

17,09

Энергетический спектр и спектры оптического поглощения эндоэдральных металлофуллеренов с Gd или Ho как сильно коррелированных π -электронных систем

© В.П. Бубнов¹, И.Е. Кареев¹, Б.В. Лобанов², А.И. Мурзашев², В.М. Некрасов^{1,3}

¹ Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

² Марийский государственный университет, Йошкар-Ола, Россия

³ Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

E-mail: nanotubes59@mail.ru

(Поступила в Редакцию 4 августа 2015 г.)

В окончательной редакции 27 января 2016 г.)

Синтезированы и выделены изомерно чистые эндоэдральные металлофуллерены $Gd@C_{82}(C_{2v})$, $Ho@C_{82}(C_{2v})$ и их моноанионы. Изучены спектры оптического поглощения растворов полученных соединений в о-дихлорбензоле. В рамках модели Хаббарда вычислен энергетический спектр изомера симметрии C_{2v} (№ 9) фуллерена C_{82} . На основе полученного спектра смоделированы спектры оптического поглощения эндоэдральных металлофуллеренов $Gd@C_{82}$ и $Ho@C_{82}$ и их моноанионов. Проведено сравнение теоретических спектров оптического поглощения с экспериментальными и установлено, что наблюдается качественное согласие между ними.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта МарГУ № 2014-003а и РФФИ (гранты № 13-03-01291-а, 14-08-00824-а и 16-03-00810-а).

1. Введение

Фуллерены, как и многие соединения на основе углерода, имеют большое количество изомеров, число которых растет с увеличением числа атомов в фуллерене [1]. Установлено, что наиболее устойчивыми являются те фуллерены, в которых каждый пятиугольник отделен от других пятиугольников шестиугольниками [2]. Это так называемое правило изолированных пятиугольников (Isolated Pentagon Rule, IPR). Фуллерены C_{60} и C_{70} имеют только по одному структурному изомеру, удовлетворяющему IPR, в то же время высшие фуллерены C_{76} , C_{78} , C_{80} , C_{82} , C_{84} , C_{86} и др. имеют два и более таких изомеров. В настоящее время интенсивно развиваются экспериментальные исследования эндоэдральных металлофуллеренов (ЭМФ) на основе фуллерена C_{82} , который имеет девять изомеров, удовлетворяющих IPR. Исследование продуктов электродугового испарения чистого графита показало, что в процессе синтеза образуется только один изомер C_2 фуллерена C_{82} [3]. В то же время три других изомера фуллерена C_{82} : C_s (№ 6), C_{3v} (№ 8), C_{2v} (№ 9) (номера приведены согласно Атласу фуллеренов [4]) — были синтезированы и выделены только в виде ЭМФ. Они представляют собой систему, состоящую из фуллерена, внутрь которого внедрены один или несколько атомов металла. Вероятно, в случае образования ЭМФ происходит стабилизация углеродного каркаса за счет внедренного внутрь фуллереновой клетки металла [5]. Известно, что внедрение внутрь фуллерена атома металла или другой частицы приводит

к появлению в π -электронной подсистеме „лишних“ электронов, число которых зависит от валентности или зарядового состояния внедренной частицы [6–8]. Таким образом, при изучении ЭМФ важной задачей является определение величины переноса заряда от инкапсулированной внутрь фуллерена частицы на его каркас.

ЭМФ $M@C_{82}$ с атомами Y, La, Ce, Pr, Nd, Gd, Dy Ho имеют степень переноса заряда от внедренного атома на углеродный каркас, равную трем [6–8], а в случае моноанионов число дополнительных электронов на фуллерене равно четырем. В работе [9] показано, что ЭМФ $Ho@C_{82}$ при взаимодействии с донором электронов $K(18-crown-6)[C(C_6Cl_5)_3]$ переходит в моноанион, что приводит к изменению в спектре оптического поглощения. Полоса поглощения из области 970 nm смещается в область 890 nm. В результате такой операции число „лишних“ электронов в π -электронной подсистеме фуллерена C_{82} симметрии C_{2v} (изомер № 9) увеличивается на единицу. Обнаруженный эффект позволяет более детально изучить изменения в электронном строении ЭМФ $Ho@C_{82}(C_{2v})$ при переходе от нейтрального состояния (три „лишних“ электрона в π -электронной подсистеме, к моноанионному состоянию, когда в π -электронной подсистеме находятся четыре „лишних“ электрона.

Оптические свойства фуллеренов и ЭМФ определяются их электронным строением и зависят от геометрии углеродного каркаса. Атомы углерода в фуллеренах находятся в sp^2 -гибридизованном состоянии.

Связи, образуемые тремя гибридными σ -орбиталями, формируют остов системы. Четвертый, негибридный электрон формирует π -электронную подсистему. Согласно [10] энергетические уровни σ -электронов лежат на 20 eV ниже уровней π -электронов. Оптические переходы формируются переходами в π -электронной подсистеме между верхней заполненной молекулярной орбиталью (НОМО) и нижней вакантной молекулярной орбиталью (LUMO). Эти электроны являются частично локализованными на узлах системы, поэтому их удобно описывать в рамках приближения слабой связи.

Энергетический спектр фуллерена C_{60} в приближении Хюккеля был вычислен задолго до его синтеза (в 1973 г.) [11]. Последующие расчеты, выполненные как методом Хюккеля, так и методом функционала электронной плотности, не внесли никаких существенных дополнений в энергетический спектр, полученный в [11]. Простой метод Хюккеля позволяет понять главную суть электронного строения фуллеренов, заключающуюся в том, что структура энергетических уровней фуллеренов определяется характером геометрических связей между атомами, т. е. их топологией.

Отметим, что метод Хюккеля и другие методы, такие как различные модификации метода функционала электронной плотности, широко используемые для расчетов энергетического спектра фуллеренов, являются одночастичными. Такие методы значительно упрощают решение задач квантовой механики и позволяют создавать автоматические программные комплексы [12]. Однако при их использовании необходимо помнить о приближениях, которые были сделаны. Суть этих приближений состоит во введении среднего поля, которое затушевывает многие эффекты. Но эти эффекты в ряде случаев могут приводить к существенной перестройке электронной структуры. По всей видимости, такая ситуация наблюдается в фуллеренах. Несмотря на обширный экспериментальный и теоретический материал, имеющийся по этим системам, полного согласия результатов экспериментальных и теоретических работ нет. Так, в [13] методом функционала электронной плотности был вычислен энергетический спектр фуллеренов C_{74} . Согласно результатам этой работы, щель между НОМО и LUMO должна составлять ~ 0.01 eV, однако экспериментального подтверждения этому нет.

Отметим в связи с этим, что в углеродных системах с sp^2 -гибридизацией кулоновское взаимодействие двух π -электронов на одном узле является подавляюще большим параметром по сравнению со всеми остальными. В [10] методами квантовой химии было показано, что параметр кулоновского взаимодействия U в углеродной плоскости составляет величину ~ 10 eV, что было подтверждено позднее более точными методами [14]. Во всех же расчетных методах, упомянутых выше, кулоновское взаимодействие электронов на одном узле, если и учитывается, то лишь через его влияние на значения других параметров модели. Однако известно,

что в системах с большим кулоновским взаимодействием на одном узле в ряде случаев происходит коренная перестройка энергетического спектра: возникает сильно коррелированное состояние [15]. Судя по всему, такая ситуация имеет место и в фуллеренах, в которых, как и в углеродной плоскости, где параметр $U \sim 10$ eV, атом углерода находится в sp^2 -гибридизованном состоянии. Наиболее последовательно сильное кулоновское взаимодействие электронов на одном узле и сильно коррелированное состояние могут быть описаны в рамках модели Хаббарда [16]. Такой подход был апробирован нами в работах [17–22], где в рамках модели Хаббарда были вычислены энергетические спектры и смоделированы спектры оптического поглощения фуллеренов C_{60} , C_{70} , C_{72} , C_{74} , C_{80} и C_{82} (изомер № 6 симметрии C_s) и их эндодральных комплексов.

Настоящая работа посвящена синтезу, выделению, а также теоретическому и экспериментальному исследованию оптических свойств ЭМФ $Gd@C_{82}$, $Ho@C_{82}$ на основе молекулы C_{82} симметрии C_{2v} (изомер № 9) и их моноанионов.

2. Эксперимент

2.1. Синтез и выделение ЭМФ. Сажа, содержащая ЭМФ с гадолинием или гольмием, получалась испарением композитных графитовых электродов в разработанном и изготовленном нами электродуговом реакторе [23–25]. ЭМФ выделялись из сажи экстракцией о-дихлорбензолом в атмосфере аргона при температуре кипения растворителя. Изомерно чистые ЭМФ $Gd@C_{82}(C_{2v})$, $Ho@C_{82}(C_{2v})$ получались методом многостадийной полупрепаративной высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) [26] с последовательным использованием колонок с двумя типами сорбентов Cosmosil Buckyprep (10×250 mm) и Riges Buckyclutcher (10×250 mm). В качестве элюента использовался толуол, длина волны УФ-детектора составляла 310 nm. Раствор ЭМФ $Gd@C_{82}(C_{2v})$, $Ho@C_{82}(C_{2v})$, где они находятся в виде моноанионов, получен по методике, описанной в работе [27].

Масс-спектрометрический анализ образцов ЭМФ проводился на масс-спектрометре с электроспрейным ионным источником LCMS 2020 (Liquid chromatograph mass spectrometer, Shimadzu). Оптический спектр поглощения регистрировался в диапазоне длин волн от 300 до 1100 nm на спектрофотометре HP-8453 („Hewlett-Packard“) в стандартных кварцевых кюветках толщиной 10 mm. По данным спектрофотометрии, ВЭЖХ и масс-спектрометрического анализа чистота выделенных ЭМФ $Gd@C_{82}(C_{2v})$, $Ho@C_{82}(C_{2v})$ и их моноанионов составила $\sim 98\%$.

2.2. Моделирование спектров оптического поглощения ЭМФ. Фуллерен C_{82} (изомер № 9), диаграмма Шлегеля которого приведена на рис. 1, будем описывать как систему, состоящую из 82 атомов углеро-

Энергетические уровни фуллерена C₈₂ (C_{2v}, изомер № 9) и их кратности вырождения

E _n , eV	M _n								
-5.734	1	-3.488	1	-0.740	1	2.391	1	5.347	1
-5.560	1	-3.365	2	-0.709	1	2.746	1	5.407	1
-5.560	1	-3.352	1	-0.704	1	2.820	1	5.458	1
-5.550	1	-3.294	1	-0.699	1	2.841	1	5.564	1
-5.230	1	-3.127	1	-0.627	1	2.885	1	5.615	1
-5.230	1	-3.114	1	-0.611	1	2.890	1	5.621	1
-5.228	1	-3.098	1	-0.448	1	2.897	1	5.707	1
-5.228	1	-2.860	1	-0.435	1	2.920	1	5.801	1
-5.181	1	-2.724	1	-0.140	1	2.921	1	5.808	1
-4.833	1	-2.333	1	-0.131	1	2.930	5	5.848	1
-4.822	1	-2.196	1	-0.056	1	3.326	1	5.889	2
-4.765	1	-1.953	1	-0.042	1	3.427	1	5.944	1
-4.746	1	-1.932	1	-0.036	1	3.445	1	5.987	1
-4.697	1	-1.913	2	-0.021	1	3.465	1	6.100	1
-4.693	1	-1.734	1	0.000	1	3.474	1	6.199	1
-4.669	1	-1.712	1	1.326	1	3.572	1	6.320	1
-4.314	1	-1.653	1	1.498	1	3.695	2	6.350	1
-4.240	1	-1.602	1	1.499	1	3.708	1	6.356	1
-4.219	1	-1.496	1	1.510	1	3.766	1	6.361	1
-4.175	1	-1.445	1	1.830	1	3.933	1	6.433	1
-4.170	1	-1.439	1	1.830	1	3.946	1	6.450	1
-4.163	1	-1.353	1	1.832	1	3.962	1	6.611	1
-4.140	1	-1.259	1	1.832	1	4.200	1	6.625	1
-4.138	1	-1.252	1	1.879	1	4.336	1	6.920	1
-4.128	5	-1.212	2	2.227	1	4.727	1	6.928	1
-3.734	1	-1.171	1	2.237	1	4.864	1	7.004	1
-3.633	1	-1.116	1	2.295	1	5.107	1	7.018	1
-3.615	1	-1.073	1	2.313	1	5.128	1	7.024	1
-3.595	1	-0.961	1	2.363	1	5.147	2	7.039	1
-3.586	1	-0.861	1	2.367	1	5.326	1	7.060	1

да, в рамках модели Хаббарда [16]:

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

Здесь ε — собственная энергия электрона, U — энергия кулоновского взаимодействия на одном узле, B — ин-

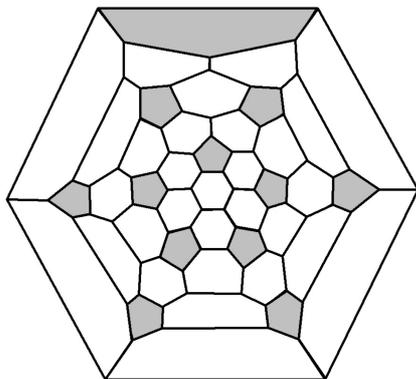


Рис. 1. Диаграмма Шлегеля изомера № 9 (C_{2v}) фуллерена C₈₂.

теграл перескока между соседними узлами, $a_{i,\sigma}^+$, $a_{i,\sigma}$ — операторы рождения и уничтожения электронов на узлах i со спином σ , а $n_{i,\sigma}$ — оператор числа частиц в узле i со спином σ . Суммирование по i производится по всем узлам системы, а по j (во втором слагаемом) — по узлам, соседним по отношению к узлу i .

Энергетический спектр был рассчитан, как и в работах [17–22], в приближении статических флуктуаций в рамках модели Хаббарда. Следует отметить, что параметры U и B являются модельными параметрами, вычисление точного значения которых для каждой системы представляет отдельную задачу, сравнимую по сложности с задачей, решенной в [14]. Поэтому при расчетах эти параметры обычно выбираются путем сравнения результатов расчета с экспериментальными данными.

Энергетический спектр исследуемой системы находится как полюса Фурье-образа функции Грина

$$G_i(\tau) = \langle [a_{i,\sigma}^+(\tau), a_{i,\sigma}(0)]_+ \rangle. \tag{2}$$

Здесь $a_{i,\sigma}^+(\tau)$ — оператор рождения электрона в узле i , взятый в представлении Гейзенберга с мацубаровским мнимым временем τ , угловые скобки означают усреднение, а квадратные скобки с индексом „плюс“ — антикоммутиатор.

Результаты расчета энергетического спектра приведены в таблице. Энергии уровней обозначены E_n , а их кратности вырождения — M_n . В таблице уровни с отрицательными значениями E_j заняты, с положительными — вакантны. Из таблицы видно, что энергетический спектр исследуемого фуллерена состоит из 150 уровней, шесть из которых двукратно вырождены, два — пятикратно, а остальные уровни не вырождены. Каждый уровень вследствие сильного кулоновского взаимодействия занят одним электроном с произвольной ориентацией спина, а не двумя электронами со спинами „вверх“ и „вниз“, как в ранних расчетах (см., например, [11,13]). Из данных таблицы видно, что расстояние между НОМО и ЛУМО составляет 1.326 eV, что качественно согласуется с [28].

Спектры оптического поглощения вычислены в приближении молекулярных орбиталей [29], согласно которому все уровни делятся на группы с $L = 0, 1, \dots$. Количество состояний в каждой группе равно $2L + 1$, а переходы возможны лишь между группами, для которых разность L равна $\Delta L = \pm 1$. Далее были выбраны пары занятых и незанятых состояний, удовлетворяющие этому правилу. Зависимость интенсивности поглощения от энергии фотона ω вычислялась по формуле

$$I(\omega) \sim \sum \frac{M_k M_n}{(\omega - \Delta E_i)^2 + \delta^2}. \quad (3)$$

где

$$\Delta E_i = E_k - E_n.$$

Здесь M_k, M_n — кратности вырождения уровней E_k, E_n , для которых выполняется условие $\Delta L = \pm 1$, а суммирование по i идет по всем таким парам.

Для моделирования спектров оптического поглощения ЭМФ — $\text{Gd}@C_{82}$, $\text{Ho}@C_{82}$ — и их моноанионов в электронную подсистему фуллерена C_{82} было добавлено три и четыре электрона соответственно. Из таблицы видно, что в случае переноса трех электронов будут заняты уровни 1.326, 1.498 и 1.499 eV, а при переносе четырех электронов — уровни 1.326, 1.498, 1.499 и 1.510 eV.

3. Результаты и обсуждение

Спектры оптического поглощения, рассчитанные на основе энергетического спектра молекулы C_{82} с учетом добавления дополнительных трех или четырех электронов, приведены на рис. 2–5, где жирной линией показаны экспериментальные кривые, тонкой — теоретические. Согласно теоретическим кривым, в области длин волн от 500 до 1100 nm, в случае переноса трех электронов имеют место полосы поглощения при 650, 800 и 900 nm. Из анализа энергетического спектра видно (рис. 6), что полоса поглощения на теоретической кривой при 650 nm формируется переходами между группой уровней в области энергий от -0.740 до -0.611 eV и группой уровней в области энергий от 1.830 до 1.879 eV. Слабо выраженная полоса поглощения, наблюдаемая на

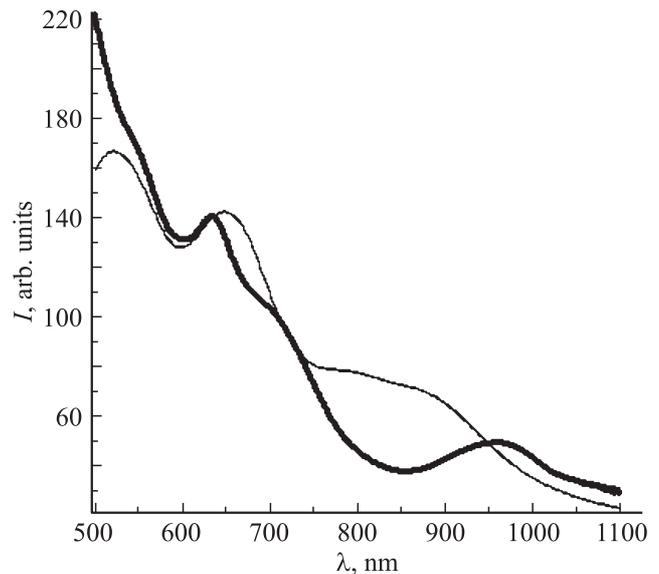


Рис. 2. Спектр оптического поглощения $\text{Gd}@C_{82}$ в толуоле (жирная линия) и спектр оптического поглощения, рассчитанный для молекулы C_{82} с учетом добавления в систему трех электронов (тонкая линия).

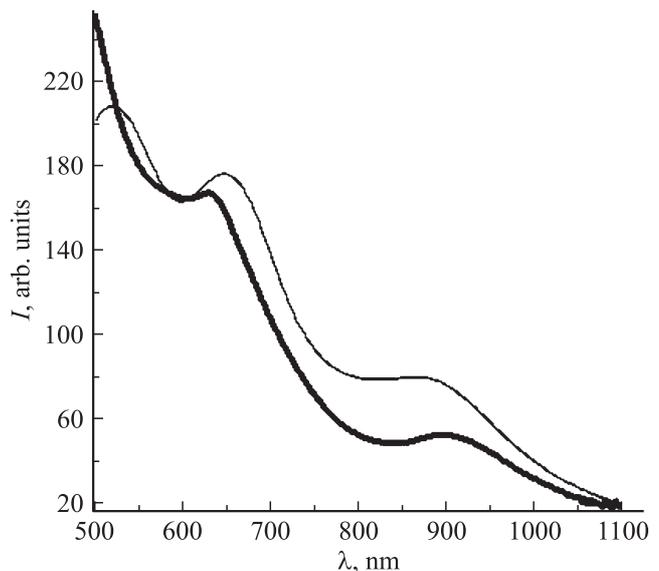


Рис. 3. Спектр оптического поглощения моноаниона $\text{Gd}@C_{82}$ в бензонитриле (жирная линия) и спектр оптического поглощения, рассчитанный для молекулы C_{82} с учетом добавления в систему четырех электронов (тонкая линия).

теоретической кривой при 800 nm, формируется переходами с группы уровней в области энергий от -0.056 до 0.0 eV на уровень 1.510 eV. Эта полоса слабо выражена, так как переход электрона происходит только на один уровень. Полоса поглощения при 900 nm формируется переходами с двух уровней: 1.498 и 1.499 eV на группу уровней в области энергий от 2.890 до 2.930 eV. На экспериментальных кривых, соответствующих переносу заряда, равному трем электронам, наблюдаются две

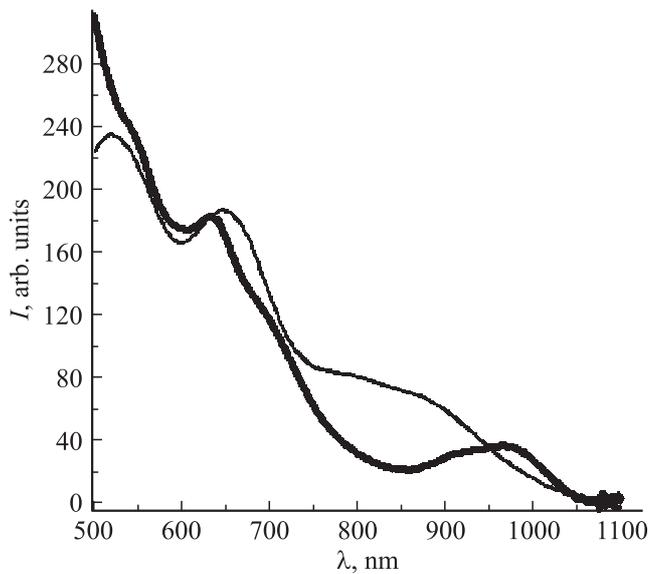


Рис. 4. Спектр оптического поглощения Ho@C₈₂ в толуоле (жирная линия) и спектр оптического поглощения, рассчитанный для молекулы C₈₂ с учетом добавления в систему трех электронов (тонкая линия).

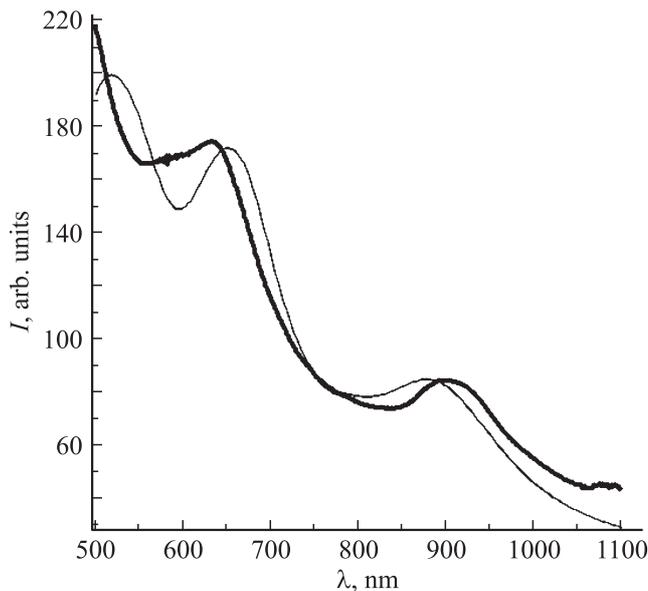


Рис. 5. Спектр оптического поглощения моноаниона Ho@C₈₂ в бензонитриле (жирная линия) и спектр оптического поглощения, рассчитанный для молекулы C₈₂ с учетом добавления в систему четырех электронов (тонкая линия).

выраженные характерные полосы поглощения при 633 и 965 nm и в случае Ho@C₈₂ слабо выраженная полоса поглощения при 880 nm. Полоса при 880 nm в случае Gd@C₈₂ практически не проявляется. Таким образом, экспериментально наблюдаемая полоса в районе 650 nm согласуется с расчетными данными, а полоса при 965 nm смещена в расчетном спектре в коротковолновую область к 900 nm. В случае переноса четырех дополнительных электронов в исследуемой области длин

волн наблюдается полное согласие с экспериментом. На обеих кривых имеются полосы поглощения при 630 и 900 nm, которые связаны с теми же переходами, что и случае переноса трех электронов. Отсутствие полосы поглощения при 800 nm на теоретических кривых объясняется тем, что при переносе четырех электронов уровень 1.510 eV, переходом на который формировалась эта полоса поглощения, занят.

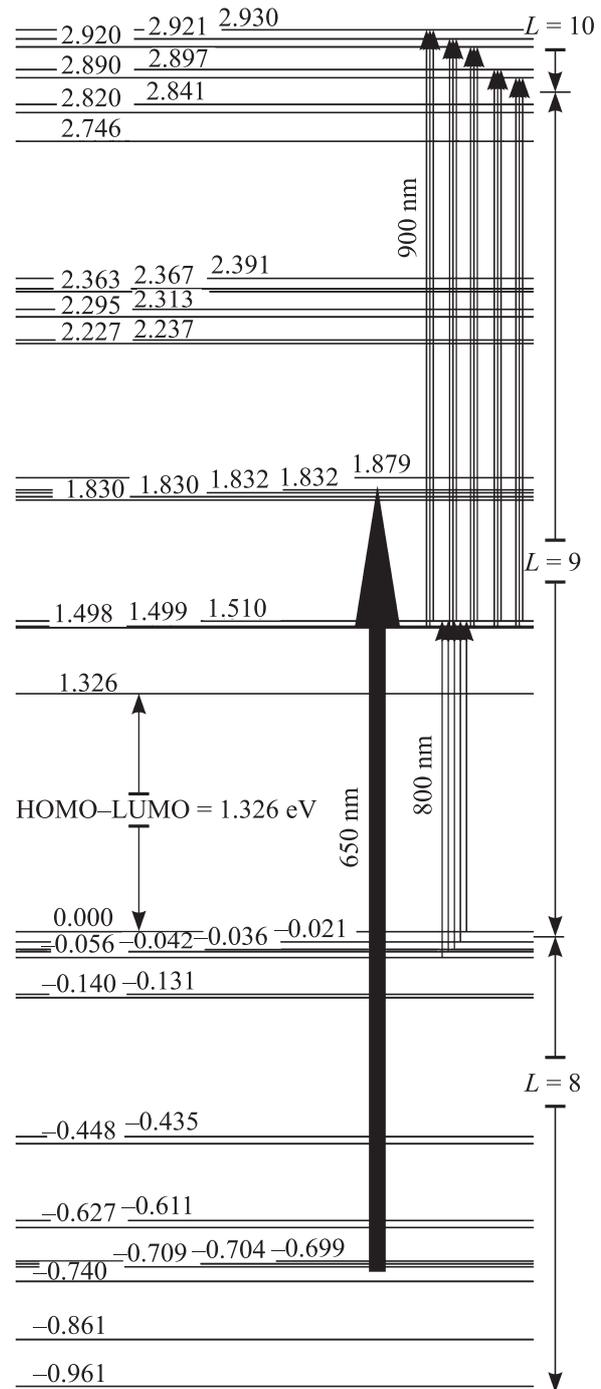


Рис. 6. Переходы в Gd@C₈₂ и Ho@C₈₂, вносящие вклад в спектр оптического поглощения в рамках нашего расчета. Энергии уровней указаны в eV.

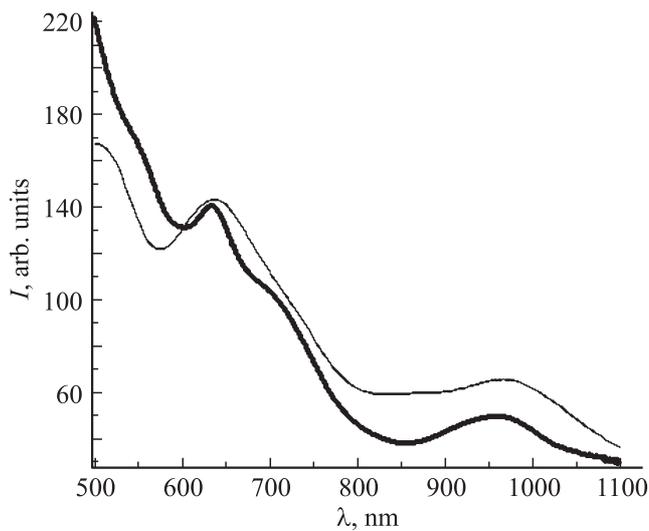


Рис. 7. Спектр оптического поглощения $Gd@C_{82}$ в толуоле (жирная линия) и спектр оптического поглощения, рассчитанный для молекулы C_{82} с учетом добавления в систему трех электронов и с учетом нескомпенсированного спина (тонкая линия).

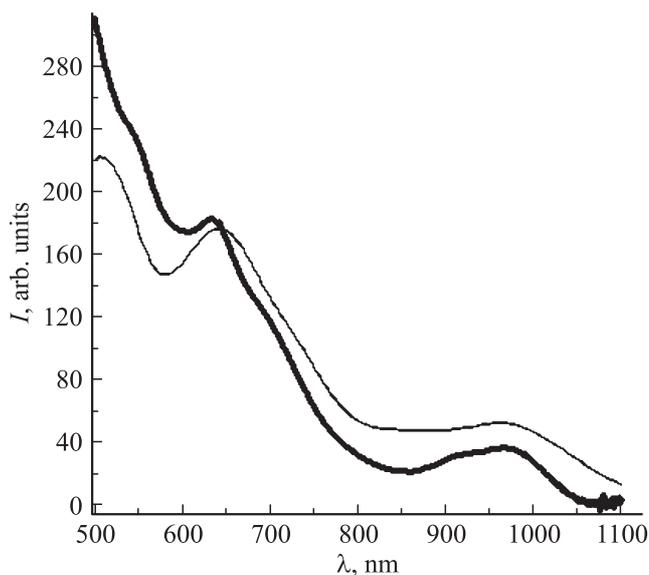


Рис. 8. Спектр оптического поглощения $Ho@C_{82}$ в толуоле (жирная линия) и спектр оптического поглощения, рассчитанный для молекулы C_{82} с учетом добавления в систему трех электронов и с учетом нескомпенсированного спина (тонкая линия).

Таким образом, при добавлении в электронную систему молекулы C_{82} четырех дополнительных электронов наблюдается полное согласие теоретических и экспериментальных кривых как для моноаниона $Gd@C_{82}$, так и для моноаниона $Ho@C_{82}$. При добавлении трех электронов такого согласия нет. Следует отметить, что полосы поглощения при 800 и 900 нм, для которых наблюдается расхождение теоретических и экспериментальных кри-

вых (рис. 2, 4), обусловлены переходами с уровней или на уровни, которые заняты дополнительными электронами, перешедшими с внедренных атомов. Эти электроны являются „лишними“ для π -электронной подсистемы фуллерена C_{82} . Их состояния соответствуют ситуации, в которой один узел занят двумя электронами. Энергия этих состояний пропорциональна параметру кулоновского взаимодействия U . Вследствие этого дополнительные электроны могут свободно мигрировать по фуллереновой оболочке. Исходя из энергетических соображений вполне возможно, что эти „лишние“ электроны будут стремиться образовывать связанные синглетные пары. В таком случае система из нечетного числа „лишних“ электронов будет иметь нескомпенсированный спин и взаимодействие этого спина с молекулярным магнитным полем сильно коррелированных электронов остова фуллерена может вызвать смещение их энергетических уровней. Так, согласно $t-j$ -модели [30], параметр эффективного взаимодействия избыточных электронов с системой сильно коррелированных электронов $J \sim B^2/U$. Оценка при наших значениях параметров $U = 7.245$ eV, $B = -1.0$ eV дает величину J порядка 0.13 eV. Вследствие этого взаимодействия энергии уровней 1.498 и 1.499 eV могут увеличиться до 1.63 eV. Тогда переходы с этих уровней на группу уровней с энергиями от 2.890 до 2.930 eV сформируют полосу поглощения на длине волны ~ 960 нм. На рис. 7 и 8 показаны экспериментальные (жирная линия) и теоретические (тонкая линия) спектры оптического поглощения исследуемых систем. Теоретический спектр оптического поглощения получен на основе энергетического спектра, в котором энергии уровней 1.326, 1.498, 1.499 и 1.510 eV были увеличены на 0.13 eV. Видно, что имеется почти идеальное согласие экспериментальных и теоретических кривых.

Система с четным числом „лишних“ электронов вследствие своей возможной связанности в синглетные пары взаимодействует с молекулярным полем сильно коррелированных электронов остова фуллерена очень слабо. Поэтому энергии уровней 1.498 и 1.499 eV не изменяются, и полоса поглощения, формируемая переходами с этих уровней, не смещается в длинноволновую область.

4. Заключение

Таким образом, ЭМФ на основе фуллерена C_{82} симметрии C_{2v} (изомер № 9) — $Gd@C_{82}$, $Ho@C_{82}$ — и их моноанионы хорошо описываются в рамках модели Хаббарда как сильно коррелированные π -электронные системы. Такой подход позволяет объяснить на качественном уровне экспериментальные спектры оптического поглощения этих систем, а дополнительный учет взаимодействия нескомпенсированного спина с молекулярным магнитным полем сильно коррелированных электронов остова фуллерена в случае нечетного количества дополнительных электронов в системе позволяет достичь хорошего согласия экспериментальных и теоретических спектров оптического поглощения эндодральных металлофуллеренов $Gd@C_{82}$ и $Ho@C_{82}$.

Список литературы

- [1] Л.Н. Сидоров, М.А. Юровская, А.Я. Борщевский, И.В. Трушков, И.Н. Иоффе. Фуллерены. Экзамен, М. (2005). 668 с.
- [2] T.G. Schmalz, W.A. Seitz, D.G. Klein, G.E. Hite. *J. Am. Chem. Soc.* **110**, 1113 (1988).
- [3] M. Zalibera, A.A. Popov, M. Kalbac, P. Rapta, L. Dunsch. *Chem. Eur. J.* **14**, 32, 9960 (2008).
- [4] P.W. Fowler, D.E. Manolopoulos. *An atlas of fullerenes*. Clarendon, Oxford (1995). 256 p.
- [5] Y. Chai, T. Cuo, C. Jin, R.E. Haufler, L.P.F. Chibante, J. Fure, L. Wang, J.M. Alford, R.E. Smalley. *J. Phys. Chem.* **95**, 7564 (1991).
- [6] А.В. Елецкий. *УФН* **170**, 2, 113 (2000).
- [7] H. Shinohara. *Rep. Prog. Phys.* **63**, 843 (2000).
- [8] A.A. Popov, S. Yang, L. Dunsch. *Chem. Rev.* **113**, 5989 (2013).
- [9] В.М. Некрасов, В.П. Бубнов, В.М. Мартыненко, И.Е. Кареев, Е. Лаухина, J. Veciana, C. Rovira. *Изв. АН. Сер. хим.* **10**, 2473 (2015).
- [10] А.А. Левин. *Введение в квантовую химию твердых тел*. Химия, М. (1974). С. 237.
- [11] Д.А. Бочвар, Е.Г. Гальперн. *ДАН СССР* **209**, 610 (1973).
- [12] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, P.M.W. Gill, B.G. Johnson, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, T.A. Keith, G.A. Petersson, J.A. Montgomery, K. Raghavachari, M.A. Al-Laham, V.G. Zakrzewski, J.V. Ortiz, J.B. Foresman, J. Cioslowski, B.B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C.Y. Peng, P.Y. Ayala, W. Chen, M.W. Wong, J.L. Andres, E.S. Replogle, R. Gomperts, R.L. Martin, D.J. Fox, J.S. Binkley, D.J. Defrees, J. Baker, J.P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, J.A. Pople. *Gaussian 94*, Rev. E. I. Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, (1995).
- [13] Y. Lin, W. Cai, X. Shao. *J. Mol. Struct.: THEOCHEM* **760**, 153 (2006).
- [14] T.O. Wehling, E. Sasioglu, C. Friedrich, A.I. Lichtenstein, M.I. Katsnelson, S. Blugel. *Phys. Rev. Lett.* **106**, 236 805 (2011).
- [15] Ю.А. Изюмов, Э.З. Курмаев. *УФН* **178**, 1, 25 (2008).
- [16] J. Hubbard. *Proc. Roy. Soc. A* **276**, 238 (1963).
- [17] Г.И. Миронов, А.И. Мурзашев. *ФТТ* **53**, 2273 (2011).
- [18] А.И. Мурзашев. *Изв. вузов. Физика* **55**, 49 (2012).
- [19] А.И. Мурзашев, Т.Э. Назарова. *ФММ* **115**, 675 (2014).
- [20] А.И. Мурзашев, Т.Э. Назарова. *ЖЭТФ* **146**, 1026 (2014).
- [21] Б.В. Лобанов, А.И. Мурзашев. *ФТТ* **55**, 797 (2013).
- [22] И.Е. Кареев, В.П. Бубнов, А.И. Мурзашев, Б.В. Лобанов. *ФТТ* **57**, 2254 (2015).
- [23] И.Е. Кареев, В.П. Бубнов, Д.Н. Федутин. *ЖТФ* **79**, 11, 134 (2009).
- [24] V.P. Bubnov, E.E. Laukhina, I.E. Kareev, V.K. Koltover, T.G. Prokhorova, E.B. Yagubskii, Y.P. Kozmin. *Chem. Mater.* **14**, 1004 (2002).
- [25] И.Е. Кареев, В.М. Некрасов, В.П. Бубнов. *ЖТФ* **85**, 1, 104 (2015).
- [26] И.Е. Кареев, В.П. Бубнов, Э.Б. Ягубский. *Изв. АН. Сер. хим.* **11**, 2067 (2007).
- [27] I.E. Kareev, E. Laukhina, V.P. Bubnov, V.M. Martynenko, V. Lloveras, J. Vidal-Gancedo, M. Mas-Torrent, J. Veciana, C. Rovira. *Chem. Phys. Chem.* **14**, 1670 (2013).
- [28] Y. Ito, T. Okazaki, S. Okubo, M. Akachi, Y. Ohno, T. Mizutani, T. Nakamura, R. Kitaura, T. Sugai, H. Shinohara. *ACS nano* **1**, 5, 456 (2007).
- [29] А.В. Николаев, Б.Н. Плахутин. *Успехи химии* **79**, 803 (2010).
- [30] Ю.А. Изюмов. *УФН* **167**, 5, 465 (1997).