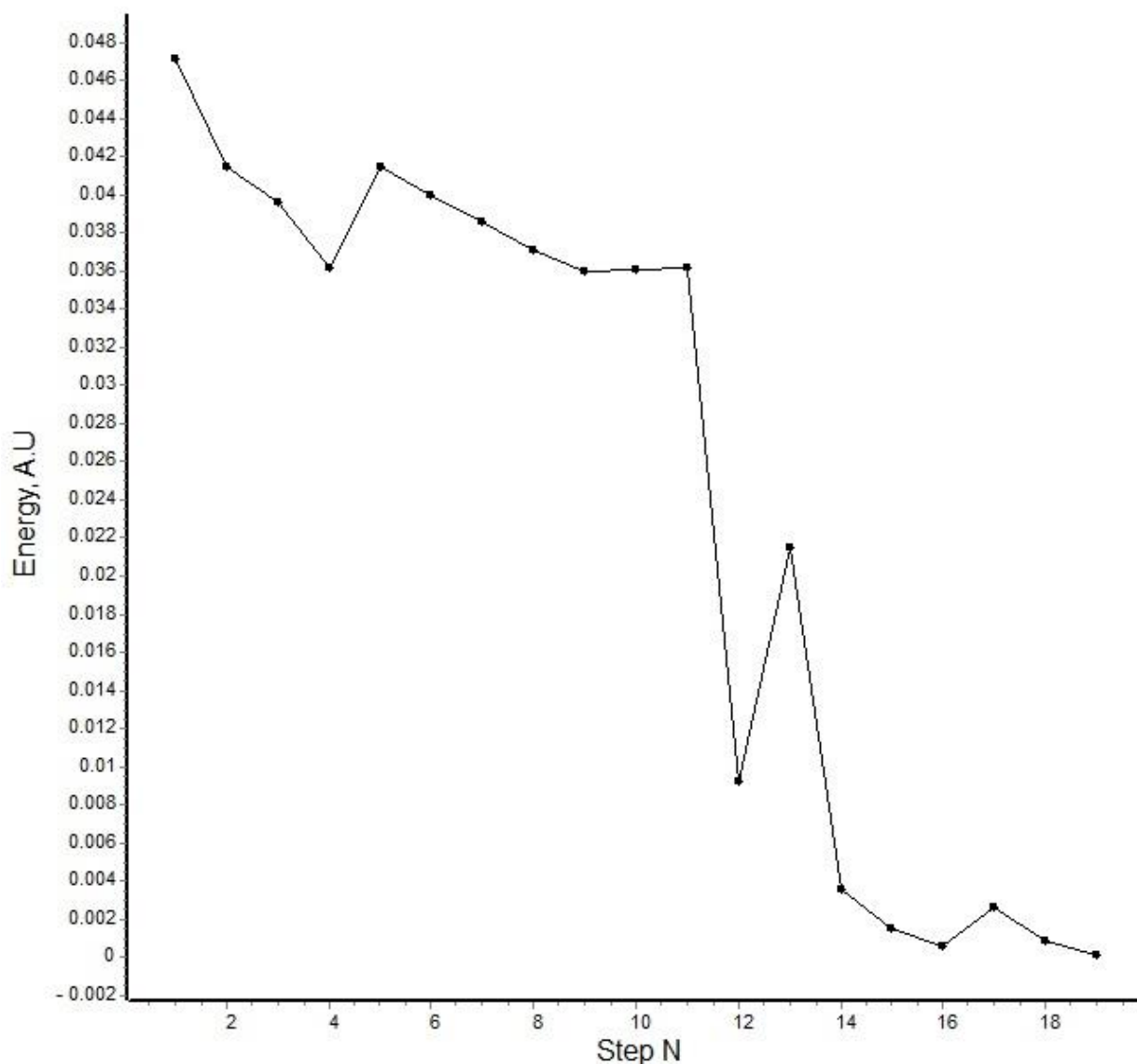


Рисунок 6. График сходимости для $\text{Fe}_2@C_{60}$ с мультиплетностью, равной 3

Несмотря на то, что равновесная геометрия для эндоэдральных комплексов с данными мультиплетностями найдена успешно, в обоих случаях наблюдались мнимые частоты. Эти частоты соответствуют слабым колебаниям молекулы Fe_2 в полости фуллерена, что, по-видимому, закономерно для седловой точки в этих системах. Однако точность вычисления полной энергии с поправкой на нулевые колебания в этом случае понижается. В табл. 4 приведены разности полных энергий эндоэдральных комплексов и их фрагментов, а также разности полных энергий с учётом нулевых колебаний. Эти величины характеризуют энергию межмолекулярной связи в эндоэдральных комплексах.

Таблица 4. Разности полных энергий и энергий с учётом нулевых колебаний

Формула расчёта	Значение, а.е.
$E_{\text{полн}}(\text{Fe}_2@C_{60}(1)) - (E_{\text{полн}}(\text{Fe}_2(1)_a) + E_{\text{полн}}(C_{60}))$	+0.0452089
$E_{z-p}(\text{Fe}_2@C_{60}(1)) - (E_{z-p}(\text{Fe}_2(1)_a) + E_{z-p}(C_{60}))$	+0.042389
$E_{\text{полн}}(\text{Fe}_2@C_{60}(1)) - (E_{\text{полн}}(\text{Fe}_2(1)_b) + E_{\text{полн}}(C_{60}))$	-0.0020684
$E_{z-p}(\text{Fe}_2@C_{60}(1)) - (E_{z-p}(\text{Fe}_2(1)_b) + E_{z-p}(C_{60}))$	-0.003873
$E_{\text{полн}}(\text{Fe}_2@C_{60}(3)) - (E_{\text{полн}}(\text{Fe}_2(3)_a) + E_{\text{полн}}(C_{60}))$	+0.0572618
$E_{z-p}(\text{Fe}_2@C_{60}(3)) - (E_{z-p}(\text{Fe}_2(3)_a) + E_{z-p}(C_{60}))$	+0.053734
$E_{\text{полн}}(\text{Fe}_2@C_{60}(3)) - (E_{\text{полн}}(\text{Fe}_2(3)_b) + E_{\text{полн}}(C_{60}))$	+0.0428090
$E_{z-p}(\text{Fe}_2@C_{60}(3)) - (E_{z-p}(\text{Fe}_2(3)_b) + E_{z-p}(C_{60}))$	+0.039907

Практически во всех случаях, как следует из таблицы 4, внедрение кластера железа в полость молекулы фуллерена является процессом энергетически невыгодным, самопроизвольно проходить не будет, для осуществления этого процесса потребуются небольшие по величине затраты энергии примерно 111-150 кДж/моль.

В результате наиболее интересными для дальнейших исследований являются комплексы $\text{Fe}_2@C_{60}(1)$ и $\text{Fe}_2@C_{60}(3)$. В табл. 5 приведены их основные характеристики.

Таблица 5. Основные характеристики эндоэдральных комплексов Fe₂@C₆₀

Наименование (мультиплетность)	E _{полн} , а.е.	E _{z-p} , а.е.	Расстояние между атомами железа R _{Fe-Fe} , Å	Частоты валентного колебания Fe-Fe, см ⁻¹	Мнимые частоты, см ⁻¹
Fe ₂ @C ₆₀ (1)	-2533.2469276	-2532.875716	1.694	593.8	-147.4 -80.8
Fe ₂ @C ₆₀ (3)	-2533.2930112	-2532.922772	1.757	552.0 554.6	-143.8 -113.8

Димер железа Fe₂(1) расположен в полости молекулы фуллерена, ближайшее расстояние до атомов углерода составляет 2.752 Å, а расстояние между атомами железа незначительно изменяется по сравнению с расстоянием в кластере Fe₂(1)_a. Для триплета наименьшее расстояние между атомами железа и углерода составило 2.720 Å. Расстояние между атомами железа в этой системе уменьшилось по сравнению с расстоянием в димере Fe₂(3)_a. Частоты валентных колебаний димера железа в комплексах 1 и 3 изменяются по сравнению с частотами колебаний в вакууме.

Заряды на атомах железа, которые в свободных кластерах были равны нулю, становятся отрицательными, но на некоторых атомах углерода положительный заряд углерода увеличивается на порядок (табл. 6 и 7).

Вычисленное распределение спиновой плотности в системах характеризует магнитные свойства эндоэдральных комплексов. В полости фуллерена происходит перераспределение спиновой плотности. Частично она переходит с атомов железа на атомы фуллерена (см. табл 7).

Таблица 6. Заряды по Малликену для системы Fe₂C₆₀(1)

Номер атома	Заряд, а.е.
1C	-0.037
2C	-0.034
3C	-0.034
4C	0.017
5C	-0.037
6C	0.017
7C	0.018
8C	0.038
9C	0.018
10C	0.005
11C	0.042
12C	0.042
13C	0.018
14C	0.005
15C	0.018
16C	0.038
17C	0.005
18C	0.005
19C	0.005
20C	0.032
21C	0.005
22C	0.009
23C	0.035
24C	0.035

Номер атома	Заряд, а.е.
25C	0.005
26C	0.009
27C	0.005
28C	0.032
29C	0.008
30C	0.008
31C	-0.003
32C	0.008
33C	-0.002
34C	0.019
35C	0.009
36C	0.009
37C	-0.002
38C	0.019
39C	-0.003
40C	0.008
41C	0.019
42C	0.019
43C	0.032
44C	0.017
45C	0.035
46C	0.032
47C	0.017
48C	0.035
49C	0.018
50C	-0.003
51C	0.018

Номер атома	Заряд, а.е.
52C	-0.034
53C	-0.002
54C	-0.002
55C	0.018
56C	-0.034
57C	0.018
58C	-0.003
59C	-0.037
60C	-0.037
61Fe	-0.264
62Fe	-0.264

Таблица 7. Заряды по Малликену и спиновые плотности для комплекса $\text{Fe}_2@C_{60}(3)$

Номер атома	Заряд, а.е.	Спиновая плотность, а.е.
1C	-0.038	-0.041
2C	-0.035	-0.042
3C	-0.035	-0.042
4C	0.011	-0.032
5C	-0.038	-0.041
6C	0.011	-0.032
7C	0.015	-0.002
8C	0.040	0.011
9C	0.015	-0.002
10C	0.010	-0.001
11C	0.045	0.011
12C	0.045	0.011

Номер атома	Заряд, а.е.	Спиновая плотность, а.е.
13C	0.015	-0.002
14C	0.010	-0.001
15C	0.015	-0.002
16C	0.040	0.011
17C	0.010	-0.001
18C	0.010	-0.001
19C	0.010	-0.001
20C	0.026	0.002
21C	0.010	-0.001
22C	0.009	0.005
23C	0.029	0.002
24C	0.029	0.002
25C	0.010	-0.001
26C	0.009	0.005
27C	0.010	-0.001
28C	0.026	0.002
29C	0.009	0.005
30C	0.009	0.005
31C	-0.010	-0.001
32C	0.009	0.005
33C	-0.010	-0.001
34C	0.015	0.001
35C	0.009	0.005
36C	0.009	0.005
37C	-0.010	-0.001
38C	0.015	0.001
39C	-0.009	-0.001

Номер атома	Заряд, а.е.	Спиновая плотность, а.е.
40C	0.009	0.005
41C	0.015	0.001
42C	0.015	0.001
43C	0.026	0.002
44C	0.011	-0.032
45C	0.029	0.002
46C	0.026	0.002
47C	0.011	-0.032
48C	0.029	0.002
49C	0.015	-0.002
50C	-0.009	-0.001
51C	0.015	-0.002
52C	-0.035	-0.042
53C	-0.010	-0.001
54C	-0.010	-0.001
55C	0.015	-0.002
56C	-0.035	-0.042
57C	0.015	-0.002
58C	-0.010	-0.001
59C	-0.038	0.041
60C	-0.038	-0.041
61Fe	-0.201	1.196
62Fe	-0.201	1.196

Квадрат электронного спина в триплетном эндодральном комплексе равен 2.468 а.е., что совсем не намного меньше, чем в свободном кластере железа (2.858 а.е.). Это говорит о том, что эндодральные комплексы

димеров железа с фуллереном по магнитным свойствам практически не уступают свободным димерам, но гораздо более безопасны.

Заключение

Проведённые расчёты свидетельствуют о том, что магнитные свойства димера Fe_2 незначительно изменяются при помещении димера железа в полость молекулы фуллерена, поэтому представляется перспективным использование такого соединения в качестве контрастного вещества для магнитно-резонансной томографии. В отличие от свободных соединений железа, в эндоэдральных комплексах, благодаря экранированию углеродной оболочкой фуллерена, токсичность может резко понизиться. Магнитные свойства отдельного атома железа и димера позволяют их использовать в различных современных технологиях. Атом железа внутри полости фуллерена достаточно подвижен, он может как образовывать прочные связи с углеродным скелетом, так и, возможно, покинуть фуллереновую клетку. По сравнению с отдельным атомом, димер железа в полости фуллерена занимает больше места, не может свободно покинуть молекулу C_{60} , он связан межмолекулярными взаимодействиями с атомами углерода.

В отличие от эндоэдрального комплекса $\text{Fe}@\text{C}_{60}$ с одним атомом железа внутри, синтез которого описан в работах [1,6,7], производство $\text{Fe}_2@\text{C}_{60}$ пока мало описано в литературе. Требуются дополнительные исследования возможности синтеза такого соединения.

Выводы

- Построена модель определения магнитных свойств эндоэдральных комплексов железа с фуллереном на основе квантовой механики.
- Оптимизирована геометрия кластеров железа Fe_2 с различной мультиплетностью методами PM3 и B3LYP/SDD.
- Вычислены электронные и магнитные характеристики димеров железа, а также частоты в колебательном спектре.
- Методом функционала электронной плотности с псевдопотенциалом SDD оптимизирована геометрия фуллерена C_{60} .
- Определены равновесные структуры эндокомплексов с кластерами железа, помещёнными в полость молекулы фуллерена.
- Показано, что магнитные свойства эндоэдрального комплекса $Fe_2@C_{60}$ с мультиплетностью, равной 3, меняются незначительно по сравнению с триплетом Fe_2 .

Список литературы

1. Minezaki H., Ishihara S., Uchida T., Muramatsu M., Racz R., Asaji T., Kitagawa A., Kato Y., Biri S., Yoshida Y. Synthesis of endohedral iron-fullerenes by ion implantation // *The Review of scientific instruments*, 2014. Vol. 85, No. 2. Article ID 02A945.
2. Lalwani G., Sitharaman B. Multifunctional fullerene- and metallofullerene-based nanobiomaterials // *Nano LIFE*, 2013. Vol. 3. 1342003.
3. Bezi Javan M., Tajabor N. Structural, electronic and magnetic properties of $Fe_n@C_{60}$ and $Fe_n@C_{80}$ ($n=2-7$) endohedral metallofullerene nano-cages: First principles study // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2012. Vol. 324, No 1. P. 52-59.
4. Talyzin A., Dzwilewski A., Dubrovinsky L., Setzer A., Esquinazi P. Structural and magnetic properties of polymerized C_{60} with Fe // *The European Physical Journal B*, 2007. Vol. 55, No. 1. P. 57-62
5. Boukhvalov D. W., Katsnelson M. I. Defect-induced ferromagnetism in fullerenes // *The European Physical Journal*, 2009. Vol. B 68, No 4. P. 529-535.
6. Чурилов Г. Н., Баяков О. А., Петраковская Э. А., Корец А. Я., Исакова В. Г., Титаренко Я. Н. Получение и исследование железосодержащих комплексов фуллеренов // *Журнал технической физики*, 1997. Т. 67, № 9. С. 142-144.
7. Pradeep T., Kulkarni G. U., Kannan K. R., Guru Row T. N., Rao C. N. R. A novel FeC_{60} adduct in the solid state // *Journal of the American Chemical Society*, 1992. Vol. 114, No. 6. P. 2272-2273.
8. The Born-Oppenheimer approximation.
<http://www.tcm.phy.cam.ac.uk/~pdh1001/thesis/node13.html>

9. Ермаков А. И. Квантовая механика и квантовая химия. М.: Юрайт, 2014. 555 с.
10. Koch W., Holthausen M. C. A chemist's guide to density functional theory. 2 edition. Weinheim: Wiley-VCH, 2002. P. 306.
11. Никольский А. Б., Суворов А. В. Химия: учебник для ВУЗов. СПб: Химиздат, 2001. 512 с.
12. Cervantes-Salguero K., Seminario J. M. Structure and energetics of small iron clusters // Journal of Molecular Modeling, 2012. Vol. 18, No 9. P. 4043-4052
13. Rollman G., Entel P., Sahoo S. Competing structural and magnetic effects in small iron clusters // Computational Materials Science, 2006. Vol. 35, No. 3. P. 275–278.
14. Rollman G., Sahoo S., Entel P. Structure and magnetism in iron clusters // Nano-Scale Materials: From Science to Technology / Ed. S. N. Sahu, R. K. Choudhury, P. Jena
15. Gallagher K., Johnson F., Kirkpatrick E. M., Scott J. H., Majetich S., McHenry M. E. Synthesis, structure, and magnetic properties of Fe-Co alloy nanocrystals // IEEE Transactions on Magnetism, 1996. Vol. 32, No. 5. P. 4842-4844
16. Hernandez-Pedro N. Y., Rangel-Lopez E., Magana-Maldonado R., Perez de la Cruz V., Santamaria del Angel A., Pineda B., Sotelo J. Application of Nanoparticles on Diagnosis and Therapy in Gliomas // BioMed Research International, 2013. Vol. 2013. Article ID 351031.
17. Yang Y., Li L., Chen G., Liu E. Synthesis and characterization of iron-based alloy nanoparticles for magnetorheological fluids // Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2008. Vol. 320, No. 15. P. 2030-2038.

18. Fullerenes and their Applications in Science and Technology.
<http://web.eng.fiu.edu/~vlassov/EEE-5425/Ulloa-Fullerenes.pdf>
19. Banerjee A., Adams N., Simons J. Search for stationary-points on surfaces
// Journal of Physical Chemistry, 1985. Vol. 89, No 1. P. 52-57.
20. Bonnans J., Gilbert J., Lemarechal C. Numerical optimization: Theoretical and practical aspects. 2 edition. Berlin : Springer-Verlag, 2006. P. 494.