

Эндоэдральный фуллерен $Gd_2C_2@C_{82}$ как сильно коррелированная электронная система

© И.Е. Кареев¹, В.П. Бубнов¹, А.И. Мурзашев², Б.В. Лобанов²

¹ Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

² Марийский государственный университет, Йошкар-Ола, Россия

E-mail: kareev@icp.ac.ru

(Поступила в Редакцию 14 апреля 2015 г.)

Электродуговым методом синтезирован, экстрагирован из сажи *o*-дихлорбензолом, выделен хроматографически и охарактеризован масс-спектроскопическим и спектрофотометрическим методами изомерно чистый эндоэдральный фуллерен с карбидным кластером гадолия $Gd_2C_2@C_{82}(C_s)$. Впервые в рамках модели Хаббарда вычислен энергетический спектр синтезированного соединения и спектр оптического поглощения. Наблюдается хорошее согласие экспериментальной и теоретической кривых оптического поглощения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 14-08-00824-а и 13-03-01291-а) и гранта МарГУ № 2014-003а.

1. Введение

Уникальная структура эндоэдральных фуллеренов (ЭФ), содержащих карбидные, тринитридные, сульфидные кластеры металлов вызывают большой интерес в плане изучения их фундаментальных характеристик [1,2]. Впервые ЭФ $Sc_2C_2@C_{84}$ с карбидным кластером Sc_2C_2 был синтезирован и охарактеризован методами ЯМР и синхротронного излучения в 2001 году [2]. В настоящее время наиболее распространены и хорошо изучены ЭФ с углеродным каркасом C_{82} [1,3]. В работе [4] получена и охарактеризована серия ЭФ с карбидным кластером Y_2C_2 и углеродным каркасом C_{82} . Методом ^{13}C ЯМР показано, что ЭФ с брутто-формулой Y_2C_{84} представляет собой фуллерен C_{82} с внедренным кластером Y_2C_2 .

Карбидные кластеры, внедренные в фуллереновую оболочку, существенным образом изменяют электронную структуру фуллерена и его свойства. Это обстоятельство связано с тем, что слабо связанные электроны с карбидного кластера взаимодействуют с электронной подсистемой фуллерена, что порождает множество интересных эффектов, имеющих место в указанных выше кластерах. Атомы углерода в фуллеренах находятся в sp^2 -гибридизованном состоянии. Электронные состояния трех гибридных орбиталей находятся глубоко (~ 20 eV) под уровнем Ферми [5] и формируют остов системы, который определяет устойчивость или неустойчивость фуллерена. Четвертая, негибридная электронная орбиталь, формирует так называемые π -состояния. Электроны этих состояний формируют зону, в пределах которой и находится щель между верхней заполненной молекулярной орбиталью (ВЗМО) и нижней вакантной молекулярной орбиталью (НВМО). Вследствие этого

именно эти электроны и определяют весь спектр, наблюдаемых в эксперименте электронных и оптических свойств исследуемых систем.

Энергетический спектр первого открытого фуллерена C_{60} был вычислен еще до его открытия Д.А. Бочвар [6]. В настоящее время расчет электронной структуры в рамках устоявшихся представлений не представляет сложной задачи, имеется множество работ, в которых энергетический спектр различных фуллеренов вычислен различными методами [7–9], в частности методом функционала электронной плотности. Однако, несмотря на это, хорошего согласия результатов этих работ с экспериментальными данными не наблюдается. Так, например, на основе рассчитанных энергетических спектров не удается получить спектры оптического поглощения таких фуллеренов, как C_{60} , C_{70} , C_{72} , C_{74} и др. На наш взгляд [7–9], причина заключается в том, что в фуллеренах велико кулоновское взаимодействие электронов на одном узле [5,10], которое достигает значений ~ 10 eV. Известно [11], что в системах с сильным кулоновским взаимодействием возникает так называемое сильно коррелированное состояние. Вследствие сильного кулоновского взаимодействия в этих системах происходит коренная перестройка электронной подсистемы. Электронные состояния разбиваются на две, так называемые хаббардовские зоны. Нижняя зона соответствует состояниям электронов, когда на одном узле находится один электрон, верхняя — когда на узле два электрона. Очевидно, что такая существенная перестройка энергетического спектра не может не сказаться на спектрах оптического поглощения исследуемых фуллеренов.

Известна только одна работа [12], в которой изучение ЭФ, а именно $Ca@C_{80}(I_h)$, $Ba@C_{80}(I_h)$ и $Sr@C_{80}(I_h)$, было проведено с учетом кулоновского взаимодействия

электронов на одном узле. Однако при сравнении экспериментальных и теоретических спектров оптического поглощения, полученных в этой работе, хорошего согласия не наблюдается. Таким образом, новые подходы к расчету энергетических спектров сложных углеродных наноструктур, к которым относятся эндоэдральные фуллерены, актуальны.

В работе впервые синтезирован и охарактеризован изомерно чистый ЭФ $Gd_2C_2@C_{82}(C_s)$ с карбидным кластером Gd_2C_2 . На основе рассчитанного энергетического спектра молекулы фуллерена $C_{82}(C_s)$ с учетом сильного кулоновского взаимодействия электронов на одном узле (в рамках модели Хаббарда) и предложенных нами правил отбора смоделирован спектр оптического поглощения $Gd_2C_2@C_{82}(C_s)$. Проведен сравнительный анализ теоретических и экспериментальных спектральных данных.

2. Экспериментальная часть

Сажу, содержащую ЭФ с гадолинием, получали испарением композитных графитовых электродов в разработанном и изготовленном нами электродуговом реакторе [13–16]. Оптимальные условия испарения композитных графитовых электродов с гадолинием в электрической дуге: давление гелия — 150 Torr; ток дуги — 80–90 А; напряжение — 27–28 В; длина дуги — 5 мм; расстояние от дуги до охлаждаемой поверхности реактора — 50 мм.

ЭФ с гадолинием выделяли из сажи методом экстракции *o*-дихлорбензолом (ДХБ) ($\geq 99\%$, Aldrich) в атмосфере аргона при температуре кипения растворителя в течение 3–4 ч. Затем раствор фуллеренов и ЭФ фильтровали (тефлоновый фильтр с размером пор $0.5\ \mu\text{m}$, Phenomenex Filter Membranes) и концентрировали, отгоняя растворитель на роторном испарителе. Концентрированный раствор смеси ЭФ с гадолинием и фуллеренов в ДХБ разбавили толуолом в соотношении 1 : 3, отфильтровывали и затем разделяли методом многостадийной полупрепаративной высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) [17] с последовательным использованием колонок с двумя типами сорбентов Cosmosil Buckyprep ($10 \times 250\ \text{mm}$) и Riges Buckyclutcher ($10 \times 250\ \text{mm}$). В качестве элюента использовали толуол, длина волны УФ-детектора составляла 310 нм. На первой стадии фуллереновый экстракт разделяли на колонке Cosmosil Buckyprep (рис. 1, *a*) и собирали фракцию **A**, содержащую ЭМФ с гадолинием и фуллерен C_{88} . На второй стадии собранную фракцию **A** хроматографировали на колонке Riges Buckyclutcher (рис. 1, *b*). На основании данных спектрофотометрии и масс-спектроскопии установлено, что фракция **A** содержит два изомера ЭФ $Gd@C_{82}$ симметрии C_{2v} и C_s , фуллерен C_{88} , а также ЭФ $Gd_2C_2@C_{82}$. В результате на второй стадии была выделена фракция **B** в виде одиночного пика.

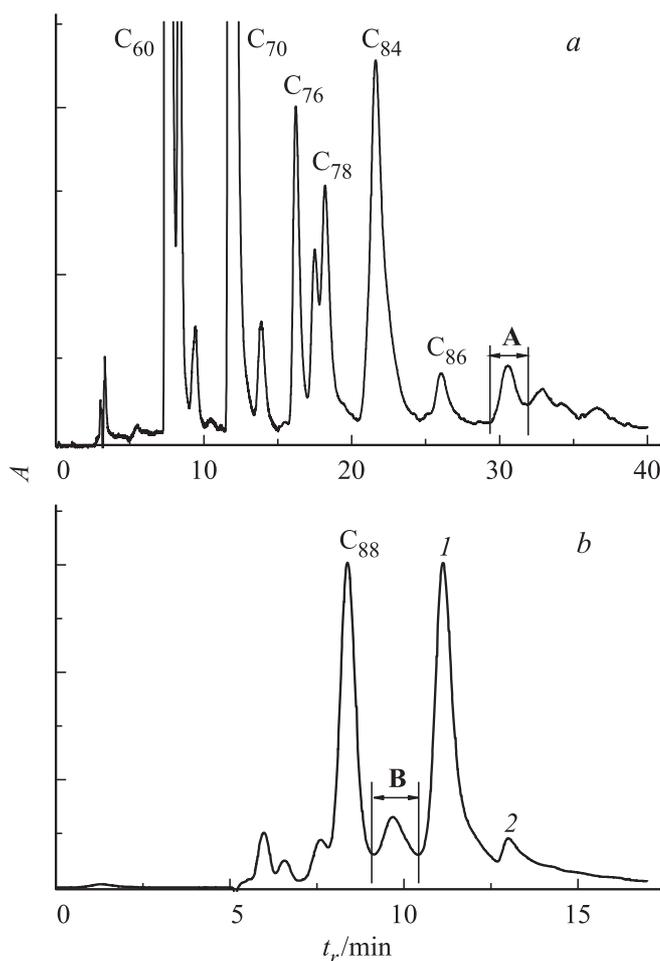


Рис. 1. ВЭЖХ-хроматограммы: *a* — ДХБ экстракта сажи, содержащей ЭМФ с гадолинием (колонка Cosmosil Buckyprep, скорость элюента 4.5 ml/min, элюент — толуол); *b* — фракции **A** (колонка Riges Buckyclutcher, скорость элюента 2.5 ml/min, элюент — толуол). **A** — фракция, выделенная на колонке Cosmosil Buckyprep, **B** — $Gd_2C_2@C_{82}(C_s)$, **1** — $Gd@C_{82}(C_{2v})$; **2** — $Gd@C_{82}(C_s)$. t_r — время удерживания.

Масс-спектрометрический анализ фракции **B** проводили на масс-спектрометре с электроспрейным вводом пробы LCMS 2020 (Liquid chromatograph mass spectrometer, Shimadzu). В электроспрейном масс-спектре отрицательных ионов (рис. 2, *a*) присутствует только один пик с $m/z = 1322$, который соответствует молекулярному иону с брутто-формулой Gd_2C_{84} . Наблюдаемое изотопное распределение пика $m/z = 1322.4$ хорошо согласуется с теоретически рассчитанным для молекулы Gd_2C_{84} , что подтверждает состав выделенного соединения.

Выделенная фракция **B** в толуоле охарактеризована методом оптической спектроскопии на спектрофотометре HP-8453 („Hewlett-Packard“) в кварцевых кюветках толщиной 10 мм. На рис. 2, *b* представлен оптический спектр поглощения фракции **B** в толуоле с характерными полосами при 628, 710, 783 и 860 нм. Извест-

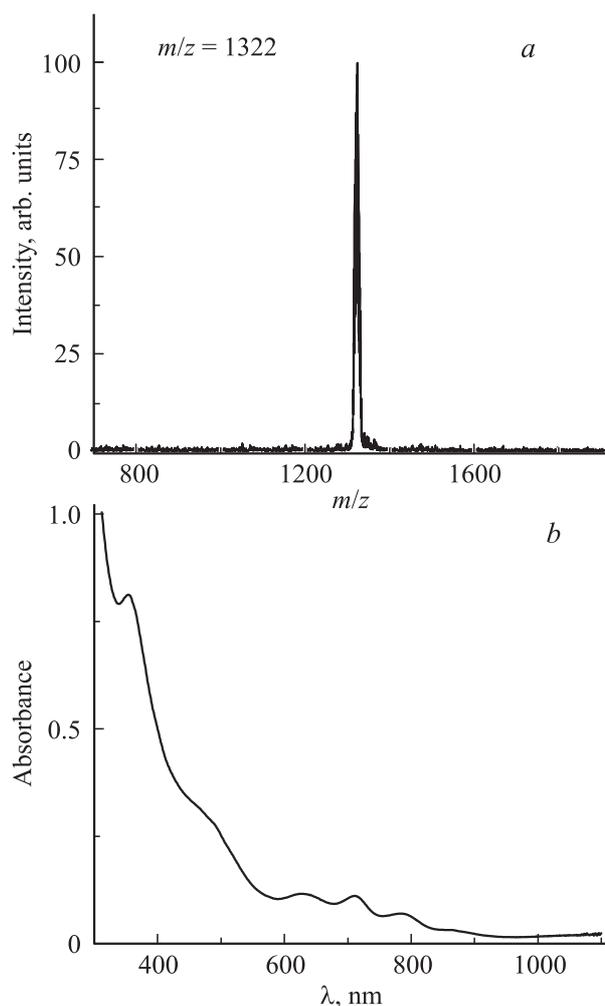


Рис. 2. *a* — электроспрейный масс-спектр отрицательных ионов фракции **B** в толуоле. *b* — оптический спектр поглощения фракции **B** в толуоле.

но, что спектры поглощения ЭФ и фуллеренов очень чувствительны к строению (симметрии) углеродного каркаса [1,18,19]. ЭФ с одинаковыми углеродными каркасами и одинаковыми частицами, помещенными внутрь молекулы, например иттрий, лантан, церий, гадолиний, гольмий или их карбиды имеют схожий общий характер спектра и незначительное смещение характерных полос (на 10–30 nm) [1,18]. Ранее [1,4,20] была выделена серия ЭФ с брутто-формулой M_2C_{84} , где $M = Y, Sc, Er$, но согласно данным ^{13}C ЯМР-спектроскопии ЭФ имеют углеродный каркас C_{82} с внедренным в него карбидным кластером соответствующего металла M_2C_2 ($M = Y, Sc, Er$). Анализ литературных спектроскопических данных и сопоставление их со спектрами поглощения фракция **B** показал, что выделенное соединение с брутто-формулой Gd_2C_{84} представляет собой ЭФ $Gd_2C_2@C_{82}$ с карбидным кластером Gd_2C_2 и симметрией углеродного каркаса C_s .

В настоящее время известен только один ЭФ с карбидным кластером гадолиния в молекуле фуллере-

на C_{92} [21]. Нами впервые синтезирован, выделен и охарактеризован методами масс-спектрометрии и спектрофотометрии второй ЭФ $Gd_2C_2@C_{82}$ с карбидным кластером Gd_2C_2 и углеродным каркасом $C_s-C_{82}(82 : 6)$.

3. Результаты и обсуждение

Электронные и оптические свойства фуллеренов, их эндо- и экзо-производных формирует π -электронная подсистема молекулы. В [5,10] показано, что кулоновское взаимодействие электронов из π -электронной подсистемы на одном узле в углеродных кластерах велико и достигает значений ~ 10 eV. С учетом этого факта в работах [22–25] для описания электронных свойств фуллеренов была использована стандартная модель Хаббарда [26]

$$H = \varepsilon \sum_{i,\sigma} n_{i,\sigma} + B \sum_{i,j \neq i,\sigma}^{82} (a_{i\sigma}^+ a_{j\sigma} + a_{j\sigma}^+ a_{i\sigma}) + U \sum_{i,\sigma} n_{i,\uparrow} n_{i,\downarrow}. \quad (1)$$

Здесь ε — собственная энергия электронов, B — интеграл перескока электронов между соседними узлами, U — параметр кулоновского взаимодействия электронов на одном узле. Суммирование по i идет по всем узлам фуллерена, а по j во втором слагаемом — по узлам, соседним с i .

Диаграмма Шлегеля молекулы фуллерена C_{82} изомер симметрии C_s (№ 6) представлена на рис. 3. Нумерация изомера (в скобках) дана по атласу фуллеренов. На диаграмме представлено строение молекулы на плоскости, расположение атомов углерода и характер связей в изомере на рис. 3. Энергетический спектр, вычисленный по аналогии с работами [22–25], приведен в таблице. Спектр содержит в себе 148 уровней, из них 2 уровня четырехкратно вырождены, 10 уровней двукратно вырож-

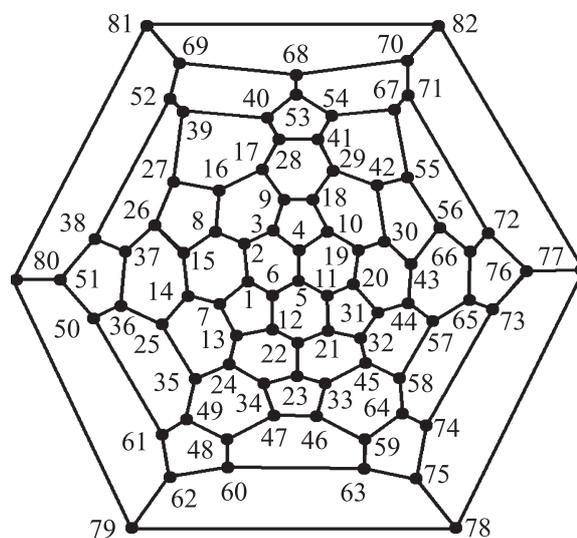


Рис. 3. Диаграмма Шлегеля фуллерена C_{82} симметрии C_s (6).

Энергетический спектр фуллерена C_{82} симметрии C_s (6)

№	M	E, eV	№	M	E, eV	№	M	E, eV	№	M	E, eV
1	1	-5.735	38	1	-2.456	75	1	1.509	112	1	4.789
2	1	-5.565	39	1	-2.199	76	1	1.680	113	1	5.046
3	2	-5.555	40	1	-2.012	77	2	1.690	114	1	5.233
4	1	-5.244	41	1	-1.930	78	1	2.001	115	1	5.315
5	2	-5.231	42	1	-1.880	79	2	2.014	116	1	5.365
6	2	-5.199	43	1	-1.767	80	2	2.046	117	1	5.478
7	1	-4.833	44	1	-1.735	81	1	2.412	118	1	5.509
8	1	-4.800	45	1	-1.669	82	1	2.445	119	1	5.576
9	1	-4.794	46	1	-1.660	83	1	2.451	120	1	5.585
10	1	-4.729	47	1	-1.527	84	1	2.516	121	1	5.718
11	1	-4.709	48	1	-1.480	85	1	2.536	122	1	5.765
12	1	-4.695	49	1	-1.445	86	1	2.550	123	1	5.800
13	1	-4.683	50	1	-1.440	87	1	2.562	124	1	5.805
14	1	-4.298	51	2	-1.342	88	1	2.947	125	2	5.903
15	1	-4.260	52	1	-1.244	89	1	2.985	126	1	6.001
16	1	-4.209	53	1	-1.203	90	1	3.036	127	1	6.042
17	1	-4.173	54	1	-1.190	91	1	3.072	128	1	6.055
18	1	-4.170	55	1	-1.126	92	1	3.075	129	1	6.119
19	1	-4.167	56	1	-1.117	93	1	3.078	130	1	6.128
20	1	-4.155	57	1	-1.042	94	1	3.090	131	1	6.203
21	1	-4.133	58	1	-0.986	95	1	3.112	132	1	6.259
22	1	-4.129	59	1	-0.835	96	1	3.116	133	1	6.410
23	4	-3.735	60	1	-0.816	97	4	3.509	134	1	6.429
24	1	-3.666	61	1	0.714	98	1	3.579	135	1	6.531
25	1	-3.628	62	1	-0.710	99	1	3.617	136	1	6.535
26	1	-3.610	63	1	-0.671	100	1	3.635	137	1	6.574
27	2	-3.594	64	1	-0.638	101	2	3.651	138	1	6.607
28	1	-3.550	65	1	-0.546	102	1	3.695	139	1	6.699
29	1	-3.349	66	1	-0.525	103	1	3.806	140	1	6.720
30	1	-3.354	67	1	-0.346	104	1	3.891	141	1	6.899
31	1	-3.345	68	1	-0.224	105	1	3.900	142	1	7.021
32	1	-3.282	69	1	-0.084	106	1	3.963	143	1	7.161
33	1	-3.157	70	1	-0.076	107	1	4.088	144	1	7.169
34	1	-3.117	71	1	-0.052	108	1	4.128	145	1	7.193
35	1	-3.049	72	1	-0.034	109	1	4.196	146	1	7.211
36	1	-2.870	73	1	-0.009	110	1	4.375	147	1	7.236
37	1	-2.591	74	1	0.000	111	1	4.654	148	1	7.245

дены, а остальные имеют кратность вырождения, равную единице. Щель между ВЗМО и НВМО (расстояние между верхней и нижней хаббардовскими подзонами) составляет 1.51 eV, что является типичным значением (~ 1.5 eV) для фуллеренов [27], удовлетворяющих правилу изолированных пятиугольников (Isolated Pentagon Rule, IPR). Ширина верхней и нижней хаббардовских подзон составляет 5.74 eV.

В работах [22–25] параметры модели Хаббарда: U — интеграл кулоновского взаимодействия на одном узле, и интеграл перескока B , были взяты равными 7.0 eV и -1.0 eV соответственно. Именно при этих значениях параметров в [22] удалось объяснить часть имеющихся в фуллерене C_{60} полос поглощения. Интеграл перескока B , характеризует интенсивность перескоков

π -электронов между соседними узлами, и в основном зависит от расстояния между узлами. В различных фуллеренах это расстояние отличается незначительно, что позволяет считать параметр B одинаковым и равным ≈ 1.0 eV. В отличие от B , параметр кулоновского взаимодействия U существенно зависит от окружения [10]. Согласно этой работе, в рассматриваемых системах интеграл кулоновского взаимодействия электронов на соседних узлах V хоть и меньше U , но тоже имеет значение порядка нескольких электрон вольт. В [28] показано, что в приближении статических флуктуаций кулоновское взаимодействие электронов на соседних узлах может быть учтено заменой U на $U - V$. Представленные выше результаты указывают на то, что эффективные параметры $U_{\text{eff}} = U - V$ в разных фуллеренах могут отличаться. Поэтому при вычислении энергетического спектра, приведенного в таблице, параметры модели Хаббарда были взяты следующими: $B = -1.0$, $U = 7.245$ eV. Таким образом, в гамильтониане (1) U есть перенормированный интеграл кулоновского взаимодействия, в котором учтены все особенности конкретной системы, в данном случае фуллерена C_{82} симметрии C_s . Расчет интеграла кулоновского взаимодействия, исходя из первых принципов, представляет собой отдельную задачу и лежит вне рамок настоящей работы. Этот параметр мы будем считать модельным и равным ~ 7 eV, оставив за собой право при необходимости варьировать его. Значение $U = 7.245$ eV было взято из соображений, что полученный ниже спектр оптического поглощения именно при этом значении параметра U наиболее точно совпадает с представленным на рис. 2.

Для моделирования спектра оптического поглощения ЭФ $Gd_2C_2@C_{82}(C_s)$, необходимо решить задачу об изменении энергетического спектра фуллерена $C_{82}(C_s)$ при внедрении в него карбидного кластера Gd_2C_2 . Опыт показывает [1,27], что внедрение внутрь фуллерена атомов металла или различных комплексов на их основе, в первом приближении можно учесть, добавляя в электронную подсистему фуллерена некоторое количество электронов, которые переходят от внедренной системы. При этом можно предположить, что энергетический спектр фуллерена существенно не изменится. На первый взгляд количество перешедших на фуллереновую оболочку электронов должно равняться валентности внедренного металла (или комплекса на их основе). Однако это не всегда так. Вопрос о количестве электронов, перешедших на фуллереновую оболочку, представляет интерес для исследователей.

Спектр оптического поглощения исследуемой системы вычислен в приближении молекулярных орбиталей [29]. Согласно этому приближению, все энергетические уровни системы делятся на орбитали — группы с номерами $L = 0, 1, 2, \dots$. Количество уровней в каждой орбитали равно $2L + 1$, при этом разрешены переходы только между теми орбиталями, разность номеров которых $\Delta L = 1$. В таком приближении спектр оптического

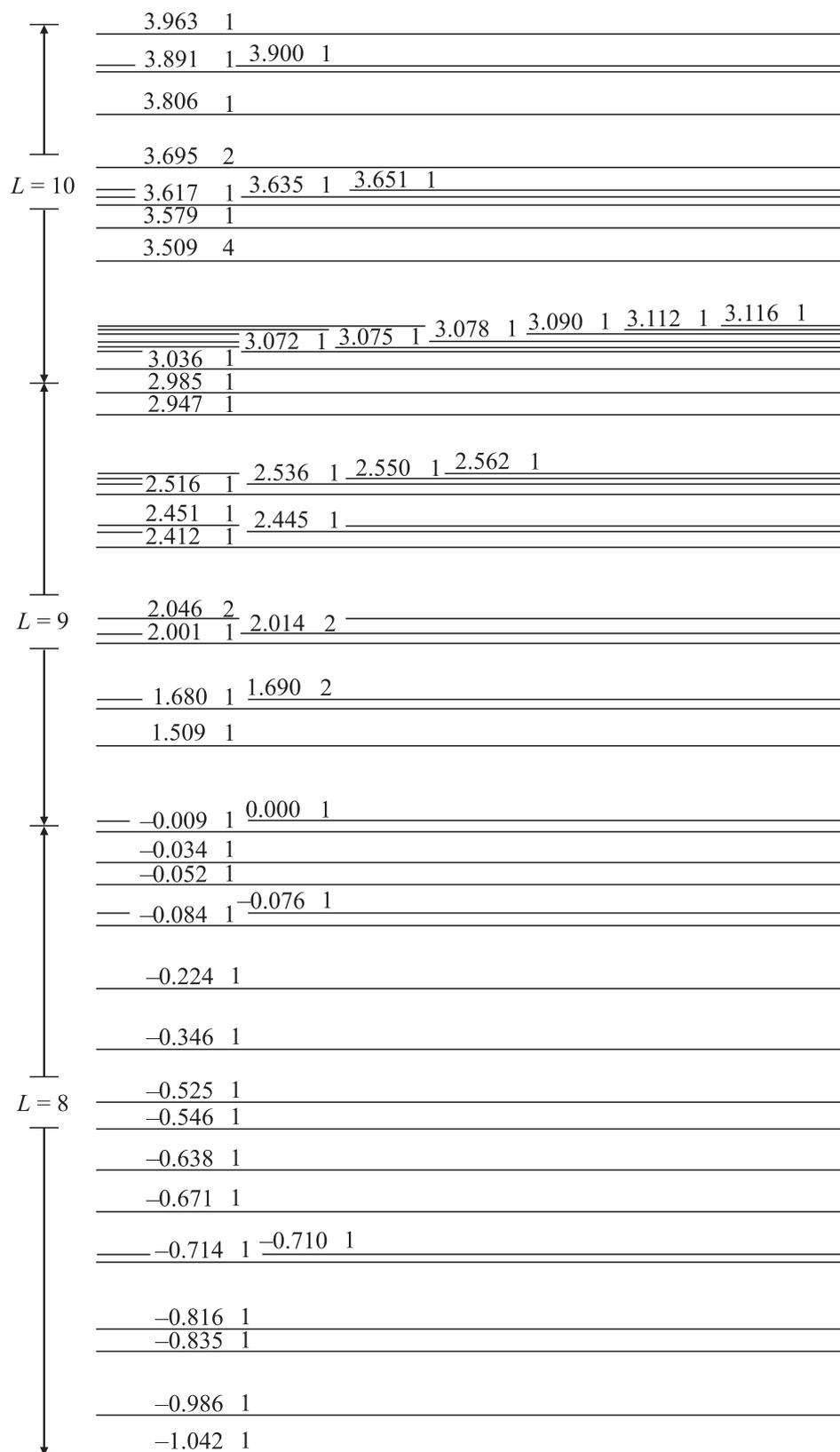


Рис. 4. Энергетические уровни, между которыми возможны оптические переходы. Поверх линий указаны значение энергии уровня в eV и кратность вырождения.

поглощения описывается уравнением

$$In(\omega) \sim \sum \frac{M_k M_n}{(\omega - \Delta E_i)^2 + \delta^2}, \quad \Delta E_i = E_n - E_m, \quad (2)$$

здесь M_k , M_n — кратности вырождения уровней, E_n , E_m — значения энергий уровней, ω — частота поглощаемого излучения, δ — феноменологический параметр, характеризующий затухание электронных состояний.

В уравнении 2 суммирование идет по уровням E_n , E_m , которые соответствуют переходам с занятых в вакантные состояния, для которых $\Delta L = 1$. Энергетические уровни, между которыми возможны такие переходы, представлены на рис. 4.

Спектры оптического поглощения ЭФ $Gd_2C_2@C_{82}(C_s)$ при значениях параметров $B = -1.0$, $U = 7.245$ eV, $\delta = 0.1$ eV, и величинах переноса заряда N_e , равного 0, $-1e$, $-2e$, $-3e$ и $-4e$, приведены на рис. 5. Характерным для всех спектров оптического поглощения, является наличие трех главных полос поглощения: 300–500, 700–750 и 800 nm. Из рис. 4 видно, что эти полосы поглощения формируются переходами между двумя группами уровней: с $L = 8$ с энергиями от -1.042 до -0.009 eV и с $L = 9$ с энергиями от -0.009 до 2.985 eV. Переходы с уровня с энергией 0.0 eV на уровни с энергиями от 3.063 до 3.963 eV, по всей видимости, дают вклад в первую полосу поглощения при $\lambda \sim 300$ –500 nm.

Добавление в систему одного „лишнего“ электрона (перенос заряда $-N_e = -1e$) делает возможными переходы с уровня 1.509 eV на уровни со значениями энергии между 3.036 и 3.963 eV, что сказывается в появлении тенденции к образованию полосы поглощения при 630 nm. Добавление в систему еще одного электрона, который занимает уровень с энергией 1.680 eV, делает эту полосу явственно выраженной. Добавление в систему третьего „лишнего“ электрона, который занимает уровень с энергией 1.690 eV за счет увеличения числа переходов на уровни в области между 3.036 и 3.963 eV увеличивает интенсивность этой полосы поглощения. Кроме этого, дополнительные переходы с этого уровня проявляют полосу поглощения при 540 nm, которая вследствие малой интенсивности при меньшем переносе заряда не разрешается. Добавление в систему третьего электрона вызывает появление полосы поглощения при $\lambda \sim 900$ nm, которая при переносе заряда равном $N_e = 0e$ и $N_e = -1e$ не наблюдалась, а при $N_e = -2e$ имела очень низкую интенсивность. Добавление четвертого электрона не приводит к существенным изменениям спектра оптического поглощения по сравнению с со случаем переноса заряда $N_e = -3e$. Единственное отличие лишь в том, что интенсивности полос поглощения увеличиваются. Это связано с тем, что четвертый электрон занимает тот же уровень, что и третий — 1.690 eV, поскольку этот уровень двукратно вырожден.

Отметим, что добавление в систему „лишних“ электронов вызывает появление новых переходов и подавляет ранее имевшиеся, так как переходы на занятые

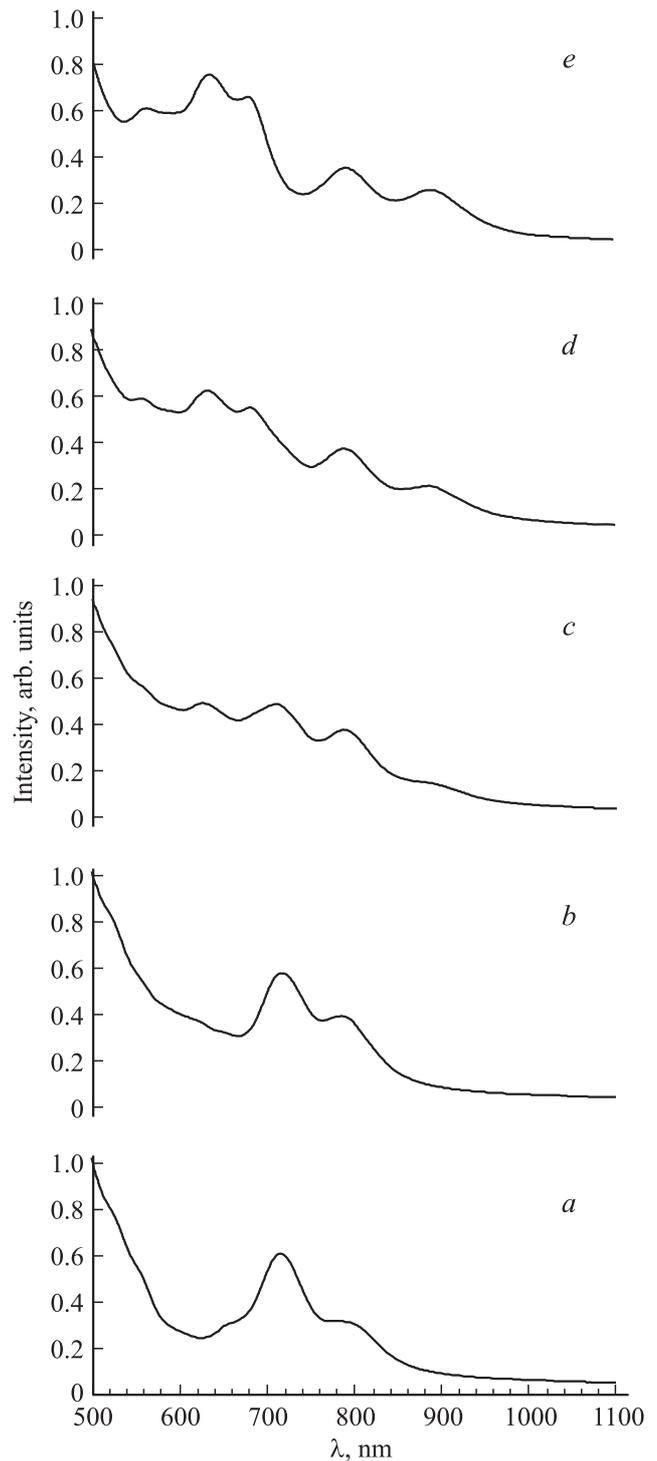


Рис. 5. Спектры оптического поглощения $Gd_2C_2@C_{82}(C_s)$, вычисленные при различных значениях переноса заряда N_e : $a - 0$, $b - -1$, $c - -2$, $d - -3$, $e - -4$.

уровни становятся невозможными. В результате полоса поглощения при 720 nm смещается в коротковолновую область, что связано с уменьшением максимальных значений энергий переходов с уровней с энергиями от -1.042 до -0.009 eV на уровни 1.509 , 1.680 и 1.690 eV.

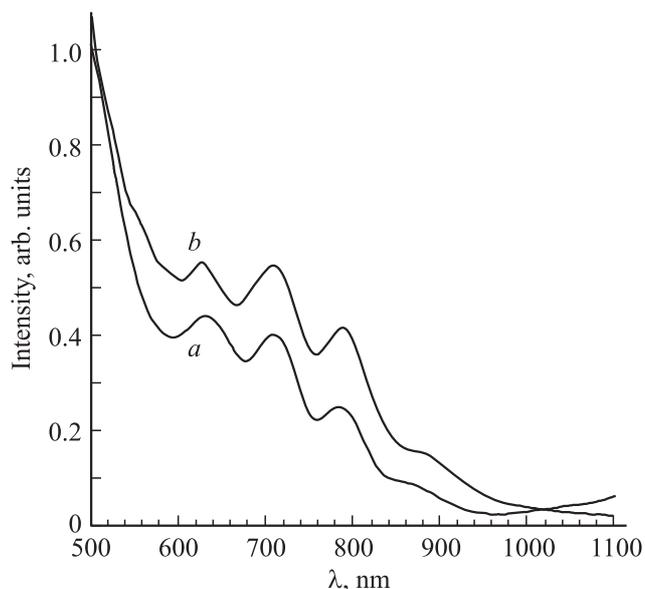


Рис. 6. Спектр оптического поглощения $Gd_2C_2@C_{82}(C_5)$, измеренный (a), и вычисленный при переносе заряда $-2e$ (b).

Увеличение переноса заряда от нуля до $-4e$ приводит к тому, что значение длины волны, при котором имеет место максимум, уменьшается с 720 nm до 710 nm (при $N_e = -2$) и до 680 nm (при $N_e = -3e, -4e$).

Энергетические уровни верхней хаббардовской подзоны, соответствуют состояниям электронов, когда на одном узле находятся два электрона. Вероятность переходов с этих уровней по сравнению с переходами с других уровней будет на порядок меньше. Этот факт учтен при получении спектров оптического поглощения, представленных на рис. 5.

Анализ экспериментальных и расчетных данных показывает, что теоретическая кривая, соответствующая переносу заряда, равному $N_e = -2e$, наилучшим образом совпадает с экспериментальной кривой, представленной на рис. 2. На рис. 6 представлено совмещение теоретической и экспериментальной кривой. Видно, что наблюдается очень хорошее согласие. Этот факт позволяет сделать вывод о том, что в исследуемой системе $Gd_2C_2@C_{82}(C_5)$ от внедренного карбидного кластера Gd_2C_2 два электрона переходят на фуллереновую оболочку, как и в случае ЭФ $Sc_2@C_{84}$ [2]. Оптический спектр $Gd_2C_2@C_{82}(C_5)$ идентичен оптическим спектрам известных ЭФ $M_2C_2@C_{82}$, где $M = Y, Sc, Er$ с углеродным каркасом симметрии $C_5(6)$. Следовательно, можно предположить, что энергетические спектры этих ЭФ одинаковые и имеет место такой же перенос заряда ($N_e = -2e$).

4. Заключение

Сравнение экспериментальных данных с теоретическими расчетами, выполненными в рамках модели Хаб-

барда в предположении, что в указанных системах имеет место сильное кулоновское взаимодействие электронов на одном узле, позволило полностью объяснить измеренный спектр оптического поглощения переходами в π -электронной подсистеме ЭФ $Gd_2C_2@C_{82}(C_5)$. Такой подход позволяет детально исследовать фуллерены, их эндо- и экзопроизводные в рамках модели Хаббарда как электронных систем с сильными корреляциями.

Авторы благодарят В.М. Мартыненко за масс-спектрометрические исследования эндокриных металлофуллеренов.

Список литературы

- [1] A.A. Popov, S. Yang, L. Dunsch. Chem. Rev. **113**, 5989 (2013).
- [2] C.R. Wang, T. Kai, T. Tomiyama, T. Yoshida, Y. Kobayashi, E. Nishibori, M. Takata, M. Sakata, H. Shinohara. Angew. Chem., Int. Ed. **40**, 397 (2001).
- [3] H. Shinohara. Rep. Prog. Phys. **63**, 843 (2000).
- [4] T. Inoue, T. Tomiyama, T. Sugai, T. Okazaki, T. Suematsu, N. Fujii, H. Utsumi, K. Nojima, H. Shinohara. J. Phys. Chem. B **108**, 7573 (2004).
- [5] А.А. Левин. Введение в квантовую химию твердых тел. Химия, М. (1974). 237 с.
- [6] Д.А. Бочвар, Е.Г. Гальперн. Докл. АН СССР **209**, 610 (1973).
- [7] R.C. Haddon, L.E. Brus, K. Raghavachari. Chem. Phys. Lett. **125**, 459 (1986).
- [8] Y. Lin, W. Cai, X. Shao. J. Mol. Struct. THEOCHEM **760**, 153 (2006).
- [9] X. Liu, T.G. Schmalz, D.J. Klein. Chem. Phys. Lett. **188**, 550 (1992).
- [10] T.O. Wehling, E. Sasioglu, C. Friedrich, A.I. Lichtenstein, M.I. Katsnelson, S. Blugel. Phys. Rev. Lett. **106**, 236805 (2011).
- [11] Ю.А. Изюмов, Э.З. Курмаев. УФН **178**, 1, 25 (2008).
- [12] Б.В. Лобанов, А.И. Мурзашев. ФТТ **55**, 797 (2013).
- [13] И.Е. Кареев, В.П. Бубнов, Д.Н. Федутин. ЖТФ **79**, 11, 134 (2009).
- [14] V.P. Bubnov, I.S. Krainskii, E.B. Yagubskii, E.E. Lauhkina, N.G. Spitsina, A.V. Dubovitskii. Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol., Sect C **4**, 169 (1994).
- [15] V.P. Bubnov, E.E. Lauhkina, I.E. Kareev, V.K. Koltover, T.G. Prokhorova, E.B. Yagubskii, Y.P. Kozmin. Chem. Mater. **14**, 1004 (2002).
- [16] И.Е. Кареев, В.М. Некрасов, В.П. Бубнов. ЖТФ **85**, 1, 104 (2015).
- [17] И.Е. Кареев, В.П. Бубнов, Э.Б. Ягубский. Изв. АН. Сер. хим. **11**, 2067 (2007).
- [18] H. Shinohara. Rep. Prog. Phys. **63**, 843 (2000).
- [19] A.A. Popov, I.E. Kareev, N.B. Shustova, S.F. Lebedkin, S.H. Strauss, O.V. Boltalina, L. Dunsch. Chem. Eur. J. **14**, 107 (2008).
- [20] S. Yang, F. Liu, C. Chen, M. Jiao, T. Wei. Chem. Commun. **47**, 11822 (2011).

- [21] H. Yang, C. Lu, Z. Liu, H. Jin, Y. Che, M.M. Olmstead, A.L. Balch. *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 17 296 (2008).
- [22] Г.И. Миронов, А.И. Мурзашев. *ФТТ* **53**, 2273 (2011).
- [23] А.И. Мурзашев. *Изв. вузов. Физика* **55**, 49 (2012).
- [24] А.И. Мурзашев, Т.Э. Назарова. *ФММ* **115**, 675 (2014).
- [25] А.И. Мурзашев, Т.Э. Назарова. *ЖЭТФ* **146**, 1026 (2014).
- [26] J. Hubbard. *Proc. Roy. Soc. A* **276**, 238 (1963).
- [27] Л.Н. Сидоров, М.А. Юровская, А.Я. Борщевский, И.В. Трушков, И.Н. Иоффе. *Фуллерены. Экзамен*, М. (2005). 668 с.
- [28] Г.И. Миронов. *ФТТ* **49**, 527 (2007).
- [29] А.В. Николаев, Б.Н. Платухин. *Успехи химии* **79**, 803 (2010).