

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ НЕФТЕХИМИИ И КАТАЛИЗА
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК



На правах рукописи

Сабиров Денис Шамилевич

**ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛЯРИЗУЕМОСТИ
ФУЛЛЕРЕНОВ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ**

02.00.04 – Физическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание учёной степени доктора химических наук

Уфа – 2017

СОДЕРЖАНИЕ

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ.....	5
ВВЕДЕНИЕ.....	6
Глава 1. ИССЛЕДОВАНИЯ ПОЛЯРИЗУЕМОСТИ ФУЛЛЕРЕНОВ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ В КОНТЕКСТЕ СОВРЕМЕННОЙ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ.....	12
1.1. Общие понятия.....	12
1.2. Связь поляризуемости с другими физико-химическим параметрами.....	16
1.2.1. Поляризуемость и диэлектрические свойства вещества.....	16
1.2.2. Поляризуемость и межмолекулярные взаимодействия.....	17
1.2.3. Поляризуемость и химические свойства.....	21
1.3. Поляризуемость как аддитивное свойство.....	23
1.4. Известные данные о поляризуемости фуллеренов и их производных.....	29
1.4.1. Экспериментальные исследования поляризуемости фуллеренов и их производных.....	30
1.4.2. Теоретические исследования поляризуемости фуллеренов.....	35
1.4.3. Теоретические исследования экзодральных производных фуллеренов.....	45
1.4.4. Теоретические исследования димеров фуллеренов.....	54
1.4.5. Теоретические исследования эндофуллеренов.....	58
1.4.6. Поляризуемость фуллеренов и родственных структур в анализе физико-химических процессов.....	68
1.5. Заключение к главе 1.....	71
Глава 2. РАСЧЁТНАЯ ЧАСТЬ.....	73
2.1 Квантовохимические методы и программа.....	73
2.2 Краткое описание вычислительных процедур.....	78
Глава 3. ПОЛЯРИЗУЕМОСТЬ ФУЛЛЕРЕНОВ И ФУЛЛЕРЕНОВЫХ ИОНОВ.....	81
3.1. Оценка реакционной способности фуллеренов в реакциях 1,3-диполярного присоединения с использованием индексов поляризуемости.....	81
3.1.1. Основное уравнение для расчёта индексов поляризуемости реакционных центров.....	83
3.1.2. Оценка реакционной способности высших фуллеренов по отношению к озону и диазометану.....	85
3.2. Поляризуемость ионов фуллерена C ₆₀	89
3.3. Заключение к главе 3.....	94

Глава 4. ПОЛЯРИЗУЕМОСТЬ ЭКЗОЭДРАЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ФУЛЛЕРЕНОВ С ПРОСТЫМИ АДДЕНДАМИ.....	95
4.1. Поляризуемость моноаддуктов C_{60} и C_{70} . Влияние структурной изомерии на среднюю поляризуемость производных фуллеренов.....	96
4.2. Поляризуемость бис- и полиаддуктов C_{60} . Влияние изомерии положения на среднюю поляризуемость и анизотропию поляризуемости фуллереновых [2+1]-циклоаддуктов.....	100
4.3. Зависимость средней поляризуемости [2+1]-аддуктов $C_{60}X_n$ ($n = 1-30$) от числа присоединённых аддендов.....	106
4.4. Зависимость средней поляризуемости галоген[60]фуллеренов от числа и взаимного расположения аддендов.....	113
4.5. Депрессия поляризуемости фторфуллеренов $C_{60}F_{36}$ и $C_{60}F_{48}$: сравнение расчётных и экспериментальных данных.....	124
4.6. Поляризуемость других экзоэдральных производных C_{60}	125
4.7. Поляризуемость [1+1]-аддуктов фуллерена C_{70}	130
4.8. Общие замечания о депрессии поляризуемости экзоэдральных производных фуллеренов.....	136
Глава 5. ПОЛЯРИЗУЕМОСТЬ ФУЛЛЕРЕНОВЫХ ДИМЕРОВ И ОЛИГОМЕРОВ.....	141
5.1. Поляризуемость [2+2]-димера $(C_{60})_2$	141
5.2. Поляризуемость [2+2]-димеров C_{70} и малых фуллеренов.....	146
5.3. Поляризуемость [2+2]-олигомеров фуллерена C_{60}	150
5.4. Экзальтация поляризуемости и устойчивость олигомеров $(C_{60})_n$	157
5.5. Поляризуемость [1+1]-димеров фуллерена C_{60}	161
5.6. Заключение к главе 5.....	162
Глава 6. ПОЛЯРИЗУЕМОСТЬ ЭНДОФУЛЛЕРЕНОВ.....	164
6.1. Поляризуемость эндофуллеренов $X@C_N$ ($N = 20, 24, 28, 30, 36, 50, 60$, X – атом благородного газа).....	164
6.2. Поляризуемость эндофуллеренов $X@C_{60}$ (X = H_2O , CH_4 , NH_3 , SiH_4). Коэффициент экранирования атома/молекулы-гостя.....	170
6.3. Депрессия поляризуемости эндоэдральных комплексов гидридов фуллеренов.....	172
6.4. Общие замечания о неаддитивности поляризуемости эндоэдральных комплексов.....	177
Глава 7. АНАЛИЗ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В ФУЛЛЕРЕНСОДЕРЖАЩИХ СИСТЕМАХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ДАННЫХ О ПОЛЯРИЗУЕМОСТИ.....	180
7.1. Депрессия поляризуемости как показатель эффективности экранирования инкапсулированных атомов и молекул в эндофуллеренах.....	180

7.2. Поиск перспективных молекулярных переключателей на основе производных фуллеренов с использованием данных об их поляризуемости.....	185
7.2.1. Фуллеренсодержащие системы «5.6-открытый аддукт ↔ 6.6-закрытый аддукт».....	186
7.2.2. Фуллереновые димеры с гибким мостиком.....	187
7.2.3. Фуллереновые [1+1]-димеры, склонные к обратимой диссоциации.....	189
7.3. Анизотропия поляризуемости фуллереновых бисаддуктов и выходные параметры органических солнечных батарей на их основе.....	191
7.3.1. Бис(дигидронафто)[60]фуллерены.....	193
7.3.2. Бис(индено)[70]фуллерены.....	200
7.3.3. Другие полиаддукты фуллерена C ₇₀	203
7.3.4. Моноаддукты фуллерена C ₇₀	205
7.3.5. Общие замечания о влиянии анизотропии поляризуемости на выходные параметры органических солнечных батарей.....	207
7.3.6. Поиск изомеров бисаддуктов фуллеренов, перспективных в качестве соединений для органических солнечных батарей, с использованием данных об анизотропии поляризуемости.....	212
ВЫВОДЫ.....	219
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	221

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

ИК – инфракрасный

ОСБ – органические солнечные батареи

ППЭ – поверхность потенциальной энергии

РСА – рентгеноструктурный анализ

УНТ – углеродная нанотрубка

ЭПР – электронный парамагнитный резонанс

ЯМР – ядерный магнитный резонанс

DFT – теория функционала плотности (density functional theory)

DOS – приближение силы диполя осциллятора (dipole oscillator strength)

НОМО – высшая занятая молекулярная орбиталь (highest occupied molecular orbital)

LUMO – низшая свободная молекулярная орбиталь (lowest unoccupied molecular orbital)

OQMF – *o*-хинодиметано-метанофуллерен (*o*-quinodimethano-methano-fullerene)

PC₆₁BM, PC71BM – метиловый эфир (фенил-циклопропафуллерен)масляной кислоты (phenyl-C_{61/71}-butyric acid methyl ester)

RPA – приближение случайной фазы (random phase approximation)

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. Фуллерены – класс полиэдрических молекул, состоящих из атомов углерода. Характерными особенностями фуллеренов являются наличие богатой сфероидной системы π -электронов и внутренней полости, в которую могут попадать атомы и молекулы; размер порядка 10^{-9} м (нижняя граница размеров наночастиц); большое число реакционных центров в молекуле и высокая реакционная способность в силу неплоского расположения sp^2 -гибридизованных атомов углерода; строгая регулярность строения (фуллерены построены из шести- и пятичленных циклов) и, как правило, высокие точечные группы симметрии молекул, вплоть до I_h – для C_{60} , самого известного представителя фуллеренов. Сочетание перечисленных структурных особенностей, не свойственное соединениям других классов, обуславливает уникальные физико-химические свойства фуллеренов, которые изучаются уже более 30 лет, и интерес к ним по-прежнему не ослабевает.

Первые работы по химии фуллеренов были посвящены в основном наиболее распространённым фуллеренам C_{60} и C_{70} , и по мере развития методов синтеза и выделения соединений фуллеренов в фокус химических исследований попадают их разнообразные производные – моно-, бис- и полиаддукты, димеры и тримеры, эндоэдральные комплексы. Химическая функционализация и инкапсулирование позволяют регулировать важные физико-химические параметры, например, полярность, склонность к агрегации, фотостабильность, делая производные фуллеренов более эффективными для практического применения по сравнению с исходными фуллеренами. Полученные в настоящее время фуллереновые аддукты и эндофуллерены перспективны в качестве акцепторов электронов для органических солнечных батарей, ингибиторов биохимических радикальных процессов, молекулярных переключателей, радиофармацевтических препаратов и элементов квантовых компьютеров.

В то же время, многие физико-химические свойства соединений фуллеренов остаются малоизученными. В их числе *поляризуемость* (α) – способность молекул приобретать индуцированный дипольный момент во внешнем

электрическом поле. Эта фундаментальная характеристика вещества определяет другие важные физико-химические свойства (диэлектрическую проницаемость, рефракцию и др.) и процессы (образование межмолекулярных комплексов, химические реакции, дисперсионное и индукционное взаимодействие, рэлеевское светорассеяние, электрооптические эффекты и др.), многие из которых лежат в основе приложений фуллеренов и их производных. Таким образом, данные о поляризуемости могут быть использованы для направленного поиска новых соединений фуллеренов с заданными физико-химическими свойствами.

В настоящее время экспериментально изучена поляризуемость ограниченного ряда фуллеренов и их производных (C_{60} , C_{70} , $C_{60}F_{36}$, $C_{60}F_{48}$), что объясняется трудностями измерения (в том числе необходимостью макроскопических количеств вещества высокой чистоты и склонностью фуллереновых аддуктов к диссоциации при высокоэнергетических воздействиях, используемых для измерения α). Поэтому для оценки поляризуемости соединений фуллеренов целесообразно применение теоретических, в первую очередь, квантовохимических методов.

К началу диссертационного исследования данные о поляризуемости производных фуллеренов, полученные с использованием разных квантовохимических приближений, носили фрагментарный характер, были мало пригодны для обобщения и оценки эффективности производных фуллеренов в различных приложениях. Оставалась неизученной связь между поляризуемостью и строением фуллереновых аддуктов – самым распространённым типом производных фуллеренов. В связи с этим систематическое исследование поляризуемости соединений фуллеренов представляется актуальной задачей физической химии фуллеренов.

Цель диссертационной работы – установление связи между строением и поляризуемостью основных типов производных фуллеренов и разработка

теоретических подходов для анализа реакционной способности и эффективности применения фуллеренов в материаловедении с использованием данных о поляризуемости.

Для достижения этой цели в работе решались следующие **задачи**:

1. Поиск зависимости характеристик поляризуемости экзоэдральных аддуктов фуллеренов от природы, числа и взаимного расположения аддендов в молекуле.
2. Поиск корреляции между строением и средней поляризуемостью фуллереновых димеров и олигомеров.
3. Изучение влияния размера фуллеренового каркаса на неаддитивность средней поляризуемости эндофуллеренов.
4. Поиск корреляции между зарядом и средней поляризуемостью ионов C_{60} .
5. Разработка теоретического подхода к оценке реакционной способности фуллеренов с использованием данных об их поляризуемости.
6. Оценка эффективности соединений фуллеренов в материаловедческих приложениях с использованием данных о поляризуемости.

Работа выполнена в соответствии с планами НИР Института нефтехимии и катализа РАН (тема 01201460336 «Механизмы генерации и дезактивации каталитически активных и электронно-возбуждённых ионов лантанидов, фуллеренов и тетраксанов») при финансовой поддержке Программы №27 Президиума РАН (проект «Новые подходы к оценке реакционной способности каркасных наноструктур с использованием индексов кривизны поверхности и индексов поляризуемости», 2009–2011 гг.), Программы №24 Президиума РАН (проект «Новый теоретический подход к конструированию фуллеренсодержащих наноструктур с регулируемыми физико-химическими свойствами с использованием данных об их поляризуемости», 2012–2014 гг.) и гранта РФФИ (проект 16-03-00820 «Теоретическое исследование изомерии и анизотропии поляризуемости полиаддуктов фуллеренов C_{60} и C_{70} , перспективных в качестве электроноакцепторных материалов органических солнечных батарей»).

Научная новизна работы. Впервые проведено систематическое теоретическое исследование поляризуемости основных типов соединений фуллеренов (аддуктов фуллеренов, димеров и олигомеров, фуллереновых ионов, эндофуллеренов) с использованием современных квантовохимических методов расчёта и аддитивных схем.

Установлен ряд важных закономерностей между характеристиками поляризуемости и строением соединений фуллеренов, в частности:

- между средней поляризуемостью фуллереновых аддуктов и числом аддендов в молекуле;
- между размером фуллеренов и неаддитивностью поляризуемости их эндоэдральных комплексов;
- между экзальтацией поляризуемости димеров и олигомеров фуллеренов и расстоянием между фуллереновыми каркасами;
- между средней поляризуемостью и величиной заряда катионов и анионов C_{60} .

Обнаружена взаимосвязь между теоретическими оценками характеристик поляризуемости и свойствами фуллеренов и их производных, известных из эксперимента, в частности:

- между поляризуемостью фуллеренов и олигомеров фуллеренов и их реакционной способностью;
- между анизотропией поляризуемости фуллереновых аддуктов и эффективностью преобразования энергии в органических солнечных батареях на их основе.

Научная и практическая значимость. Найдена зависимость между средней поляризуемостью и строением соединений фуллеренов (аддуктов с органическими и неорганическими аддендами, димеров и олигомеров, эндофуллеренов), которая открывает новые возможности для создания соединений фуллеренов с заданными физико-химическими свойствами.

Сформулировано правило, устанавливающее взаимосвязь между легко вычисляемым свойством фуллереновых аддуктов (анизотропией поляризуемости) и измеряемыми выходными параметрами органических солнечных батарей на их основе (эффективностью преобразования энергии). Это правило позволяет установить *a priori* строение наиболее перспективного соединения и сосредоточить экспериментальные усилия на его синтезе и выделении.

Предложен способ расчёта коэффициента экранирования инкапсулированных атомов/молекул с использованием депрессии поляризуемости, который позволяет оценивать эффективность экранирования эндо-атомов в кубитах.

Результаты исследования вносят вклад в современные представления о физико-химических свойствах фуллеренов и создают теоретический базис для дальнейших фундаментальных исследований в этой области.

Достоверность результатов исследований. Научные положения и выводы диссертационного исследования обоснованы результатами квантовохимических расчётов методами теории функционала плотности, являющимися наиболее эффективными для расчёта структуры и физико-химических свойств фуллеренов, и использованием аддитивных схем. Согласие полученных результатов с известными экспериментальными данными и другими теоретическими концепциями указывает на достоверность и прогностическую ценность результатов исследований.

Положения, выносимые на защиту: Научные положения и выводы

- корреляции между строением и средней поляризуемостью соединений фуллеренов (аддуктов с органическими и неорганическими аддендами, димеров и олигомеров, эндофуллеренов, фуллереновых ионов);
- корреляция между строением и анизотропией поляризуемости бисаддуктов фуллеренов;
- аддитивные схемы для анализа значений средней поляризуемости соединений фуллеренов;

- формула, связывающая среднюю поляризуемость фуллереновых аддуктов с числом аддендов в молекуле;
- способ расчёта коэффициента экранирования инкапсулированных атомов/молекул в эндофуллеренах;
- корреляция, между анизотропией поляризуемости изомерных фуллереновых аддуктов и выходными параметрами органических солнечных батарей на их основе.

Апробация работы. Основные результаты диссертации представлены на *Всероссийской конференции по математической и квантовой химии* (Уфа, **2008**) и международных конференциях “*Fullerenes and Atomic Clusters*” (Санкт-Петербург, **2009**), “*Computer Simulation of Advanced Materials*” (Москва, **2012**), “*Advanced Carbon Nanostructures*” (Санкт-Петербург, **2011, 2013, 2015**), “*Density Functional Theory and Its Applications*” (Дарем, Соединённое Королевство, **2013**), II International Conference “*Advances in Functional Materials*” (Чеджу, Республика Корея, **2016**).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 43 научных работы, включая 33 статьи в рецензируемых научных изданиях, индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus и RSCI, 2 главы в монографиях и 8 тезисов докладов.

Структура и объём работы. Диссертационная работа состоит из введения, трёх глав, выводов и списка литературы (369 наименований). Объём диссертации составляет 260 страниц, включая 86 рисунков и 87 таблиц.

Глава 1. ИССЛЕДОВАНИЯ ПОЛЯРИЗУЕМОСТИ ФУЛЛЕРЕНОВ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ В КОНТЕКСТЕ СОВРЕМЕННОЙ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

В литературном обзоре кратко изложены современные представления о поляризуемости, методах её измерения и расчёта; обсуждается связь поляризуемости с другими физико-химическими параметрами (диэлектрической проницаемостью, рефракцией, константами межмолекулярного взаимодействия, углом смачивания, термодинамическими функциями и др.) (*разделы 1.1–1.3*).

Проанализированы экспериментальные данные о поляризуемости фуллеренов и фтор[60]фуллеренов. Обсуждается равенство измеренных значений $\alpha(\text{C}_{60}\text{F}_{36})$ и $\alpha(\text{C}_{60}\text{F}_{48})$. Проанализированы имеющиеся к началу диссертационного исследования расчётные характеристики поляризуемости фуллеренов и их производных, в числе которых C_{60}H_n , $\text{C}_{60}(\text{OH})_n$, $\text{C}_{60}\text{F}_{18}$, $\text{C}_{60}\text{F}_{36}$, $\text{C}_{60}\text{F}_{48}$, $\text{C}_{60}\text{F}_{17}\text{CF}_3$, $\text{C}_{50}\text{Cl}_{10}$, $\text{C}_{56}\text{Hal}_{10}$, $\text{C}_{58}\text{F}_{18}$, $\text{C}_{58}\text{F}_{17}\text{CF}_3$, *N*-метил-3,4-фуллеропирролидин, РСВМ, эндофуллерены $\text{X}@\text{C}_{60}$. Приводятся примеры использования значений α для анализа физико-химических процессов с участием фуллеренов и нанотрубок (*раздел 1.4*).

1.1. Общие понятия

Поляризуемостью называют свойство частиц (атомов, молекул, ассоциатов и др.) приобретать дипольный момент при наложении электрического поля [1,2]. При этом возможны два вида поляризации вещества: деформационная поляризация связана с перераспределением зарядов в молекулах, ориентационная – характерна только для полярных соединений, в её основе лежит упорядочение диполей под действием поля (*рис. 1-1*). Ориентационная поляризуемость $\mu^2/(3kT)$ зависит от постоянного дипольного момента μ частицы и уменьшается с ростом температуры. Деформационная поляризуемость (далее – просто поляризуемость) определяется только химической природой частицы.

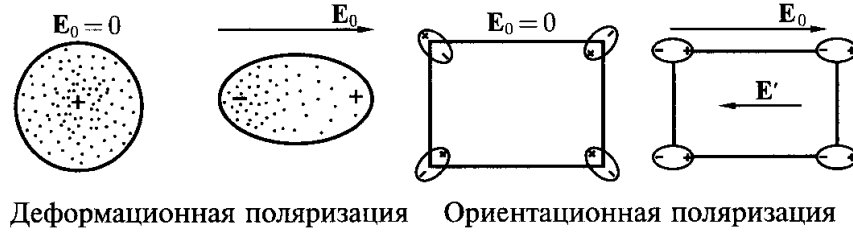


Рисунок 1-1. Деформационная и ориентационная поляризация [3].

Дипольный момент молекулы при наложении внешнего поля увеличивается на величину, называемую индуцированным дипольным моментом μ_{ind} :

$$\mu_{\text{ind}} = \alpha E + \frac{1}{2} \beta E^2 + \frac{1}{6} \gamma E^3 + \dots, \quad (1.1)$$

где E – напряжённость поля, α , β , γ , ... – поляризуемость, гиперполяризуемость и гипопляризуемости высшего порядка. В случае слабых электрических полей ($E \leq 10^5 \text{ В} \cdot \text{см}^{-1}$) индуцированный дипольный момент пропорционален напряжённости:

$$\mu_{\text{ind}} = \alpha E, \quad (1.2)$$

Векторы μ_{ind} и E связывает тензор α , который является количественной мерой поляризуемости и представляется в виде симметричной матрицы 3×3 :

$$\alpha = \begin{pmatrix} \alpha_{XX} & \alpha_{XY} & \alpha_{XZ} \\ \alpha_{YX} & \alpha_{YY} & \alpha_{YZ} \\ \alpha_{ZX} & \alpha_{ZY} & \alpha_{ZZ} \end{pmatrix} \quad (1.3)$$

Элемент тензора α_{ij} представляет собой величину дипольного момента, возникающего вдоль оси i при действии электрического поля вдоль оси j , причём $\alpha_{ij} = \alpha_{ji}$ (следствие симметричности тензора – инвариантность его следа относительно системы координат). В собственной системе координат тензор (1.3) принимает диагональный вид (когда $\alpha_{ij} = 0$ для всех $i \neq j$). Дальнейшие выкладки относятся к диагонализированному тензору поляризуемости.

Если на частицу действует поле E , которое произвольно меняется по направлению относительно осей собственной системы координат тензора (1.3), и его модуль равен единице, верно следующее:

$$E^2 = E_x^2 + E_y^2 + E_z^2 = 1. \quad (1.4)$$

Подставляя в (1.4) выражения для E_i из (1.2), получим уравнение

$$\frac{\mu_{ind,x}^2}{\alpha_{xx}^2} + \frac{\mu_{ind,y}^2}{\alpha_{yy}^2} + \frac{\mu_{ind,z}^2}{\alpha_{zz}^2} = 1, \quad (1.5)$$

согласно которому конец вектора μ_{ind} описывает эллипсоид с полуосями α_{xx} , α_{yy} и α_{zz} , называемый эллипсоидом поляризуемости [4]. Если молекула имеет более чем одну ось симметрии, эллипсоид поляризуемости вырождается в сферу.

В системе СГС поляризуемость имеет размерность объёма и обычно её порядок 10^{-30} м^3 , т.е. $1 \text{ \AA}^3$. В системе СИ вводится абсолютная диэлектрическая проницаемость вакуума $[\epsilon_0] = \text{Ф} \cdot \text{м}^{-1}$, и поляризуемость выражается в $\text{Ф} \cdot \text{м}^2$ или $\text{Кл}^2 \cdot \text{м}^2 \cdot \text{Дж}^{-1}$; $\alpha^{(СИ)} = 4\pi\epsilon_0 \times \alpha^{(СГС)}$, $4\pi\epsilon_0 = 11.133 \cdot 10^{-12} \text{ Ф} \cdot \text{м}^{-1}$. Иногда поляризуемость удобно выражать в атомных единицах: $1 \text{ а.е.} = 0.148 \text{ \AA}^3 = 1.6488 \cdot 10^{-41} \text{ Кл}^2 \cdot \text{м}^2 \cdot \text{Дж}^{-1}$.

На практике пользуются двумя инвариантами тензора поляризуемости – средней поляризуемостью α и анизотропией поляризуемости a^2 :

$$\alpha = \frac{1}{3}(\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}), \quad (1.6)$$

$$a^2 = \frac{1}{2}((\alpha_{xx} - \alpha_{yy})^2 + (\alpha_{zz} - \alpha_{yy})^2 + (\alpha_{zz} - \alpha_{xx})^2) \quad (1.7)$$

Частицы, для которых $\alpha_{xx} = \alpha_{yy} = \alpha_{zz}$ (и, следовательно, $a^2 = 0$) называют изотропно поляризуемыми. Изотропность/анизотропность поляризации вещества определяется строением (симметрией) молекул.

Вклад в поляризуемость молекулы вносят изменение средней ядерной конфигурации составляющих её атомов ($\alpha_{яд}$) и изменение распределения электронной плотности в пространстве вокруг ядер ($\alpha_{эл}$). Поскольку «ядерная поляризуемость» меньше «электронной» ($\alpha_{яд} \ll \alpha_{эл}$), её вкладом часто пренебрегают, полагая, что $\alpha \approx \alpha_{эл}$.

Таблица 1-1

Распространённые экспериментальные методы для измерения поляризуемости (по книге [2])

Метод	Измеряемые характеристики поляризуемости	Относительная погрешность измерения, %	Достоинства	Недостатки
Методы, основанные на измерении диэлектрической проницаемости	α	0.05	Точность	Ограниченная применимость (инертные газы, простые молекулы)
Методы, основанные на измерении показателя преломления	α	0.02	Точность	Ограниченная применимость (газообразные соединения)
Методы, основанные на рэлеевском светорассеянии	α^2	—	Точность для высокоанизотропных соединений	Измерение значений α затруднительно
Методы, основанные на эффекте Керра	$K \sim \alpha, a$ (K – константа Керра)	—	Возможность измерения гиперполяризуемости	Измерение значений α невозможно (только α^2)
Отклонение молекулярных пучков (дефлектометрия)	α	4.4	Применимость к кластерам	Чувствительность к распределению частиц по скоростям
Времяпролётная масс-спектрометрия	α, α	6.0	Подходит для ионов и сред с высоким светопреломлением	—
Интерферометрия	α	0.3	Точность	—

Поскольку поляризация молекулы в поле происходит не мгновенно при включении поля, очевидно, что составляющие тензора поляризуемости в общем случае должны зависеть от частоты ν , с которой изменяется напряжённость поля $\mathbf{E}$. Если $\mathbf{E}$ меняется по закону $\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \cos 2\pi\nu t$, составляющие тензора α и средняя поляризуемость будут функциями ν . При $\nu = 0$ имеем статический случай $\mathbf{E} = \mathbf{E}_0$; $\alpha = \alpha(0)$ называют статической поляризуемостью. Когда $\nu \neq 0$, говорят о динамической поляризуемости частицы $\alpha(\nu)$. В эксперименте,

как правило, определяют динамическую поляризуемость $\alpha(\nu) > \alpha(0)$. Для простых молекул $\alpha(\nu)$ часто аппроксимируют как

$$\alpha(\nu) = \alpha(0) \frac{\nu_0^2}{\nu_0^2 - \nu^2}, \quad (1.8)$$

где ν_0 – характеристическое для данной системы значение, отражающее связь электронов с ядерным остовом молекулы.

Особенности основных экспериментальных методов для определения поляризуемости были проанализированы в работах [2,5] (*табл. 1-1, С. 15*). Отметим, что в настоящее время получают всё большее распространение методы, основанные на отклонении молекулярных пучков и интерферометрии.

1.2. Связь поляризуемости с другими физико-химическим параметрами

1.2.1. Поляризуемость и диэлектрические свойства вещества

Поляризуемость частиц в существенной мере определяет диэлектрические свойства вещества. Для веществ, состоящих из полярных молекул, связь между α и диэлектрической проницаемостью ε описывается формулой Ланжевена–Дебая [2]:

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{4\pi}{3} N \left(\alpha + \frac{\mu^2}{3kT} \right), \quad (1.9)$$

где N – количество частиц в единице объёма, μ – постоянный дипольный момент. Частным случаем уравнения (1.9) является формула Клаузиуса–Моссотти [2]:

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{4\pi}{3} N \alpha, \quad (1.10)$$

которая с наибольшей точностью применима к неполярным газообразным веществам и жидкостям ($\mu = 0$). Аналогичным соотношением поляризуемость связана с показателем преломления n и рефракцией R (формула Лоренца–Лоренца) [2]:

$$R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{4\pi}{3} N \alpha, \quad (1.11)$$

Тензорный характер поляризуемости проявляется в двойном лучепреломлении изотропной среды при воздействии на нее мощного светового импульса (эффект Керра), двойном лучепреломлении в потоке (эффект Максвелла) и магнитном поле (эффект Коттона–Мутона), в явлении фотоупругости и мн. оптических свойствах твёрдых и жидких тел; в ряде случаев поляризуемость может быть определена на основании этих свойств [1].

1.2.2. Поляризуемость и межмолекулярные взаимодействия

Межмолекулярные взаимодействия играют важную роль в физических, химических и биологических процессах и в самом общем виде могут быть представлены в виде баланса сил межмолекулярного отталкивания, связанного с электростатическим взаимодействием одноимённо заряженных частиц (электронов и атомных ядер взаимодействующих атомов, молекул, ионов), и сил межмолекулярного притяжения. В основе межмолекулярного притяжения лежит взаимная поляризация взаимодействующих микрообъектов, поэтому поляризуемость является ключевым параметром для построения потенциалов межмолекулярного взаимодействия [6,7].

Дисперсионные силы – универсальные силы межмолекулярного притяжения, проявляющиеся между объектами любой химической природы; обусловлены взаимодействием между мгновенным и наведённым диполем. Энергия дисперсионного взаимодействия U_{disp} обратно пропорциональна шестой степени расстояния между диполями r :

$$U_{disp} = -\frac{C_{disp}}{r^6}. \quad (1.12)$$

В последнем выражении C_{disp} – константа дисперсионного взаимодействия для оценки которой используются различные приближения, связанные с поляризуемостью взаимодействующих молекул. Например, согласно известной формуле Лондона для парного взаимодействия между изотропно поляризуемыми молекулами разного вида величина C_{disp} зависит от значений их средней поляризуемости α_1 и α_2 и потенциалов ионизации I_1 и I_2 :

$$C_{disp} = \frac{3}{2} \alpha_1 \alpha_2 \frac{I_1 I_2}{I_1 + I_2} \quad (1.13)$$

В приближении Слейтера–Кирквуда

$$C_{disp} = \frac{3}{2} \frac{\alpha_1 \alpha_2}{\left(\frac{\alpha_1}{N_1}\right)^{1/2} + \left(\frac{\alpha_2}{N_2}\right)^{1/2}}, \quad (1.14)$$

где N_1 и N_2 – количество электронов во взаимодействующих атомах/молекулах (для оценок C_{disp} используют как общее число электронов, так и число валентных электронов) [6]. Расчёты по формуле Лондона для лёгких атомов позволяют получать оценки C_{disp} снизу, по формуле Слейтера–Кирквуда – оценки сверху (ближе к точным значениям, чем по формуле (1.13)). Поляризуемость фигурирует в обобщённых формулах [2,8] для тройных взаимодействий между разными

$$C_{disp}^{ABC} \approx \frac{3}{2} \alpha_A \alpha_B \alpha_C \frac{I_A I_B I_C (I_A + I_B + I_C)}{(I_A + I_B)(I_B + I_C)(I_C + I_A)} \quad (1.15)$$

и одинаковыми частицами

$$C_{disp}^{AAA} \approx \frac{3}{4} \alpha_A C_{disp}^{AA}. \quad (1.16)$$

Другой тип взаимодействия, в котором ключевую роль играет поляризуемость – поляризационное (индукционное) – связан со способностью молекул приобретать индуцированный дипольный момент в электрическом поле, создаваемом полярными молекулами [6]. Энергия этого взаимодействия также пропорциональна r^{-6} , а константа C_{ind} зависит от поляризуемости и дипольных моментов взаимодействующих частиц:

$$C_{ind} = \alpha_1 \mu_2^2 + \alpha_2 \mu_1^2, \quad (1.17)$$

Энергия поляризационного взаимодействия между ионом с зарядом Ze и молекулой, характеризующейся средней поляризуемостью α , пропорциональна r^{-4} . В этом случае константа C_{ind} равна

$$C_{ind} = \frac{(Ze)^2 \alpha}{2}. \quad (1.18)$$

Формулы (1.13)–(1.18) справедливы для изотропно поляризуемых частиц. В других случаях необходимо учитывать анизотропию поляризуемости.

Поляризационное взаимодействие оказывает влияние на процессы столкновения ионизированных частиц с нейтральными молекулами, поэтому поляризуемость определяет диффузию ионов в газовой фазе при наложении электрического поля. Скорость дрейфа ионов

$$v = KE \quad (1.19)$$

зависит от напряжённости приложенного поля E и коэффициента подвижности K . Для приближённой оценки K используют эмпирическое отношение

$$K \approx \frac{36}{\sqrt{\alpha M}}, \quad (1.20)$$

где α выражено в а.е., приведённая масса M – в единицах массы протона, коэффициент K – в $\text{см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Формула (1.20) применима для оценки значений подвижности ионов при низких температурах в полях малой напряжённости [2].

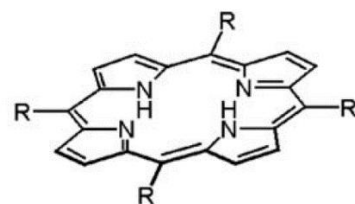
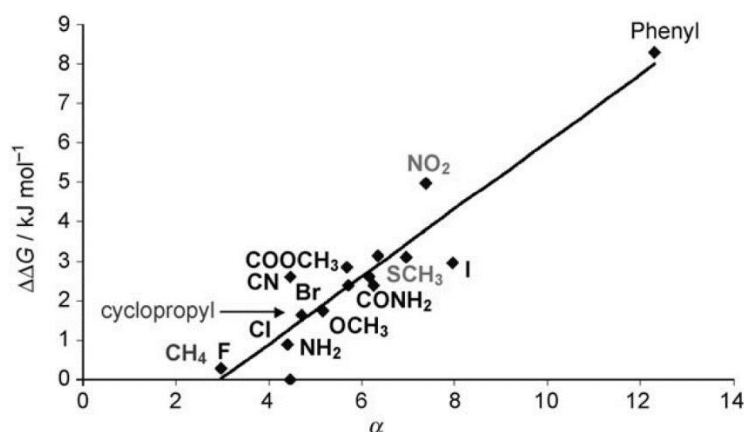


Рисунок 1-2. Корреляция между инкрементами энергии связывания $\Delta\Delta G$ для заместителей R в замещённых порфиринах (справа) и средней поляризуемостью соединений CH_3R [9].

Дисперсионные и индукционные взаимодействия являются неспецифическими. В отличие от них, такие типы межмолекулярного взаимодействия, как образование водородной связи, π -стэкинг, комплексообразование, являются направленными (зависящими от координации частиц). Для них также

важна поляризуемость взаимодействующих объектов [9,10]. Хотя количественные оценки её влияния в этом случае затруднительны, в литературе обсуждаются корреляционные зависимости между характеристическими параметрами упомянутых межмолекулярных взаимодействий и поляризуемостью. Отметим, например, прямую корреляцию между поляризуемостью и энергией Гиббса образования супрамолекулярных комплексов, обнаруженную для соединений порфиринового ряда [9] (рис. 1-2, С. 19).

Поляризуемость используется для оценки межмолекулярных сил между макроскопическими телами. Например, в приближении Гамакера вводится константа взаимодействия

$$H = \pi^2 C_{disp}^{AB} \rho_A \rho_B, \quad (1.21)$$

а тела рассматриваются как коллективы частиц разных сортов А и В (ρ – число частиц на единицу объёма во взаимодействующих телах; $C_{disp}^{AB} \sim \alpha_A, \alpha_B$) [7].

Де Жен, исходя из определяющей роли поляризуемости в межмолекулярных взаимодействиях, предложил критерий смачивания твёрдых тел жидкостями [11]. Согласно работе [11], угол смачивания может быть приближённо оценён как

$$\cos \theta \approx \frac{2\alpha_S}{\alpha_L} - 1, \quad (1.22)$$

где α_S и α_L – специфические поляризуемости твёрдого тела и жидкости. Полное смачивание (когда $\theta = 0^\circ$, т.е. $\cos \theta = 1$) достигается при условии $\alpha_S > \alpha_L$. Это условие выполняется для жидкости с поверхностным натяжением $\sigma_{SL} \leq \sigma_{crit} = \frac{1}{2} k \alpha_S^2$. Последнее соотношение объясняет наблюдаемую в эксперименте закономерность, когда для простых жидкостей (в которых преобладают неспецифические взаимодействия между молекулами) значения σ_{SL} практически не зависят от природы жидкости и определяются только типом смачиваемой поверхности.

1.2.3. Поляризуемость и химические свойства

В настоящее время поляризуемость большей частью используется для анализа межмолекулярных взаимодействий, и её связь с химическими свойствами обсуждается в ограниченном круге работ.

Известно соответствие между поляризуемостью и жёсткостью кислот A и оснований $:B$ по Льюису ($A + :B \leftrightarrow A:B$). «Жёсткие» кислоты являются акцепторами с низкой поляризуемостью и низкими значениями ϵ_{LUMO} ; «мягкие» кислоты – акцепторы с высокими значениями α и ϵ_{LUMO} . «Жёсткие» основания – доноры с низкими значениями α и ϵ_{HOMO} ; «мягкие» – доноры с высокими α и ϵ_{HOMO} [12]. Для количественной оценки жёсткости используется параметр η :

$$\eta = (\epsilon_{LUMO} - \epsilon_{HOMO})/2, \quad (1.23)$$

или

$$\eta = (I - A)/2, \quad (1.24)$$

где I и A – потенциал ионизации и сродство к электрону соответственно. Согласно Пирсону [12], взаимодействие льюисовских кислот и оснований связано с лёгкостью деформации электронного облака валентных электронов, которая должна коррелировать с поляризуемостью. Действительно, была теоретически обоснована зависимость между значениями η и α :

$$\eta = \frac{1}{2} \left(\frac{k}{\alpha} \right)^{1/3}, \quad (1.25)$$

которая лучше всего прослеживается для атомов и хуже – для атомных кластеров и ионов [13]. Тем не менее, наличие корреляции $\eta^{-1} \sim \alpha^{1/3}$ между жёсткостью, характеризующей возможность химического процесса, и поляризуемостью позволило использовать значения α для оценки вероятности химических реакций. В работах [14,15] было предложено рассчитывать для химических реакций $\Delta\alpha$ и $\Delta\alpha_{CR}$ по аналогии с термодинамическими параметрами:

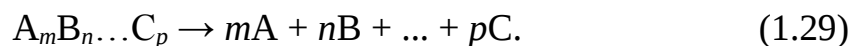
$$\Delta\alpha = \sum_i \nu_i \alpha_i, \quad (1.26)$$

$$\Delta\alpha_{CR} = \sum_i \nu_i \alpha_i^{1/3}, \quad (1.27)$$

где v_i – стехиометрические коэффициенты участников реакции ($v_i > 0$ для продуктов и $v_i < 0$ для исходных веществ). Такой подход был апробирован на модельных реакциях обмена [14]:



и атомизации [15]:



В случае реакций обмена между простейшими органическими соединениями наблюдалось соответствие с тепловыми эффектами – для экзотермических реакций значения $\Delta\alpha_{CR}$ оказались отрицательными [14], хотя корреляции между $\Delta\alpha_{CR}$ и ΔH_r обнаружено не было. По мнению авторов [14], стремление химической системы к уменьшению поляризуемости может быть связано с тем, что часто (но не всегда) термодинамически более стабильные соединения обладают большей жёсткостью.

Хом [15] обнаружил линейную корреляцию между $\Delta\alpha$ (и $\Delta\alpha_{CR}$) и теплотой атомизации D_{at} . Анализировались отдельно две выборки химических соединений: I – 82 органических и неорганических соединения, включая гомо- и гетероядерные двухатомные молекулы, водородные соединения неметаллов, алифатические соединения (алканы C_1 – C_{12} , их кислородсодержащие производные и амины); II – 21 соединение, включая соединения с сопряжёнными двойными связями (бутадиен, тиофен, фуран и др.) и производные бензола (рис. 1-3).

Для атомизации соединений в подавляющем большинстве случаев $\Delta\alpha > 0$ и всегда $\Delta\alpha_{CR} > 0$. Из корреляции между D_{at} и $\Delta\alpha$ выпадают значения двухатомных молекул F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2 и O_2 , поляризуемость которых превышает сумму поляризуемостей изолированных атомов, хотя продукты характеризуются большей полной энергией. На основании полученных зависимостей, Хом сформулировал и теоретически обосновал правило, согласно которому *термодинамически более стабильный изомер химического соединения должен*

иметь меньшую поляризуемость [15]. Отметим, что такая закономерность ранее наблюдалась для некоторых частных случаев изомерных соединений [16,17].

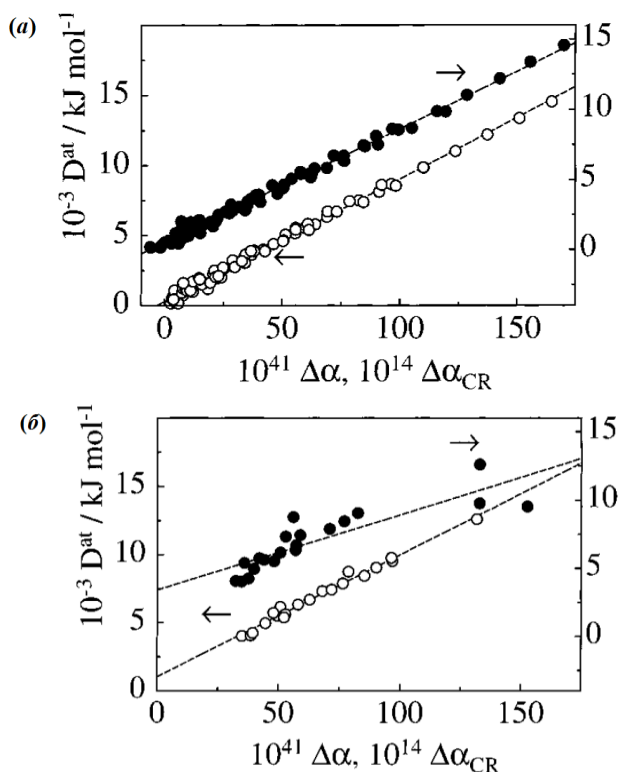


Рисунок 1-3. Зависимость энергии атомизации D_{at} от $\Delta\alpha$ (правая шкала, ●) и $\Delta\alpha_{CR}$ (левая шкала, ○) для наборов соединений I (a) и II (б) [15].

В заключение этого раздела отметим, что жёсткость и поляризуемость предлагалось использовать для оценки ароматичности органических соединений [18]. В настоящее время проводятся теоретические работы, направленные на изучение поляризуемости переходных состояний элементарных химических процессов [19] и управление селективностью реакций с помощью внешнего электрического поля [20].

1.3. Поляризуемость как аддитивное свойство

В основе концепции аддитивности лежит идея выражения физических свойств химического соединения через парциальные свойства составляющих его элементов (атомов, связей, функциональных групп). Эта концепция получает теоретический базис для дальнейшей верификации с распространением атомистической теории Дальтона (1803 г.) и находит первое эксперименталь-

ное подтверждение в работах Коппа (1842–1855 гг.), показавшего, что молярный объём *n*-алканов при температуре кипения является аддитивной величиной (линейно зависит от числа атомов углерода в молекуле). Чуть позже в работах Глэдстона и Дейла (1863 г.) и Брюля (1880 г.) обнаружена аддитивность молярной рефракции и молярной поляризации – величин, зависящих от поляризуемости молекул (*раздел 1.2.1*). И хотя уже в первых исследованиях стала ясна невозможность построения идеальной аддитивной схемы, концепция аддитивности широко применялась для установления состава и строения химических соединений, пока для этих целей не начали широко использоваться спектральные методы. Положительные и отрицательные отклонения от аддитивных схем называют соответственно экзальтацией и депрессией поляризуемости [1,2].

В СССР аддитивность поляризуемости систематически изучалась Татевским [4] и Верещагиным [1,21]. Работы Татевского посвящены в первую очередь теоретическому анализу концепций аддитивности и их применения для описания свойств углеводородов; в фокусе работ Верещагина – использование известных аддитивных схем и уточнение их параметров для экспериментального определения характеристик поляризуемости широкого ряда химических соединений.

В своей книге [4] Татевский даёт математическое обоснование (как в рамках классической теории химического строения, так и с точки зрения квантовой механики) возможности разложения физического свойства молекулы по вкладам от её атомов и всех возможных парных взаимодействий. Согласно этой концепции, поляризуемость молекулы представляется как сумма парциальных поляризуемостей (инкрементов), сопоставляемых с отдельными эффективными атомами и отдельными парами взаимодействующих атомов:

$$\alpha_{add} = \sum_i \alpha_i + \sum_i \sum_{j \leq i} \alpha_{ij}, \quad (1.30)$$

где α_i – парциальные значения поляризуемости атомов, α_{ij} – парциальные значения поляризуемости, соответствующие парам атомов, осуществляющих как

главные (химически связанные атомы), так и дополнительные (химически не связанные атомы) взаимодействия. Учёт и классификация только пар атомов, расположенных в цепи молекулы не далее, чем через два, позволяет привести уравнение (1.30) к виду:

$$\alpha_{add} = \sum_{\substack{i,j \\ i \leq j}} \sum_{u,v} n_{uv}^{ij} \alpha_{uv}^{ij}, \quad (1.31)$$

где n_{uv}^{ij} – число связей разновидности (Элемент_i–Элемент_j)_{uv}, α_{uv}^{ij} – эффективная поляризуемость, соответствующая этой разновидности. Уравнения (1.30) и (1.31) записаны для вычисления средней поляризуемости – скалярного свойства. Они остаются справедливыми для нахождения тензора поляризуемости (тогда вместо скалярных инкрементов используются тензорные).

В зависимости от дополнительных предположений и способов получения значений инкрементов существуют различные аддитивные схемы. История развития и иерархия основных схем, используемых для вычисления средней поляризуемости хорошо изложена Таккаром в ретроспективном очерке [22] и введении работы [23]. Для таких схем не важно пространственное строение молекулы, т.е. для вычисления аддитивного значения достаточно структурной формулы соединения. В зависимости от типа используемого инкремента Таккар выделяет аддитивные модели пяти уровней по возрастанию сложности и повышению соответствия аддитивного и истинного значений α .

Модели I уровня используют в качестве инкрементов поляризуемость изолированных атомов, вследствие чего дают наибольшие отклонения от истинных значений поляризуемости. Это расхождение удаётся уменьшить в моделях II уровня, в которых каждому элементу ставится в соответствие некоторая эффективная поляризуемость, не изменяющаяся при переходе от одной молекулы к другой. Несмотря на грубость и этого приближения, такие модели до сих пор успешно применяются в физической химии. В качестве примера модели II можно привести аддитивную схему Боска и Сэйлза [24]:

$$\alpha_{add} = C + \sum_i n_i \alpha_i, \quad (1.32)$$

где α_i – эффективные поляризуемости элементов, n_i – число атомов данного элемента в молекуле, $C > 0$ – константа. Модель была апробирована на 340 органических соединениях, построенных из атомов 10 элементов (C, H, O, N, F, Cl, Br, I, S, P); средняя относительная погрешность вычислений составляет 2.31% (максимальная – 11.2 %). К недостаткам модели относят отсутствие физического смысла константы C (её наличие подразумевает ненулевую поляризуемость при отсутствии атомов). Аддитивная схема (1.32) может быть улучшена, если её применять к рядам родственных соединений (в частности это позволяет избавиться от C) [25].

Таблица 1-2

Иерархия аддитивных моделей для расчёта средней поляризуемости

Уровень	Тип модели	Используемые параметры	Ссылки на современные примеры
I	Модель свободных атомов (bare atoms, free atoms)	Атомный номер	–
II	Модель эффективных атомов (dressed atoms, effective atoms)	Атомный номер	[24]
III	Модель атомных типов	Атомный номер и тип гибридизации атома в молекуле	[26–28]
IV	Модель функциональных и связевых инкрементов	Атомный номер, типы атомов и связей, наличие функциональных групп	[29,30]
V	Модель на основе матрицы связности	Матрица связности	[31]

В терминах модели I был сформулирован принцип минимума поляризуемости, согласно которому *поляризуемость молекулы меньше, чем суммарная поляризуемость составляющих её атомов*. Этот принцип нарушается крайне редко, например, согласно работе [32] – для 86 из 2386 изученных молекул (менее 4 %). Отметим, что в число исключений входят молекулы достаточно простого строения (F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2 , O_2 , O_3).

В моделях III уровня инкременты для вычисления аддитивной поляризуемости зависят от окружения атома, которое в первом приближении определяется типом гибридизации, т.е. одному элементу соответствуют несколько инкрементов. В моделях IV помимо этого учитывается информация о химических связях и наличии в молекуле типичных структурных фрагментов (например, бензольного кольца).

В современной химии одним из важных аспектов остаётся изучение влияния изомерии на свойства вещества. Для структурных изомеров модели I–III предсказывают одинаковую поляризуемость. К наличию разницы поляризуемости изомеров чувствительны модели IV уровня, которые, однако, не всегда позволяют получать однозначные оценки. Для корректного описания поляризуемости изомеров разрабатываются более сложные модели V уровня, например, модель CDEAP (charge dependence of the effective atomic polarizability), в которой инкременты зависят от атомных зарядов, а те в свою очередь рассчитываются с использованием матрицы связности [31].

Анализ аддитивных схем тензорной поляризуемости, позволяющей получать аддитивные значения средней поляризуемости и анизотропии поляризуемости приводится в книге [1]. В таких схемах в качестве инкрементов выступают вклады в общую поляризуемость от отдельных химических связей. Каждой химической связи ставится в соответствие эллипсоид поляризуемости, имеющий три характеристических значения (полуоси) – продольную поляризуемость α_L (совпадающую с направлением химической связи); поперечную поляризуемость α_T (лежащую в плоскости двойной связи); и вертикальную поляризуемость α_V (перпендикулярную предыдущим составляющим). Тензорное суммирование эллипсоидов связей (с учётом взаимного расположения) позволяет получить эллипсоид поляризуемости молекулы. Такое представление поляризуемости лежит в основе аддитивных схем Вукса и Ле Февра (табл. 1-3).

Таблица 1-3

Данные о поляризуемости связей для аддитивной схемы Ле Февра, Å³ [33]

Связь (группа)	α_L	$\alpha_T (\alpha_V)$	Связь (группа)	α_L	$\alpha_T (\alpha_V)$
C–H	0.64	0.64	C–NO ₂	3.4	2.8 (2.3)
C–C	0.99	–	C–O	0.89	0.46
C=C	2.80	0.73 (0.77)	C=O	2.36	1.39 (0.25)
C≡C	3.5	13	C–S	1.88	1.62
C–F	1.25	0.41	C ₆ H ₅	10.56	10.56 (6.72)
C–Cl	3.66	1.96	P→O	2.0	1.5

В книге Верещагина обсуждается две основных тенденции развития аддитивных схем. Первая – связана с конкретизацией аддитивной схемы за счёт введения инкрементов для атомов какого-либо элемента в состояниях разной гибридизации и разного окружения; при дальнейшей детализации учитываются заместители у соседних атомов и т.д. Эволюцию моделей аддитивной поляризуемости в соответствии с этой тенденцией отражает табл. 1-2 (С. 26). В пределе такой подход должен приводить к набору поляризуемостей каждого фрагмента или к использованию в качестве инкрементов поляризуемости и анизотропии больших структурных единиц («субмолекул»), которые автоматически учитывают взаимодействия внутри них [1].

Вторая тенденция заключается в принятии относительно строгой аддитивной схемы, когда все отклонения от неё рассматриваются как проявления взаимодействий. Согласно этой тенденции, аддитивная поляризуемость складывается из соответствующих инкрементов и сверхаддитивных вкладов, обусловленных внутримолекулярными взаимодействиями [1].

С развитием методов квантовой химии (особенно методов DFT) аддитивные схемы практически перестали применяться для теоретического прогнозирования средней поляризуемости и анизотропии поляризуемости. Тем не менее, квантовохимический расчёт часто даёт только *silent numbers*, плодотворная интерпретация которых в химических терминах становится возмож-

ной при анализе с использованием аддитивных схем. Отметим, что аддитивные схемы не потеряли актуальность для расчёта поляризуемости полимеров и биополимеров – квантовохимические исследования этих соединений сопряжены с различными трудностями.

Идея выражения общего свойства молекулы через свойства её структурных фрагментов, лежащая в основе концепции аддитивности, получила развитие в квантовохимических подходах, позволяющих оценивать вклады отдельных атомов в общую поляризуемость (т. наз. сайт-специфический анализ поляризуемости [34–36]).

1.4. Известные данные о поляризуемости фуллеренов и их производных

Исследования поляризуемости фуллеренов начинаются с расчётных работ Фаулера с соавт. (1990 г.) [37] и Педерсона и Квонга (1992 г.) [38], в которых для изучения строения и физико-химических параметров фуллеренов были использованы полуэмпирические методы. Первые экспериментальные исследования по измерению поляризуемости изолированных молекул C_{60} были проведены позже – в 1999 г. [39], хотя до этого изучались оптические свойства плёнок фуллерита и кластеров, позволившие достаточно точно оценить поляризуемость C_{60} и C_{70} [40–44].

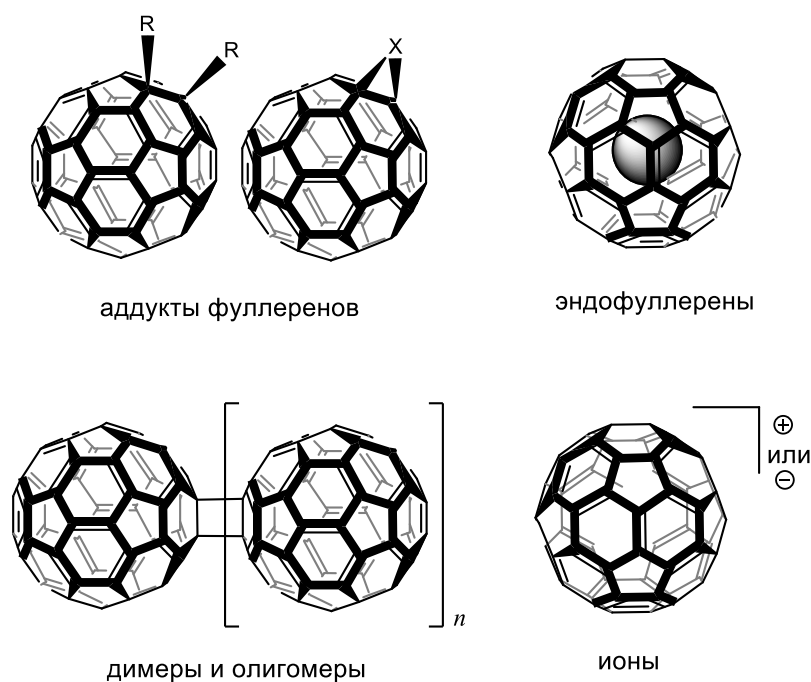


Рисунок 1-4. Основные типы соединений фуллеренов.

В настоящее время получены разнообразные производные фуллеренов – аддукты, димеры и тримеры, эндоэдральные комплексы, ионные соединения (рис. 1-4, С. 29). Их поляризуемость изучалась в основном теоретическими методами.

1.4.1. Экспериментальные исследования поляризуемости фуллеренов и их производных

Фуллерены. При изучении электронных переходов в плёнках фуллеритов C_{60} и C_{70} методом спектроскопии характеристических потерь энергии электронами были предложены значения показателя преломления n – 3.7 и 2.7 для C_{60} и C_{70} соответственно [40]. В рамках этого исследования значения n выступали в качестве подгоночных параметров для количественного описания полученных спектров. Тем не менее, их можно использовать для приблизительной оценки средней поляризуемости по уравнению Лоренца–Лоренца (1.11), из которого $\alpha(C_{60})$ и $\alpha(C_{70})$ равны 137.2 и 141.8 $\text{\AA}^3$.

Изучая плёнки фуллеритов методами эллипсометрии и спектроскопии пропускания-отражения, Рен с соавт. [41,42] получили зависимость их диэлектрической проницаемости $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$ от ω и определили значения ε_1 , соответствующие статическому случаю ($\omega = 0$), из которых по формуле Клаузиуса–Моссотти (1.10) – $\alpha(C_{60}) = 79.0 \text{ \AA}^3$ и $\alpha(C_{70}) = 96.6 \text{ \AA}^3$. В более позднем исследовании плёнок теми же методами было получено несколько большее значение статической поляризуемости $\alpha(C_{60})$ – 85 $\text{\AA}^3$ [43]. В работе [43] приводится зависимость действительной части динамической поляризуемости фуллерена $\alpha(\omega)$ от ω (рис. 1-5), из которой следует, что вклады в общую поляризуемость фуллерена от его электронной поляризуемости и кристаллической решётки (т.е. взаимной поляризации соседних молекул в кристалле) составляют ~83 и ~2 $\text{\AA}^3$ соответственно.

С использованием времяпролётной масс-спектрометрии было установлено, что значение динамической поляризуемости при длине волны 1064 нм (Nd:YAG лазер) для кластеров из молекул C_{60} в газовой фазе равно $79 \pm 4 \text{ \AA}^3$ (размер кластеров не приводится) [44].

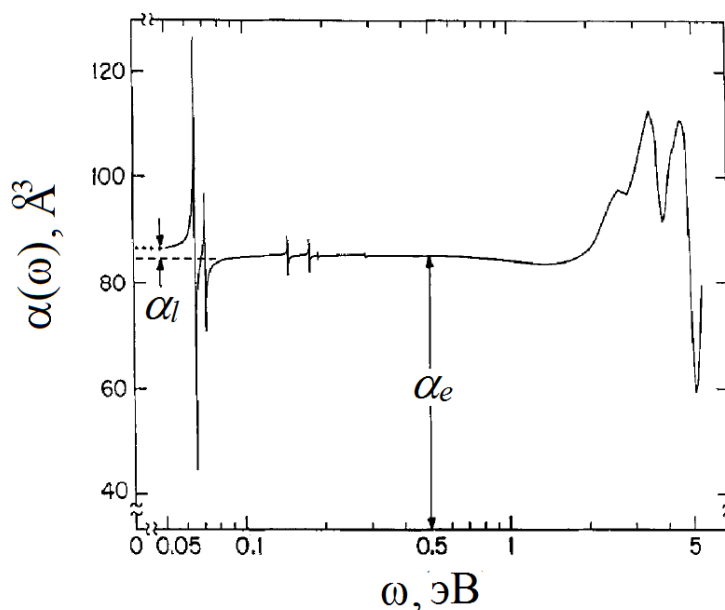


Рисунок. 1-5. Зависимость действительной части динамической поляризуемости $\alpha(\omega)$ тонкой плёнки фуллерита C_{60} , нанесённой на кремниевую подложку, от ω . Показаны вклады электронной поляризуемости фуллерена (α_e) и кристаллической решётки (α_l) в статическое значение $\alpha(C_{60})$ [43].

Значения статической средней поляризуемости отдельных молекул C_{60} и C_{70} , измеренные методом молекулярных пучков, равны 76.5 ± 8.0 и 101.9 ± 13.9 Å³ соответственно [39,45]. Измерения проводились с использованием Nd:YAG лазера, варьировались длина волны и скорость пучка (уменьшение скорости достигалось заменой гелиевой атмосферы на неоновую). Использовалось облучение малой мощности с целью избежать возможной фрагментации молекул (отсутствие последней контролировалось масс-спектрометрически). Полученное в работе [45] значение $\alpha(C_{70})$ превышает $\alpha(C_{60})$ на большую величину по сравнению с данными предыдущих экспериментальных и теоретических исследований. К примеру, из работ Рена с соавт. $\alpha(C_{70})/\alpha(C_{60}) = 1.22$, тогда как в обсуждаемом исследовании [45] – $\alpha(C_{70})/\alpha(C_{60}) = 1.33$. В связи с этим авторы [45] не исключают, что лазерное облучение способно вызывать изомеризацию C_{70} с образованием продуктов, обладающих большей поляризуемостью, чем исходный фуллерен, и в пользу этого предположения приводят собственные неопубликованные наблюдения, согласно которым поляризуемость углеродных кластеров C_n ($n \geq 58$), получаемых при лазерном испарении графита, превышает значения $\alpha(C_{70})$ и $\alpha(C_{60})$.

Таблица 1-4

Экспериментальные данные о поляризуемости, диэлектрической проницаемости и показателях преломления фуллеренов C₆₀ и C₇₀

Метод	C ₆₀	C ₇₀
Спектроскопия характеристических потерь энергии электронами	$n = 3.7, \alpha = 137.2 \text{ \AA}^3$ – плёнка фуллерита [40] ^a	$n = 2.7, \alpha = 141.8 \text{ \AA}^3$ – плёнка фуллерита [40] ^a
Эллипсометрия и спектроскопия пропускания-отражения	$\epsilon_1 = 3.61, n = 1.90,$ $\alpha = 79.0 \text{ \AA}^3$ – плёнка фуллерита [41]; ^b $\epsilon_1 = 4.08 \pm 0.05,$ $\alpha = 85.0 \text{ \AA}^3$ – плёнка фуллерита [43];	$\epsilon_1 = 3.75, n = 1.94,$ $\alpha = 96.6 \text{ \AA}^3$ – плёнка фуллерита [42] ^b
Времяпролётная масс-спектрометрия	$\alpha_{1064 \text{ нм}} = 79 \pm 4 \text{ \AA}^3$ – кластер из молекул C ₆₀ в газовой фазе [44]	–
Метод молекулярных пучков	$\alpha = 76.5 \pm 8.0 \text{ \AA}^3$ – молекулы в газовой фазе [39,45]	$\alpha = 101.9 \pm 13.9 \text{ \AA}^3$ – молекулы в газовой фазе [45]
Интерферометрия	$\alpha(C_{60})_{532 \text{ нм}} = 90 \pm 11 \text{ \AA}^3$ [46] $\alpha(C_{60})_{532 \text{ нм}} = 88.9 \pm 6.0 \text{ \AA}^3$ [47] $\alpha(C_{60})_{532 \text{ нм}} = 87.1 \pm 10.2 \text{ \AA}^3$ [48]	$\alpha(C_{70})_{532 \text{ нм}} = 117 \pm 14 \text{ \AA}^3$ [46] $\alpha(C_{70})_{532 \text{ нм}} = 108.5 \pm 8.2 \text{ \AA}^3$ [47] $\alpha(C_{70})_{532 \text{ нм}} = 114.2 \pm 13.6 \text{ \AA}^3$ [48]

^a Рассчитано по уравнению Лоренца–Лоренца как $\alpha = 3v/(4\pi) \times (n^2 - 1)/(n^2 + 2)$ для молекулярных объёмов, взятых из той же работы – $v(C_{60}) = 710 \text{ \AA}^3$, $v(C_{70}) = 860 \text{ \AA}^3$.

^b Рассчитано по уравнению Клаузиуса–Моссотти как $\alpha = 3v/(4\pi) \times (\epsilon - 1)/(\epsilon + 2)$ для молекулярных объёмов $v = 4/a^3$, где $a(C_{60}) = 14.17 \text{ \AA}$, $a(C_{70}) = 15.01 \text{ \AA}$ [49] – кристаллографические параметры гранецентрированной кубической решётки фуллерита.

Позже динамическая поляризуемость фуллеренов была изучена методом интерферометрии исследовательской группой Арндта [46–48], в работах которой приводятся несущественно отличающиеся значения $\alpha_{532 \text{ нм}}$, уточнявшиеся

по мере совершенствования техники и методологии эксперимента (*табл. 1-4*). Из самой последней работы [48]: $\alpha(C_{60})_{532 \text{ нм}} = 87.1 \pm 10.2 \text{ \AA}^3$, $\alpha(C_{70})_{532 \text{ нм}} = 114.2 \pm 13.6 \text{ \AA}^3$ и $\alpha(C_{70})_{532 \text{ нм}}/\alpha(C_{60})_{532 \text{ нм}} = 1.31$.

Основываясь на данных сводной *табл. 1-4*, можно принять, что средняя статическая поляризуемость фуллеренов C_{60} и C_{70} составляет примерно 80 и 102 $\text{\AA}^3$ соответственно. В сводную *табл. 1-4* не вошли данные работ российских исследователей [50,51], в которых были получены аномально большие значения динамической поляризуемости смеси фуллеренов C_{60} и C_{70} – на порядок выше теоретических и экспериментальных данных других авторов (800–1200 $\text{\AA}^3$, измерено по интенсивности рэлеевского рассеяния в разрежённом газе, $C_{60}:C_{70} = 4:1$).

Мунн и Петеленц [52] обратили внимание, что значения средней поляризуемости C_{60} имеют тенденцию к увеличению при переходе от изолированных молекул к конденсированному состоянию: $\sim 76.5 \text{ \AA}^3$ для молекул в газовой фазе $< \sim 79 \text{ \AA}^3$ для кластеров из молекул $C_{60} < \sim 85 \text{ \AA}^3$ для плёнок фуллерита (*табл. 1-4*). Типичными причинами несовпадения поляризуемости изолированных молекул вещества α и их эффективной поляризуемости α_{eff} в твёрдой фазе являются изменение молекулярной структуры при переходе в конденсированное состояние, сжатие электронных облаков, возникновение неоднородных электрических полей в кристалле и др. [53]. Все они не применимы к фуллерену, так как известно, что C_{60} сохраняет геометрию молекулы в фуллерите, сжатие электронных облаков должно приводить к понижению, а не к повышению поляризуемости, а наличие неоднородных электрических полей маловероятно в силу высокой симметрии молекулы. Бóльшую поляризуемость фуллерита по сравнению с поляризуемостью молекул C_{60} авторы [52] объяснили возможностью переноса заряда между соседними молекулами в узлах кристаллической решётки. В соответствии с этим предположением, было выведено соотношение

$$\alpha_{\text{eff}} \approx \left(1 + 0.2 \left(\frac{I}{I - A - P} - 1 \right) \right) \alpha, \quad (1.33)$$

где $I = 7.6$ эВ [54], $A = 2.6$ эВ [55] и $P = 2.0$ эВ [56] – потенциал ионизации, сродство к электрону и энергия стабилизации двух зарядов в кристалле соответственно. Подстановка значений в уравнение (1.33) даёт величину α_{eff} на 30 % больше, чем α , и качественно объясняет наблюдаемое увеличение средней поляризуемости C_{60} при переходе в кристаллическое состояние.

Производные фуллеренов. Экспериментальные данные о поляризуемости производных фуллерена немногочисленны. В работе [48] были получены значения динамической поляризуемости $\alpha_{532 \text{ нм}}$ фторидов фуллеренов $C_{60}F_{36}$ и $C_{60}F_{48}$ – 60.3 ± 7.7 и $60.1 \pm 7.5 \text{ \AA}^3$ соответственно. Сразу же обращают на себя внимание два факта: во-первых, $\alpha(C_{60}F_{36})_{532 \text{ нм}} \approx \alpha(C_{60}F_{48})_{532 \text{ нм}}$, несмотря на разный химический состав; во-вторых, для обоих фторидов $\alpha_{532 \text{ нм}}$ меньше соответствующего значения исходного фуллерена ($87.1 \pm 10.2 \text{ \AA}^3$). Оставляя без объяснения первый факт, в качестве причины второго – авторы называют общую тенденцию к понижению средней поляризуемости органических соединений по мере увеличения степени фторирования. Однако обычно средняя поляризуемость таких фторорганических соединений не ниже поляризуемости их углеродного скелета – напротив, в случае фторфуллеренов $\alpha_{532 \text{ нм}}$ уменьшается более чем на $20 \text{ \AA}^3$ по сравнению с C_{60} . Отметим также, что измерения проводились не для индивидуальных соединений, а для смесей пространственных изомеров: $C_{60}F_{36}$ представлял собой смесь двух основных изомеров симметрии C_3 и C_1 в соотношении 2:1 с примесью не более 5 % минорного $C_{60}F_{36}$ (T); $C_{60}F_{48}$ – смесь 95 % $C_{60}F_{48}$ (D_3) и 5 % $C_{60}F_{36}$ (S_6) (мониторинг состава в [48] осуществлялся масс-спектрометрически).

Авторы [48] не обсуждают устойчивость образцов к лазерному облучению во время измерений. Однако известно, что уже при нормальных условиях возможно превращение одних изомеров фторфуллеренов в другие за счёт ми-

грации адденда. Например, $C_{60}F_{36}$ (C_1) в течение ~ 4 суток полностью превращается в $C_{60}F_{36}$ (C_3) [57]; возможность подобных процессов для других фторпроизводных C_{60} была позже показана теоретически [58]. Кроме того, фторпроизводные $C_{60}(CF_3)_n$ и гидриды фуллеренов $C_{60}H_n$ (изоструктурные фторидам $C_{60}F_n$ [59]) склонны к отщеплению аддендов при облучении, в том числе в условиях масс-спектрометрического эксперимента [60,61]. Поэтому не представляется возможным однозначно ответить на вопрос, являются ли одинаковые значения средней поляризуемости фторидов фуллеренов, измеренные в [48], особенностью этих соединений или обусловлены их склонностью к диссоциации и неоднородностью использованных образцов.*

В более поздней работе [62] приводится измеренное методом интерферометрии значение $\alpha_{532\text{ нм}} = 190 \text{ \AA}^3$ для перфторалкилпроизводного $C_{60}(C_{12}F_{25})_8$. Связь поляризуемости со строением не обсуждается (целью работы было продемонстрировать применимость развиваемой авторами экспериментальной методологии к большим молекулярным объектам – производным фуллерена и порфирина).

1.4.2. Теоретические исследования поляризуемости фуллеренов

Поляризуемость фуллеренов к настоящему моменту была изучена в рамках различных теоретических приближений. Первые исследования поляризуемости (и других физико-химических свойств) этого класса соединений были выполнены с использованием аддитивных схем, полуэмпирическими методами и простейшими методами *ab initio*. Ранние исследования, результаты которых были воспроизведены с использованием более точных теоретических приближений или сильно отличаются от современных теоретических и экспериментальных оценок, как правило, упомянуты в обзоре без детального обсуждения. Сводные таблицы с сопоставлением результатов ранних теоретических исследований могут быть найдены в оригинальных работах [63–65].

* Хотя известно, что изомеры органических соединений за редким исключением характеризуются близкими значениями средней поляризуемости [1,4], влияние примеси изомеров на результаты измерений исключать нельзя.

Современные методы для расчёта поляризуемости фуллеренов. Современные методы DFT позволяют воспроизводить экспериментальные данные о средней статической поляризуемости фуллеренов с высокой точностью (табл. 1-5). Сравнение значений α , полученных с использованием часто используемых функционалов плотности PBE, B3LYP и M06-2X, указывает на предпочтительность использования первого. Действительно, методы расчёта, построенные на основе B3LYP и M06-2X, занижают значения α для фуллеренов C_{60} и C_{70} (табл. 1-5), и для корректного воспроизведения экспериментальных данных необходимо расширение базисного набора. Например, в расчётах B3LYP замена базисного набора 6-31G(d) на 6-311G(d) приводит к увеличению получаемого значения $\alpha(C_{60})$ с 71.7 [66] до 73.8 Å³ [67]; то же самое – при включении дополнительных поляризационных функций: $\alpha(C_{60})_{B3LYP/6-31G(d,p)} = 84.3$ Å³ [68]. Аналогично использование функционала плотности M06-2X с базисными наборами 6-31G(d) и 6-31+G(d,p) даёт значения $\alpha(C_{60})$ равные 67.3 и 78.4 Å³ соответственно [36]. Отметим, что соотношение $\alpha(C_{70})/\alpha(C_{60})$ сравниваемыми методами DFT воспроизводится практически одинаково (1.24–1.25).

В табл. 1-5 также включены данные расчётов полуэмпирическими методами MNDO [68] и PM6 [65], которые с удовлетворительной точностью воспроизводит данные о средней поляризуемости обоих фуллеренов C_{60} и C_{70} . Параметризация современного полуэмпирического метода PM6 [65] проводилась с использованием большого числа полициклических ароматических углеводородов и фуллеренов. Этим методом также были проведены расчёты динамической поляризуемости $\alpha(\omega)$ и получены следующие корреляционные зависимости (значения α и ω – в а.е.):

Таблица 1-5

Значения средней поляризуемости фуллеренов, полученные разными расчётными методами

Метод расчёта	$\alpha(C_{60})$	$\alpha(C_{70})$	$\alpha(C_{70})/\alpha(C_{60})$
По аддитивной схеме, топологическая модель [69]	83.0	—	—
В приближении взаимодействующих точечных диполей [70]	77.5	—	—
По аддитивной схеме, с использованием порядков связей [67]	75.7	88.3	1.17
Модель QSRP (quantitative structure-property relationship) [64]	82.9	93.6	1.13
PM6 [65] ^a	78.5	95.6	1.22
MNDO [68] ^a	85.9	102.3	
CPHF/(7s4p)[3s2p] [71] ^a	78.8	93.2	1.18
HF/6-31 ++G [72] ^a	75.1	89.8	1.20
PBE/3 ζ [73] ^a	82.7	102.7	1.24
PBE/NRLMOL [74] ^a	82.1	103.0	1.25
PBE0/SVPD [75] ^a	81.6	—	—
VWN/DZVP/GEN-A2 [76] ^a	78.4	97.8	1.25
M06-2X/6-31+G(d,p) [36] ^a	78.4	—	—
B3LYP/6-31G(d) [66] ^a	71.7	—	—
B3LYP/6-311G(d) [67] ^a	73.8	91.8	1.24
B3LYP/6-31G(d,p) [68] ^a	84.3	94.4	
CC2/aug-cc-pVDZ [77]	92.3	—	—
LR-CCSD/ZPolC [78]	82.2	—	—

^a Вычисления поляризуемости в приближении конечного поля.

$$\alpha_{\omega}(C_{60}) = 530(1 + 13\omega^2 + 1020\omega^4), \quad (1.34)$$

$$\alpha_{\omega}(C_{70}) = 645(1 + 19\omega^2 + 5832\omega^4) \quad (1.35)$$

На более высоком теоретическом уровне статическая и динамическая поляризуемость фуллерена C_{60} изучались методами связанных кластеров в приближении силы осциллятора диполя (DOS, dipole oscillator strength) [77,78] и методами DFT в приближении конечного поля [76] (табл. 1-6).

Таблица 1-6

Динамическая и статическая поляризуемость ($\lambda = \infty$) фуллерена C_{60} , $\text{\AA}^3$

λ , нм	DOS [79]	LR-CCSD/ZPolC [78]	CC2/aug-cc-pVDZ [77]	VWN/DZVP/GEN-A2 [76]	Эксперимент
∞	82.76	82.26	92.33	78.37	76.5 ± 8.0 [39,45]
1064.0	84.84	83.68	94.77	80.24	79 ± 4 [44]
966.0	85.32	—	—	—	—
922.7	85.59	—	—	—	—
826.7	86.36	—	—	—	—
724.7	87.61	—	—	—	—
685.0	88.30	—	—	—	—
633.0	89.45	—	—	—	—
594.1	90.61	—	—	—	—
532.0	93.26	88.69	—	—	87.1 ± 10.2 [48]

Стоит отметить, что усложнение квантовохимического метода не всегда улучшает соответствие получаемых расчётных и экспериментальных значений α . К примеру, вычисления методом связанных кластеров CC2/aug-cc-pVDZ завышают статическую и динамическую поляризуемость C_{60} более чем на $10 \text{ \AA}^3$ [77]. На этом уровне квантовохимических приближений наибольшего соответствия удаётся добиться с использованием метода LR-CCSD/ZPolC [78]

– вычисления дают значения $\alpha(C_{60})$ и $\alpha(C_{60})_{1064 \text{ нм}}$, равные 82.26 и 83.68 Å³ соответственно. В то же время, использование таких ресурсоёмких вычислений для прогнозирования поляризуемости высших фуллеренов или производных C_{60} представляется малоэффективным, и в этом отношении методы DFT являются разумным компромиссом между точностью, теоретической обоснованностью, временными и ресурсными затратами метода. Например, метод VWN/DZVP/GEN-A2 позволил получить близкие к эксперименту оценки $\alpha(C_{60})$ и $\alpha(C_{60})_{1064 \text{ нм}}$ и был использован для прогнозирования динамической поляризуемости высших фуллеренов (до C_{540}) [76]. В частности, были исследованы зависимости α и $\alpha_{1064 \text{ нм}}$ от размера молекулы фуллерена и обнаружено, что динамическая поляризуемость в ряду фуллеренов увеличивается быстрее, чем статическая.

Выводы работы [76], хотя и основательно подкреплены сравнением с экспериментальными данными и другими теоретическими оценками, всё же носят характер предположения, поскольку вопрос о применимости методов DFT к расчёту электронных свойств больших нанообъектов (например, фуллерена C_{540}) является дискуссионным [80].

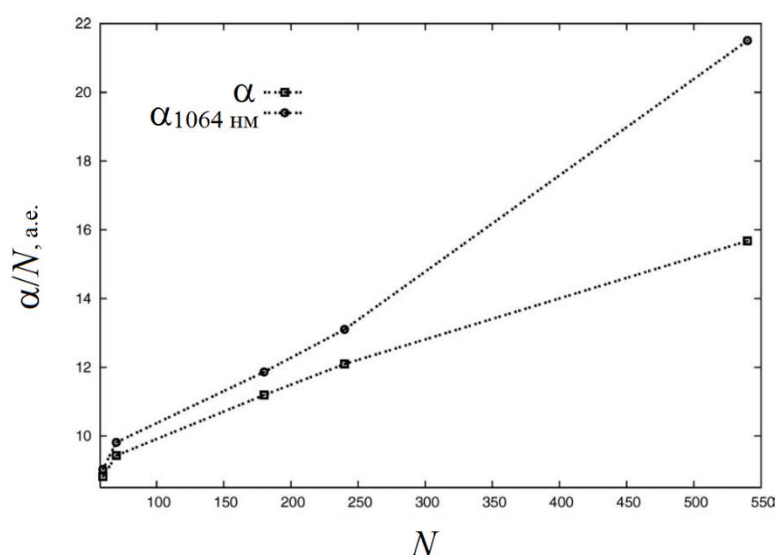


Рисунок 1-6. Зависимость статической и динамической поляризуемости фуллеренов (в пересчёте на количество атомов в молекуле N) от размера фуллерена. Расчёт методом VWN/DZVP/GEN-A2 [76].

Отметим также результаты расчётов поляризуемости, полученных с помощью теоретической модели DOS (табл. 1-6), применение которой к C_{60} описано в работе Кумара и Таккара [79]. Такие расчёты не являются ресурсоёмкими и позволяют получать надёжные оценки α и $\alpha(\omega)$. Однако для вычислений в рамках этой модели необходимы экспериментальные данные по светопоглощению и фотоионизации исследуемого соединения, которые часто не доступны для производных C_{60} и других фуллеренов.

Зависимость поляризуемости фуллеренов от размера. Поляризуемость полисопряжённых молекулярных систем, каковыми являются фуллерены, обычно меняется нелинейно при увеличении размера молекулы. Это было показано с использованием DFT методов VWN/DZVP/GEN-A2 [76] и PBE/NRLMOL [74,81]. Величина средней поляризуемости на атом α/N при увеличении размера фуллерена возрастает: с 1.306 и 1.397 Å³ для C_{60} и C_{70} – до 2.322 Å³ для C_{540} , расчёт методом VWN/DZVP/GEN-A2 [76]); или, согласно расчётам PBE/NRLMOL [74,81], для C_{60} , C_{70} и C_{540} – 1.368, 1.471 и 2.209 Å³. Положительное отклонение поляризуемости от линейного закона с ростом размера молекулы свойственно другим классам полисопряжённых органических соединений – полиенов [82], полиинов [83], олигоаценов [84] и полимеров с сопряжёнными двойными связями [85].

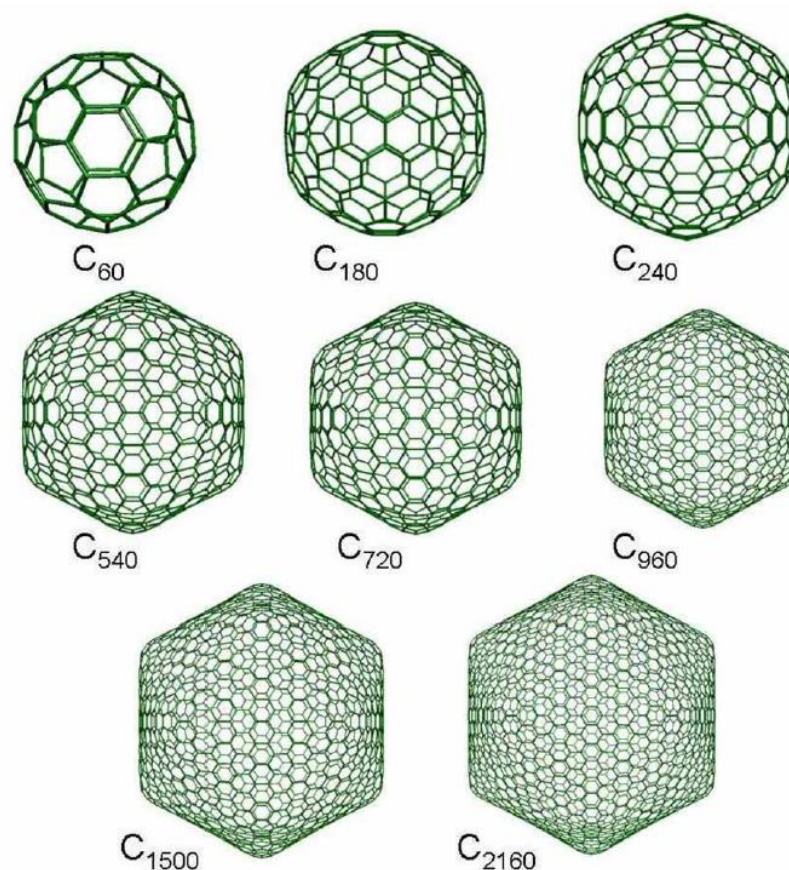


Рисунок 1-7. Некоторые фуллерены икосаэдрического строения с числом атомов в молекуле $20a^2$ и $60a^2$.

Зависимость поляризуемости фуллеренов от размера изучалась в основном для т.наз. фуллеренов гольдберговских* серий (рис. 1-7) с числом атомов в молекуле $20a^2$ и $60a^2$ (a – натуральное число), представляющих собой полиэдры икосаэдрической симметрии [87]. Фуллерены вплоть до C_{540} были изучены методами DFT [76,81] и с использованием менее затратной классической модели RPA (random phase approximation) (табл. 1-7) [81,88], надёжность которой была продемонстрирована хорошим согласием значений α , получаемых расчётами RPA и DFT [81].

* По имени математика М. Гольдберга, предложившего алгебраическую модель для описания строения полиэдров [86].

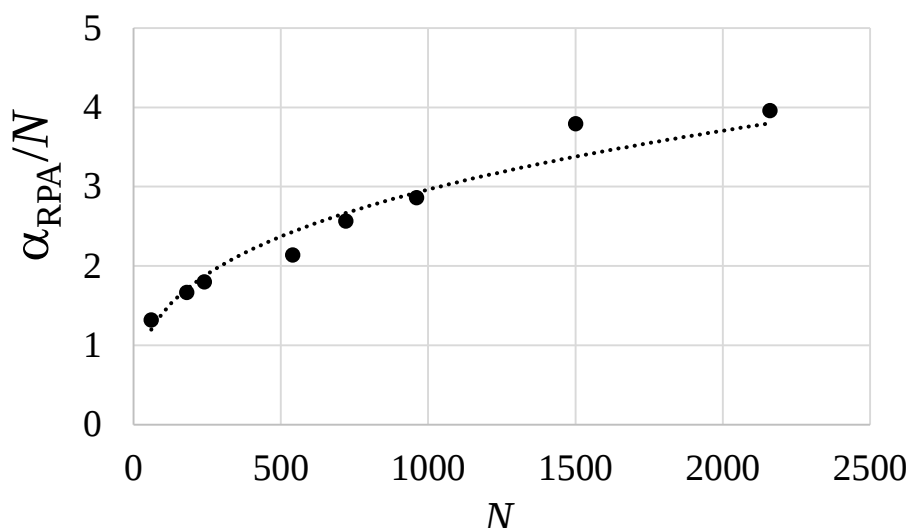


Рисунок 1-8. Зависимость поляризуемости икосаэдрических фуллеренов α_{RPA}/N от размера молекулы. По данным работы [81].

Зависимость α_{RPA}/N от N представляет собой кривую насыщения (рис. 1-8) – такой же вид имеет зависимость погонной поляризуемости углеродных нанотрубок α/L одинакового диаметра от длины L [89]. Итак, фуллерены и нанотрубки по характеру зависимости поляризуемости от размера проявляют себя как типичные полиены и отличаются от sp^3 -наночформ углерода, поляризуемость которых с увеличением размера возрастает линейно (см., например, квантовохимическое исследование наноалмазов методами PBE/3 ζ и B3LYP/Λ1 [90]).

Таблица 1-7

Средняя поляризуемость^a икосаэдрических фуллеренов, рассчитанная с использованием приближений RPA и DFT, Å³

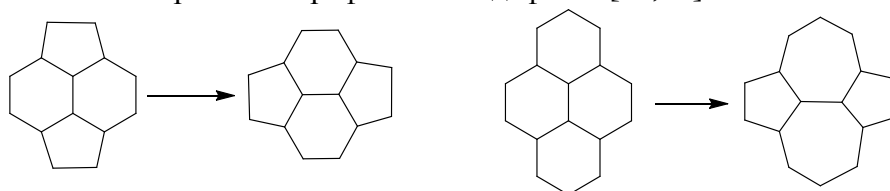
Фуллерен	RPA [81]	PBE/NRLMOL [81]	VWN/DZVP/GEN-A2 [76]
C ₆₀	79 (1.317)	82 (1.306)	78.4 (1.306)
C ₁₈₀	300 (1.667)	295 (1.638)	298.4 (1.658)
C ₂₄₀	432 (1.800)	441 (1.838)	430.0 (1.792)
C ₅₄₀	1155 (2.139)	1193 (2.209)	1254.0 (2.322)
C ₇₂₀	1848 (2.567)	—	—
C ₉₆₀	2745 (2.860)	—	—
C ₁₅₀₀	5690 (3.793)	—	—
C ₂₁₆₀	8548 (3.957)	—	—

^a В скобках – значения средней поляризуемости в пересчёте на число атомов в молекуле N .

Высокосимметричные молекулы фуллеренов, представляющие собой гольдберговские полиэдры, хорошо аппроксимируются сферами соответствующих радиусов R , и средняя поляризуемость линейно коррелирована с R^3 (R – среднее расстояние от атомов каркаса до центра масс фуллерена; *рис. 1-9*) [91]. Отметим, что авторы [91] в рамках одной корреляции рассмотрели икосаэдрические и квазисферические фуллерены, получаемые из первых за счёт необходимого числа перегруппировок Стоуна–Уэйлса.* В каркасах таких фуллеренов симметрично расположены фрагменты, содержащие смежные пяти- и семи-членные циклы. Например, для получения квазисферических C_{540} , C_{720} и C_{960} из икосаэдрических предшественников требуется по 60 перегруппировок Стоуна–Уэйлса (*рис. 1-10*). Особенностью таких «дефектных» структур является несколько больший радиус по сравнению с соответствующими бездефектными фуллеренами. Такое увеличение радиуса приводит к увеличению поляризуемости фуллерена. На увеличение поляризуемости при появлении в структуре C_{60} топологических дефектов указывают также расчёты полуэмпирическим методом MNDO [68]. Линейная зависимость $\alpha \sim R^3$ (*рис. 1-9*) примечательна тем, что является общей для фуллеренов разного химического строения (с дефектами и без) [91].

В работе [91] в приближении RPA поляризуемость икосаэдрических и квазисферических фуллеренов была представлена в виде суммы двух составляющих – поляризуемости атомных ядер $\alpha_{\text{яд}}$ и электронов $\alpha_{\text{эл}}$, для которых найдены следующие корреляции (α – в $\text{\AA}^3$, R – в $\text{\AA}$, коэффициенты корреляции $r = 0.998$):

* Перегруппировка Стоуна–Уэйлса – химический процесс перераспределения связей между соседними углеродными атомами в фуллерене, нанотрубке или графене, приводящий к появлению одноимённого кристаллографического дефекта [92,93]:



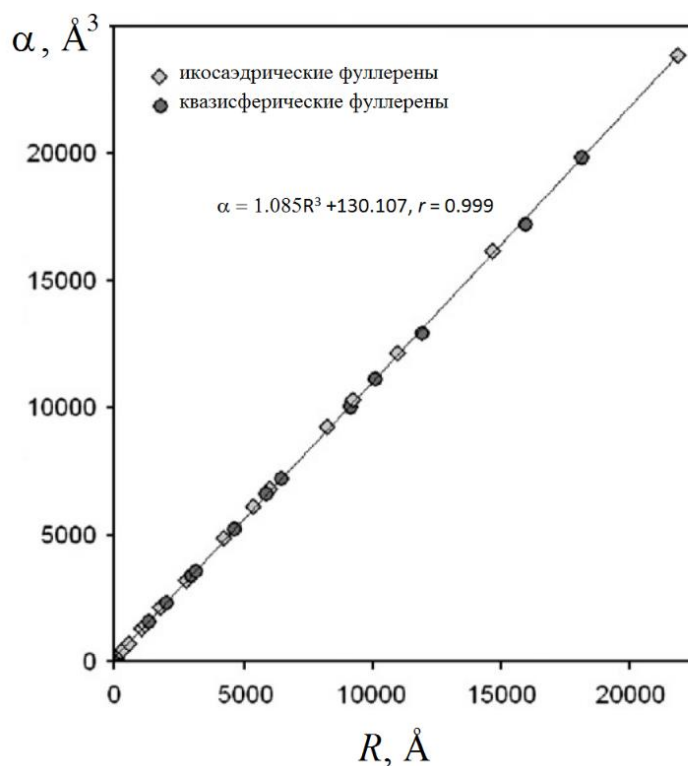


Рисунок 1-9. Зависимость поляризуемости икосаэдрических и квазисферических фуллеренов от R^3 . Расчёты в приближении RPA [91].

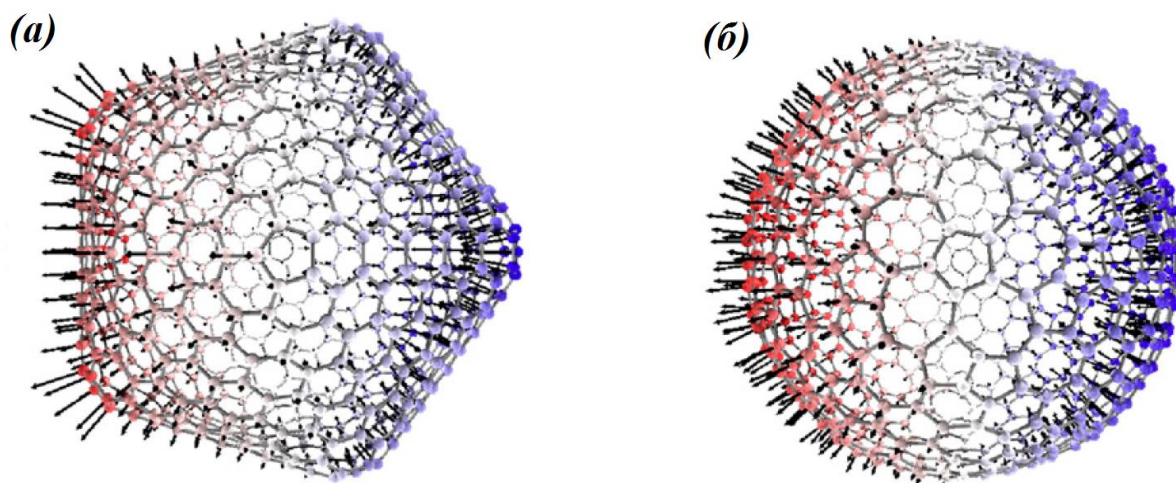


Рисунок 1-10. Векторы результирующего поля при наложении внешнего электрического поля (направление наложенного поля – справа налево) на фуллерены C_{720} икосаэдрического (a) и квазисферического (б) строения [91].

$$\alpha_{\text{яд}} = 0.807R^2 + 5.470, \quad (1.36)$$

$$\alpha_{\text{эл}} = 1.072R^3 + 9.727. \quad (1.37)$$

Из выражений (1.36) и (1.37) видно, что вклад $\alpha_{\text{эл}} \sim R^3$ намного больше $\alpha_{\text{яд}} \sim R^2$, поэтому в целом для фуллеренов $\alpha \sim R^3$.

Влияние геометрических параметров на поляризуемость фуллеренов обсуждалось в работе [81]. Было установлено, что при «механическом» изменении объёма фуллерена в пределах от -5 до $+15$ % от первоначального – поляризуемость меняется линейно (рис. 1-11).

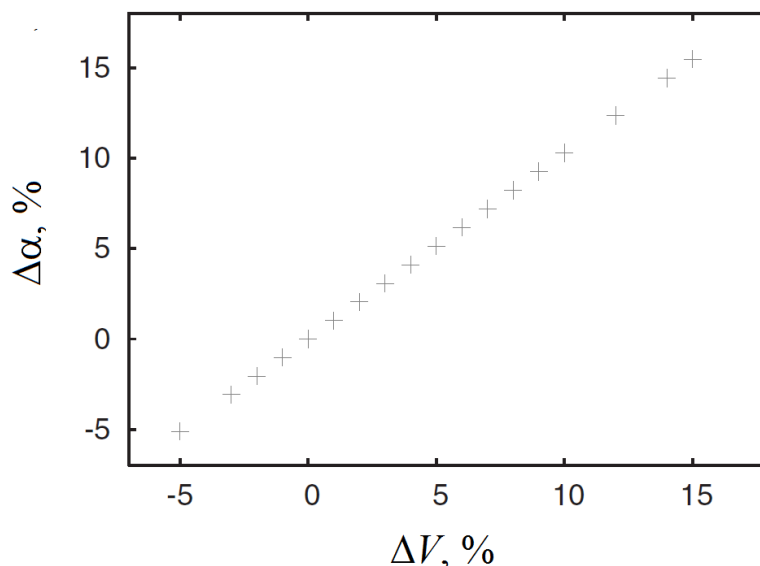


Рисунок 1-11. Относительный прирост средней поляризуемости при изменении объёма фуллерена C_{960} (I_h). Расчёт в приближении RPA [81].

В заключение этого раздела отметим, что результаты обсуждаемых работ инициировали исследования поляризуемости различных наноструктур, родственных фуллеренам – неорганических фуллеренов [94], гетерофуллеренов [68,95], углеродных [89,96,97] и неорганических [98–100] нанотрубок.

1.4.3. Теоретические исследования экзоэдральных производных фуллеренов

Поляризуемость отдельных экзоэдральных производных фуллеренов была изучена теоретически с использованием разных квантовохимических методов, в основном DFT [66,101–111]. В числе изученных соединений гидриды и галогениды C_{60} [101,103,107], фуллеренолы [106], фуллеренопирролидины [66,104], замещённые циклопропафуллерены $PC_{61}BM$ и $PC_{71}BM$ [105,111], производные малых фуллеренов [102,108,109]. Результаты двух работ из этого

списка [103,106], в которых обсуждается связь между средней поляризуемостью и числом аддендов в молекуле, рассмотрены в конце раздела.

В работе Ху и Рукенстайн [101] для исследования влияния экзоэдральной функционализации фуллеренового каркаса на инкапсулированные атомы в эндофуллеренах в качестве модельных соединений были выбраны гидриды 1,2- $C_{60}H_2$ и $C_{60}H_{60}$ в виду малого размера аддендов – атомов водорода. Рассчитанные методом B3LYP/6-31G(d) значения средней поляризуемости C_{60} , 1,2- $C_{60}H_2$ и $C_{60}H_{60}$ составили 73.8, 74.7 и 77.9 Å³ соответственно. Поскольку целью работы [101] было изучение эндоэдральных комплексов фуллеренов, авторы оставили без внимания интересный факт: при присоединении к фуллерену двух атомов водорода средняя поляризуемость увеличивается на 0.9 Å³, а присоединение следующих 58 атомов Н сопровождается увеличением α всего лишь на 3.2 Å³.

Другим классом аддуктов фуллеренов, для которого проводились расчёты поляризуемости, являются галогенфуллерены. Интерес к этим соединениям обусловлен возможностью варьирования «формы» молекулы, её точечной группы симметрии и, следовательно, физико-химических свойств соединения в зависимости от числа, типа и взаимного расположения атомов галогена на фуллереновом каркасе. Так, одним из первых соединений был изучен декахлор[50]фуллерен $C_{50}Cl_{10}$ (D_{5h}), полученный и охарактеризованный методом РСА в работе [112]. Квантовохимическое моделирование электронного строения и физико-химических свойств этого соединения, в том числе поляризуемости, проведено методом PBE/DNP в работе [102]. Отмечается, что $C_{50}Cl_{10}$ (D_{5h}) характеризуется большим значением α , чем C_{60} (сравнение с исходным – нефункционализированным – фуллереном C_{50} не проводится). Особое внимание исследователи уделяют высокому значению анизотропии α^2 (табл. 1-8), равному 2704 Å⁶, которое, очевидно, является следствием особенностей строения этого соединения, а именно сильной приплюснутостью вдоль оси симметрии C_5 и расположением легкополяризуемых атомов хлора в одной плоскости, перпендикулярной оси C_5 (рис. 1-12).

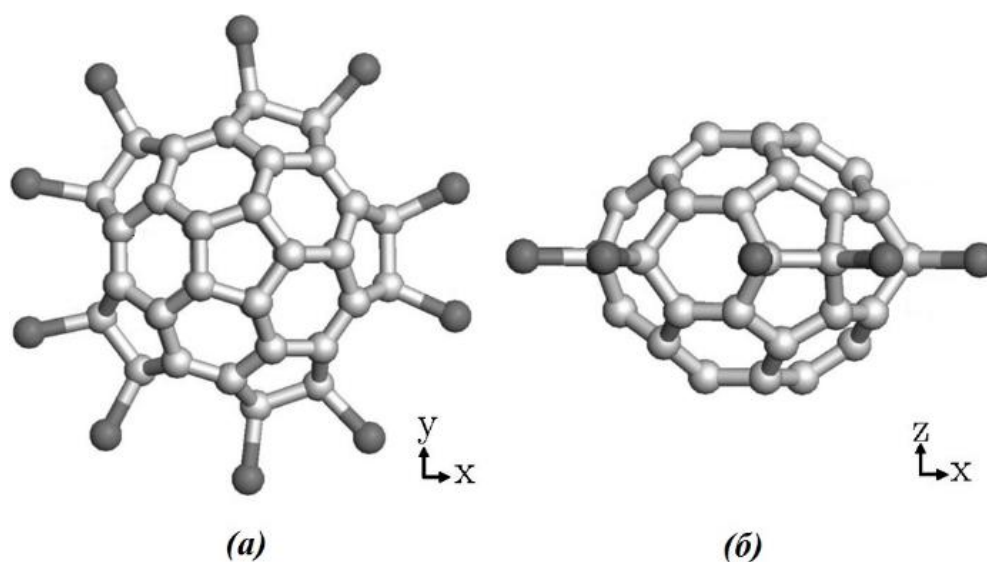


Рисунок 1-12. Строение молекулы $C_{50}Cl_{10}$ (D_{5h}) в двух проекциях [102].

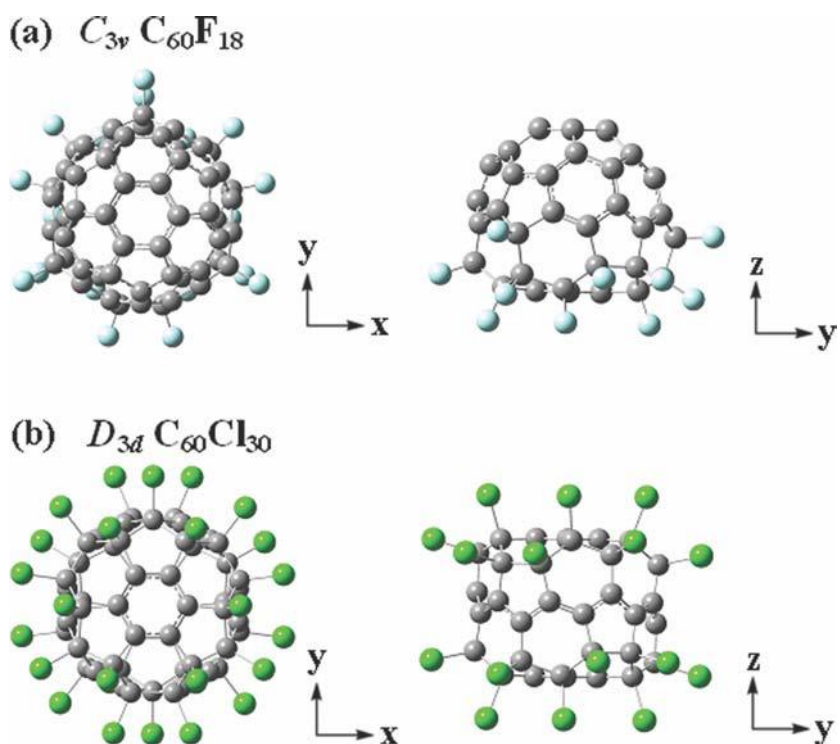


Рисунок 1-13. Строение молекул $C_{60}F_{18}$ (C_{3v}) и $C_{60}Cl_{30}$ (D_{3d}) в двух проекциях [102].

Меньшими значениями анизотропии поляризуемости характеризуются молекулы $C_{60}F_{18}$ (C_{3v}) и $C_{60}Cl_{30}$ (D_{3d}), моделирование строения и электронных свойств которых было проведено методом РВЕРВЕ/6-31G(d)//В3LYP/6-31G(d) [6] (табл. 1-8, рис. 1-13). Авторы отмечают что, молекулы $C_{60}F_{18}$ (C_{3v}) и $C_{60}Cl_{30}$ (D_{3d}) должны характеризоваться более сильным откликом на внешнее электри-

ческое поле, чем C_{60} (в силу бóльших значений α) и предполагают, что достаточно высокая анизотропия поляризуемости этих соединений открывает возможности формирования высокоупорядоченных супрамолекулярных ассоциатов под действием внешнего электрического поля. В более поздней работе, посвященной сравнению электронных свойств $C_{60}F_{18}$ (C_{3v}) и $C_{60}F_{17}CF_3$, отмечалось, что замена атома F на трифторметильную группу практически не приводит к изменению средней поляризуемости соединения [110].

Таблица 1-8

Собственные значения тензора поляризуемости (α_{xx} , α_{yy} , α_{zz}), средней поляризуемости (α) и анизотропии поляризуемости (a^2) галогенидов и гидридов фуллеренов

Соединение	α_{xx} , Å ³	α_{yy} , Å ³	α_{zz} , Å ³	α , Å ³	a^2 , Å ⁶	Метод расчёта (ссылка)
$C_{50}Cl_{10}$ (D_{5h})	110.2	110.2	58.2	92.9 ^a	2704.00	PBE/DNP [102]
$C_{60}F_{18}$ (C_{3v})	81.4	81.4	69.7	77.5 ^b	136.89	PBE/PBE/6-31G(d)//B3LYP/6-31G(d) [6]
$C_{60}Cl_{30}$ (D_{3d})	155.5	155.5	129.9	147.0 ^b	655.36	
$C_{56}F_{10}$ (C_{2v})	74.3	73.1	53.8	68.6 ^c	416.16 ^c	B3LYP/6-31G(d) [109]
$C_{56}Cl_{10}$ (C_{2v})	101.5	107.0	64.4	91.0 ^c	1608.01 ^c	
$C_{56}H_{10}$ (C_{2v})	74.3	73.1	53.8	67.1 ^c	396.01 ^c	
1,2- $C_{60}H_2$	—	—	—	74.7 ^c	—	B3LYP/6-31G(d) [101]
$C_{60}H_{60}$	—	—	—	77.9 ^c	—	

^a $\alpha(C_{60}) = 77.6$ Å³ – вычислено тем же методом [102].

^b $\alpha(C_{60}) = 70.9$ Å³ – вычислено тем же методом [107].

^c $\alpha(C_{60}) = 73.8$ Å³ [101,109], $\alpha(C_{56}) = 70.2$ Å³, $a^2(C_{56}) = 171.61$ Å⁶ [109] – вычислено тем же методом.

Методом B3LYP/6-31G(d) была исследована поляризуемость и гиперполяризуемость полиаддуктов $C_{56}X_{10}$ ($X = H, F, Cl$) с одинаковым мотивом присоединения (табл. 1-8, рис. 1-14) [109]. Одно из соединений этого ряда – $C_{56}Cl_{10}$ (C_{2v}) – было выделено из продуктов электродугового испарения графита в присутствии хлора и охарактеризовано методом РСА [113]. В расчётной работе [109] показано, что значения α и a^2 увеличиваются в ряду $C_{56}H_{10} <$

$C_{56}F_{10} < C_{56}Cl_{10}$. Средняя поляризуемость гидрида $C_{56}H_{10}$ меньше средней поляризуемости исходного фуллерена C_{56} (67.1 и 70.2 $\text{\AA}^3$ соответственно), тогда как в случае $C_{56}F_{10}$ (68.6 $\text{\AA}^3$) и $C_{56}Cl_{10}$ (91.0 $\text{\AA}^3$) средняя поляризуемость превышает значение $\alpha(C_{56})$. Влияние природы адденда на поляризуемость полиаддуктов $C_{56}X_{10}$ не обсуждалась [109].

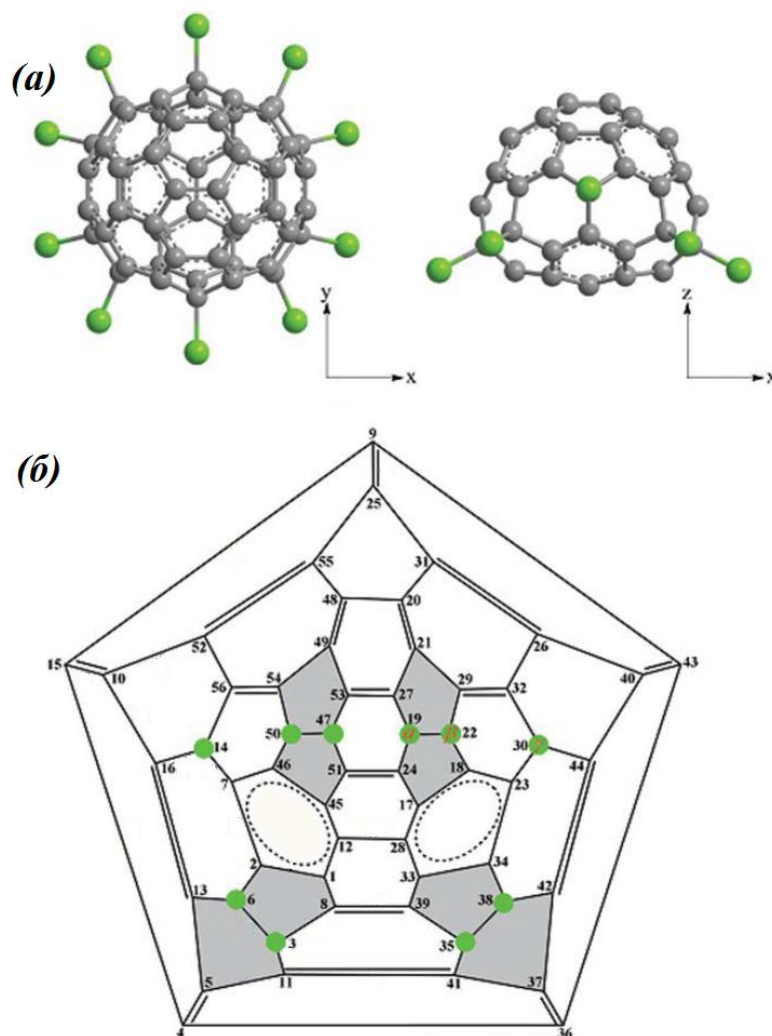


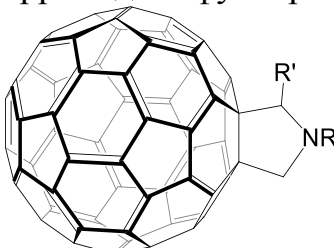
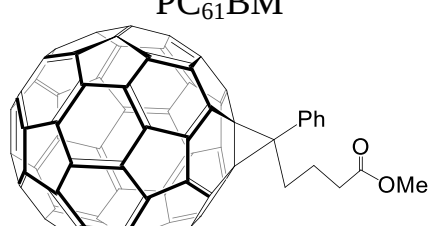
Рисунок 1-14. Строение (а) и диаграмма Шлегеля (б) полиаддуктов $C_{56}X_{10}$ (C_{2v}), положения аддендов отмечены кружками [109].

В некоторых теоретических работах приводятся расчётные значения средней поляризуемости замещённых циклопропа- и пирролидинофуллеренов

[66,104,105,111], перспективных соединений для материаловедения, в частности таких важных фуллереновых аддуктов, как $PC_{61}BM$ и $PC_{71}BM$,* нашедших применение в качестве электроноакцепторных компонентов органических солнечных батарей (табл. 1-9 и 1-10). Полученные значения большей частью не обсуждаются, а подаются, как справочный материал. Только в работе [66] отмечается влияние заместителя X в адденде на среднюю поляризуемость замещённых метилфенилпирролидинофуллеренов, которая возрастает в ряду $NH_2 > NO_2 > NO$ (табл. 1-9).

Таблица 1-9

Значения средней поляризуемости (α) циклоаддуктов фуллерена C_{60} , рассчитанные методами DFT

Соединение	α , $\text{\AA}^3$ (метод расчёта и ссылка)
Пирролидинофуллерены  $R = CH_3, R' = H$ $R = CH_3, R' = -p-C_6H_4NH_2$ $R = CH_3, R' = -p-C_6H_4NO_2$ $R = CH_3, R' = -p-C_6H_4NO$	77.3 (B3LYP/6-31G* [104]) 96.5^a (B3LYP/6-31G(d) [66]) 100.1^a (B3LYP/6-31G(d) [66]) 100.8^a (B3LYP/6-31G(d) [66])
$PC_{61}BM$ 	85.6 (B3LYP/3-21G* [105])

^a $\alpha(C_{60}) = 71.7 \text{ \AA}^3$, вычислено тем же методом.

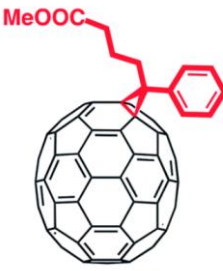
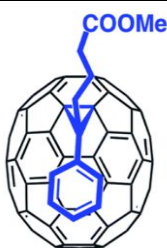
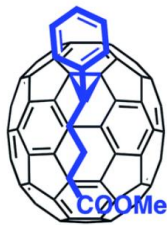
В работе [111] проводилась теоретическая оценка устойчивости, поляризуемости и гиперполяризуемости изомерных аддуктов $PC_{71}BM$ – одного изомера с аддендом, присоединённым по связи ab , и двух стереоизомеров с функ-

* Аббревиатура английского названия phenyl- $C_{61/71}$ -butyric acid methyl ester – метиловый эфир фенил- $C_{61/71}$ -масляной кислоты.

ционализированной связью *сс*, отличающихся пространственным расположением заместителей в адденде относительно каркаса C_{70} (табл. 1-10). Согласно расчётам методом B3LYP/6-311G(d,p), термодинамически наиболее стабильный изомер – *ab*-PC₇₁BM, который, как установлено ранее [114], является основным в смеси продуктов циклопропанирования C_{70} (~85%). В то же время, для этого изомера получено несколько большее значение α по сравнению с *сс*-изомерами. Этот факт показывает, что аддукты фуллеренов могут нарушать принцип минимума поляризуемости (раздел 1.2.3, С. 22), согласно которому наиболее устойчивым изомерам соответствуют наименьшие значения α [15].

Таблица 1-10

Значения средней поляризуемости (α) и анизотропии поляризуемости (a^2) региоизомерных циклоаддуктов фуллерена C_{70} . Расчёт методом B3LYP/6-311G(d,p) [111]

Соединение	α , Å ³	a^2 , Å ⁶
 <i>ab</i> -PC ₇₁ BM	116.9	1193.17
 <i>cc</i> ₁ -PC ₇₁ BM	114.1	671.84
 <i>cc</i> ₂ -PC ₇₁ BM	114.5	952.11

Серия фторпроизводных $C_{60}F_n$ (рис. 1-15) была изучена в работе Загородного с соавт. полуэмпирическим методом MNDO [103]. Помимо средней поляризуемости авторы оценивали параметр

$$\alpha_F = \frac{\alpha(C_{60}F_n) - \alpha(C_{60})}{n}, \quad (1.38)$$

т.е. инкремент, показывающий, на сколько увеличивается средняя поляризуемость соединения в результате фторирования в расчёте на один присоединившийся атом F (табл. 1-11).

Таблица 1-11

Значения дипольного момента (μ), средней поляризуемости (α) и инкремента α_F (уравнение (1.38)) для фторфуллеренолов $C_{60}F_n$. Расчёт методом MNDO [103]^a

Молекула	μ , Д	α , $\text{\AA}^3$	α_F , $\text{\AA}^3$
$C_{60}F$	0.75	67.4	3.17
$C_{60}F_2$	1.28	65.3	0.56
$C_{60}F_{18}$	5.80	—	—
$C_{60}F_{20}$	0.00	72.4	0.41
$C_{60}F_{36}(T)$	0.00	76.2	0.33
$C_{60}F_{36}(C_3)$	0.25	75.8	0.32
$C_{60}F_{36}(C_1)$	0.46	79.5	0.32
$C_{60}F_{48}(D_3)$	0.00	78.8	0.30
$C_{60}F_{48}(S_6)$	0.00	78.8	0.30

^a $\alpha(C_{60}) = 64.2 \text{ \AA}^3$ – вычислено тем же методом.

Применимость формулы (1.38) для расчёта инкремента α_F была продемонстрирована на примере фторпроизводных метана CH_nF_{4-n} ($n = 0-4$), для которых характерно линейное увеличение средней поляризуемости по мере замещения атомов водорода на фтор, и инкремент $\alpha_F \approx 0.3 \text{ \AA}^3$ почти не зависит от n . В случае фторфуллеренов $C_{60}F_n$ значения инкремента α_F изменяются в более широком интервале: от $\alpha_F = 3.17 \text{ \AA}^3$ для $n = 1$ – до $\alpha_F \approx 0.3 \text{ \AA}^3$ для полифторпроизводных с $n = 36$ и 48 (табл. 1-11). Большие значения α_F для $C_{60}F$ и $C_{60}F_2$ авторы связали с высокой полярностью этих молекул без наложения внешнего электрического поля. Также в случае $C_{60}F$, являющегося радикалом, существенно большее значение α_F может быть обусловлено наличием неспаренного электрона. Авторы работы [103] отмечают, что α_F слабо зависит от n

для $C_{60}F_n$ с $n \geq 36$, и делают вывод о применимости аддитивных схем к аддуктам C_{60} с высокой степенью функционализации фуллеренового каркаса.

Отметим, что расчёты в обсуждаемой работе [103] выполнялись полуэмпирическим методом MNDO [115], разработка и параметризация которого была осуществлена задолго до открытия фуллеренов. Не в пользу применимости MNDO к фторфуллеренам свидетельствует неудачная попытка использо-

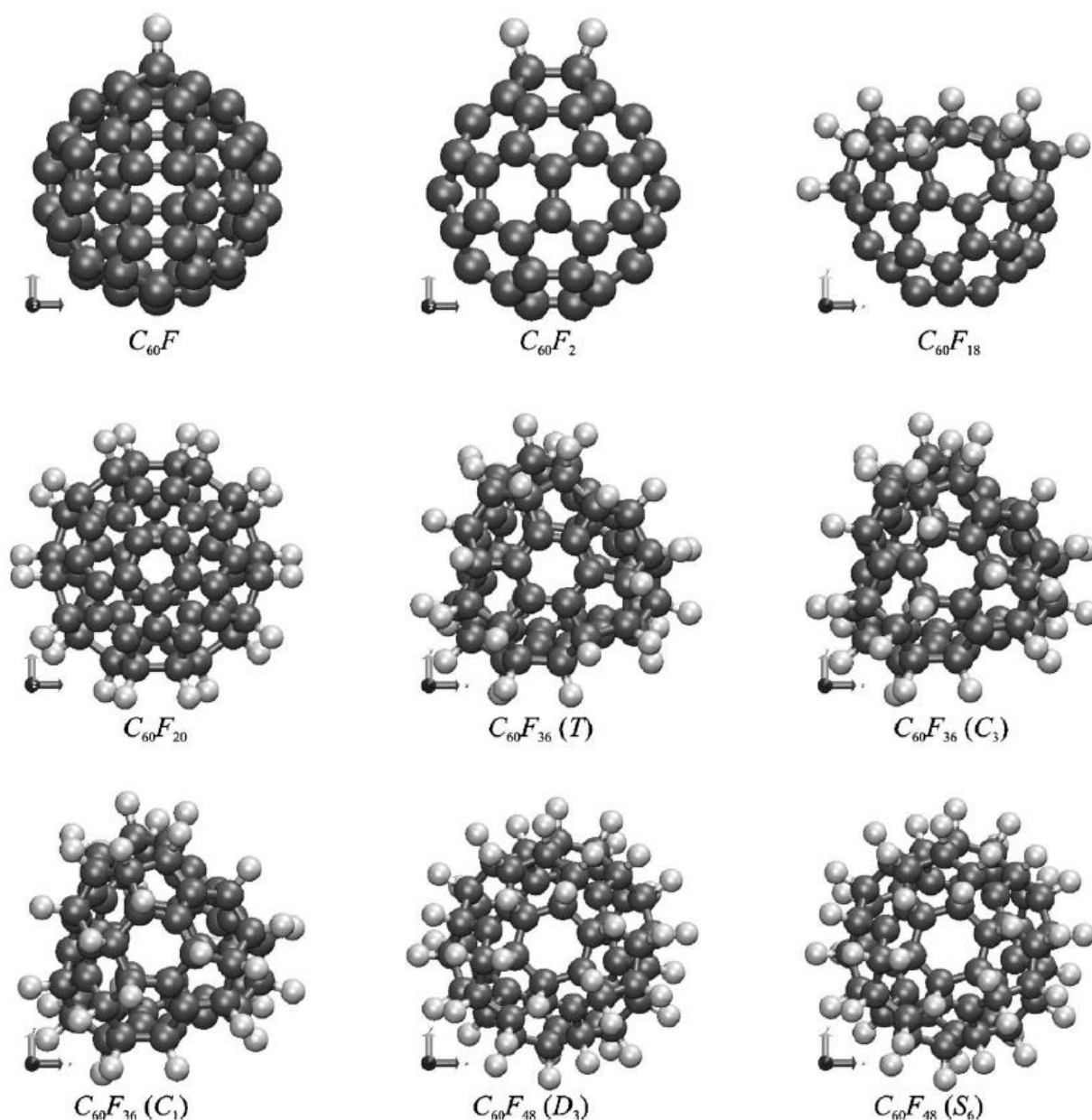


Рисунок 1-15. Строение фторфуллеренов, изученных в работе [103].

вания этого квантовохимического метода для вычисления поляризуемости фторида $C_{60}F_{18}$ (C_{3v}) (один из основных продуктов фторирования фуллерена C_{60} фторидами переходных металлов [116]). Причину неудачи авторы [103]

видят в общеизвестной малой пригодности полуэмпирических методов для расчёта сильнополярных молекул – $\mu_{\text{MNDO}}(\text{C}_{60}\text{F}_{18}) = 5.80$ Д. Таким образом, выводы работы [103] могут быть интерпретированы с существенными оговорками.

В работе Ривелино с соавт. [106] методом B3LYP/6-311G(d,p) были рассчитаны значения α и α^2 фуллеренолов $\text{C}_{60}(\text{OH})_n$ (с целью дальнейшего использования данных об анизотропии поляризуемости для теоретической оценки параметров светорассеяния). Было отмечено, что в ряду $\text{C}_{60}(\text{OH})_n$ средняя поляризуемость увеличивается с ростом n , достигая максимального значения для $n = 18$, а затем снова уменьшается (табл. 1-12). Такое уменьшение поляризуемости при переходе от $\text{C}_{60}(\text{OH})_{18}$ к $\text{C}_{60}(\text{OH})_{24}$ авторы [111] объяснили более равномерным распределением гидроксильных групп по фуллереновому каркасу в молекуле $\text{C}_{60}(\text{OH})_{24}$ (о чём свидетельствует нулевая анизотропия поляризуемости этого соединения).

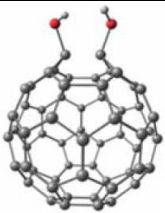
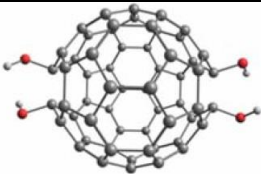
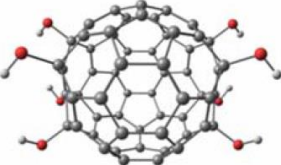
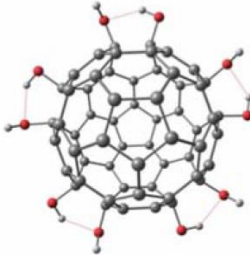
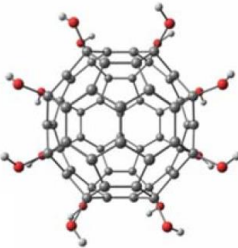
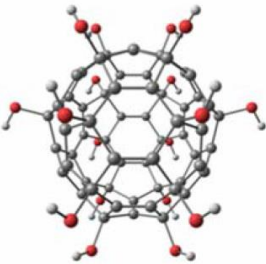
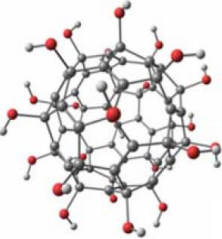
Теоретические исследования поляризуемости аддуктов фуллеренов ограничиваются рассмотренными работами, в которых связь между строением и поляризуемостью обсуждается, как правило, в рамках одного или нескольких соединений.

1.4.4. Теоретические исследования димеров фуллеренов

Только в одной работе [117] приводятся данные о средней поляризуемости гипотетических фуллереновых димеров $[\text{Na}@\text{C}_{60}][\text{F}@\text{C}_{60}]$ с разным типом связи между каркасами – [1+1], [2+2], [5+5] и [6+6] (каркасы связаны соответственно одной, двумя ([2+2]-циклоаддукт), пятью – «пентагон к пентагону» – или шестью – «гексагон к гексагону» – связями C–C; табл. 1-13). В задачи этой работы входили оценка принципиальной возможности создания молекулярных систем с разделённой ионной парой (на примере $\text{Na}^{\delta_1+} \dots \text{F}^{\delta_2-}$) за счёт инкапсулирования атомов в разные фуллереновые каркасы одной молекулы и расчёт физико-химических параметров таких соединений, в первую очередь гиперполяризуемости – величины, позволяющей прогнозировать нелинейные оптические свойства вещества. В расчётах использовался функционал плотности

Таблица 1-12

Значения средней поляризуемости (α) и анизотропии поляризуемости (a^2) фуллеренолов $C_{60}(OH)_n$. Расчёт методом B3LYP/6-311G(d,p) [111]^a

Формула	Строение	$\alpha, \text{\AA}^3$	$a^2, \text{\AA}^6$
$C_{60}(OH)_2$		72.0	59.35
$C_{60}(OH)_4$		74.2	232.84
$C_{60}(OH)_8$		79.6	300.44
$C_{60}(OH)_{10}$		81.2	940.44
$C_{60}(OH)_{16}$		82.4	442.56
$C_{60}(OH)_{18}$		103.4	1033.5
$C_{60}(OH)_{24}$		85.5	0.02

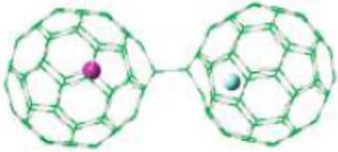
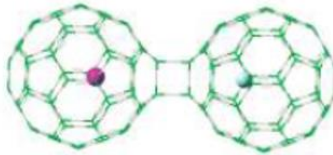
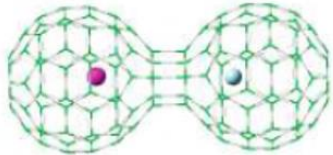
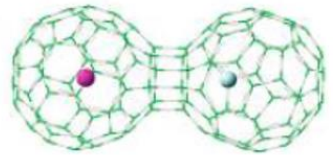
^a $\alpha(C_{60}) = 69.5 \text{\AA}^3$ – вычислено тем же методом.

СAM-B3LYP с базисными наборами 6-31G(d) для атомов углерода и 6-311+G(d) для атомов Na и F (*табл. 1-13*). Было обнаружено, что введение эндо-атомов сильно отличающейся электроотрицательности в разные фуллереновые каркасы димера стабилизирует молекулу: все изученные $[\text{Na}@\text{C}_{60}][\text{F}@\text{C}_{60}]$ характеризуются большими значениями энергии диссоциации $E_{diss} = 268.7\text{--}478.2$ кДж·моль⁻¹, чем экспериментально полученный «пустой» [2+2]-димер $(\text{C}_{60})_2$ ($E_{diss} = 217.8$ кДж·моль⁻¹, рассчитано тем же методом). В ряду $[1+1] < [2+2] < [6+6] < [5+5]$ средняя поляризуемость изомеров $[\text{Na}@\text{C}_{60}][\text{F}@\text{C}_{60}]$ возрастает, а устойчивость (значения E_{diss}) уменьшается. Таким образом, изученный ряд инкапсулированных димеров показывает соответствие принципу минимума поляризуемости [15] (*раздел 1.2.3*). Других корреляций между значениями α , структурными параметрами и зарядами эндо-атомов не наблюдается, хотя можно отметить, что для изомера [1+1] с наименьшей средней поляризуемостью характерна минимальная разница в зарядах на эндо-атомах $\Delta\delta$; в случае максимально поляризуемого изомера [5+5] наблюдается наименьшее расстояние между эндо-атомами.

В работе [118] был проведён грубый расчёт фуллереновых димеров методом аддитивных схем, по результатам которого сделано предположение, что полимеры $\{\text{C}_{60}[\text{C}(\text{COO})_2\text{Si}_{0.5}]_6\}_n$ могут обладать сверхнизкими значениями диэлектрической проницаемости, т.е. удовлетворяют одному из требований к полупроводниковым материалам для микроэлектроники (устойчивость таких соединений не обсуждалась).

Таблица 1-13

Средняя поляризуемость, ключевые структурные параметры, заряды на эндо-атомах и энергия диссоциации димеров $[\text{Na}@\text{C}_{60}][\text{F}@\text{C}_{60}]$. Расчёт в приближении CAM-B3LYP [117]^a

Тип соединения	Строение	$L_{\text{C-C}},^{\delta}$ Å	$L_{\text{Na...F}},^{\delta}$ Å	δ_{Na}	δ_{F}	$\Delta\delta^e$	$\Delta U_{\text{diss}},^e$ кДж·моль ⁻¹	$\alpha, \text{Å}^3$
1+1		1.583	6.960	+0.865	-0.445	1.310	478.2	150.1
2+2		1.611	7.058	+0.863	-0.844	1.707	473.2	152.0
5+5		1.608	6.355	+0.876	-0.682	1.558	268.7	164.1
6+6		1.617	6.958	+0.836	-0.662	1.498	438.2	153.8

^a Используемые базисные наборы: 6-31G(d) – для атомов углерода, 6-311+G(d) – для атомов натрия и фтора.

^b $L_{\text{C-C}}$ и $L_{\text{Na...F}}$ – длина соединяющих фуллереновые каркасы связей C–C и расстояние между эндо-атомами Na и F.

^e $\Delta\delta = \delta_{\text{Na}} - \delta_{\text{F}}$. ^e $\Delta U_{\text{diss}} = U(\text{Na}@\text{C}_{60}) + U(\text{F}@\text{C}_{60}) - U([\text{Na}@\text{C}_{60}][\text{F}@\text{C}_{60}])$ – энергия диссоциации на однокорпусные эндофуллерены, U – полные энергии соединений с учётом ошибки суперпозиции базисного набора.

1.4.5. Теоретические исследования эндофуллеренов

В первых работах, посвященных поляризуемости соединений этого класса, методом аддитивных схем было проведено сравнительное исследование средней поляризуемости кластеров Sc_n , фуллеренов C_m и комплексов $Sc_n@C_m$ [119–121]. Результаты этих работ мы оставляем без детального обсуждения в обзоре, поскольку они были получены в предположении аддитивности, которое, как было показано позже более точными методами расчёта, не применимо к поляризуемости таких соединений.

В дальнейших теоретических исследованиях эндофуллеренов особое внимание уделялось физико-химическим свойствам атомов, инкапсулированных в фуллереновые каркасы. Во-первых, эндофуллерены являются перспективными соединениями для создания молекулярных машин и квантовых компьютеров [122] – приложений, требующих максимального (в первом случае) или минимального (во втором) взаимодействия инкапсулированного атома с внешними электрическими полями. Поэтому важно знать, насколько эффективно атомы-гости в таких комплексах экранированы от внешних воздействий. Во-вторых, эндофуллерены представляют фундаментальный интерес как модельные объекты для изучения свойств «сжатых» атомов [123].

В теоретическом исследовании Делани и Грира [124] проводится аналогия между фуллереновым каркасом и клеткой Фарадея.* Согласно расчётам эндофуллерена $Li@C_{60}$ методом B3LYP/TZP, приложенное внешнее электрическое поле мало влияет на движение эндо-атома, помещённого внутрь фуллеренового каркаса, поскольку увеличение напряжённости поля E не приводит к существенному изменению глубины минимумов поверхности потенциальной энергии, которые соответствуют равновесным положениям атома Li внутри фуллеренового каркаса (рис. 1-16): разница в глубине минимумов до и после

* Клетка Фарадея – устройство, предложенное Майклом Фарадеем для экранирования аппаратуры от внешних электромагнитных полей, представляющее собой клетку из хорошо проводящего материала.

наложения поля $E = 8.23 \text{ В} \cdot \text{нм}^{-1}$ составляет $\sim 2 \text{ эВ}$. Отмечается [124], что изначально два минимума являются вырожденными, но во внешнем электрическом поле вырождение снимается, хотя разница в энергии минимумов не превышает 0.45 эВ (для поля самой высокой напряжённости $8.23 \text{ В} \cdot \text{нм}^{-1}$). Таким образом, инкапсулированный атом сохраняет способность свободного перемещения внутри C_{60} , и управление его движением с помощью внешнего электрического поля вряд ли представляется возможным.

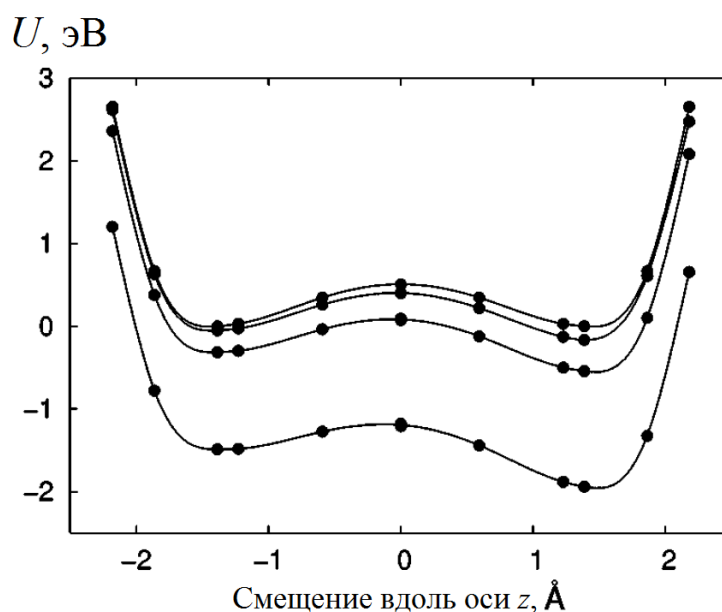


Рисунок 1-16. Сечения поверхностей потенциальной энергии $U(z, E)$ молекулярной системы $\text{Li}@\text{C}_{60}$ при наложении внешнего электрического поля различной напряжённости: сверху вниз $E = 0, 2.05, 4.11$ и $8.23 \text{ В} \cdot \text{нм}^{-1}$ (расчёт значений U — относительно энергии минимума $U_{\min}$ при $z = \pm 1.4 \text{ Å}$ и $E = 0$; атом движется вдоль оси симметрии C_5) [124].

Компонента $\alpha(z)$ тензора поляризуемости $\text{Li}@\text{C}_{60}$, оценённая как $-\partial^2 U / \partial E^2$, оказалась равна 72.8 Å^3 (B3LYP/TZP), что близко к экспериментальному значению средней поляризуемости пустого фуллерена ($\sim 80 \text{ Å}^3$), из чего авторы [124] заключают, что индуцированный дипольный момент возникает не за счёт движения атома Li или переноса электронной плотности с атома на каркас фуллерена, а за счёт смещения электронного облака атомов фуллеренового каркаса, — и далее делают предположение: поведение эндоэдральных комплексов фуллерена C_{60} во внешнем электрическом поле определяется в первую

очередь свойствами C_{60} и мало зависит от природы инкапсулированного атома.

Чтобы оценить проницаемость C_{60} для внешних электрических полей, была проведена [124] серия расчётов «пустого» фуллерена в поле с напряжённостью $8.23 \text{ В} \cdot \text{нм}^{-1}$. Предварительные расчёты без наложенного поля показали, что C_{60} имеет собственное поле E_{cage} . Его взаимодействие с внешним полем E_{appl} приводит к «погашению» последнего, т.е. носит деполяризующий характер. Авторы оценили напряжённость результирующего поля $\Delta E = E_{\text{appl}} + E_{\text{cage}}$ внутри каркаса и её отношение $\langle p \rangle$ к напряжённости приложенного:

$$\langle p \rangle = \Delta E_z / E_{\text{appl}, z}, \quad (1.39)$$

которое оказалось равно ~ 0.25 независимо от использованного базисного набора (*рис.* 1-17, полученные оценки $\langle p \rangle$ лежат в интервале $0.20 \dots 0.30$). Эквипотенциальные кривые и векторы напряжённости поля ΔE показаны на *рис.* 1-18. В центре фуллеренового каркаса напряжённость поля ΔE практически нулевая, что позволяет в первом приближении рассматривать C_{60} как диэлектрическую сферу.

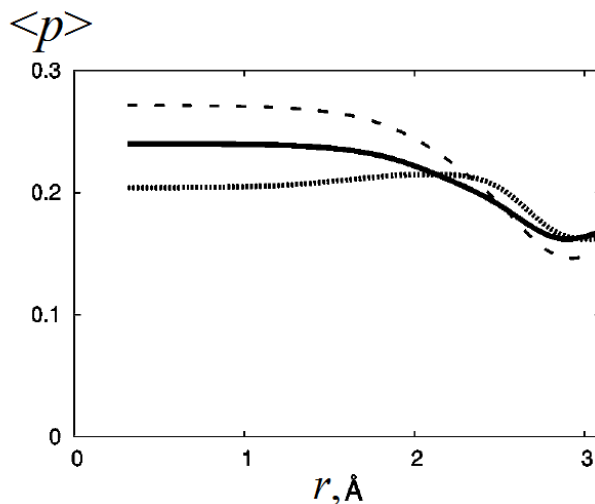


Рисунок 1-17. Средняя доля приложенного электрического поля $\langle p \rangle$, проникающего внутрь фуллеренового каркаса как функция радиуса усреднения. Расчёт методом B3LYP в сочетании с базисными наборами TZVPP (*пунктир*), TZP (*сплошная линия*) и ss-pVTZ (*точки*) [124].

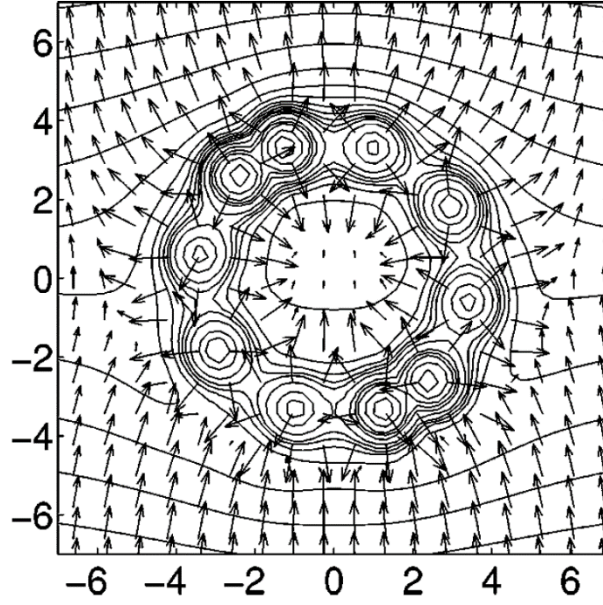


Рисунок 1-18. Экипотенциальные кривые и векторы поля ΔE для фуллерена, помещённого в электрическое поле напряжённостью $8.23 \text{ В} \cdot \text{нм}^{-1}$. Сечение проходит через центр каркаса перпендикулярно оси симметрии C_5 ; масштаб осей – в ангстремах [124].

Поляризуемость α и проницаемость сферы-диэлектрика p для внешнего электрического поля зависят от относительной диэлектрической проницаемости ϵ_r и отношения внутреннего и внешнего радиусов сферы a/b :

$$p = \frac{9\epsilon_r}{(2\epsilon_r + 1)(\epsilon_r + 2) - 2(\epsilon_r - 1)^2 \frac{a^3}{b^3}}, \quad (1.40)$$

$$\alpha = \frac{(2\epsilon_r + 1)(\epsilon_r + 2)}{(2\epsilon_r + 1)(\epsilon_r + 2) - 2(\epsilon_r - 1)^2 \frac{a^3}{b^3}} (b^3 - a^3), \quad (1.41)$$

Используя экспериментальное значение средней поляризуемости фуллерена $76.5 \pm 8.0 \text{ \AA}^3$ из работы [39] и приняв $p = \langle p \rangle = 0.25$, $a = 3.5 - \Delta$ и $b = 3.5 + \Delta$, где $3.5 \text{ \AA}$ – радиус сферы, построенной на вершинах (ядрах атомов) полиэдра C_{60} , а Δ – параметр «толщины», обусловленный электронными облаками атомов фуллеренового каркаса, – Делани и Грир вычислили неизвестные параметры рассматриваемой модели фуллерена: $\epsilon_r = 18$ и $\Delta = 1.04 \text{ \AA}$ [124]. Авторы предположили, что эти параметры не зависят от типа фуллерена и могут

быть применены для описания поведения крупных фуллереноподобных нанобъектов в электрическом поле.

Позже методом (U)B3LYP/6-31G* Райс с соавт. [125] получили значения средней поляризуемости Li@C_{60} и $[\text{Li@C}_{60}]^+$, близкие к результатам вышеупомянутой работы [124]: значения средней поляризуемости пустого фуллерена, эндофуллерена и его иона отличаются незначительно (табл. 1-14). Отметим также нулевое значение анизотропии поляризуемости $[\text{Li@C}_{60}]^+$, свидетельствующее о равномерном распределении электронной плотности в катионе в отличие от нейтрального Li@C_{60} .

Таблица 1-14

Собственные значения тензора поляризуемости (α_{xx} , α_{yy} , α_{zz}), средней поляризуемости (α) и анизотропии поляризуемости (a^2) эндоэдральных комплексов лития. Расчёт методом (U)B3LYP/6-31G* [125]^a

Соединение	α_{xx} , Å ³	α_{yy} , Å ³	α_{zz} , Å ³	α , Å ³	a^2 , Å ⁶
Li@C_{60}	83.0	87.5	87.3	85.9	19.39
$[\text{Li@C}_{60}]^+$	79.1	79.1	79.1	79.1	0.00

^a $\alpha(\text{C}_{60}) = 81.4 \text{ Å}^3$, вычислено тем же методом.

Серия эндоэдральных комплексов благородных газов X@C_{60} , $\text{X} = \text{He}$, Ne , Ar и Kr , была изучена методами DFT [126]. Тензоры поляризуемости рассчитывались в приближении конечного поля с использованием функционалов плотности B3LYP, SVWN и PBE в сочетании с базисным набором cc-pVDZ. Для всех эндофуллеренов минимумам ППЭ соответствовали структуры, сохраняющие после инкапсулирования икосаэдрическую симметрию, с положением эндо-атома в центре масс фуллеренового каркаса. Кроме того, для эндофуллеренов He@C_{60} и Ne@C_{60} методом B3LYP/cc-pVDZ были обнаружены минимумы ППЭ, соответствующие структурам симметрии C_{2v} , в которых атом благородного газа немного смещён относительно центра каркаса. Полная энергия $\text{He@C}_{60} (\text{C}_{2v})$ и $\text{Ne@C}_{60} (\text{C}_{2v})$ незначительно ниже энергии аналогичных эндофуллеренов икосаэдрической симметрии (на 0.037 и 0.018 эВ соответственно); более устойчивые $\text{He@C}_{60} (\text{C}_{2v})$ и $\text{Ne@C}_{60} (\text{C}_{2v})$ характеризуются значениями α на ~0.2 а.е. ниже, чем средняя поляризуемость $\text{X@C}_{60} (I_h)$.

Структуры He@C_{60} (C_{2v}) и Ne@C_{60} (C_{2v}) можно считать вычислительным артефактом – об их обнаружении другими методами не сообщается ни в обсуждаемой работе [126], ни в работах других авторов [36,127–130].

Таблица 1-15

Значения средней поляризуемости (α , а.е.) эндоэдральных комплексов X@C_{60} , $\text{X} = \text{He, Ne, Ar}$ и Kr и их составляющих в изолированном состоянии. Расчёт разными методами DFT с базисным набором ss-pVDZ [126]

Соединение ^a	B3LYP ^b	SVWN ^b	PBE ^b
C_{60}	552.94	559.22	560.82
He@C_{60} (C_{2v})	553.38 (1.47)	–	–
He@C_{60}	553.58 (1.47)	558.82 (1.60)	560.88 (1.54)
Ne@C_{60} (C_{2v})	553.36 (2.52)	–	–
Ne@C_{60}	553.59 (2.52)	559.48 (2.62)	260.96 (2.64)
Ar@C_{60}	555.14 (11.15)	560.62 (11.42)	562.44 (11.34)
Kr@C_{60}	556.26 (17.31)	561.78 (17.58)	563.42 (17.64)

^a Точечная группа симметрии соединения указана в скобках для отдельных структур He@C_{60} и Ne@C_{60} ; все остальные структуры имеют икосаэдрическую симметрию I_h .

^b В скобках приведены результаты расчётов средней поляризуемости атомов благородных газов в изолированном состоянии с использованием указанных функционалов плотности и базисного набора aug-ss-pVDZ .

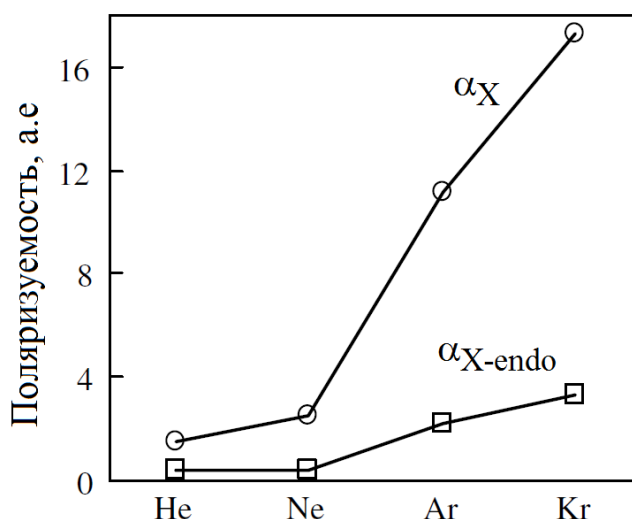


Рисунок 1-19. Зависимость поляризуемости атомов благородных газов в изолированном (α_X) и инкапсулированном в C_{60} ($\alpha_{X\text{-endo}}$) состояниях – расчёт методами B3LYP/aug-ss-pVDZ и B3LYP/ss-pVDZ соответственно [126].

Экранирующее действие характерно для фуллеренового каркаса и в более сложных объектах. Например, рассчитанное методом PBE/NRLMOL значение средней поляризуемости ониона* $C_{60}@C_{240}$ практически не отличается от значения α пустой молекулы-клетки C_{240} – 449 и 441 $\text{\AA}^3$ соответственно [133], т.е. поляризуемость такой частицы определяется преимущественно поляризуемостью внешней оболочки.

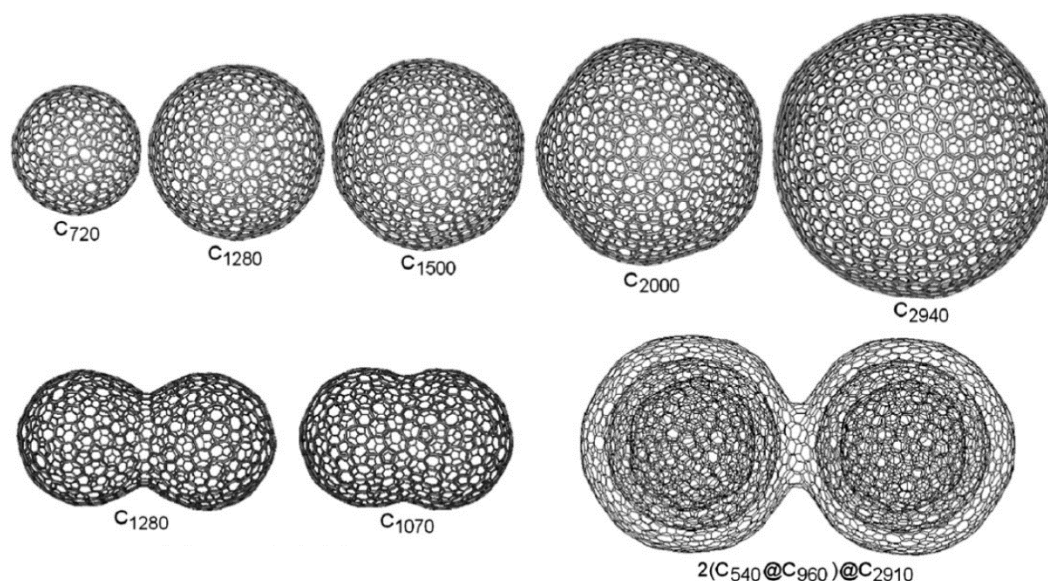


Рисунок 1-20. Некоторые нанообъекты, исследованные в работах [91,134,135].

Аналогичный результат был получен и в случае более сложных углеродных наноструктур – онионов икосаэдрической, квазисферической и гантелеобразной формы с двумя и более оболочками (рис. 1-20) [91,134]. В работах [91,134] расчёт поляризуемости осуществлялся в приближении взаимодействующих точечных диполей RPA (random phase approximation) для структур, оптимизированных с использованием потенциала Бреннера [88]. В качестве объектов исследования были выбраны углеродные онионы, структурными блоками которых являются фуллерены икосаэдрической симметрии C_{20d^2} и

* Онионы (англ. *onion* – луковица) – класс многослойных сфероидных углеродных наноструктур, слои которых имеют фуллереноподобную структуру [131,132].

C_{60a^2} (a – натуральное число) или их квазисферические изомеры, получаемые за счёт необходимого числа перегруппировок Стоуна–Уэйлса [92].*

Например, было найдено, что средняя поляризуемость фуллерена C_{1500} (I_h) равна $6078.3 \text{ \AA}^3$, ониона $C_{960}@C_{1500}$ (I_h) – $6087.7 \text{ \AA}^3$ (всего на 0.2 % больше, чем поляризуемость «пустого» C_{1500} (I_h)), причём значение α перестаёт изменяться при добавлении внутрь $C_{960}@C_{1500}$ (I_h) дополнительных углеродных оболочек [91,134]. Таким образом, для теоретической оценки диэлектрических свойств многослойных углеродных нанобъектов важны параметры только внешней оболочки. Это допущение успешно использовано авторами для интерпретации результатов своих последующих экспериментальных исследований онион-полимерных композитов [135–137].

Авторы упомянутых выше работ в качестве причины эффективного экранирования вслед за исследованием [124] называют сильное собственное электрическое поле фуллеренового каркаса, которое снижает поляризующий эффект внешнего поля. В работе [91] исследована зависимость напряжённости поля в центре масс молекулы фуллерена E_{centr} от радиуса икосаэдрических и квазисферических фуллеренов R .

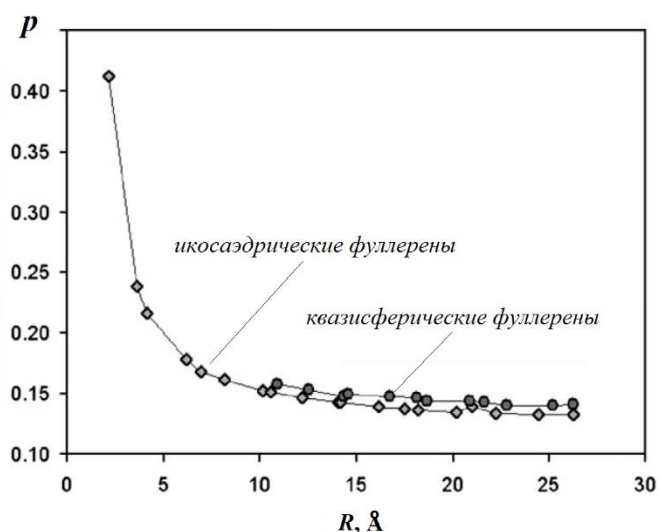


Рисунок 1-21. Отношение напряжённости поля в центре фуллеренового каркаса к напряжённости внешнего поля p как функция радиуса фуллерена R [91].

* Интерес к квазисферическим фуллеренам обусловлен их формой: поскольку в эксперименте чаще всего наблюдаются сферические нанобъекты [131,132], такие фуллерены являются удобной молекулярной моделью для описания их химической структуры.

Уменьшение величины $p = E_{\text{centr}}/E_{\text{appl}}$ (отношение E_{centr} к напряжённости внешнего электрического поля E_{appl}) с ростом R указывает на возрастающее деполяризующий эффект фуллеренового каркаса, который начиная с $R \approx 15 \text{ \AA}$ становится малочувствительным к дальнейшему увеличению размера фуллере́на (рис. 1-21). Нулевое значение p , характерное для идеальной металлической сферы, не достигается в случае фуллеренов. Значения p больше для квазисферических фуллеренов по сравнению с их изомерами икосаэдрической симметрии. Авторы объясняют это некоторым «разрыхлением» электронного облака атомов углеродного каркаса в случае квазисферических фуллеренов в силу наличия дефектов в их структуре. В качестве подтверждения этого предположения приводятся значения удельной площади поверхности фуллеренов, которые для квазисферических изомеров больше: $S_{\text{уд.}}^{q.sph.} = 2.73 \pm 0.04$, $S_{\text{уд.}}^{I_h} = 2.60 \pm 0.10 \text{ \AA}^2/\text{атом}$. Кроме того, отношения удельных площадей и значений напряжённости поля в центре каркаса для двух изученных групп фуллеренов равны:

$$\frac{S_{\text{уд.}}^{q.sph.}}{S_{\text{уд.}}^{I_h}} = \frac{E_{\text{centr}}^{q.sph.}}{E_{\text{centr}}^{I_h}} = 1.05 \quad (1.42)$$

Расчёты поляризуемости и диэлектрических свойств углеродных онионов с использованием модели взаимодействующих диполей RPA были выполнены и для углеродных наноструктур большего размера – пиподов* и их ассоциатов [134,135]. В частности, было показано, что закономерности изменения продольной $\alpha_{\parallel}$ и поперечной $\alpha_{\perp}$ поляризуемости для углеродных пиподов [134] и нанотрубок [139] аналогичны ($\alpha_{\parallel} \sim L^3$ и $\alpha_{\perp} \sim L$, где L – длина наночастицы).

Полученные в приближении RPA результаты качественно совпадают с выводами работы [140], в которой с позиции классической теории поляриза-

* Пиподы (от англ. reарod – стручок гороха) – углеродные наноструктуры, представляющие собой нанотрубки (или другие полые протяжённые нанообъекты), заполненные молекулами фуллеренов [138].

ции был рассмотрен обобщённый случай ониона, состоящего из N сферических оболочек радиуса R_i ($i = 1, 2, \dots, N$, причём для $i < j$, $R_i < R_j$ и для простоты вычислений принято, что $R_i = iR_1$, где $R_1 = 3.55 \text{ \AA}$ – радиус C_{60}). Общую поляризуемость ониона α представляли как сумму вкладов от каждой оболочки α_i^* :

$$\alpha = \sum_{i=1}^N \alpha_i^* . \quad (1.43)$$

Для α_i^* используется термин «связанная поляризуемость», поскольку предполагается, что на значение α_i^* каждой рассматриваемой оболочки ониона должны оказывать влияние собственные электрические поля всех остальных, т.е. α_i^* не равны значениям поляризуемости оболочек в изолированном состоянии α_i . Для нахождения α_i^* вводится вспомогательная величина α_i° , представляющая собой т. наз. незранированную поляризуемость, которая вычисляется в одноэлектронном приближении теории возмущений второго порядка как сумма по состояниям и связана с α_i^* следующим образом:

$$\alpha_i^* = \alpha_i^\circ \left(1 - \sum_{k=i+1}^N \frac{\alpha_k^*}{R_k^3} - \frac{1}{R_i^3} \sum_{k=1}^i \alpha_k^* \right). \quad (1.44)$$

Выражения (1.44) являются уравнениями (величина α_i^* находится и в левой и правой частях). Решая систему N уравнений (1.44), находят неизвестные α_i^* , зависящие от поляризуемости оболочек, внешних (слагаемые, связанные с 1-й суммой) и внутренних (слагаемые, связанные со 2-й суммой) по отношению к рассматриваемой i -ой. Было найдено, что α_i° и α_i связаны следующим отношением:

$$\alpha_i = \frac{\alpha_i^\circ}{1 + \frac{\alpha_i^\circ}{R_i^3}} . \quad (1.45)$$

Для поляризуемости ониона из 2-х оболочек получается выражение

$$\alpha = \frac{\alpha_1 + \alpha_2 - 2\alpha_1\alpha_2 / R_2^3}{1 - \alpha_1\alpha_2 / R_2^6} , \quad (1.46)$$

совпадающее с формулой для поперечной поляризуемости двухатомной молекулы из классической теории поляризации диэлектриков (с длиной химической связи R_2 и средними поляризуемостями атомов α_1 и α_2). Общая поляризуемость ониона и вклады поляризуемости отдельных оболочек нелинейно зависят от их числа N (рис. 1-22). Отмечается, что при бесконечном увеличении N величина α/R_N^3 стремится к 0.92.

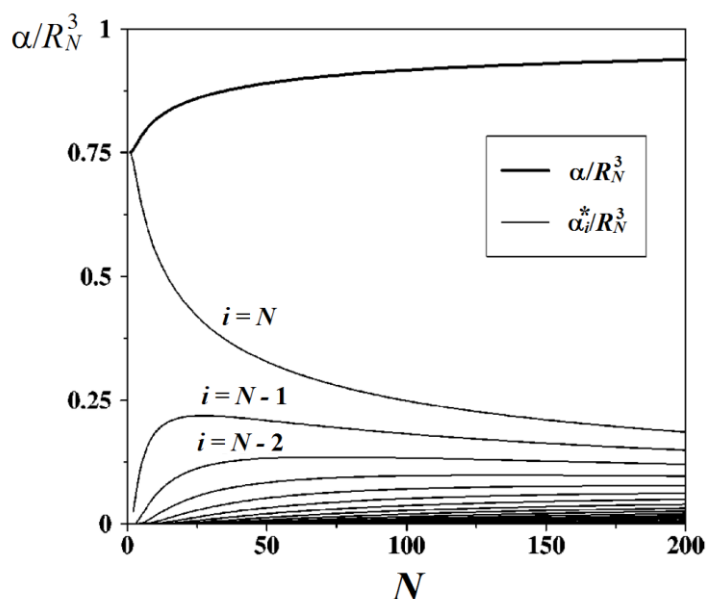


Рисунок 1-22. Общая поляризуемость ониона и парциальные поляризуемости отдельных оболочек в зависимости от их числа N (в единицах α/R_N^3) [140].

1.4.6. Поляризуемость фуллеренов и родственных структур в анализе физико-химических процессов

Высокая поляризуемость фуллеренов обуславливает особенности физико-химических процессов и свойств фуллереносодержащих систем, таких как аномально эффективное тушение фуллеренами электронно-возбуждённых состояний [73], движение [141] и фотоионизация [142] инкапсулированных атомов в эндофуллеренах, агрегация фуллеренов в растворе [143] и образование донорно-акцепторных комплексов [144]. Значения поляризуемости использовались для объяснения хроматографической картины при разделении эндометаллофуллеренов [71], теоретически показана возможность разделения фуллеренов и их производных под действием электрического поля [145].

В работе [73] было показано, что фуллерен C_{70} является гораздо более эффективным тушителем электронно-возбуждённых состояний (ЭВС) за счёт

переноса энергии по сравнению с C_{60} . В процессах тушения, фуллерены акцептируют энергию ЭВС согласно индуктивно-резонансному механизму:



Энергия взаимодействия между донором (D) и акцептором ($C_{60/70}$) тем больше, чем больше их дипольные моменты в возбуждённом состоянии. Обладая большей поляризуемостью, C_{70} при прочих равных условиях приобретает больший индуцированный дипольный момент и, следовательно, является более эффективным тушителем ЭВС (табл. 1-16).

Таблица 1-16

Средняя поляризуемость (расчёт методом PBE/3 ζ) и бимолекулярные константы тушения ЭВС фуллеренами в толуоле при 293 К (из работы [73])^a

Тушитель	α , Å ³	k_{bim} , л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹		
		Tb ^{3+*}	¹ Ad=O*	¹ DBA*
C_{60}	82.7	$(1.20 \pm 0.12) \cdot 10^8$	$(3.79 \pm 0.02) \cdot 10^{11}$	$(6.78 \pm 0.15) \cdot 10^{12}$
C_{70}	102.7	$(2.48 \pm 0.02) \cdot 10^8$	$(7.11 \pm 0.17) \cdot 10^{11}$	$(1.18 \pm 0.05) \cdot 10^{13}$

^a Ad=O – адамантанон, DBA – 9,10-дибромантрацен.

С использованием данных о поляризуемости в приближении Казимира–Польдера были рассчитаны константы дисперсионного взаимодействия между C_{60} и различными неорганическими и органическими соединениями (включая часто используемые растворители) (табл. 1-17) [79].

Поляризуемость использовалась для создания математической модели упорядочения углеродных наноструктур (высших фуллеренов и нанотрубок) в полимерной матрице под действием электрического поля [146]. Авторы [146] вывели формулы для оценки времени t , необходимого для поворота наночастицы на угол ϑ в поле напряжённостью E

$$t = \frac{8\pi^3 \eta}{\varepsilon_0 \alpha E^2} \ln |tg \vartheta| \quad (1.49)$$

и условия для величины напряжённости наложенного поля, необходимого для упорядочения

$$E \geq \frac{1}{\vartheta} \sqrt{\frac{4kT}{\varepsilon_0 \alpha} \ln |tg \vartheta|} \quad (1.50)$$

где r – радиус сферы, объём которой равен объёму рассматриваемой углеродной наночастицы, η – вязкость среды. Было показано, что поляризуемость фуллеренов C_{70} и C_{82} недостаточна для создания упорядоченной фазы в полях 10^5 В·см⁻¹. В то же время, этой напряжённости достаточно для поворота углеродных нанотрубок (поляризуемость которых на порядок выше поляризуемости фуллеренов) на угол $\vartheta = 60^\circ$ в среде растворе полимера.

Таблица 1-17

Константы парных дисперсионных взаимодействий $C_{60} \dots X$, оценённых в приближении Казимира–Польдера, а.е. (из работы [79])

X	C_{disp}	X	C_{disp}
H	801.7	Пропанол-1	9841
He	364.7	H ₂ CO	4052
Ne	737.3	CH ₃ CHO	6321
Ar	2511	(CH ₃) ₂ CO	8885
Kr	3592	SF ₆	7343
Xe	5362	SiH ₄	5850
Li	8066	SiF ₄	5561
H ₂	1098	NH ₂ CH ₃	5499
N ₂	2674	NH(CH ₃) ₂	8031
O ₂	2434	N(CH ₃) ₃	$1.029 \cdot 10^4$
Cl ₂	6230	C ₂ H ₄	5479
HF	1341	Пропен	8135
HCl	3604	Бутен-1	$1.063 \cdot 10^4$
HBr	4654	CCl ₄	$1.421 \cdot 10^4$
CO	2834	CH ₄	3593
CO ₂	3938	C ₂ H ₆	6165
NO	2605	C ₃ H ₈	8745
N ₂ O	4269	<i>n</i> -C ₄ H ₁₀	$1.124 \cdot 10^4$
C ₂ H ₂	4519	<i>n</i> -C ₅ H ₁₂	$1.377 \cdot 10^4$
O ₃	4111 ^a	<i>n</i> -C ₆ H ₁₄	$1.624 \cdot 10^4$
SO ₂	5399	<i>n</i> -C ₇ H ₁₆	$1.873 \cdot 10^4$
CS ₂	9300	<i>n</i> -C ₈ H ₁₈	$2.122 \cdot 10^4$
SCO	6347	O(CH ₃) ₂	7284
H ₂ S	4652	CH ₃ C ₃ H ₇	$1.248 \cdot 10^4$
H ₂ O	2110	O(C ₂ H ₅) ₂	$1.247 \cdot 10^4$
NH ₃	2982	C ₆ H ₆	$1.313 \cdot 10^4$
CH ₃ OH	4690	C ₆₀	$1.003 \cdot 10^5$
C ₂ H ₅ OH	7290		

^a Приведено среднее значение для двух оценок.

Углеродные нанотрубки (УНТ) – родственная фуллеренам модификация углерода. В качестве одного из материаловедческих приложений было предложено использовать УНТ в качестве нанокапилляров, которые могут быть наполнены молекулами, атомами, ионами. В частности, заполнение УНТ расплавом AgNO_3 за счёт капиллярных сил было изучено в работе Угарте с соавт. [147], показавших, что к процессу заполнения применима модель смачивания де Жена (уравнение (1.22)), в которой определяющую роль играет поляризуемость твёрдого тела. В рассматриваемом случае в качестве смачиваемой поверхности выступают внутренние стенки УНТ, поляризуемость которых α_{cav} в [147] было предложено оценивать по углу пирамидальности, связанному с диаметром нанотрубки:

$$\alpha_{cav} = \alpha_{срафит} (1 - 0.0275\theta_p) \quad (1.51)$$

Совместное использование выражений (1.22) и (1.51) позволяет определять диаметр УНТ, необходимый для её самопроизвольного заполнения расплавами солей.

Другое направление использования УНТ связано с возможностью проведения химических реакций в их внутренней полости. Оценку термодинамических и кинетических параметров реакций внутри УНТ осуществляют квантовохимическими методами в рамках модели поляризованного континуума, для которой необходимо знать диэлектрическую проницаемость среды ϵ , т.е. нанотрубки. Значения ϵ для этих целей вычисляют по уравнению Клаузиуса–Моссотти, в котором используют квантовохимически рассчитанную поляризуемость УНТ [148].

1.5. Заключение к главе 1

Итак, в настоящее время экспериментально изучена поляризуемость ограниченного ряда фуллеренов и их производных (C_{60} , C_{70} , $\text{C}_{60}\text{F}_{36}$, $\text{C}_{60}\text{F}_{48}$), что объясняется трудностями измерения (в том числе необходимостью макроскопических количеств вещества высокой чистоты), а также склонностью фуллере-

новых аддуктов к диссоциации при высокоэнергетических воздействиях, используемых для измерения α . Поэтому для оценки поляризуемости соединений фуллеренов используют теоретические методы, в первую очередь, квантовохимические методы.

Данные о поляризуемости производных фуллеренов, рассчитанные с использованием разных квантовохимических приближений (в первую очередь, DFT), носят фрагментарный характер. Связь между поляризуемостью и строением фуллереновых аддуктов специально не изучалась, и в литературе имеются противоречивые данные о закономерности изменения средней поляризуемости при увеличении числа аддендов в фуллереновом аддукте.

Теоретически наиболее изученным классом соединений фуллеренов являются эндоэдральные комплексы C_{60} , для которых предсказана депрессия поляризуемости. Вместе с тем, поляризуемость аналогичных комплексов других фуллеренов не изучалась. Остаётся неизученной поляризуемость фуллереновых ионов.

В связи с этим систематическое исследование поляризуемости производных фуллеренов представляется актуальной задачей физической химии фуллеренов. Получаемые теоретические оценки поляризуемости могут быть использованы для анализа широкого круга физико-химических процессов с участием фуллеренов и их соединений.

Глава 2. РАСЧЁТНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Квантовохимические методы и программа

Молекулы фуллеренов имеют схожее с молекулами полициклических углеводов строение и многие их электронные свойства могут быть описаны с достаточной точностью полуэмпирическими методами (например, MNDO, PM6), в том числе поляризуемость [65,103]. Однако, как следует из литературного обзора, получение надёжных теоретических оценок поляризуемости производных фуллеренов требует более совершенных квантовохимических методов и может быть осуществлено с использованием методов теории функционала плотности (DFT). Сравнительный анализ применявшихся ранее DFT-методов (*раздел 1.4.2*) указывает на предпочтительность использования функционалов плотности PBE [149] и B3LYP [150] для расчётов поляризуемости фуллеренов и их производных.

В диссертационном исследовании в качестве основных методов расчёта поляризуемости использовались PBE/3 ζ и B3LYP/ Λ 1. Расчёты проводились в программе ПРИРОДА (версия 11) [151]. Функционал Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE) – обменно-корреляционный функционал с градиентной коррекцией [149], считающийся одним из самых теоретически обоснованных приближений DFT [152]. Гибридный функционал плотности B3LYP, основанный на трёхпараметровом обменном функционале Becke (B3) в сочетании с корреляционным функционалом Lee–Yang–Parr (LYP) [150], получил широкое распространение для квантовохимических исследований органических соединений [152]. Функционалы использовались в сочетании с валентно-расщеплёнными базисными наборами 3 ζ и Λ 1, в которых электронное строение атомов аппроксимируется линейными комбинациями волновых функций гауссова типа (*табл. 2-1 и 2-2*) [153,154]. Поскольку в настоящее время экспериментальные данные о поляризуемости фуллеренов и их соединений немногочисленны, сочетание DFT-методов, основанных на функционалах плотности разного типа должно обеспечить надёжность получаемых теоретических оценок.

Методы PBE/3 ζ и B3LYP/ Λ 1 хорошо воспроизводят экспериментальные данные о поляризуемости фуллеренов C₆₀ и C₇₀, полученные методом молекулярных пучков для молекул в газовой фазе (табл. 2-3).

Таблица 2-1

Описание базисного набора 3 ζ [153]

Элемент	Основной базис (исходный/сжатый)	Вспомогательный базис
H	(5s1p)/[3s1p]	5s2p
He	(5s1p)/[3s1p]	5s1p
C, O, N, F, Ne	(11s6p2d)/[6s3p2d]	10s3p3d1f
Si, Cl, Ar	(15s11p2d)/[10s6p2d]	14s3p3d1f1g
Br, Kr	(18s14p9d)/[13s10p5d]	18s3p3d1f1g
I, Xe	(21s17p12d)/[15s12p8d]	23s3p3d1f1g

Таблица 2-2

Описание базисного набора Λ 1 [154]

Элемент	Основной базис (исходный/сжатый)	Вспомогательный базис (исходный/сжатый)
H, He	(6s2p)/[2s1p]	(6s3p)/[2s1p]
C, O, N, F	(10s,7p,3d)/[3s,2p,1d]	(10s,9p,7d,4f)/[6s,4p,3d,1f]
Cl	(14s,11p,3d)/[4s,3p,1d]	(14s,13p,11d,6f)/[9s,7p,5d,2f]
Br	(19s,15p,11d)/[5s,4p,2d]	(19s,18p,16d,13f9g)/[12s,11p,10d,4f2g]

Таблица 2-3

Значения средней поляризуемости фуллеренов, рассчитанные методами PBE/3 ζ и B3LYP/ Λ 1, в сравнении с экспериментальными данными, Å³

Фуллерен	PBE/3 ζ	B3LYP/ Λ 1	Эксперимент
C ₆₀	82.7	80.3	76.4±8.0
C ₇₀	102.7	100.7	101.9±13.9

Отметим, что функционал плотности PBE широко используется для квантовохимического моделирования физико-химических параметров фуллеренов и их производных (энтропии [155], данных ИК [156–158], ЯМР [159–163], ЭПР [164–167]), термодинамики и кинетики их превращений [156,157,166–171]. В качестве примера в табл. 2-4 и 2-5 приводится сравнение расчётных и экспериментальных длин связей и полос ИК спектров C₆₀ и C₇₀ (обозначение атомов в C₇₀ – см. рис. 2-1). Метод PBE/3 ζ хорошо воспроизводит строение и ИК спектры димера [2+2]-(C₆₀)₂ (табл. 2-5, 2-6) известные структурные параметры галогенидов C₆₀ (рис. 2-2).

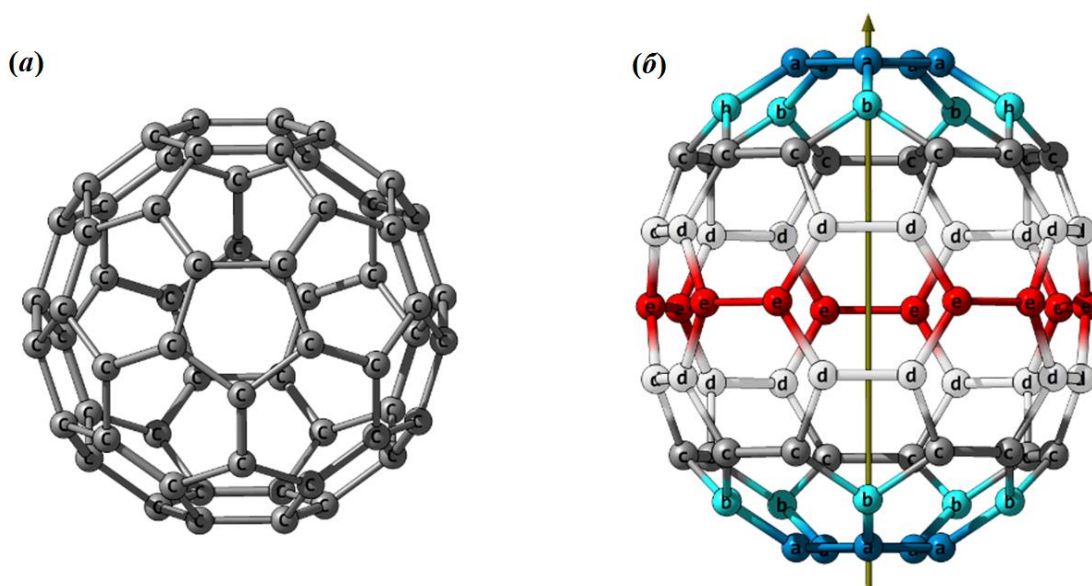


Рисунок 2-1. Строение фуллеренов C₆₀ (а) и C₇₀ (б). В молекуле C₇₀ обозначены атомы разных типов а–е и показана ось симметрии C₅.

Таблица 2-4
Расчётные и экспериментальные длины связей в молекулах C₆₀ и C₇₀

Связь (тип связи)	Длина связи, Å		Экспериментальное значение
	Расчёт РВЕ/3ζ	Расчёт ВЗLYP/Λ1	
Фуллерен C ₆₀			
6.6	1.399	1.463	1.401 ^a
5.6	1.453	1.526	1.458
Фуллерен C ₇₀			
aa (5.6)	1.452	1.534	1.453–1.463 ^b
ab (6.6)	1.400	1.461	1.381–1.388
bc (5.6)	1.449	1.513	1.449–1.453
cc (6.6)	1.394	1.459	1.376–1.441
cd (5.6)	1.446	1.511	1.432–1.468
dd (5.6)	1.439	1.510	1.425–1.438
de (6.6)	1.422	1.480	1.405–1.423
ee (6.6)	1.469	1.542	1.462–1.538

^а Длины связей фуллерена C₆₀ по данным дифракции электронов [49].

^б Длины связей фуллерена C₇₀, полученные разными экспериментальными методами [172].

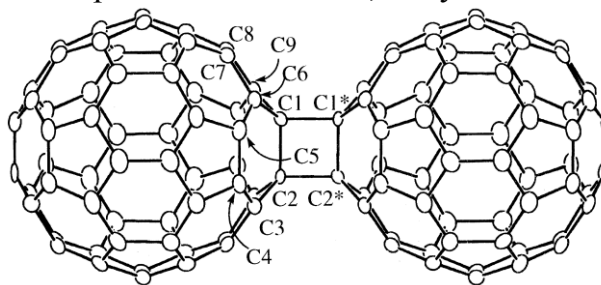
Таблица 2-5

Полосы ИК спектров C_{60} , C_{70} и $[2+2]-(C_{60})_2$, см^{-1} . Сравнение экспериментальных и расчётных данных, полученных методом PBE/3 ζ

C_{60}		$[2+2]-(C_{60})_2$	
PBE/3 ζ	Эксперимент [49]	PBE/3 ζ	Эксперимент [173]
526	527	1467	1464
576	576	1433	1425
1179	1183	1187	1188
1432	1429	802	770
C_{70}		778	762
PBE/3 ζ	Эксперимент [49]	716	746
457	457	710	710
529	533	609	612
565	563	574	574
574	572	564	560
642	643	551	551
674	670	544	548
793	745	526	527
1131	1130	476	480
1414	1406	446	449
1430	1430	440	419
1460	1463		

Таблица 2-6

Ключевые геометрические параметры молекулы $[2+2]-(C_{60})_2$. Сравнение экспериментальных [173] и расчётных данных, полученных методом PBE/3 ζ



Длина связи, Å	РСА	PBE/3 ζ	Угол, град	РСА	PBE/3 ζ
C1–C1*	1.575(7)	1.598			
C1–C2	1.581(7)	1.599			
C2–C3	1.530(8)	1.522	C2–C1–C6	115.4(5)	115.2
C3–C4	1.374(7)	1.383	C2–C1–C9	115.2(4)	115.2
C4–C5	1.468(8)	1.480	C6–C1–C9	100.7(4)	101.2
C5–C6	1.358(9)	1.383	C2–C1–C1*	90.3(4)	90.0
C6–C1	1.528(7)	1.522	C1–C2–C2*	89.7(4)	90.0
C6–C7	1.445(8)	1.438			
C7–C8	1.457(9)	1.452			

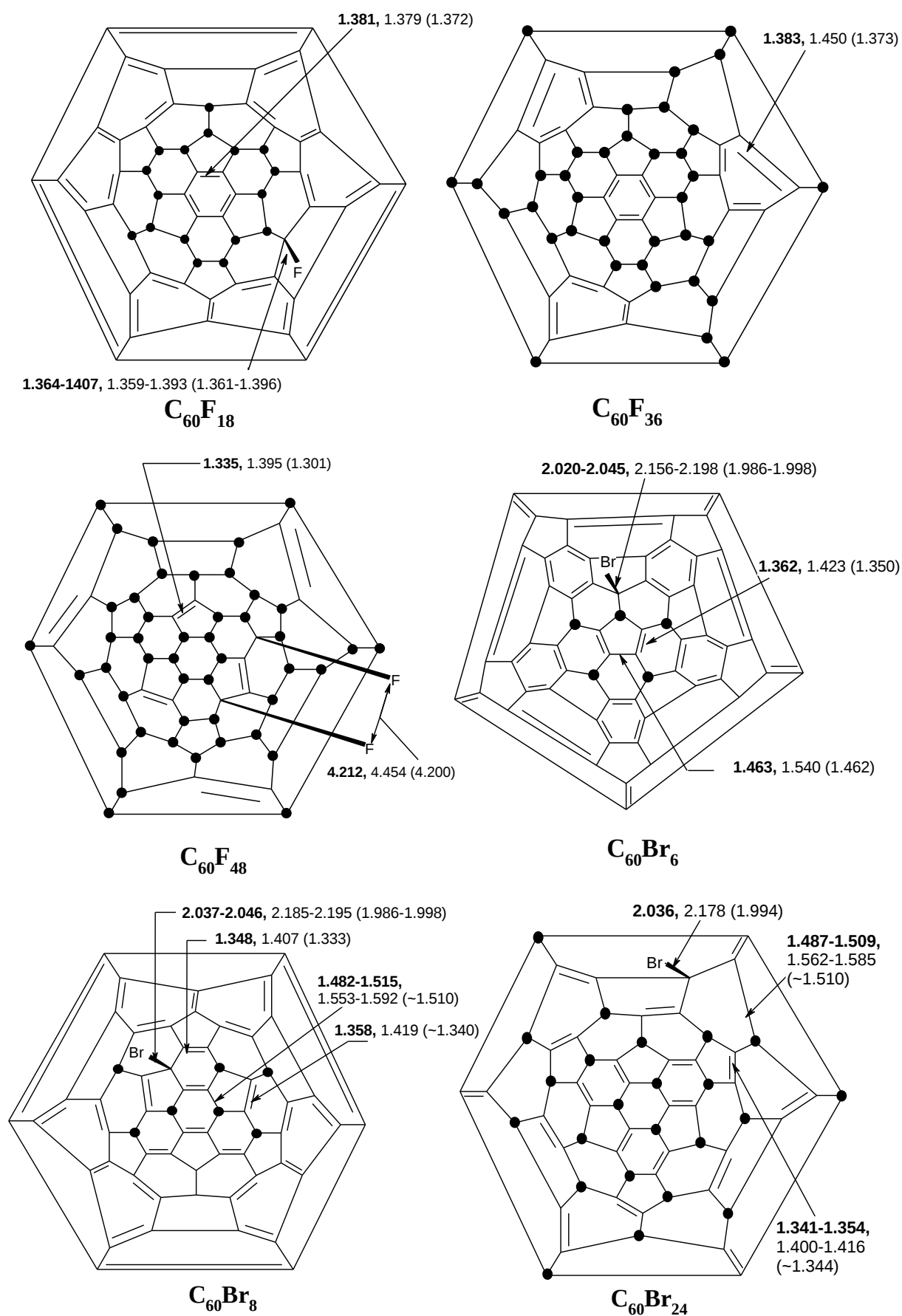


Рисунок 2-2. Диаграммы Шлегеля галогенидов C_{60} . Показаны ключевые структурные параметры, рассчитанные методами РВЕ/3 ζ (выделены шрифтом) и V3LYP/ Λ 1 и полученные рентгеноструктурным анализом (в скобках, данные работ [174–178]).

2.2 Краткое описание вычислительных процедур

Строение соединений было полностью оптимизировано. Все найденные структуры соответствовали минимумам поверхностей потенциальной энергии (гессианы не содержат отрицательных собственных значений).

Тепловые эффекты реакций фуллеренов с молекулами-диполями (раздел 3.1) рассчитывали как разницу полных энергий E_{tot} продуктов и исходных веществ с учётом энергий нулевых колебаний ε_{ZPV} и термических поправок H_{corr} :

$$\Delta H_r^\circ(298\text{K}) = \sum_{\text{products}} (E_{\text{tot}} + \varepsilon_{\text{ZPV}} + H_{\text{corr}}) - \sum_{\text{reactants}} (E_{\text{tot}} + \varepsilon_{\text{ZPV}} + H_{\text{corr}}) \quad (2.1)$$

Тензоры поляризуемости рассчитывали выбранными DFT-методами в произвольной системе координат в приближении конечного поля, согласно которому элементы тензора α равны вторым производным полной энергии молекулы по компонентам наложенного однородного электрического поля (т.е. такого, что его градиент и высшие производные равны нулю):

$$\alpha_{ij} = -\frac{\partial^2 U}{\partial E_i \partial E_j} \quad (2.2)$$

Полученные тензоры поляризуемости приводили к диагональному виду (когда $\alpha_{ij} = 0$ для всех $i \neq j$), решая матричное уравнение

$$\alpha \mathbf{X} = \alpha_{\text{diag}} \mathbf{X} \quad (2.3)$$

методом Леверье–Фаддеева [179]. Правильность диагонализации проверяли по условию (2.4) инвариантности следа тензора относительно системы координат:

$$\text{tr} \alpha = \text{tr} \alpha_{\text{diag}} \quad (2.4)$$

Элементы диагонализированного тензора использовали для расчёта средней поляризуемости α и анизотропии поляризуемости a^2 :

$$\alpha = \frac{1}{3} (\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}), \quad (2.5)$$

$$a^2 = \frac{1}{2} ((\alpha_{xx} - \alpha_{yy})^2 + (\alpha_{zz} - \alpha_{yy})^2 + (\alpha_{zz} - \alpha_{xx})^2) \quad (2.6)$$

Для анализа структуры фуллеренов и их производных использовали дополнительный параметр – объём фуллерена, т.е. объём полиэдра, построенного на атомах фуллеренового каркаса [180]. Для этого оптимизированные геометрии соединений приводили в систему координат с началом в центре масс (что соответствует положению начала координат внутри каркаса). В каркасе любого фуллерена имеется 12 пентагонов (Р) и $(n/2-10)$ гексагонов (Н). Соединяя начало координат с вершинами полиэдра, делили последний на $(n/2+2)$ непересекающихся симплексов и рассматривали объём каркаса как сумму объёмов симплексов, построенных на пентагонах v_P и гексагонах v_H :

$$V(C_n) = \sum_{i=1}^{12} v_{P,i} + \sum_{i=1}^{n/2-10} v_{H,i} \quad (2.7)$$

В общем случае Н и Р непланарны. Для вычисления объёмов v_P и v_H проводили триангуляцию тел, построенных на пентагонах и гексагонах, и вычисляли общий объём как сумму объёмов треугольных пирамид $v^{(P)}$ и $v^{(H)}$:

$$V(C_n) = \sum_{i=1}^{12} \sum_{j=1}^3 v_{ij}^{(P)} + \sum_{i=1}^{n/2-10} \sum_{j=1}^4 v_{ij}^{(H)} \quad (2.8)$$

Объёмы пирамид $v^{(P)}$ и $v^{(H)}$ легко находятся по координатам составляющих их атомов. Вычисленные таким образом объёмы фуллеренов хорошо согласуются с оценками других авторов [181] (табл. 2-7).

Таблица 2-7

Объём фуллереновых каркасов, Å³

Фуллерен	Эта работа (метод РВЕ/3ζ)	Предыдущие вычисления [181]
C ₂₀ (C _i)	23.6	22.8
C ₆₀ (I _h)	163.0	160.5
C ₇₀ (D _{5h})	207.1	204.6
C ₇₈ (D ₃)	244.6	240.5
C ₁₈₀ (I _h)	915.2	907.8
C ₂₄₀ (I _h)	1424.4	1407.8

Обработка результатов квантовохимических расчётов (диагонализация тензоров поляризуемости, расчёт α , α^2 , индексов поляризуемости – для *раздела 3.1*, объёма фуллереновых каркасов) осуществлялась с использованием вспомогательных программ POLARIZ [182] и VOLUME [183], созданных при участии автора диссертационного исследования.

При интерпретации расчётных данных о поляризуемости фуллереновых аддуктов, эндоэдральных комплексов и димеров использовались аддитивные схемы. Общая черта этих схем – разбиение молекул на фрагменты, содержащие (1) фуллереновые каркасы и (2) другие химические группы (адденды или инкапсулированные атомы). Значения соответствующих инкрементов вычислялось по данным квантовохимических расчётов. Использование в этих моделях инкремента, относящегося к фуллереновому каркасу целиком, позволяло учесть особенности электронного строения каркаса в расчётах аддитивных значений поляризуемости. Конкретный вид аддитивных схем для анализа поляризуемости соединений фуллеренов приводится в соответствующих разделах.

Глава 3. ПОЛЯРИЗУЕМОСТЬ ФУЛЛЕРЕНОВ И ФУЛЛЕРЕНОВЫХ ИОНОВ

Поляризуемость фуллеренов была хорошо изучена экспериментальными [39–48] и теоретическими методами [36–38, 63–79, 81, 89, 91, 101, 133]. В частности, в квантовохимических исследованиях была установлена зависимость поляризуемости от размера фуллерена [76, 81]; расчётные значения α применялись в качестве ключевых параметров теоретических моделей некоторых физико-химических процессов с участием фуллеренов (например, тушения электронно-возбуждённых состояний [73] и экстракции эндофуллеренов [71]). Для анализа реакционной способности фуллеренов поляризуемость не использовалась. Также остаётся неизученной поляризуемость ионов фуллеренов, считающиеся простейшими производными, в которых модификация фуллеренового каркаса осуществляется за счёт отдачи или акцептирования электронов [184–186]. В связи с этим первый блок диссертационного исследования посвящён анализу реакционной способности фуллеренов с использованием данных об их поляризуемости и теоретическому исследованию поляризуемости положительных и отрицательных ионов фуллерена C_{60} .

3.1. Оценка реакционной способности фуллеренов в реакциях 1,3-диполярного присоединения с использованием индексов поляризуемости [187–193]

Одной из важных химических реакций, лежащих в основе окислительной функционализации фуллеренов, является озонолиз [194–196]. Ранее нами и в работах других исследователей было показано, что 1,3-диполярное присоединение озона к фуллеренам C_{60} [158, 197–199] и C_{70} [158] протекает через стадию образования предреакционного комплекса. При образовании таких комплексов существенную роль играют силы межмолекулярного притяжения, энергия которых может быть представлена как сумма индукционной и дисперсионной составляющих [6]:

$$U_{attr} = -(C_{ind} + C_{disp}) \frac{1}{r^6}, \quad (3.1)$$

где r – расстояние между молекулами, C_{ind} и C_{disp} – константы индукционного и дисперсионного взаимодействия:

$$C_{ind} = \frac{\alpha_1 \mu_2^2}{(4\pi\epsilon_0)^2} N_A, \quad (3.2)$$

$$C_{disp} = \frac{3}{2} \frac{\alpha_1 \alpha_2}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{I_1 I_2}{I_1 + I_2}, \quad (3.3)$$

В приведённых выше уравнениях μ_2 – дипольный момент полярной молекулы, индуцирующей наведённый диполь в неполярной молекуле, обладающей поляризуемостью α_1 ; I – потенциалы ионизации; N_A – число Авогадро. Величина констант C_{ind} и C_{disp} определяется в первую очередь поляризуемостью взаимодействующих молекул. Благодаря высокой поляризуемости C_{60} , значения C_{ind} и C_{disp} для парных взаимодействий «фуллерен...озон» намного больше, чем для взаимодействий в парах «углеводород...озон» (расчёт по уравнениям (3.2) и (3.3), табл. 3-1). Таким образом, высокая поляризуемость является стабилизирующим фактором при образовании предреакционного комплекса, т.е. на начальных стадиях реакций 1,3-диполярного присоединения, что предполагает возможность использования этой физической величины для оценки реакционной способности фуллеренов.

Таблица 3-1

Средняя поляризуемость, потенциалы ионизации и константы межмолекулярного взаимодействия фуллерена и углеводородов с озоном^a

Углеводород/ фуллерен	$4\pi\epsilon_0\alpha, \text{\AA}^3$	$I, \text{эВ}$	$C_{ind}, \text{эВ} \cdot \text{\AA}^6$	$C_{disp}, \text{эВ} \cdot \text{\AA}^6$
Фуллерен	82.70	7.60	1388.88	17.932
Этилен	2.75	10.52	55.67	0.596
Бензол	9.86	9.24	185.84	2.138
Антрацен	21.46	7.44	355.71	4.653

^a Значения α рассчитывались методом РВЕ/3 ζ . Значения потенциалов ионизации I взяты из [200]. Для озона $4\pi\epsilon_0\alpha = 2.40 \text{\AA}^3$, $I = 12.08 \text{эВ}$, $\mu = 0.6 \text{Д}$ [201].

3.1.1. Основное уравнение для расчёта индексов поляризуемости реакционных центров

Средняя поляризуемость является физико-химическим параметром, относящимся к молекуле в целом. Вместе с тем в молекулах высших фуллеренов, имеющих более низкую симметрию, чем C_{60} , могут находиться разные по реакционной способности атомы и связи. В связи с этим необходимо из общей поляризуемости молекулы фуллерена «выделить» поляризуемость, относящуюся к реакционному центру.

Выходной файл квантовохимического расчёта поляризуемости содержит декартовы координаты оптимизированной структуры молекулы. Для анализа поляризуемости отдельного реакционного центра молекулы фуллерена удобно перейти от прямоугольных координат (x , y и z) к полярным (r , ψ и φ) согласно формулам перехода [202]:

$$\begin{aligned}x &= r \sin \psi \cos \varphi \\y &= r \sin \psi \sin \varphi \\z &= r \cos \psi.\end{aligned}\tag{3.4}$$

Каноническое уравнение эллипсоида $\mathcal{E}_\Phi$, описанного вокруг каркаса фуллерена, в декартовых координатах имеет вид [202]:

$$\frac{x^2}{a^2} + \frac{y^2}{b^2} + \frac{z^2}{c^2} = 1,\tag{3.5}$$

где a , b , c – главные полуоси эллипсоида. С учётом формул перехода (3.4) уравнение $\mathcal{E}_\Phi$ в полярной системе координат принимает вид:

$$\frac{r^2 \sin^2 \psi \cos^2 \varphi}{a^2} + \frac{r^2 \sin^2 \psi \sin^2 \varphi}{b^2} + \frac{r^2 \cos^2 \psi}{c^2} = 1.\tag{3.6}$$

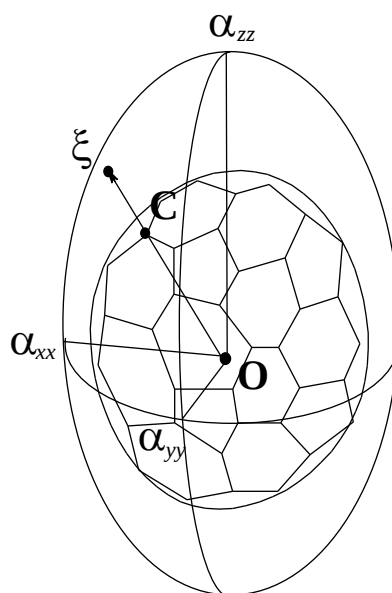


Рисунок 3-1. Фуллерен и эллипсоид его поляризуемости в полярной системе координат.

Если совместить эллипсоид поляризуемости $\mathcal{E}_\Pi$ и модельный эллипсоид $\mathcal{E}_\Phi$ в полярной системе координат с началом в центре масс молекулы фуллерена (рис. 3-1), то каждому реакционному центру $\mathcal{E}_\Phi$ можно поставить в соответствие точку, принадлежащую эллипсоиду поляризуемости $\mathcal{E}_\Pi$, которая имеет те же, что реакционный центр, угловые координаты ψ и φ . Замена в уравнении (3.6) полуосей эллипсоида a, b, c соответственно на $\alpha_{xx}, \alpha_{yy}, \alpha_{zz}$ позволяет перейти к уравнению:

$$\frac{\xi^2 \sin^2 \psi \cos^2 \varphi}{\alpha_{xx}^2} + \frac{\xi^2 \sin^2 \psi \cos^2 \psi}{\alpha_{yy}^2} + \frac{\xi^2 \cos^2 \psi}{\alpha_{zz}^2} = 1, \quad (3.7)$$

где ξ – индекс поляризуемости (или поляризуемость по направлению реакционного центра). Величина ξ , как и поляризуемость, имеет размерность объёма. Выразив ξ из (3.7), получим основное уравнение для анализа реакционной способности в рамках предлагаемого подхода:

$$\xi = \left(\frac{\sin^2 \psi \cos^2 \varphi}{\alpha_{xx}^2} + \frac{\sin^2 \psi \cos^2 \psi}{\alpha_{yy}^2} + \frac{\cos^2 \psi}{\alpha_{zz}^2} \right)^{-0.5}. \quad (3.8)$$

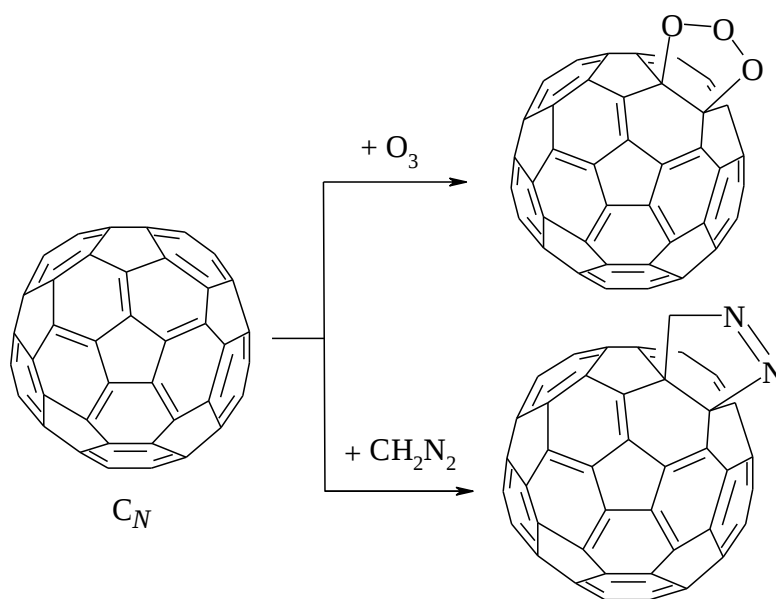
Индексы поляризуемости связей Ξ вычисляли как среднее арифметическое индексов атомов ξ_1 и ξ_2 , образующих связь:

$$\Xi = 0.5(\xi_1 + \xi_2) \quad (3.9)$$

3.1.2. Оценка реакционной способности высших фуллеренов по отношению к озону и диазометану

В качестве объектов исследования были выбраны высшие фуллерены, подчиняющиеся правилу изолированных пентагонов – C_{70} (D_{5h}), C_{76} (D_2) и C_{78} (D_3), молекулы которых содержат группы неэквивалентных связей 6.6. Были рассмотрены реакции 1,3-диполярного присоединения озона и диазометана, используемые для синтеза новых производных фуллеренов. Продуктами этих реакций являются 1,2,3-триоксоланы [195,196] и пиразолины [203,204] (схема 1). Озон и диазометан являются классическими представителями молекул-диполей (аллильного и пропаргил-алленильного типов соответственно [205]). О вероятности протекания реакции судили по значениям тепловых эффектов, рассчитанных методом РВЕ/3 ζ , положительно зарекомендовавшим себя при описании реакций C_{60} и C_{70} с озоном [157,158,197], а также по имеющимся экспериментальным данным о реакционной способности фуллерена C_{70} [206]. В качестве реакционных центров рассматривали только связи 6.6.

Схема 1



Рассчитанные по уравнению (3.9) индексы Ξ неэквивалентных связей 6.6 лежат в характерном для каждого фуллерена интервале $\alpha_{ii}^{(\min)} \leq \Xi \leq \alpha_{ii}^{(\max)}$: для $C_{70} - 98.8 \dots 109.4 \text{ \AA}^3$; $C_{76} - 100.2 \dots 122.7 \text{ \AA}^3$; $C_{78} - 108.0 \dots 129.9 \text{ \AA}^3$ (α_{ii} – полуоси эллипсоидов поляризуемости молекул; табл. 3-2). Тепловые эффекты реакций присоединения O_3 и CH_2N_2 по неэквивалентным связям 6.6 каждого фуллерена увеличиваются с ростом индекса поляризуемости связи Ξ , по которой происходит присоединение (рис. 3-2).

Таблица 3-2

Средняя поляризуемость и индексы поляризуемости реакционных центров молекул высших фуллеренов, рассчитанные методом РВЕ/3 ζ , $\text{\AA}^3$

Фуллерен	Элементы тензора поляризуемости			α	Связи, удовлетворяющие критерию $\Xi > \alpha_{\text{ср}}$ (в скобках указаны значения Ξ)
	α_{xx}	α_{yy}	α_{zz}		
$C_{70} (D_{5h})$	98.8	98.8	110.5	102.7	<i>ab</i> (107.6), <i>cc</i> (103.0)
$C_{76} (D_2)$	100.2	113.9	122.7	112.3	α (121.9), β (119.6), γ (118.2), δ (114.4), ϵ (113.0)
$C_{78} (D_3)$	108.0	108.0	129.9	115.2	α (127.0), β (119.1), γ (116.6)

В случае фуллерена C_{70} максимальными значениями Ξ характеризуются связи *ab* и *cc* (107.6 и 103.0 $\text{\AA}^3$), расположенные у полюсов молекулы (рис. 3-3). Реакции 1,3-диполярного присоединения по этим связям имеют большие тепловые эффекты, чем реакции присоединения по связям *de* и *ee*. Кроме того, реакции присоединения озона по связям *ab* и *cc* протекают с наименьшими энергиями активации [158], а среди продуктов присоединения озона к фуллерену C_{70} были экспериментально обнаружены только два 1,2,3-триоксолана – *ab*- $C_{70}O_3$ и *cc*- $C_{70}O_3$ [206]. Отметим, что $\Xi_{ab} > \alpha(C_{70})$ и $\Xi_{cc} > \alpha(C_{70})$, тогда как $\Xi_{de} < \alpha(C_{70})$ и $\Xi_{ee} < \alpha(C_{70})$.

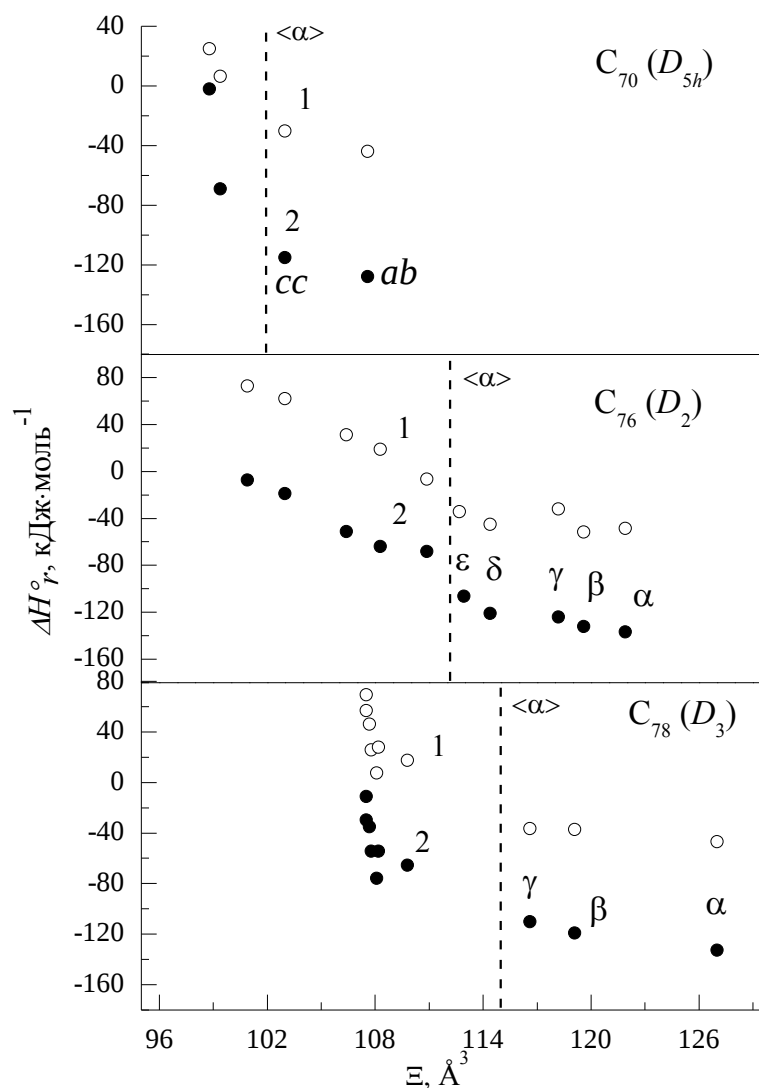


Рисунок 3-2. Зависимость между тепловыми эффектами реакций присоединения диазометана (1) и озона (2) к фуллеренам ΔH°_r и индексами поляризуемости связей 6.6.

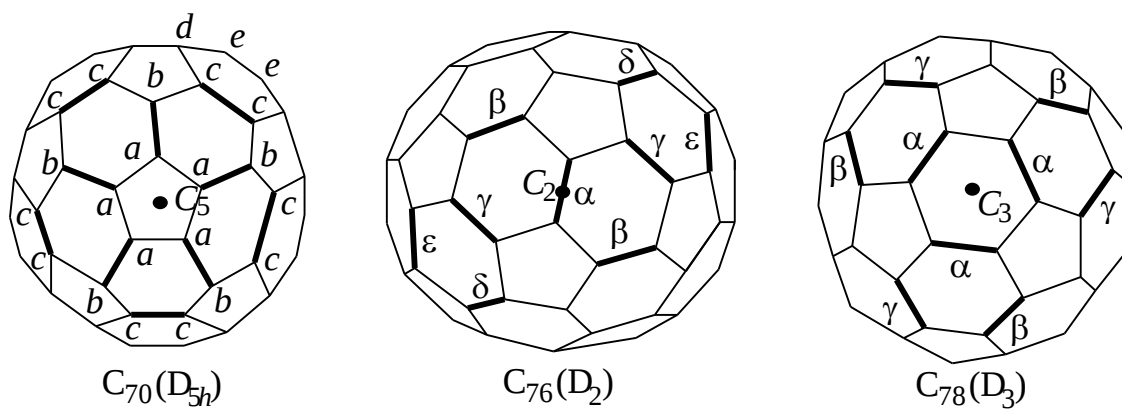


Рисунок 3-3. Реакционные центры в молекулах высших фуллеренов (для C_{76} и C_{78} обозначены только наиболее вероятные каналы 1,3-диполярного присоединения озона и диазометана).

Применение критерия $\Xi > \alpha$ к связям 6.6 фуллеренов C_{76} и C_{78} позволяет выявить наиболее реакционноспособные по отношению к озону/дiazометану связи, локализованные в полярных гексагонах (находящихся у полюсов молекул фуллеренов) и гексагонах, примыкающих к ним (рис. 4-3). Расчёты показывают, что реакции присоединения молекул-диполей по связям α - ϵ фуллерена C_{76} и связям α - γ фуллерена C_{78} , индексы Ξ которых превышают значение средней поляризуемости этих молекул, имеют наибольшие тепловые эффекты. Таким образом, перечисленные связи должны характеризоваться большей реакционной способностью по отношению к озону и diaзометану.

Критерий $\Xi > \alpha$ можно использовать для эффективной оценки реакционной способности связей 6.6 высших фуллеренов в других реакциях 1,3-диполярного присоединения. Для этого в рамках предложенного подхода применимы значения поляризуемости и геометрические параметры фуллеренов, найденные не только с помощью квантовохимических расчётов, но и полученные экспериментальными методами.

Отметим очевидные ограничения в применении разработанного подхода. Во-первых, средняя поляризуемость фуллеренов зависит от их размера, и индексы поляризуемости Ξ сравниваются со значением α рассматриваемого фуллерена. Это делает невозможным использование Ξ для сравнения реакционных центров молекул разных фуллеренов (такая теоретическая оценка возможна в случае других индексов реакционной способности, например, локальной кривизны [169,170]). Во-вторых, подход, основанный на поляризуемости, применим только к реакциям 1,3-диполярного присоединения, происходящим через обратимую стадию образования предреакционного комплекса. Действительно, известны примеры реакций присоединения высокореакционноспособных частиц к фуллерену C_{70} по связям и атомам, которые согласно рассматриваемому подходу должны быть наименее активны (присоединение карбена к C_{70} по связи ee [207]; присоединение радикалов $^tBuOO\cdot$ к C_{70} по всем реакционным центрам, включая атомы d и e [208,209], не удовлетворяющие критерию $\Xi > \alpha$).

3.2. Поляризуемость ионов фуллерена C_{60}

Фуллерены могут образовывать положительные и отрицательные ионы. Например, для бакминстерфуллерена экспериментально известны ионы C_{60}^{z-} , $z = 1-6$, и C_{60}^{z+} , $z = 1-3$ [184–186]. Методами PBE/3 ζ и B3LYP/Λ1 была рассчитана поляризуемость ионов $C_{60}^{z\pm}$ с $z = 1-6$ (рис. 3-4, табл. 3-3 и 3-4).

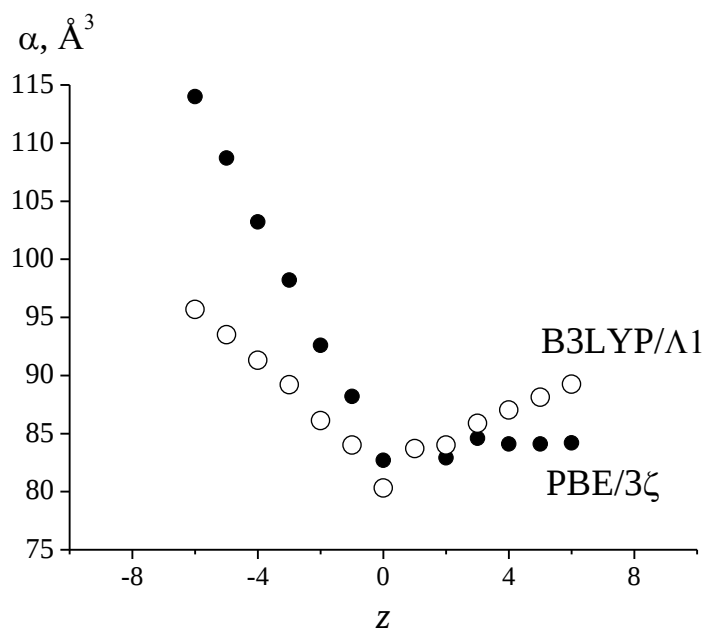


Рисунок 3-4. Зависимость средней поляризуемости от заряда иона $C_{60}^{z\pm}$. Расчёт методами PBE/3 ζ (●) и B3LYP/Λ1 (○).

На рис. 3-4 показано изменение средней поляризуемости в случае возникновения положительного и отрицательного заряда на фуллереновом каркасе. Средняя поляризуемость анионов увеличивается с абсолютной величиной заряда, на что указывают результаты расчётов с использованием обоих методов DFT. Так, в случае гексааниона C_{60}^{6-} средняя поляризуемость возрастает до 110 / 95 Å³ (PBE/3 ζ / B3LYP/Λ1; средняя поляризуемость незаряженного C_{60} – 82.7 / 80.3 Å³ соответственно). Это – ожидаемое поведение: поляризуемость, зависящая от размера электронного облака молекулы, должна увеличиваться при появлении в системе дополнительных электронов.

Для катионов C_{60}^{z+} методы PBE/3 ζ и B3LYP/Λ1 также указывают на увеличение средней поляризуемости с ростом $z = 1-6$, хотя это увеличение менее

выражено, чем в случае анионов C_{60}^{z-} . Согласно классической теории строения молекул [1,4], образование катионов должно сопровождаться уменьшением поляризуемости, поскольку уменьшается электронное облако молекулы. Действительно, такое уменьшение поляризуемости характерно для многих органических соединений. Иное поведение C_{60} при образовании катионов можно объяснить так называемым «разрыхлением» фуллеренового каркаса – растяжением углерод-углеродных связей, которое делает их более поляризуемыми, что способно компенсировать убыль поляризуемости при удалении электронов из молекулы.

В пользу последнего предположения свидетельствуют кристаллографические исследования фуллеридов M_3C_{60} и M_6C_{60} (в узлах кристаллической решетки которых находятся ионы C_{60}^{3-} и C_{60}^{6-} соответственно; М – щелочной металл). Известно, что при образовании фуллеридов происходит удлинение углерод-углеродных связей фуллеренового каркаса [185,186]. В рамках настоящего исследования эффект расширения фуллеренового каркаса был продемонстрирован с помощью вспомогательного геометрического параметра – объема фуллеренового каркаса V (табл. 3-3 и 3-4) [180].

На рис. 3-5 представлена зависимость объема фуллеренового каркаса от заряда: значения V возрастают по мере увеличения заряда ионов относительно минимума, положение которого соответствует иону C_{60}^{++} (отметим, что минимальный объем при $z = 1$ воспроизводят оба использованных метода DFT; в случае поляризуемости минимум приходится на $z = 0$, т.е. на незаряженный фуллерен). В табл. 3-3 и 3-4 также представлены данные об относительных изменениях объема ($\Delta V_{отн}$) и поляризуемости ($\Delta \alpha_{отн}$):

$$\Delta \alpha_{отн} = \frac{\alpha(C_{60}^z) - \alpha(C_{60})}{\alpha(C_{60})} 100\%, \quad (3.10)$$

$$\Delta V_{отн} = \frac{V(C_{60}^z) - V(C_{60})}{V(C_{60})} 100\%. \quad (3.11)$$

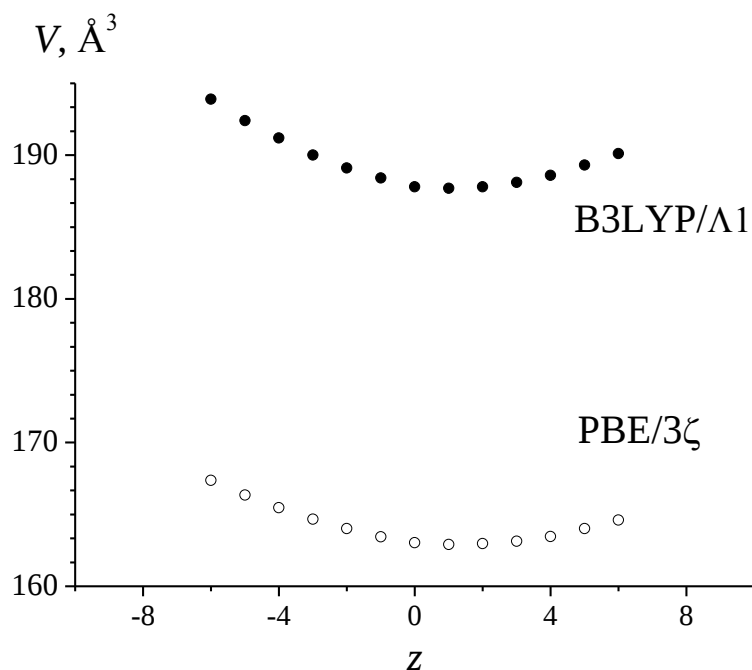


Рисунок 3-5. Зависимость между объёмом и зарядом фуллереновых ионов $C_{60}^{z\pm}$.

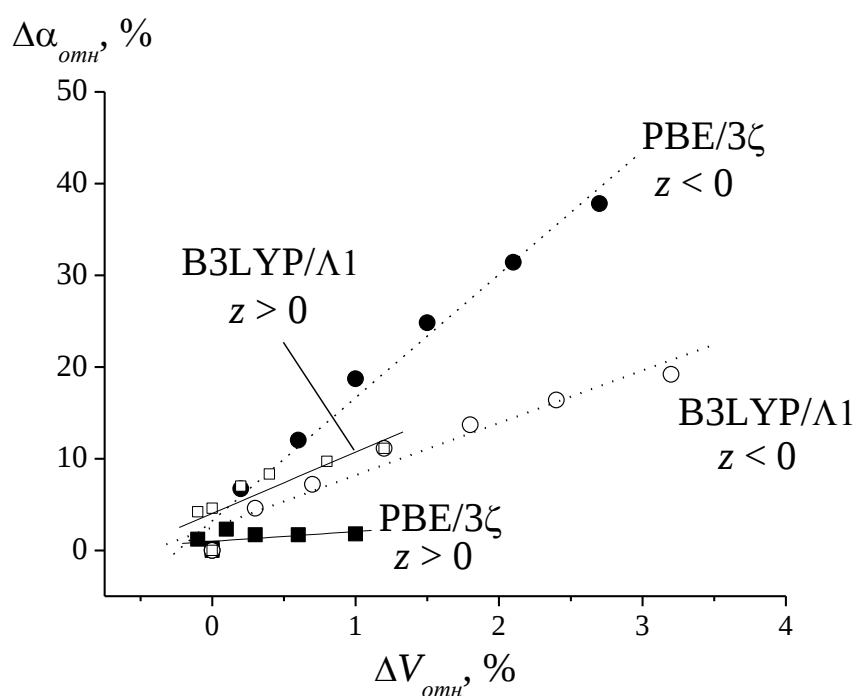


Рисунок 3-6. Корреляции между относительным изменением объёма и относительным изменением средней поляризуемости ионов $C_{60}^{z\pm}$: для отрицательных ионов – $\Delta\alpha_{отн} = 3.208 + 13.450\Delta V_{отн}$ ($r^2 = 0.98$, PBE/3 ζ), $\Delta\alpha_{отн} = 2.489 + 5.706\Delta V_{отн}$ ($r^2 = 0.98$, B3LYP/Λ1), для положительных ионов – $\Delta\alpha_{отн} = 0.980 + 1.073\Delta V_{отн}$ ($r^2 = 0.49$, PBE/3 ζ), $\Delta\alpha_{отн} = 4.026 + 6.689\Delta V_{отн}$ ($r^2 = 0.73$, B3LYP/Λ1).

Таблица 3-3

Средняя поляризуемость и объём фуллереновых ионов C_{60}^z .
Расчёт методом PBE/3 ζ

z	$\alpha, \text{\AA}^3$	$V, \text{\AA}^3$	$\Delta\alpha_{\text{отн}}, \%$	$\Delta V_{\text{отн}}, \%$
-6	114.0	167.4	37.8	2.7
-5 ^a	108.7	166.4	31.4	2.1
-4	103.2	165.5	24.8	1.5
-3 ^a	98.2	164.7	18.7	1.0
-2	92.6	164.0	12.0	0.6
-1 ^a	88.2	163.4	6.7	0.2
0	82.7	163.0	0.0	0.0
1 ^a	83.7	162.9	1.2	-0.1
2	82.9	163.0	0.2	0.0
3 ^a	84.6	163.1	2.3	0.1
4	84.1	163.5	1.7	0.3
5 ^a	84.1	164.0	1.7	0.6
6	84.2	164.6	1.8	1.0

^a Расчёт проводился для состояния с наименьшей мультиплетностью – $M = 2$.

Таблица 3-4

Средняя поляризуемость и объём фуллереновых ионов C_{60}^z .
Расчёт методом B3LYP/Λ1

z	$\alpha, \text{\AA}^3$	$V, \text{\AA}^3$	$\Delta\alpha_{\text{отн}}, \%$	$\Delta V_{\text{отн}}, \%$
-6	95.7	193.9	19.2	3.2
-5 ^a	93.5	192.4	16.4	2.4
-4	91.3	191.2	13.7	1.8
-3 ^a	89.2	190.0	11.1	1.2
-2	86.1	189.1	7.2	0.7
-1 ^a	84.0	188.4	4.6	0.3
0	80.3	187.8	0.0	0.0
1 ^a	83.7	187.7	4.2	-0.1
2	84.0	187.8	4.6	0.0
3 ^a	85.9	188.1	7.0	0.2
4	87.0	188.6	8.3	0.4
5 ^a	88.1	189.3	9.7	0.8
6	89.2	190.1	11.1	1.2

^a Расчёт проводился для состояний ионов с наименьшей мультиплетностью – $M = 2$.

В случае анионов величины $\Delta V_{отн}$ и $\Delta \alpha_{отн}$ линейно коррелированы ($r^2 = 0.98$), тогда как для катионов коэффициенты линейной корреляции низки ($r^2 = 0.49$ и 0.73 – расчёты методами PBE/3 ζ и B3LYP/Л1 соответственно) из-за несовпадения минимумов зависимостей $V = f(z)$ и $\alpha = f(z)$ (рис. 3-6). Тем не менее, результаты квантовохимических расчётов указывают на симбатность изменения величин $\Delta V_{отн}$ и $\Delta \alpha_{отн}$ катионов (табл. 3-3 и 3-4), и увеличение средней поляризуемости ионов C_{60}^{z+} по мере роста z можно связать с расширением фуллеренового каркаса.

Отметим, что аналогичная ситуация характерна для некоторых углеводородных ионов. В теоретическом исследовании в приближении связанных кластеров с одинарными и двойными возбуждениями (CCSD/UCCSD) [210] было показано, что за исключением простейших представителей (бутадиена-1,3 и бензола) при образовании катионов полисопряжённых и полициклических ароматических углеводородов происходит увеличение значений α , причём этот эффект возрастает при увеличении размера молекулярной системы.

Увеличение объёма при возникновении заряда на фуллереновом каркасе можно объяснить с точки зрения электронного строения молекулы фуллерена [37,49]. Образование анионов C_{60}^{z-} сопровождается постепенным заполнением разрыхляющих молекулярных орбиталей – трёх вырожденных LUMO t_{1u} , что приводит к ослаблению связывающих взаимодействий между атомами фуллеренового каркаса и увеличению объёма. В случае катионов C_{60}^{z+} связывающие взаимодействия ослабевают из-за удаления электронов со связывающих молекулярных орбиталей – пяти вырожденных НОМО h_u .*

* Схожим образом отдача и акцептирование электронов влияет на размеры двухатомных молекул. Например, для молекулы и ионов кислорода длина связи возрастает в ряду: O_2^+ (1.120) < O_2 (1.207) < O_2^- (1.320) < O_2^{2-} (1.490) (в скобках – L_{O-O} , Å) [201].

3.3. Заключение к главе 3

Анализ эллипсоидов поляризуемости позволил предложить критерий оценки реакционной способности неэквивалентных связей в молекулах высших фуллеренов, с помощью которого можно объяснить повышенную реакционную способность полярных связей фуллерена C_{70} и прогнозировать наиболее вероятные каналы реакций 1,3-диполярного присоединения к высшим фуллеренам.

Впервые теоретически изучена поляризуемость ионов C_{60} . Обнаружено, что независимо от знака иона средняя поляризуемость $C_{60}^{z\pm}$ увеличивается с ростом заряда z . В обоих случаях увеличение поляризуемости связано с расширением фуллеренового каркаса, которое, в свою очередь, обусловлено усилением антисвязывающих орбитальных взаимодействий.

Глава 4. ПОЛЯРИЗУЕМОСТЬ ЭКЗОЭДРАЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ФУЛЛЕРЕНОВ С ПРОСТЫМИ АДДЕНДАМИ

Самой большой группой соединений фуллеренов являются экзоэдральные производные, в которых фуллереновый каркас связан ковалентными связями с одним или несколькими простыми («нефуллереновыми») аддендами. Благодаря успехам органической химии в настоящее время получены экзоэдральные аддукты различных фуллеренов, в основном самых доступных – C_{60} и C_{70} . Среди них наибольшее распространение получили [2+1]-аддукты фуллерена C_{60} с аннелированными циклопропановыми и азиридиновыми циклами $C_{60}(CR^1R^2)_n$ и $C_{60}(NR)_n$ [211]. В литературе обсуждаются перспективы применения замещённых циклопропафуллеренов $C_{60}(CR^1R^2)_n$ в качестве акцепторов электронов для органических солнечных батарей (например, $PC_{60}BM$ и $bisPC_{60}BM$ – $R^1 = Ph$, $R^2 = (CH_2)_3COOMe$, $n = 1$ и 2 [212]) и водорастворимых физиологически активных соединений (например, т.наз. карбоксифуллерены $R^1 = R^2 = COOH$, $n = 1-6$ [213–216]).

Другой класс экзоэдральных производных фуллеренов – [1+1]-аддукты, к которым относятся галогениды, гидриды, пероксиды фуллеренов, фуллеренолы и др., образующиеся, как правило, в реакциях радикального присоединения. В литературе обсуждаются возможности использования полигалоген[60]фуллеренов в качестве блоков донорно-акцепторных диад и молекулярных устройств с долгоживущим разделением зарядов, фуллеренолы – рассматриваются как физиологически активные аддукты фуллеренов с высокой растворимостью в воде [212,214].

Фториды C_{60} – единственные экзоэдральные производные, поляризуемость которых была оценена экспериментально [48,62]. Поляризуемость отдельных [2+1]-, [1+1]- и [2+3]-аддуктов была изучена теоретически, в основном методами DFT [66,101–111]. Поскольку исследования поляризуемости этого класса соединений носят фрагментарный характер, нами было предпринято систематическое исследование, основной задачей которого являлось

установление связи между числом аддендов и средней поляризуемостью экзодральных производных фуллеренов.

4.1. Поляризуемость моноаддуктов C_{60} и C_{70} . Влияние структурной изомерии на среднюю поляризуемость производных фуллеренов

Рассчитанные методом PBE/3 ζ элементы диагонализированных тензоров и значения средней поляризуемости некоторых известных [2+1]- и [2+3]-аддуктов C_{60} приведены в *табл. 4-1*. Как и в других теоретических работах [66,101,104–107,111], проведённые нами расчёты указывают на увеличение средней поляризуемости при присоединении к C_{60} одного адденда.

Известно, что в общем случае реакции [2+1]-присоединения к фуллеренам приводят к двум типам аддуктов – 6.6-закрытым и 5.6-открытым [203,204,211,212,214,217]. В молекулах аддуктов первого типа адденд присоединён по связи 6.6; в аддуктах второго типа присоединение происходит по связи 5.6 и сопровождается её разрывом. 5.6-Открытые аддукты (гомофуллерены), чаще всего, образуются в смеси с 6.6-закрытыми и затем изомеризуются в последние самопроизвольно или при нагревании [211]. В парах изомерных моноаддуктов $C_{60}O$, $C_{60}CH_2$ и $C_{60}NH$ большее значение средней поляризуемости характерно для 5.6-открытых аддуктов ($\alpha_{5.6}$) – значения $\alpha_{5.6}$ превышают соответствующие значения 6.6-закрытых изомеров ($\alpha_{6.6}$) на $\sim 0.5 \text{ \AA}^3$ (*табл. 4-2*).

Аналогичная закономерность наблюдается в случае структурных изомеров производных C_{70} . В настоящей работе это было показано на примере эпокси[70]фуллеренов (6.6-закрытых аддуктов *ab*- и *cc*- $C_{70}O$) и оксагомо[70]фуллеренов (5.6-открытых производных фуллерена C_{70} *aa*-, *bc*-, *cd*- и *dd*- $C_{70}O$), получаемых озонлизом растворов этого фуллерена [206]. Среди соединений $C_{70}O$ большей средней поляризуемостью обладают 5.6-открытые изомеры (*табл. 4-3*).

Таблица 4-1

Элементы диагонализированных тензоров и значения средней поляризуемости некоторых экспериментально полученных моноаддуктов фуллерена C₆₀. Расчёт методом PBE/3 ζ , Å³

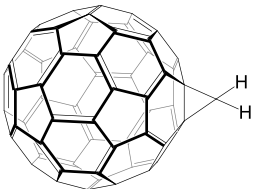
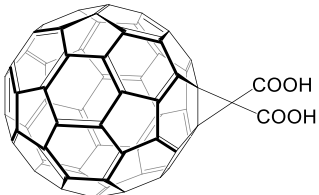
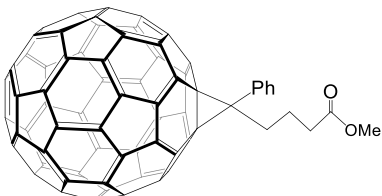
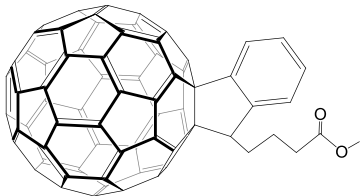
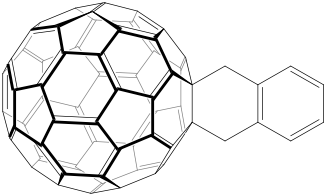
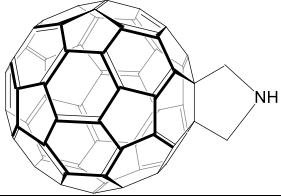
Аддукт	α_{xx}	α_{yy}	α_{zz}	α
	82.76	83.13	89.14	85.01
	86.42	86.88	100.92	91.41
 [60]PCBM	96.76	102.19	126.17	108.37
 изо-PCBM	92.83	103.71	131.99	109.51
	89.19	92.05	115.94	99.06
	84.29	85.28	98.57	89.38

Таблица 4-2

Средняя поляризуемость 6.6-закрытых и 5.6-открытых изомеров [2+1]-аддуктов $C_{60}X$ и $C_{60}X_6$. Расчёт методом PBE/3 ζ , Å³

Аддукт	Средняя поляризуемость		$\Delta\alpha_{5.6/6.6} = \alpha_{5.6} - \alpha_{6.6}$
	6.6-закрытого изомера ($\alpha_{6.6}$)	5.6-открытого изомера ($\alpha_{5.6}$)	
$C_{60}O$	83.2	83.9	0.7
$C_{60}NH$	84.2	84.8	0.6
$C_{60}CH_2$	85.0	85.5	0.5
$C_{60}O_6^a$	85.2	89.3	4.1
$C_{60}(NH)_6^a$	90.7	95.6	4.9
$C_{60}(CH_2)_6^a$	94.8	99.3	4.5

* Гексакисаддукты с равномерным распределением аддендов по фуллереновому каркасу.

Большая поляризуемость 5.6-открытых аддуктов C_{60} и C_{70} объясняется тем, что в случае их образования π -электронная система фуллеренового каркаса практически не претерпевает изменений – 30 легко поляризуемых сопряжённых двойных связей C_{60} формально сохраняются в 5.6-аддуктах. В случае 6.6-закрытых производных фуллереновый фрагмент «теряет» одну двойную связь, которая в аддукте становится одинарной.

Отмеченное выше соотношение ($\alpha_{5.6} > \alpha_{6.6}$) также характерно для пар 6.6-закрытых и 5.6-открытых изомерных аддуктов фуллерена C_{60} с большим числом аддендов, например, гипотетических гексакисаддуктов $C_{60}X_6$, $X = O, NH, CH_2$ (табл. 4-2) и замещённых циклопропа[60]фуллеренов, синтезированных в лаборатории каталитического синтеза ИНК РАН [218,219] (табл. 4-4), и, по всей видимости, является общим для таких структурных изомеров, независимо от природы и числа аддендов.

Таблица 4-3

Элементы диагонализированных тензоров и значения средней поляризуемости 6.6-закрытых и 5.6-открытых аддуктов $C_{70}O$. Расчёт методом PBE/3 ζ , $\text{\AA}^3$

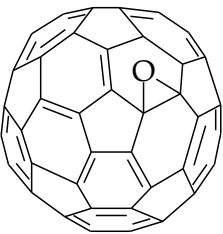
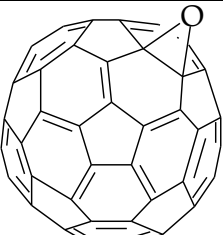
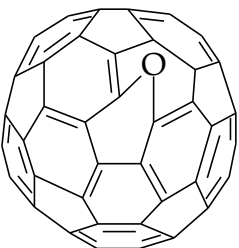
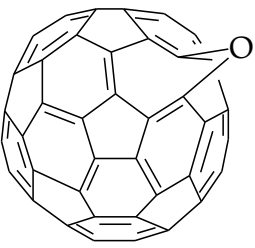
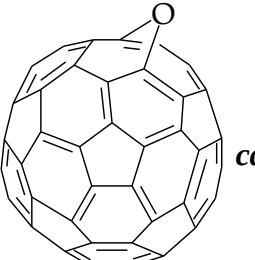
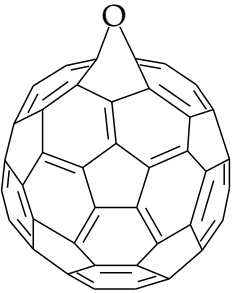
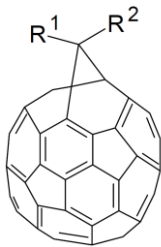
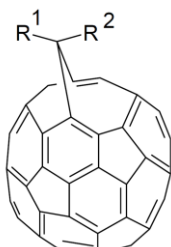
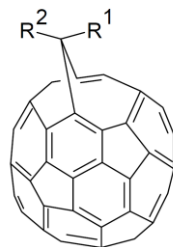
Аддукт	α_{xx}	α_{yy}	α_{zz}	α
 ab-эпокси[70]фуллерен	98.4	99.1	112.3	103.2
 cc-эпокси[70]фуллерен	97.5	99.8	110.3	102.6
 aa-оксагомо[70]фуллерен	98.1	99.5	113.8	103.8
 bc-оксагомо[70]фуллерен	98.6	100.6	112.2	103.8
 cd-оксагомо[70]фуллерен	99.0	101.6	111.4	104.4
 dd-оксагомо[70]фуллерен	100.30	102.3	110.6	103.5

Таблица 4-4

Средняя поляризуемость 6.6-закрытых и 5.6-открытых изомеров [2+1]-аддуктов $C_{60}CR^1R^2$. Расчёт методом PBE/3 ζ , Å³

Заместители		Средняя поляризуемость		$\Delta\alpha_{5,6/6,6} = \alpha_{5,6} - \alpha_{6,6}$	
		6.6-закрытого изомера ($\alpha_{6,6}$)	5.6-открытых изомеров ($\alpha_{5,6}$)		
R^1	R^2		 		
H	H	85.0	85.5		0.5
H	<i>n</i> -C ₄ H ₉	93.9	94.4	94.8	0.5; 0.9 ^a
CH ₃	<i>n</i> -C ₄ H ₉	96.1	96.5	96.7	0.4; 0.6 ^a
C ₂ H ₅	<i>n</i> -C ₄ H ₉	98.2	98.6	98.7	0.4; 0.5 ^a
<i>n</i> -C ₃ H ₇	<i>n</i> -C ₄ H ₉	100.3	100.8	100.9	0.5; 0.6 ^a

^a Первое и второе значения в колонке соответствуют изомерам 5.6-открытого аддукта с расположением адденда R^1 соответственно над пентагоном или над гексагоном каркаса C_{60} .

4.2. Поляризуемость бис- и полиаддуктов C_{60} . Влияние изомерии положения на среднюю поляризуемость и анизотропию поляризуемости фуллереновых [2+1]-циклоаддуктов

В реакциях присоединения к фуллеренам помимо моноаддуктов образуются бис- и полиаддукты. Для экзоэдральных производных фуллеренов этого типа характерна структурная изомерия, обусловленная различным расположением аддендов на фуллереновом каркасе. Например, для эпоксидов $C_{60}O_2$ и $C_{60}O_3$ возможно существование 8 и 47 региоизомеров соответственно [220]. В отдельных случаях удаётся хроматографически разделить региоизомеры $C_{60}X_n$, но, как правило, в большинстве работ по синтезу и последующему применению фуллереновых полиаддуктов, например, в органических солнечных батареях [212,221,222] или для тестирования

биологической активности [212,214] исследователи используют смеси региоизомеров с одинаковым n .

Таблица 4-5

Характеристики поляризуемости бисаддуктов $C_{60}(CH_2)_2$, $C_{60}(NH)_2$ и $C_{60}O_2$.
Расчёт методом PBE/3 ζ

Бисаддукт	Элементы диагонализированного тензора, Å ³			α , Å ³	a^2 , Å ⁶
	α_{xx}	α_{yy}	α_{zz}		
<i>cis</i> -1- $C_{60}(CH_2)_2$	83.0	84.7	93.5	87.0	96.01
<i>cis</i> -2- $C_{60}(CH_2)_2$	82.6	86.5	92.7	87.3	78.04
<i>cis</i> -3- $C_{60}(CH_2)_2$	83.3	87.4	91.0	87.2	44.52
<i>e</i> - $C_{60}(CH_2)_2$	82.9	89.2	89.6	87.2	42.29
<i>trans</i> -1- $C_{60}(CH_2)_2$	82.7	83.4	95.5	87.2	155.48
<i>trans</i> -2- $C_{60}(CH_2)_2$	83.4	84.0	94.4	87.3	114.25
<i>trans</i> -3- $C_{60}(CH_2)_2$	83.0	86.5	92.7	87.4	71.32
<i>trans</i> -4- $C_{60}(CH_2)_2$	83.3	87.1	91.2	87.2	47.01
<i>cis</i> -1- $C_{60}(NH)_2$	82.4	83.4	90.8	85.5	62.62
<i>cis</i> -2- $C_{60}(NH)_2$	82.0	85.2	90.2	85.8	51.90
<i>cis</i> -3- $C_{60}(NH)_2$	82.8	85.9	88.7	85.8	26.14
<i>e</i> - $C_{60}(NH)_2$	82.4	87.1	87.7	85.7	26.05
<i>trans</i> -1- $C_{60}(NH)_2$	82.0	82.8	92.1	85.7	94.82
<i>trans</i> -2- $C_{60}(NH)_2$	82.8	83.3	91.2	85.8	65.56
<i>trans</i> -3- $C_{60}(NH)_2$	82.3	85.2	89.9	85.8	44.15
<i>trans</i> -4- $C_{60}(NH)_2$	82.7	85.6	88.7	85.7	27.58
<i>cis</i> -1- $C_{60}O_2$	82.6	85.6	82.9	83.7	8.19
<i>cis</i> -2- $C_{60}O_2$	82.5	86.1	82.8	83.8	11.97
<i>cis</i> -3- $C_{60}O_2$	83.2	84.2	84	83.8	0.84
<i>e</i> - $C_{60}O_2$	82.8	84.2	84.1	83.7	1.83
<i>trans</i> -1- $C_{60}O_2$	81.3	86.1	83.5	83.6	17.32
<i>trans</i> -2- $C_{60}O_2$	82.4	85.1	83.7	83.8	5.47
<i>trans</i> -3- $C_{60}O_2$	82.7	84.6	84.1	83.8	2.91
<i>trans</i> -4- $C_{60}O_2$	82.9	84.2	84	83.7	1.47

Таблица 4-6

Характеристики поляризуемости бисаддуктов $C_{60}(CH_2)_2$, $C_{60}(NH)_2$ и $C_{60}O_2$.
Расчёт методом B3LYP/Λ1

Бисаддукт	Элементы диагонализированного тензора, Å ³			α , Å ³	α^2 , Å ⁶
	α_{xx}	α_{yy}	α_{zz}		
<i>cis</i> -1- $C_{60}(CH_2)_2$	82.8	83.9	95.2	87.3	142.95
<i>cis</i> -2- $C_{60}(CH_2)_2$	79.9	85.1	92.7	85.9	124.67
<i>cis</i> -3- $C_{60}(CH_2)_2$	81.8	87.1	91.5	86.8	69.75
<i>e</i> - $C_{60}(CH_2)_2$	81.6	88.6	90.3	86.8	64.11
<i>trans</i> -1- $C_{60}(CH_2)_2$	80.1	83.0	97.3	86.8	254.75
<i>trans</i> -2- $C_{60}(CH_2)_2$	82.3	82.5	95.7	86.8	178.17
<i>trans</i> -3- $C_{60}(CH_2)_2$	80.5	86.2	93.7	86.8	131.44
<i>trans</i> -4- $C_{60}(CH_2)_2$	81.7	86.5	91.5	86.6	71.30
<i>cis</i> -1- $C_{60}(NH)_2$	79.9	81.0	90.9	84.0	108.96
<i>cis</i> -2- $C_{60}(NH)_2$	79.4	83.4	90.0	84.3	85.06
<i>cis</i> -3- $C_{60}(NH)_2$	80.3	84.4	88.0	84.2	45.03
<i>e</i> - $C_{60}(NH)_2$	79.8	86.0	86.8	84.2	43.49
<i>trans</i> -1- $C_{60}(NH)_2$	79.5	80.4	92.7	84.2	163.85
<i>trans</i> -2- $C_{60}(NH)_2$	80.3	81.3	91.2	84.3	109.13
<i>trans</i> -3- $C_{60}(NH)_2$	79.7	83.5	89.7	84.3	75.67
<i>trans</i> -4- $C_{60}(NH)_2$	80.2	84.1	88.2	84.2	48.47
<i>cis</i> -1- $C_{60}O_2$	79.5	80.3	86.1	82.0	39.25
<i>cis</i> -2- $C_{60}O_2$	78.7	82.0	85.7	82.1	37.77
<i>cis</i> -3- $C_{60}O_2$	79.7	82.3	84.4	82.1	16.57
<i>e</i> - $C_{60}O_2$	79.3	83.2	83.8	82.1	17.70
<i>trans</i> -1- $C_{60}O_2$	78.7	80.0	87.3	82.0	64.30
<i>trans</i> -2- $C_{60}O_2$	78.2	78.2	89.8	82.1	134.70
<i>trans</i> -3- $C_{60}O_2$	79.0	81.9	85.5	82.1	32.31
<i>trans</i> -4- $C_{60}O_2$	79.7	81.9	84.5	82.0	17.45

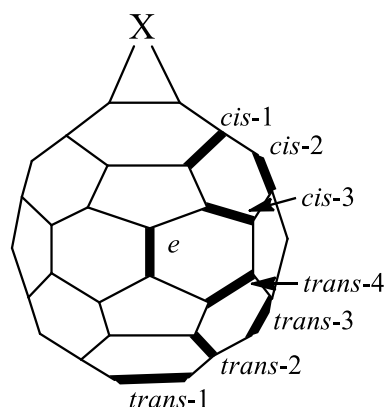


Рисунок 4-1. Обозначение региоизомеров $C_{60}X_2$ по месту присоединения второго адденда.

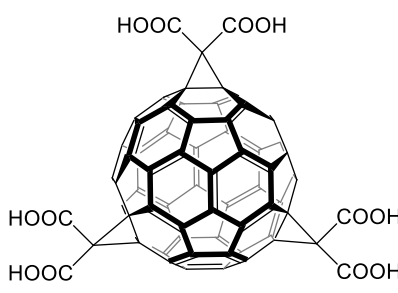
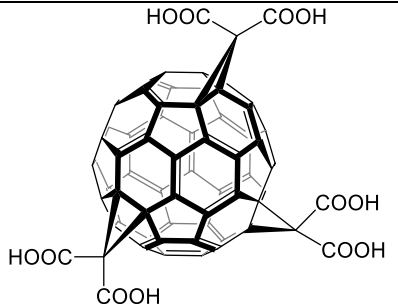
Методами теории функционала плотности PBE/3 ζ и B3LYP/ Λ 1 были рассчитаны тензоры поляризуемости трёх рядов региоизомерных [2+1]-аддуктов $C_{60}X_2$, $X = O, NH, CH_2$ (обозначение региоизомеров в диссертации согласно [217] – см. *рис.* 4-1) и обнаружено, что региоизомерные бисаддукты $C_{60}O_2$, $C_{60}(NH)_2$ и $C_{60}(CH_2)_2$ характеризуются практически одинаковыми значениями α (~ 84 , ~ 86 и ~ 87 Å³ – метод PBE/3 ζ , *табл.* 4-5; ~ 82 , ~ 84 и ~ 87 Å³ – метод B3LYP/ Λ 1, *табл.* 4-6).

Изомерия положения не оказывает существенного влияния и на среднюю поляризуемость замещённых трисциклопропафуллеренов. Например, значения α выделенных и охарактеризованных региоизомеров трисаддукта $C_{60}[C(COOH)_2]_3$ [213,215,216] практически не отличаются и составляют 109–110 Å³ (*табл.* 4-7).

То же остаётся верным для [2+1]-аддуктов с бóльшим числом аддендов. Чтобы показать это, была рассчитана средняя поляризуемость изомерных гексакисаддуктов $C_{60}(CH_2)_6$ и $C_{60}(NH)_6$ с разным типом распределения аддендов по фуллереновому каркасу – равномерным, островковым и компактным (*рис.* 4-2). Значения средней поляризуемости для изученных изомеров $C_{60}(CH_2)_6$ и $C_{60}(NH)_6$ отличаются не более чем на 0.8 и 1.4 Å³ соответственно.

Таблица 4-7

Элементы диагонализированных тензоров и средняя поляризуемость изомерных трисаддуктов $C_{60}[C(COOH)_2]_3$. Расчёт методом PBE/3 ζ , $\text{\AA}^3$

Трисаддукт	Точечная группа симметрии	Элементы диагонализированного тензора, $\text{\AA}^3$			α , $\text{\AA}^3$
		α_{xx}	α_{yy}	α_{zz}	
	D_3	108.25	109.76	110.06	109.36
	C_3	96.22	114.71	118.93	109.95

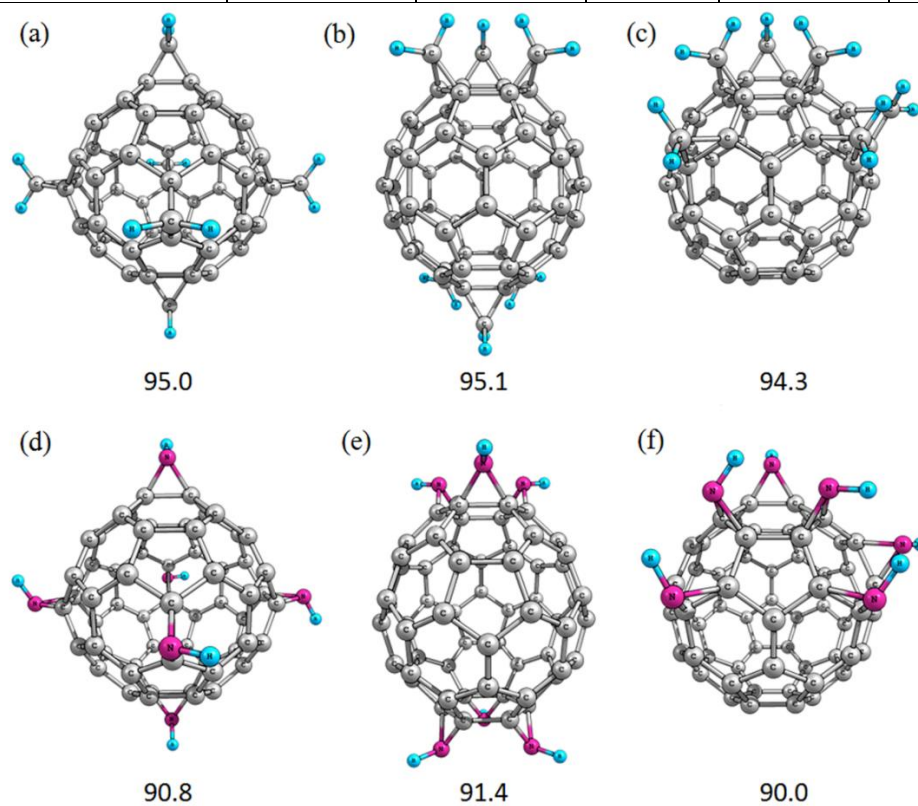


Рисунок 4-2. Гексакисаддукты $C_{60}(CH_2)_6$ (a–c) и $C_{60}(NH)_6$ (d–f) с равномерным (a, d), островковым (b, e) и компактным (c, f) распределением аддендов на фуллереновом каркасе. Приведены значения средней поляризуемости, рассчитанной методом PBE/3 ζ , $\text{\AA}^3$.

Наконец, отметим, что региоизомерные полигалогенфуллерены за редким исключением характеризуются примерно одинаковыми значениями α . Поляризуемость этого класса производных фуллеренов будет подробно рассмотрена в разделе 4.4.

В то же время, все изученные региоизомерные бисаддукты отличаются значениями анизотропии поляризуемости a^2 . В случае простейших бисаддуктов $C_{60}X_2$ ($X = CH_2, NH, O$) для описания зависимости a^2 от строения удобно использовать расстояние L между центральными атомами аддендов (рис. 4-3). Наибольшими значениями анизотропии характеризуются изомеры *trans*-1- $C_{60}X_2$ с максимально удалёнными аддендами, наименьшими – экваториальные изомеры *e*- $C_{60}(CH_2)_2$ и *e*- $C_{60}(NH)_2$, а также диэпоксиды *cis*-3- $C_{60}O_2$, *e*- $C_{60}O_2$ и *trans*-4- $C_{60}O_2$ (табл. 4-5 и 4-6, рис. 4-3)

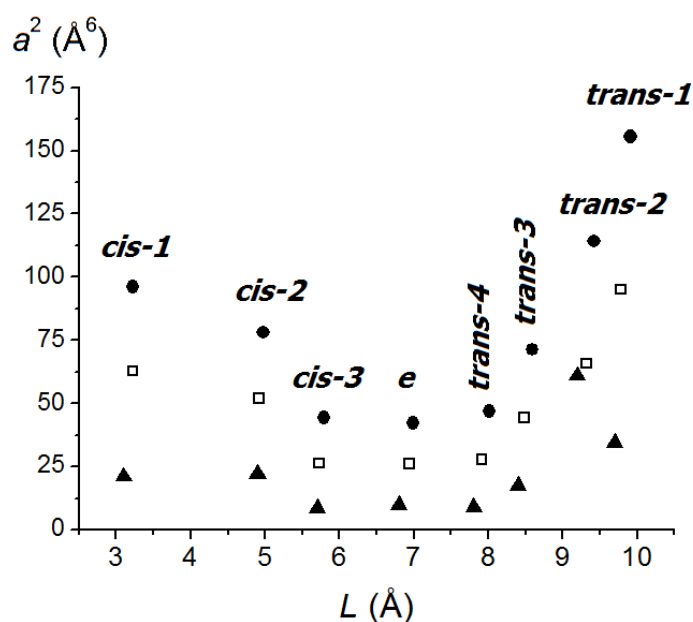


Рисунок 4-3. Зависимость анизотропии поляризуемости от расстояния между центральными атомами аддендов в бисаддуктах $C_{60}X_2$: ● – $X = CH_2$, □ – $X = NH$, ▲ – $X = O$. Расчёт методом PBE/3 ζ .

Итак, региоизомеры производных фуллеренов характеризуются примерно одинаковыми значениями средней поляризуемости и различаются значениями её анизотропии.

4.3. Зависимость средней поляризуемости [2+1]-аддуктов $C_{60}X_n$ ($n = 1-30$) от числа присоединённых аддендов [223–225]

Зависимость поляризуемости производных фуллеренов от числа аддендов в молекуле ранее специально не изучалась. Отметим лишь две теоретические работы, в которых была рассчитана поляризуемость [1+1]-аддуктов C_{60} с разным числом аддендов. В одной из работ [103] указывается на увеличение значений α фторфуллеренов $C_{60}F_n$ с ростом n , тогда как в другой – было установлено, что средняя поляризуемость $C_{60}(OH)_n$ возрастает до $n = 18$, а затем при переходе к $C_{60}(OH)_{24}$ – уменьшается [106]. Авторы работы [106] объяснили снижение средней поляризуемости более симметричным расположением гидроксильных групп в $C_{60}(OH)_{24}$ по сравнению с предшественником $C_{60}(OH)_{18}$. Как было показано в разделе 4.2, изомерия положения аддендов не оказывает существенного влияния на среднюю поляризуемость фуллереновых аддуктов. Таким образом, симметрия [106] не может быть фактором, влияющим на изменение средней поляризуемости фуллеренолов по мере увеличения числа гидроксильных групп в молекуле.

Вопрос о связи α с числом аддендов в молекуле $C_{60}X_n$ имеет не только фундаментальный интерес. Поскольку современная методология органического синтеза открывает возможности получения производных фуллеренов с заданным числом и расположением аддендов (см., например, недавний обзор [226]), зависимость поляризуемости от числа аддендов в молекуле может быть использована для конструирования соединений с регулируемыми свойствами – поляризуемостью и зависимыми от неё физико-химическими параметрами.

Для поиска зависимости $\alpha(C_{60}X_n)$ от n были выбраны два ряда [2+1]-аддуктов – с аннелированными циклопропановыми ($X = CH_2$) и азиридиновыми циклами ($X = NH$). Как было показано масс-спектрометрически, фуллерен C_{60} может присоединять до 15 и 18 групп CH_2 и NH соответственно [227,228]. Мы рассмотрели поляризуемость соединений $C_{60}X_n$ до $n = 30$, что

соответствует общему числу связей 6.6 в молекуле C_{60} , т.е. максимально возможному количеству аддендов в молекуле. Поскольку взаимное расположение аддендов на фуллереновом каркасе не оказывает существенного влияния на среднюю поляризуемость $C_{60}X_n$ (раздел 4.2) для каждого n рассчитывали один изомер, что упрощало вычислительную задачу (аддуктам $C_{60}X$, $C_{60}X_{29}$ и $C_{60}X_{30}$ соответствует единственный региоизомер).

Значения средней поляризуемости α^{DFT} , рассчитанные методами PBE/3 ζ и B3LYP/A1, анализировали по следующей аддитивной схеме. Молекулу каждого $C_{60}X_n$ рассматривали как совокупность фуллеренового каркаса и n присоединённых аддендов. Соответствующее этой схеме аддитивное значение средней поляризуемости вычисляли по формуле:

$$\alpha_{C_{60}X_n}^{add} = \alpha_{C_{60}} + n\alpha_X, \quad (4.1)$$

где

$$\alpha_X = \alpha_{C_{60}X} - \alpha_{C_{60}}. \quad (4.2)$$

Инкременты α_X учитывают изменение поляризуемости при присоединении одного адденда X (фактор, повышающий среднюю поляризуемость за счёт увеличения общего числа электронов в молекуле [1,2]), которое сопровождается уменьшением числа двойных связей C=C в молекуле (фактор, приводящий к уменьшению поляризуемости соединения [1,2]). Для расчёта инкрементов использовались квантовохимически полученные значения средней поляризуемости $C_{60}X$ и C_{60} . Для всех изученных соединений $\alpha_X > 0$.

Согласно аддитивной схеме, средняя поляризуемость $C_{60}(CH_2)_n$ и $C_{60}(NH)_n$ должна линейно увеличиваться при $n \rightarrow 30$. Однако квантовохимические расчёты указывают на отрицательное отклонение от линейного уравнения (4.1), причём разница между аддитивной поляризуемостью и значениями средней поляризуемости, рассчитанными методами DFT

$$\Delta\alpha = \alpha_{C_{60}X_n}^{DFT} - \alpha_{C_{60}X_n}^{add} \quad (4.3)$$

Таблица 4-8

Значения средней поляризуемости некоторых [2+1]-аддуктов $C_{60}X_n$, рассчитанные методом PBE/3 ζ , по аддитивной схеме и по уравнению (4.1)

n	X = CH ₂					X = NH				
	$\alpha^{PBE}, \text{\AA}^3$	$\alpha^{add}, \text{\AA}^3$	$-\Delta\alpha, \text{\AA}^3$	$\alpha^{yp.(4.8)}, \text{\AA}^3$	$\varepsilon, \%^a$	$\alpha^{PBE}, \text{\AA}^3$	$\alpha^{add}, \text{\AA}^3$	$-\Delta\alpha, \text{\AA}^3$	$\alpha^{yp.(4.8)}, \text{\AA}^3$	$\varepsilon, \%^a$
1	85.0	85.0	0	85.0	0.00	84.3	84.3	0	84.3	0.06
2	87.2 ^{<i>b</i>}	87.3	0.1	87.2	0.04	85.7 ^{<i>b</i>}	85.8	0.1	85.7	0.05
6	94.8 ^{<i>c</i>}	96.6	1.8	95.4	0.66	90.7 ^{<i>c</i>}	92.0	1.3	91.1	0.48
15	107.4	117.4	10	109.6	2.02	98.4	106.0	7.6	99.9	1.50
30	120.2	152.0	31.8	120.0	0.00	104.0	129.2	25.2	104.0	0.00

Таблица 4-9

Значения средней поляризуемости некоторых [2+1]-аддуктов $C_{60}X_n$, рассчитанные методом B3LYP/А1, по аддитивной схеме и по уравнению (4.1)

n	X = CH ₂					X = NH				
	$\alpha^{B3LYP}, \text{\AA}^3$	$\alpha^{add}, \text{\AA}^3$	$-\Delta\alpha, \text{\AA}^3$	$\alpha^{yp.(4.8)}, \text{\AA}^3$	$\varepsilon, \%^a$	$\alpha^{B3LYP}, \text{\AA}^3$	$\alpha^{add}, \text{\AA}^3$	$-\Delta\alpha, \text{\AA}^3$	$\alpha^{yp.(4.8)}, \text{\AA}^3$	$\varepsilon, \%^a$
1	83.5	83.5	0	83.5	0	82.3	82.3	0	82.3	0.00
2	86.7 ^{<i>b</i>}	86.7	0.04	86.6	0.09	84.2 ^{<i>b</i>}	84.3	0.1	84.2	0.04
6	100.8 ^{<i>c</i>}	99.6	-1.18	97.9	2.86	90.0 ^{<i>c</i>}	92.3	2.3	91.3	1.40
15	111.2	128.6	17.4	116.7	4.93	100.8	110.3	9.5	103.0	2.18
30	127.5	176.9	49.4	127.5	0	110.0	140.3	30.3	110.0	0.00

Примечания к табл. 4-8 и 4-9.

^a $\varepsilon = |\alpha^{DFT} - \alpha^{yp.(4.1)}|/\alpha^{DFT} \times 100\%$; для $C_{60}X$ и $C_{60}X_{30}$ $\alpha^{DFT} = \alpha^{yp.(4.1)}$ и $\varepsilon = 0$.

^b Среднее арифметическое для восьми региоизомеров.

^c Среднее арифметическое для трёх региоизомеров (рис. 4-2).

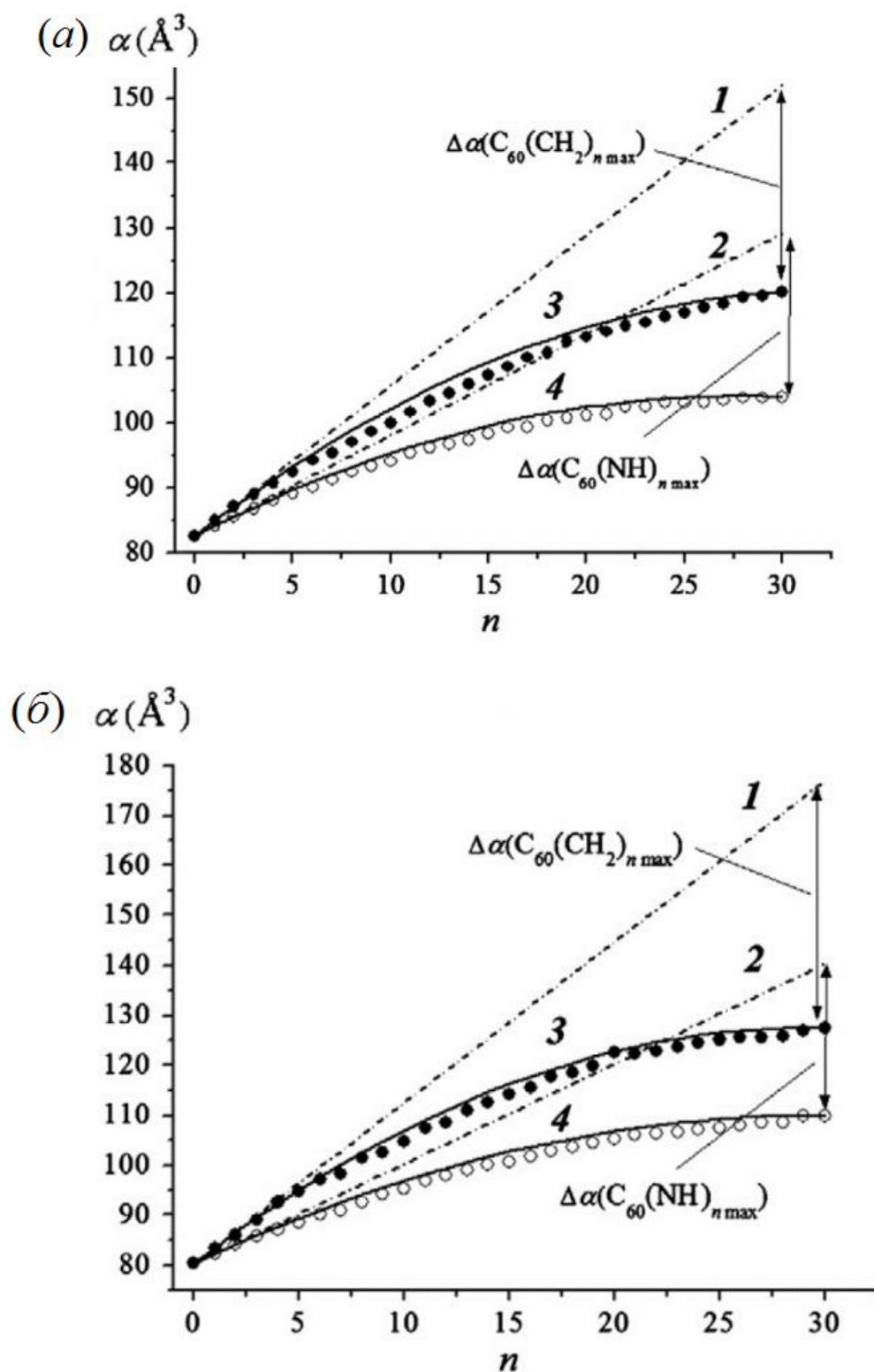


Рисунок 4-4. Зависимость средней поляризуемости [2+1]-аддуктов фуллерена от числа аддендов в молекуле, полученная методами PBE/3 ζ (a) и B3LYP/ Λ 1 (б). Точки соответствуют значениям средней поляризуемости, рассчитанной «чисто» квантовохимически. Прямые показывают значения поляризуемости, оценённые по аддитивной схеме: 1 – $\text{C}_{60}(\text{CH}_2)_n$, 2 – $\text{C}_{60}(\text{NH})_n$ (уравнение (4.1)); кривые – среднюю поляризуемость, вычисленную по уравнению (4.8), учитывающему поправку на депрессию поляризуемости: 3 – $\text{C}_{60}(\text{CH}_2)_n$, 4 – $\text{C}_{60}(\text{NH})_n$.

нарастает по мере увеличения числа аддендов в молекуле и для обоих классов циклоаддуктов достигает максимального значения при $n = 30$ (рис. 4-4, табл. 4-8 и 4-9). Таким образом, в рамках предложенной аддитивной схемы для $C_{60}(CH_2)_n$ и $C_{60}(NH)_n$ характерна депрессия поляризуемости.

Отрицательное отклонение от аддитивной схемы может быть обусловлено как обеднением π -электронной системы фуллеренового каркаса, так и с согласованным влиянием аддендов на распределение электронной плотности. Вычислить по отдельности вклады двух этих факторов в депрессию поляризуемости полиаддуктов фуллерена не представляется возможным, однако оба они должны зависеть от числа присоединённых аддендов.

Уменьшение средней поляризуемости, обусловленное влиянием аддендов, в первом приближении может быть представлено в виде суммы вкладов от всех возможных парных взаимодействий $X...X$, число которых равно числу сочетаний из n по два:

$$C_n^2 = \frac{n!}{(n-2)!2!} = \frac{n(n-1)}{2}. \quad (4.4)$$

Рассмотрим величину удельной депрессии поляризуемости, которая равна депрессии поляризуемости в расчёте на одно парное взаимодействие $X...X$. Удельная депрессия поляризуемости максимально функционализированного аддукта $C_{60}X_{n_{\max}}$ ($n_{\max} = 30$):

$$\Delta\alpha(C_{60}X_{n_{\max}})_{y\partial} = \frac{2}{n_{\max}(n_{\max}-1)} \Delta\alpha(C_{60}X_{n_{\max}}). \quad (4.5)$$

Тогда депрессия поляризуемости других аддуктов $C_{60}X_n$ может быть выражена через $\Delta\alpha(C_{60}X_{n_{\max}})_{y\partial}$:

$$\Delta\alpha(C_{60}X_n) = C_n^2 \Delta\alpha(C_{60}X_{n_{\max}})_{y\partial}. \quad (4.6)$$

Подставив (4.5) в последнее выражение, получим формулу для вычисления депрессии поляризуемости:

$$\Delta\alpha(C_{60}X_n) = \frac{n(n-1)}{n_{\max}(n_{\max}-1)} \Delta\alpha(C_{60}X_{n_{\max}}). \quad (4.7)$$

Если мы предполагаем, что депрессия поляризуемости обусловлена взаимодействием аддендов, значение $\Delta\alpha$ должно быть нулевым для самого фуллерена ($n = 0$) и его моноаддукта ($n = 1$). Выражение (4.7) удовлетворяет этим условиям. Введение поправки на депрессию поляризуемости (4.7) в уравнение (4.1), описывающее поляризуемость в рамках предложенной аддитивной схемы, позволяет получить формулу, связывающую среднюю поляризуемость с числом аддендов в молекуле:

$$\alpha(C_{60}X_n) = \alpha_{C_{60}} + n\alpha_X + \frac{n(n-1)}{n_{\max}(n_{\max}-1)}\Delta\alpha(C_{60}X_{n_{\max}}) \quad (4.8)$$

Параметры уравнения (4.8) для описания поляризуемости циклопропа- и азиридинофуллеренов приведены в *табл. 4-10*.

Таблица 4-10

Параметры уравнения (4.8) для расчёта средней поляризуемости [2+1]-циклоаддуктов $C_{60}X_n$

X	$n_{\max}$	$\alpha_X, \text{\AA}^3$		$-\Delta\alpha(C_{60}X_{n_{\max}}), \text{\AA}^3$	
		PBE/3 ζ	B3LYP/ $\Lambda 1$	PBE/3 ζ	B3LYP/ $\Lambda 1$
CH ₂	30	2.31	3.22	31.80	49.36
NH	30	1.55	2.00	25.20	30.30

Например, в случае использования метода PBE/3 ζ их подстановка в формулу (4.8) приводит к следующим квадратичным функциям:

$$\alpha_{C_{60}(CH_2)_n}^{yp.(4.8)} = 82.7 + 2.34n - 0.0366n^2, \quad (4.9)$$

$$\alpha_{C_{60}(NH)_n}^{yp.(4.8)} = 82.7 + 1.58n - 0.0290n^2. \quad (4.10)$$

Как видно из *рис. 4-4*, аналитические выражения (4.9) и (4.10), содержащие поправку на депрессию поляризуемости, хорошо описывают расчётные данные, полученные методами DFT. По определению, функция проходит через точки, соответствующие квантовохимически рассчитанным значениям средней поляризуемости фуллерена ($n = 0$), моноаддукта ($n = 1$) и максимально

функционализированного полиаддукта ($n = n_{\max}$). Для остальных $C_{60}X_n$ вычисления по формуле (4.8) дают значения α с некоторой небольшой погрешностью (табл. 4-8 и 4-9). Функция (4.8) характеризуется наличием максимума:

$$N_{\max} = \frac{1}{2} - \frac{\alpha_X n_{\max} (n_{\max} - 1)}{2\Delta\alpha(C_{60}X_{n_{\max}})} \quad (4.11)$$

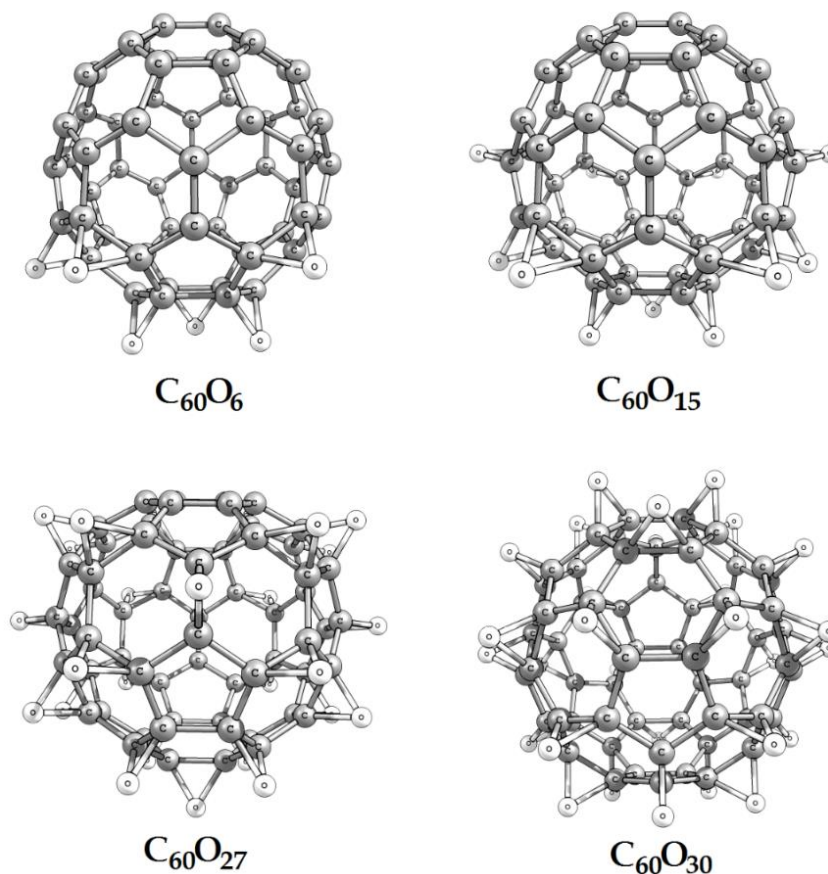


Рисунок 4-5. Строение некоторых изученных эпокси[60]фуллеренов.

Чтобы показать, что выведенная формула применима к другим классам циклоаддуктов C_{60} , мы проанализировали в рамках предложенного подхода значения средней поляризуемости эпоксифуллеренов $C_{60}O_n$ (рис. 4-5) [229,230]. Согласно расчётам методом РВЕ/3 ζ , средняя поляризуемость в ряду $C_{60}O_n$ достигает максимального значения 87.4 Å³ для $C_{60}O_{15}$ и затем уменьшается до 85.3 Å³ для $C_{60}O_{30}$ (рис. 4-6). Были найдены следующие значения параметров уравнения (4.8): $\alpha_O = 0.5$ и $\Delta\alpha(C_{60}O_{30}) = 12.3$ Å³. Расчёт положения максимума по уравнению (4.11) даёт $n = 18$. Формула (4.8) с достаточной точностью описывает изменение поляризуемости при увеличении числа аддендов в

молекулах $C_{60}O_n$. Таким образом, она применима к [2+1]-аддуктам с аддендами разной природы.

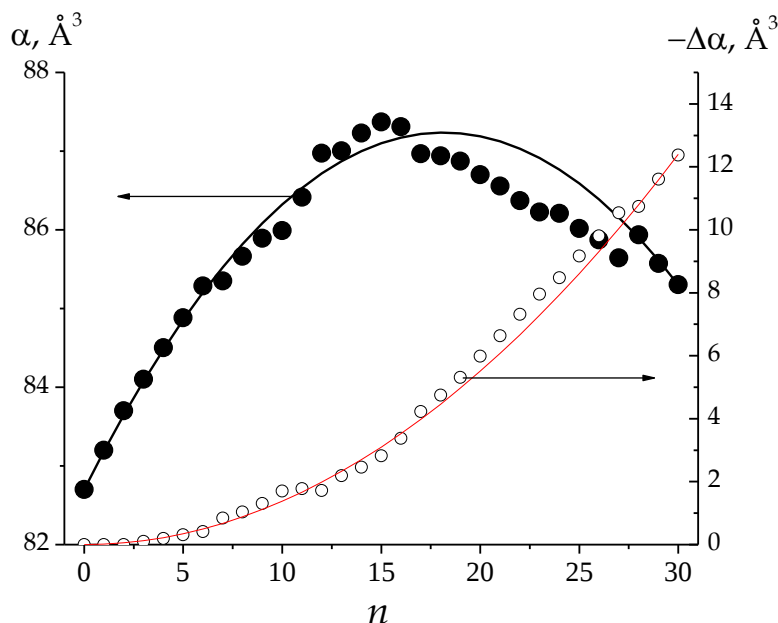


Рисунок 4-6. Средняя поляризуемость и депрессия поляризуемости эпокси[60]фуллеренов. Точки – расчёт методом PBE/3 ζ ; линии – расчёт α и $\Delta\alpha$ по уравнениям (4.8) и (4.7).

4.4. Зависимость средней поляризуемости галоген[60]фуллеренов от числа и взаимного расположения аддендов [231]

Данные о поляризуемости известных галогенпроизводных фуллерена C_{60} [212], рассчитанные методами DFT, приведены в табл. 4-11 и 4-12. Регио-изомеры фтор[60]фуллеренов характеризуются почти одинаковой средней поляризуемостью. Например, для изомеров $C_{60}F_{36}$ разной симметрии значения α равны ~ 89 / ~ 94 $\text{\AA}^3$ (расчёт методами PBE/3 ζ / B3LYP/ $\Lambda 1$). Более существенны различия в анизотропии поляризуемости a^2 галогенфуллеренов. Среди изученных соединений нулевыми значениями a^2 характеризуются изоструктурные галогениды $C_{60}X_{24}$ тетраэдрической симметрии. Наибольшие значения a^2 получены для $C_{60}F_{20}$ (D_{5d}), $C_{60}Cl_{30}$ (D_{3d}) и $C_{60}Br_8$ (C_s). Высокая анизотропия поляризуемости первых двух галогенидов обусловлена сильной деформацией фуллеренового каркаса: молекула $C_{60}F_{20}$ (D_{5d}) имеет «сплюснутую» форму у «полюсов» фуллеренового каркаса и поясом атомов фтора у «экватора»; строение

$C_{60}Cl_{30}$ (D_{3d}), наоборот, вытянуто к «полюсам», на каждом из которых компактно располагается по 15 аддендов. В случае $C_{60}Br_8$ (C_s) высокое значение α^2 обусловлено близким расположением легко поляризуемых атомов Br на фуллереновом каркасе. Хотя два использованных метода дают качественно согласующиеся оценки анизотропии поляризуемости, значения α^2 , полученные методом B3LYP/A1, меньше расчётных значений PBE/3 ζ .

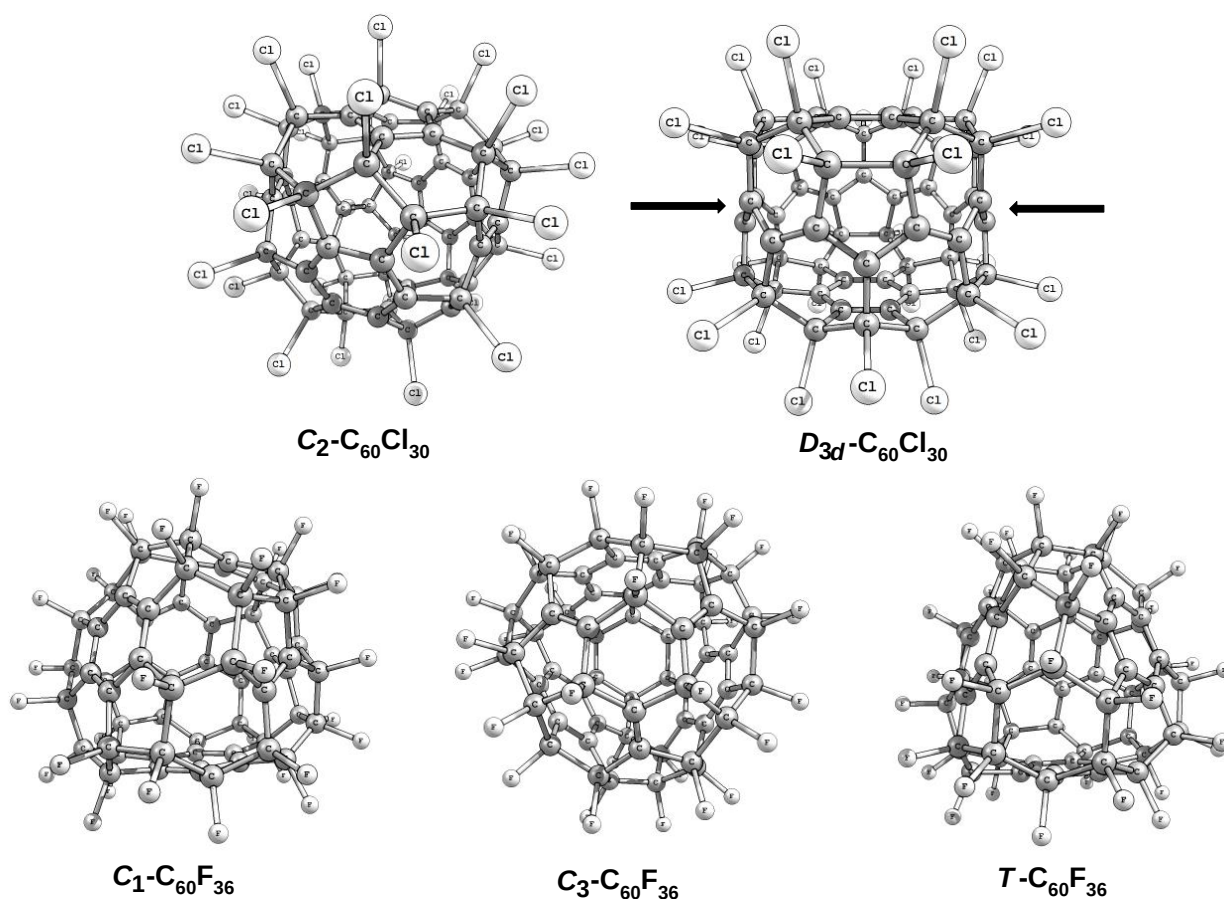


Рисунок 4-7. Строение изомерных галогенфуллеренов. Траннуленовый пояс в молекуле $D_{3d}-C_{60}Cl_{30}$ отмечен стрелками.

Таблица 4-11

Характеристики поляризуемости галоген[60]фуллеренов. Расчёт методом PBE/3 ζ

Производное фуллерена	Элементы тензора поляризуемости, Å ³			α , Å ³	a^2 , Å ⁶
	α_{xx}	α_{yy}	α_{zz}		
1,2-C ₆₀ F ₂	82.0	82.7	87.3	84.0	24.92
1,2,3,4-C ₆₀ F ₄	81.6	83.4	89.6	84.8	53.27
1,2,3,4,9,10-C ₆₀ F ₆	80.5	85.9	90.6	85.7	77.12
1,4,11,13,15,30-C ₆₀ F ₆	83.9	83.7	88.5	85.4	22.57
1,2,3,4,9,10,16,17-C ₆₀ F ₈	79.3	89.3	90.6	86.4	114.09
1,4,11,12,13,14,15,30-C ₆₀ F ₈	82.7	83.8	90.2	85.6	48.61
C ₆₀ F ₁₆ (C _s)	82.4	89.3	91.9	87.8	72.77
C ₆₀ F ₁₈ (C _{3v})	71.9	95.2	95.2	87.4	541.68
C ₆₀ F ₂₀ (D _{5d})	25.2	120.1	120.1	88.4	9002.78
C ₆₀ F ₂₄ (T _h)	84.7	84.7	84.9	84.7	0.03
C ₆₀ F ₃₆ (C ₁)	84.8	88.0	93.5	88.8	57.22
C ₆₀ F ₃₆ (C ₃)	86.2	86.2	94.0	88.8	61.37
C ₆₀ F ₃₆ (T)	88.9	89.1	89.1	89.0	0.04
C ₆₀ F ₄₈ (D ₃)	86.9	92.2	92.2	90.5	28.32
C ₆₀ F ₄₈ (S ₆)	86.9	92.1	92.1	90.4	26.99
1,2-C ₆₀ Cl ₂	83.5	85.2	100.1	89.6	252.04
C ₆₀ Cl ₆ (C _s)	95.7	96.2	110.4	100.7	211.33
C ₆₀ Cl ₂₄ (T _h)	139.9	140.3	140.3	140.2	0.19
C ₆₀ Cl ₂₈ (C ₁)	143.4	147.0	157.7	149.4	165.83
C ₆₀ Cl ₃₀ (D _{3d})	117.5	182.8	182.8	161.0	4256.06
C ₆₀ Cl ₃₀ (C ₂)	147.9	149.8	153.7	150.4	26.08
1,2-C ₆₀ Br ₂	84.3	86.8	107.7	92.9	494.48
C ₆₀ Br ₆ (C _s)	103.4	104.1	122.2	109.9	340.45
C ₆₀ Br ₈ (C _s)	103.8	119.7	135.3	119.6	743.88
C ₆₀ Br ₂₄ (T _h)	172.3	172.8	172.8	172.6	0.3

Таблица 4-12

Характеристики поляризуемости галоген[60]фуллеренов. Расчёт методом B3LYP/Λ1

Производное фуллерена	Элементы тензора поляризуемости, Å ³			α , Å ³	α^2 , Å ⁶
	α_{xx}	α_{yy}	α_{zz}		
1,2-C ₆₀ F ₂	79.5	80.5	86.7	82.2	46.10
1,2,3,4-C ₆₀ F ₄	79.2	81.4	90.1	83.6	99.00
1,2,3,4,9,10-C ₆₀ F ₆	78.2	84.9	91.7	84.9	137.70
1,4,11,13,15,30-C ₆₀ F ₆	80.5	80.5	91.9	84.3	128.60
1,2,3,4,9,10,16,17-C ₆₀ F ₈	77.0	89.7	91.9	86.2	194.70
1,4,11,12,13,14,15,30-C ₆₀ F ₈	81.3	82.7	91.4	85.1	89.80
C ₆₀ F ₁₆ (C _s)	82.7	90.7	94.6	89.3	110.80
C ₆₀ F ₁₈ (C _{3v})	70.1	81.8	81.9	77.9	138.70
C ₆₀ F ₂₀ (D _{5d})	62.7	105.8	105.9	91.5	1865.00
C ₆₀ F ₂₄ (T _h)	87.0	87.1	87.1	87.1	0.00
C ₆₀ F ₃₆ (C ₁)	88.4	92.3	99.0	93.2	85.90
C ₆₀ F ₃₆ (C ₃)	90.1	90.1	99.8	93.3	94.30
C ₆₀ F ₃₆ (T)	93.5	93.7	93.7	93.7	0.00
C ₆₀ F ₄₈ (D ₃)	90.7	97.6	97.6	95.3	47.30
C ₆₀ F ₄₈ (S ₆)	90.7	97.4	97.4	95.1	44.10
1,2-C ₆₀ Cl ₂	80.5	82.7	101.1	88.1	383.00
C ₆₀ Cl ₆ (C _s)	94.7	95.5	112.6	100.9	305.00
C ₆₀ Cl ₂₄ (T _h)	144.8	145.0	145.0	144.9	0.00
C ₆₀ Cl ₂₈ (C ₁)	147.2	151.9	165.1	154.7	257.70
C ₆₀ Cl ₃₀ (D _{3d})	148.3	178.1	178.1	168.2	890.70
C ₆₀ Cl ₃₀ (C ₂)	152.2	154.3	159.7	155.4	44.80
1,2-C ₆₀ Br ₂	81.3	84.6	110.2	92.0	748.50
C ₆₀ Br ₆ (C _s)	103.8	104.9	126.0	111.6	473.10
C ₆₀ Br ₈ (C _s)	103.5	122.2	142.4	122.7	1137.80
C ₆₀ Br ₂₄ (T _h)	181.8	181.9	181.9	181.9	0.00

Максимальная разница между значениями средней поляризуемости ($\sim 10 \text{ \AA}^3$) наблюдается в случае двух региоизомеров $\text{C}_{60}\text{Cl}_{30}$. В более симметричном изомере $\text{C}_{60}\text{Cl}_{30}$ (D_{3d}) две области с компактным расположением атомов хлора на фуллереновом каркасе разделены цепочкой из 9 сопряжённых двойных связей $\text{C}=\text{C}$ – т. наз. «траннулевым поясом». Эта особенность строения обуславливает большее значение средней поляризуемости изомера $\text{C}_{60}\text{Cl}_{30}$ (D_{3d}) по сравнению с $\text{C}_{60}\text{Cl}_{30}$ (C_2), в молекуле которого такое сопряжение отсутствует (рис. 4-7).

Значения средней поляризуемости галогенфуллеренов были проанализированы по аддитивной схеме аналогично [2+1]-аддуктам (табл. 4-13–4-15). Инкременты α_X для уравнения (4.1) рассчитывались как

$$\alpha_X = \frac{1}{2}(\alpha_{\text{C}_{60}\text{X}_2} - \alpha_{\text{C}_{60}}). \quad (4.12)$$

Как и в случае [2+1]-аддуктов, для галогенфуллеренов наблюдается депрессия поляризуемости, достигающая наибольших значений для максимально функционализированных соединений – $\text{C}_{60}\text{F}_{48}$ ($-23.5 \text{ \AA}^3$), $\text{C}_{60}\text{Cl}_{30}$ ($-30.5 \text{ \AA}^3$) и $\text{C}_{60}\text{Br}_{24}$ ($-33.0 \text{ \AA}^3$) (в скобках даны значения $\Delta\alpha(\text{C}_{60}\text{X}_{n_{\max}})$, рассчитанные методом PBE/3 ζ ; для $\text{C}_{60}\text{F}_{48}$ и $\text{C}_{60}\text{Cl}_{30}$ приводится среднее значение для рассмотренных изомеров). Параметры уравнения (4.8) для галогенфуллеренов приведены в табл. 4-13.

Таблица 4-13

Параметры уравнения (4.8) для расчёта средней поляризуемости галоген[60]фуллеренов C_{60}X_n

X	$n_{\max}$	$\alpha_X, \text{ \AA}^3$		$-\Delta\alpha(\text{C}_{60}\text{X}_{n_{\max}}), \text{ \AA}^3$	
		PBE/3 ζ	B3LYP/ $\Lambda 1$	PBE/3 ζ	B3LYP/ $\Lambda 1$
F	48	0.65	0.95	23.5 ^a	30.9 ^a
Cl	30	3.45	3.91	30.5 ^a	35.9 ^a
Br	24	5.12	5.85	33.0	38.8

^a Среднее арифметическое из значений $\Delta\alpha$ региоизомеров (табл. 4-11 и 4-12).

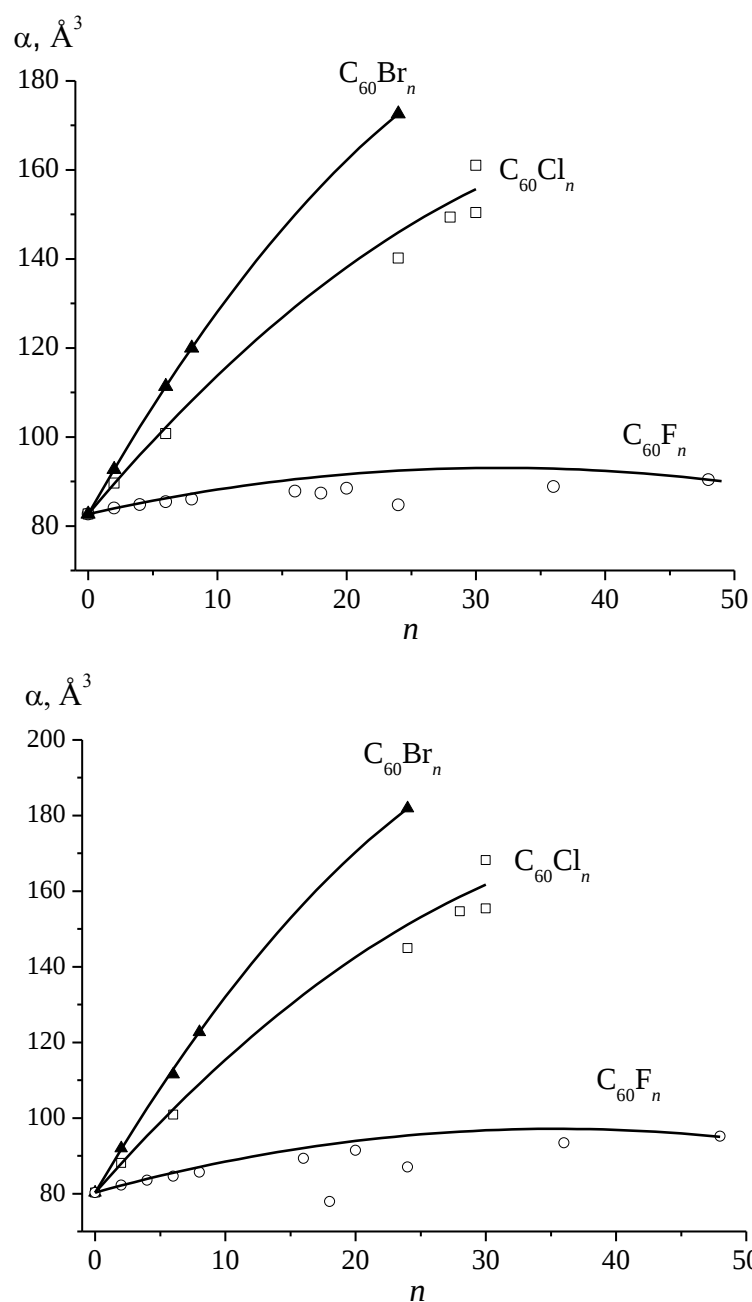


Рисунок 4-8. Зависимость средней поляризуемости галоген[60]фуллеренов от числа аддендов в молекуле. Расчёт методами PBE/3 ζ (а) и B3LYP/ $\Lambda 1$ (б). Точки – значения α , рассчитанные «чисто» квантовохимически, прямые – расчёт поляризуемости по уравнению (4.8) (параметры уравнения даны в табл. 4-13).

Таблица 4-14

Значения средней поляризуемости галоген[60]фуллеренов некоторых [2+1]-аддуктов $C_{60}X_n$, рассчитанные методом PBE/3 ζ , по аддитивной схеме и по уравнению (4.8)

Производное фуллерена	$\alpha^{\text{DFT}}, \text{\AA}^3$	$\alpha^{\text{add}}, \text{\AA}^3$	$-\Delta\alpha, \text{\AA}^3$	$\alpha^{\text{yp. (4.8)}}, \text{\AA}^3$	$\varepsilon, \%^a$
1,2- $C_{60}F_2$	84.0	84.0	0.0	84.0	0.0
1,2,3,4- $C_{60}F_4$	84.8	85.3	0.5	85.2	0.4
1,2,3,4,9,10- $C_{60}F_6$	85.7	86.6	0.9	86.3	0.7
1,4,11,13,15,30- $C_{60}F_6$	85.4	86.6	1.2	86.3	1.0
1,2,3,4,9,10,16,17- $C_{60}F_8$	86.4	87.9	1.5	87.3	1.1
1,4,11,12,13,14,15,30- $C_{60}F_8$	85.6	87.9	2.3	87.3	2.0
$C_{60}F_{16} (C_s)$	87.8	93.1	5.3	90.6	3.2
$C_{60}F_{18} (C_{3v})$	87.4	94.4	7.0	91.2	4.4
$C_{60}F_{20} (D_{5d})$	88.4	95.7	7.3	91.7	3.8
$C_{60}F_{24} (T_h)$	84.7	98.3	13.6	92.6	9.3
$C_{60}F_{36} (C_1)$	88.8	106.1	17.3	93.0	4.7
$C_{60}F_{36} (C_3)$	88.8	106.1	17.3	93.0	4.7
$C_{60}F_{36} (T)$	89.0	106.1	17.1	93.0	4.5
$C_{60}F_{48} (D_3)$	90.5	113.9	23.4	90.4	0.1
$C_{60}F_{48} (S_6)$	90.4	113.9	23.5	90.4	0.0
1,2- $C_{60}Cl_2$	89.6	89.6	0.0	89.5	0.0
$C_{60}Cl_6 (C_s)$	100.7	103.4	2.7	102.3	1.6
$C_{60}Cl_{24} (T_h)$	140.2	165.5	25.3	146.1	4.2
$C_{60}Cl_{28} (C_1)$	149.4	179.3	29.9	152.8	2.3
$C_{60}Cl_{30} (D_{3d})$	161.0	186.2	25.2	155.7	3.3
$C_{60}Cl_{30} (C_2)$	150.4	186.2	35.8	155.7	3.5
1,2- $C_{60}Br_2$	92.9	92.9	0.0	92.8	0.0
$C_{60}Br_6 (C_s)$	109.9	113.4	3.5	111.6	1.6
$C_{60}Br_8 (C_s)$	119.6	123.7	4.1	120.3	0.6
$C_{60}Br_{24} (T_h)$	84.0	84.0	0.0	84.0	0.0

^a $\varepsilon = |\alpha^{\text{DFT}} - \alpha^{\text{yp. (4.8)}}| / \alpha^{\text{DFT}} \times 100\%$; $\alpha^{\text{DFT}} = \alpha^{\text{yp. (4.8)}}$ и $\varepsilon = 0$ для $C_{60}X$ и $C_{60}X_n$, max.

Таблица 4-15

Значения средней поляризуемости галоген[60]фуллеренов некоторых [2+1]-аддуктов $C_{60}X_n$, рассчитанные методом B3LYP/Λ1, по аддитивной схеме и по уравнению (4.8)

Производное фуллерена	$\alpha^{\text{DFT}}, \text{\AA}^3$	$\alpha^{\text{add}}, \text{\AA}^3$	$-\Delta\alpha, \text{\AA}^3$	$\alpha^{\text{yp.}(4.8)}, \text{\AA}^3$	$\varepsilon, \%^a$
1,2- $C_{60}F_2$	82.2	82.2	0.0	82.2	0.0
1,2,3,4- $C_{60}F_4$	83.6	84.1	0.5	83.9	0.4
1,2,3,4,9,10- $C_{60}F_6$	84.9	86.0	1.1	85.6	0.8
1,4,11,13,15,30- $C_{60}F_6$	84.3	86.0	1.7	85.6	1.5
1,2,3,4,9,10,16,17- $C_{60}F_8$	86.2	87.9	1.7	87.1	1.1
1,4,11,12,13,14,15,30- $C_{60}F_8$	85.1	87.9	2.8	87.1	2.4
$C_{60}F_{16} (C_s)$	89.3	95.6	6.3	92.2	3.2
$C_{60}F_{18} (C_{3v})$	77.9	97.5	19.6	93.2	19.6
$C_{60}F_{20} (D_{5d})$	91.5	99.4	7.9	94.1	2.8
$C_{60}F_{24} (T_h)$	87.1	103.2	16.1	95.5	9.7
$C_{60}F_{36} (C_1)$	93.2	114.6	21.4	97.2	4.3
$C_{60}F_{36} (C_3)$	93.3	114.6	21.3	97.2	4.2
$C_{60}F_{36} (T)$	93.7	114.6	20.9	97.2	3.7
$C_{60}F_{48} (D_3)$	95.3	126.1	30.8	94.9	0.4
$C_{60}F_{48} (S_6)$	95.1	126.1	31.0	94.9	0.2
1,2- $C_{60}Cl_2$	88.1	88.1	0.0	88.0	0.0
$C_{60}Cl_6 (C_s)$	100.9	103.8	2.9	102.7	1.8
$C_{60}Cl_{24} (T_h)$	144.9	174.2	29.3	154.5	6.6
$C_{60}Cl_{28} (C_1)$	154.7	189.8	35.1	162.9	5.3
$C_{60}Cl_{30} (D_{3d})$	168.2	197.7	29.5	166.7	0.9
$C_{60}Cl_{30} (C_2)$	155.4	197.7	42.3	166.7	7.3
1,2- $C_{60}Br_2$	92.01	92.0	0.0	90.4	0.0
$C_{60}Br_6 (C_s)$	111.6	115.4	3.8	108.9	1.5
$C_{60}Br_8 (C_s)$	122.7	127.1	4.4	117.3	0.4
$C_{60}Br_{24} (T_h)$	181.9	220.7	38.8	164.4	0.0

^a $\varepsilon = |\alpha^{\text{DFT}} - \alpha^{\text{yp.}(4.8)}|/\alpha^{\text{DFT}} \times 100\%$; $\alpha^{\text{DFT}} = \alpha^{\text{yp.}(4.8)}$ и $\varepsilon = 0$ для $C_{60}X$ и $C_{60}X_n$, max.

Значения относительной погрешности расчётов поляризуемости галогенфуллеренов по уравнению (4.8) с использованием методов PBE/3 ζ и B3LYP/ Λ 1 приведены в *табл. 4-16*. Из таблицы видно, что в случае $C_{60}F_n$ и $C_{60}Cl_n$ вычисления с использованием данных, полученных методом B3LYP/ Λ 1, характеризуются большими средней и максимальной ошибками – $\langle \varepsilon \rangle$ и $\varepsilon_{\max}$; в случае бромпроизводных – значения $\langle \varepsilon \rangle$ и $\varepsilon_{\max}$ для обоих методов практически одинаковы.

Таблица 4-16

Относительные ошибки вычисления средней поляризуемости галоген[60]фуллеренов по уравнению (4.8)^a

Производные C_{60}	$\langle \varepsilon \rangle$, %		$\varepsilon_{\max}$, %	
	PBE/3 ζ	B3LYP/ Λ 1	PBE/3 ζ	B3LYP/ Λ 1
$C_{60}F_n$	2.9	3.9	9.3, $C_{60}F_{24} (T_h)$	19.6, $C_{60}F_{18} (C_{3v})$
$C_{60}Cl_n$	3.0	4.4	4.2, $C_{60}Cl_{24} (T_h)$	7.3, $C_{60}Cl_{30} (C_2)$
$C_{60}Br_n$	1.1	1.0	1.6, $C_{60}Br_6 (C_s)$	1.5, $C_{60}Br_6 (C_s)$

^a $\varepsilon = |\alpha^{\text{DFT}} - \alpha^{\text{ур. (4.8)}}| / \alpha^{\text{DFT}} \times 100\%$. Среднее арифметическое $\langle \varepsilon \rangle$ рассчитывалось с использованием данных тех соединений, для которых α^{DFT} и $\alpha^{\text{ур. (4.8)}}$ не совпадают по определению функции (4.8), т.е. значения $C_{60}F_2$, $C_{60}Cl_2$, $C_{60}Br_2$ и $C_{60}Br_{24}$ не учитывались.

Нужно отметить, что значения ε в расчётах поляризуемости галогенфуллеренов выше, чем в случае циклоаддуктов. Безусловно, поправка к аддитивной схеме, предложенная в *разделе 4.3*, не учитывает всех изменений химической структуры (и, следовательно, поляризуемости), которые возможны при присоединении к фуллеренам большого числа аддендов. Одно из наших допущений, связанное с неучётом мотива присоединения, не вносит большой ошибки в вычисления по формуле (4.8) (за исключением пары изомеров $C_{60}Cl_{30}$). Однако в процессе галогенирования фуллеренов при определённом мотиве присоединения аддендов некоторые гексагоны могут становиться ароматическими. В частности, это характерно для фторфуллерена $C_{60}F_{18} (C_{3v})$, в молекуле которого есть один ароматический гексагон (имеющий одинаковые

длины связей и плоское строение), окруженный атомами фтора [212] (рис. 4-9). Как известно, наличие ароматических фрагментов в органических соединениях в целом приводит к увеличению их стабильности и понижению поляризуемости [1,2]. Очевидно, это является причиной увеличения ошибки ε в расчётах средней поляризуемости фторфуллеренов по уравнению (4.8): например, $\varepsilon = 4.4$ и 19.6% для $C_{60}F_{18}$ (C_{3v}), расчёт с использованием PBE/3 ζ и B3LYP/A1 соответственно. Таким образом, уравнение (4.8) описывает отрицательное отклонение поляризуемости галогенфуллеренов от аддитивности, связанное со взаимодействием аддендов, но не учитывает возможные проявления ароматичности для некоторых отдельных соединений. Поскольку ароматичность является фактором, понижающим поляризуемость, можно считать, что уравнение (4.8) даёт верхние оценки средней поляризуемости фуллереновых аддуктов.

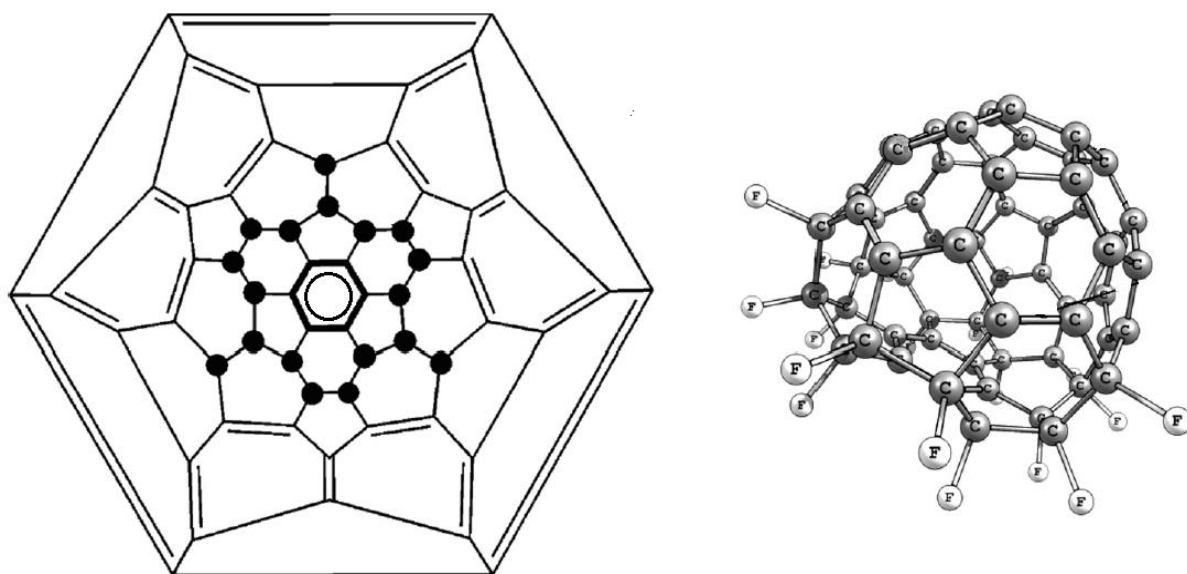


Рисунок 4-9. Диаграмма Шлегеля и пространственная структура фторфуллерена $C_{60}F_{18}$ (C_{3v}).

Развиваемый подход был использован для прогнозирования поляризуемости гипотетических полииодпроизводных C_{60} . Методом PBE/3 ζ были рассчитаны значения средней поляризуемости иодофуллеренов $C_{60}I_n$ ($n = 2, 6, 8$,

24), молекулы которых изоструктурны соответствующим бромидам, и проведён анализ с использованием предложенной аддитивной схемы: параметры уравнения – $\alpha_I = 8.17 \text{ \AA}^3$, $\Delta\alpha(C_{60}I_{n_{\max}}) = -47.7 \text{ \AA}^3$, $n_{\max} = 24$ (табл. 4-16).

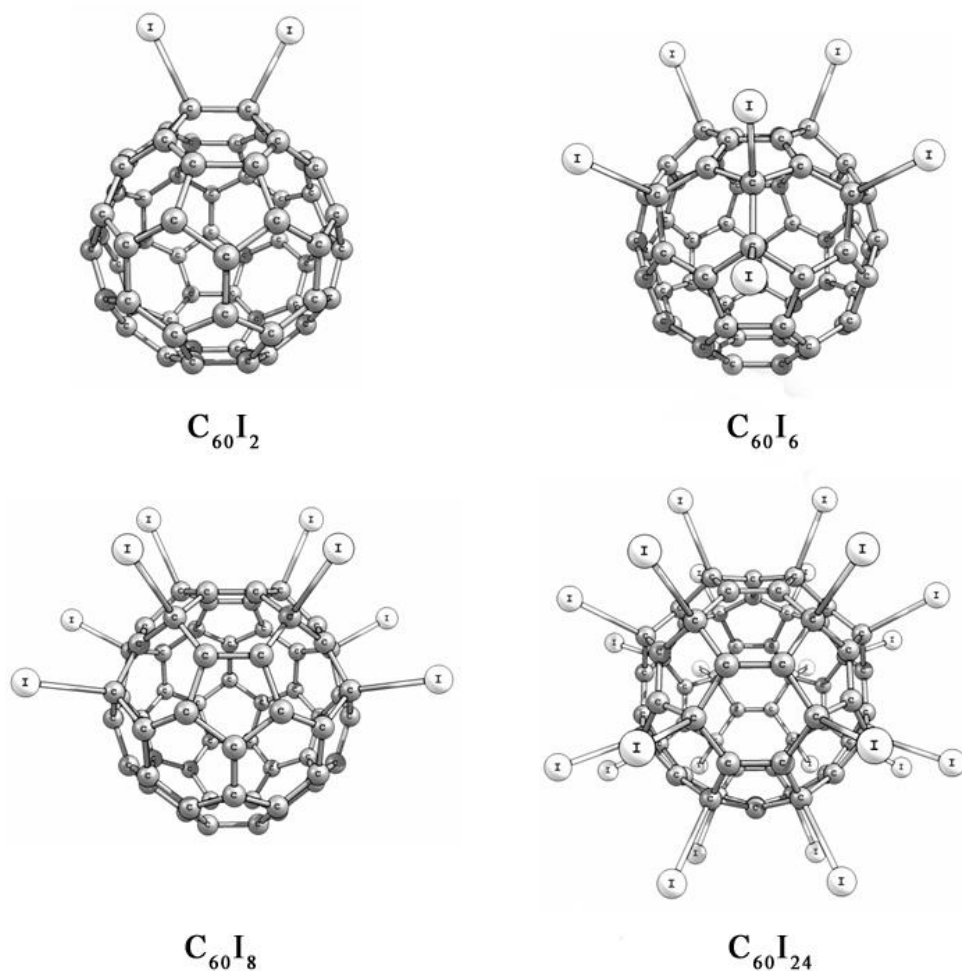


Рисунок 4-10. Строение гипотетических иодпроизводных фуллерена C_{60} .

Таблица 4-16

Значения средней поляризуемости иод[60]фуллеренов, рассчитанные методом PBE/3 ζ и оценённые по уравнению (4.8)

Иодфуллерен	Средняя поляризуемость, $\text{\AA}^3$		ε , % ^a
	α^{PBE}	$\alpha^{\text{yp. (4.8)}}$	
1,2- $C_{60}I_2$	99.0	98.7	0.3
$C_{60}I_6$ (C_{2v})	126.2	128.7	2.0
$C_{60}I_8$ (C_s)	142.3	142.7	0.3
$C_{60}I_{24}$ (T_h)	231.0	231.0	0.0

* $\varepsilon = |\alpha^{\text{PBE}} - \alpha^{\text{yp. (4.8)}}| / \alpha^{\text{PBE}} \times 100\%$.

Большое число присоединённых к каркасу C_{60} легко поляризуемых атомов иода обуславливает высокие значения средней поляризуемости соединений этого ряда (для $C_{60}I_{24}$ – более $230 \text{ \AA}^3$), которые могут быть использованы в нанотехнологии ввиду возможности лёгкого манипулирования молекулами $C_{60}I_n$ с помощью наложенного электрического поля. Сложность синтеза таких соединений связана с необходимостью сильной деформации фуллеренового каркаса для снижения стерических препятствий, возникающих при близком расположении объёмистых атомов иода, что делает реакцию присоединения к C_{60} термодинамически невыгодной [232]. Тем не менее, поиски методов синтеза иодпроизводных C_{60} продолжаются: например, в работе [233] была показана принципиальная возможность иодирования C_{60} и получения производных, в которых помимо атомов иода к каркасу фуллерена присоединены адденды другого типа.

4.5. Депрессия поляризуемости фторфуллеренов $C_{60}F_{36}$ и $C_{60}F_{48}$: сравнение расчётных и экспериментальных данных

Аналитические выражения (4.8), включающие в себя аддитивную поляризуемость и поправку на депрессию поляризуемости, хорошо описывают расчётные данные, полученные методами DFT. Хотя наибольшие отклонения квантовохимически рассчитанных значений α от аддитивной схемы наблюдаются для фтор[60]фуллеренов с $n > 10$, предлагаемая модель поляризуемости экзоэдральных производных фуллеренов качественно согласуется с результатами экспериментальной работы [48], в которой было обнаружено, что фтор[60]фуллерены с разным числом атомов фтора в молекуле характеризуются равными значениями α . Поскольку авторы [48] работали с двумя смесями изомеров ($C_{60}F_{36}$ и $C_{60}F_{48}$) и не показали отсутствие диссоциации при проведении эксперимента, утверждение, что $\alpha(C_{60}F_{36}) \approx \alpha(C_{60}F_{48})$, оставалось недостаточно обоснованным. Как было показано в *разделе 4.4*, средняя поляризуемость изомеров $C_{60}F_{36}$ и $C_{60}F_{48}$ почти не зависит от взаимного расположения атомов фтора в молекуле (разница – не более $0.5 \text{ \AA}^3$), а равенство значений α

двух фторфуллеренов разного химического состава можно объяснить депрессией поляризуемости.

Проведённые нами квантовохимические расчёты другими методами DFT также указывают на то, что значения поляризуемости изомеров $C_{60}F_{36}$ и $C_{60}F_{48}$ практически не отличаются (табл. 4-17), но в целом дают оценки α выше, чем наблюдаемые в эксперименте. Расхождение между вычисленными и измеренными значениями, скорее всего, связано с тем, что методами DFT в приближении конечного поля рассчитывалась статическая поляризуемость фторфуллеренов, тогда как экспериментальное значение соответствует динамической поляризуемости, измеренной при $\lambda = 532$ нм.

Таблица 4-17

Значения средней поляризуемости фтор[60]фуллеренов, $\text{\AA}^3$. Сравнение расчётных и экспериментальных данных

Молекула	OLYP/ Λ 1	BLYP/ Λ 1	PBE/ 3ζ	B3LYP/ Λ 1
C₆₀F₃₆				
C ₆₀ F ₃₆ (C ₁)	78.2	79.5	88.8	93.2
C ₆₀ F ₃₆ (C ₃)	78.2	79.5	88.8	93.3
C ₆₀ F ₃₆ (T)	78.5	79.8	89	93.7
Расчётное значение α , среднее для 3-х изомеров	78.3	79.6	88.9	93.4
Эксперимент	60.3±7.7 [48]			
C₆₀F₄₈				
C ₆₀ F ₄₈ (D ₃)	79.2	80.6	90.5	95.3
C ₆₀ F ₄₈ (S ₆)	79.1	80.5	90.4	95.1
Расчётное значение α , среднее для 2-х изомеров	79.2	80.6	90.5	95.2
Эксперимент	60.1±7.5 [48]			

4.6. Поляризуемость других экзоэдральных производных C_{60} [234]

В разделе 4.4 было показано, что для галогенидов C_{60} характерна депрессия поляризуемости – отрицательное отклонение от аддитивной схемы, предполагающей линейную зависимость средней поляризуемости от числа аддендов в молекуле. Галогенпроизводные фуллерена являются [1+1]-аддуктами с неорганическими аддендами. Чтобы показать наличие депрессии поляризуе-

мости для [1+1]-аддуктов C_{60} с органическими аддендами, были изучены производные фуллерена, образующиеся при его взаимодействии с флуоренил-анионом $C_{60}Flu_n$ ($n = 1-4$) [235], бензильными $C_{60}Bn_n$ ($n = 1-5$) [236] и *трет*-бутилпероксильными радикалами $C_{60}(OO^tBu)_n$ ($n = 1-6$) [208,209]. Максимальное число аддендов n_{max} в выбранных для исследования соединениях различно и определяется стерическими факторами – значения n_{max} взяты из цитируемых экспериментальных работ (рис. 4-11). Были также рассмотрены анионные и радикальные интермедиаты, предшествующие конечным продуктам реакции. Последовательность присоединения аддендов к фуллереновому каркасу показана на рис. 4-12. Данные о поляризуемости, полученные методом РВЕ/3 ζ (табл. 4-18) проанализированы по аддитивной схеме с поправкой на депрессию поляризуемости (уравнение (4.8)).

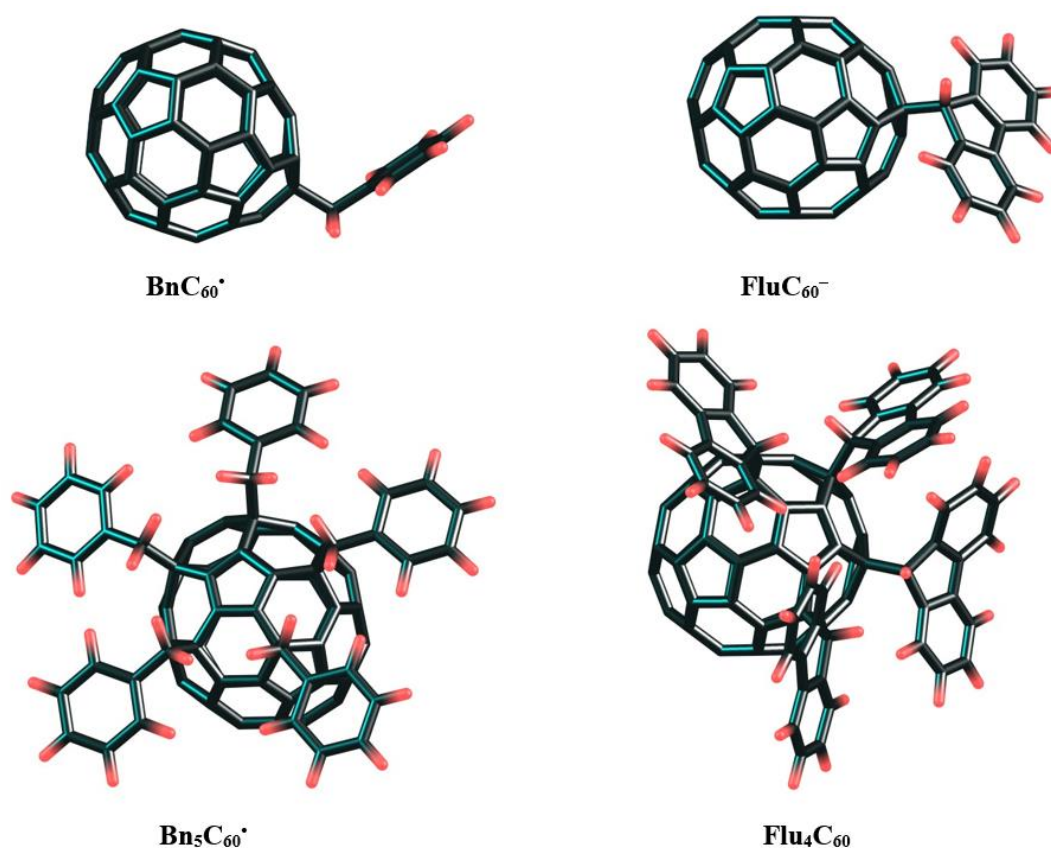


Рисунок 4-11. Строение аддуктов C_{60} с бензильными радикалами и флуоренил-анионом с минимальным и максимальным числом аддендов.

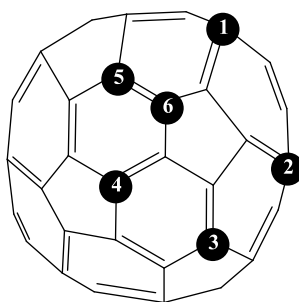


Рисунок 4-12. Последовательность присоединения флуоренил-аниона ($n = 1-4$), бензильных ($n = 1-5$) и *трет*-бутилпероксильных ($n = 1-6$) радикалов к фуллерену C_{60} .

Таблица 4-18
Характеристики поляризуемости [1+1]-аддуктов фуллерена C_{60} с органическими аддендами. Расчёт методом РВЕ/3 ζ

Аддукт	Элементы тензора поляризуемости, $\text{\AA}^3$			α , $\text{\AA}^3$	α^{add} , $\text{\AA}^3$	$\Delta\alpha$, $\text{\AA}^3$	$\alpha^{\text{yp.(4.8)}}$, $\text{\AA}^3$	ε , % ^a
	α_{xx}	α_{yy}	α_{zz}					
$\text{BnC}_{60}^\bullet$	115.2	92.6	90.5	99.4	97.2	2.2	97.2	2.3
C_{60}Bn_2	124.5	114.4	96.1	111.7	111.7	0.0	111.2	0.0
$\text{Bn}_3\text{C}_{60}^\bullet$	105.5	143.4	131.9	126.9	126.2	0.8	124.7	1.7
C_{60}Bn_4	157.5	144.0	115.7	139.1	140.6	-1.6	137.7	0.9
$\text{Bn}_5\text{C}_{60}^\bullet$	165.7	169.2	124.3	153.1	155.1	-2.1	150.3	1.8
$\text{C}_{60}\text{Bn}_5\text{H}$	164.2	165.0	121.7	150.3	155.1	-4.8	150.3	0.0
FluC_{60}^-	134.3	97.6	110.9	114.3	108.4	5.9	108.4	5.2
$\text{C}_{60}\text{Flu}_2$	133.0	129.9	139.1	134.0	134.0	0.0	133.2	0.6
$\text{Flu}_3\text{C}_{60}^-$	140.9	165.4	179.7	162.0	159.7	2.3	157.3	2.9
$\text{C}_{60}\text{Flu}_4$	195.6	161.1	184.9	180.6	185.3	-4.7	180.6	0.0
$^t\text{BuOOC}_{60}^\bullet$	89.1	90.0	111.8	97.0	94.7	2.2	94.7	2.3
$\text{C}_{60}(\text{OO}^t\text{Bu})_2$	93.8	101.4	125.1	106.8	106.8	0.0	106.3	0.5
$(^t\text{BuOO})_3\text{C}_{60}^\bullet$	104.2	119.3	137.8	120.4	118.8	1.6	117.3	2.6
$\text{C}_{60}(\text{OO}^t\text{Bu})_4$	118.2	123.4	144.0	128.5	130.8	-2.3	127.8	0.6
$(^t\text{BuOO})_5\text{C}_{60}^\bullet$	137.6	145.2	148.0	143.6	142.9	0.7	137.8	4.1
$\text{C}_{60}(\text{OO}^t\text{Bu})_6$	139.4	146.5	155.8	147.2	154.9	-7.7	147.2	0.0

^a $\varepsilon = |\alpha^{\text{DFT}} - \alpha^{\text{yp.(4.8)}}| / \alpha^{\text{DFT}} \times 100\%$; $\alpha^{\text{DFT}} = \alpha^{\text{yp.(4.8)}}$ и $\varepsilon = 0$ для C_{60}X и C_{60}X_n , max.

Значения инкрементов и депрессии поляризуемости аддуктов с наибольшим числом аддендов рассчитывались аналогично случаю галогенфуллеренов (уравнение (4.12)): $\alpha_{\text{Flu}} = 25.65$, $\Delta\alpha(\text{C}_{60}\text{Flu}_{n_{\text{max}}}) = -4.70 \text{ \AA}^3$, $n_{\text{max}} = 4$; $\alpha_{\text{Bn}} = 14.49$, $\Delta\alpha(\text{C}_{60}\text{Bn}_{n_{\text{max}}}) = -4.84 \text{ \AA}^3$ (для оценки этого параметра использовались данные о поляризуемости $\text{C}_{60}\text{Bn}_5\text{H}$), $n_{\text{max}} = 5$; $\alpha_{\text{OO}^t\text{Bu}} = 12.03$, $\Delta\alpha(\text{C}_{60}(\text{OO}^t\text{Bu})_{n_{\text{max}}}) = -7.66 \text{ \AA}^3$, $n_{\text{max}} = 6$. Уравнение (4.8) с приведёнными выше параметрами воспроизводит получаемые квантовохимически значения α (рис. 4-13, табл. 4-18). Относительная ошибка расчёта α по уравнению (4.8) не превышает 5.2 %; наибольшая относительная погрешность наблюдаются для интермедиатов ионной и радикальной природы, поскольку предложенная модель поляризуемости не учитывает наличие «дополнительных» легко поляризуемых электронов в XC_{60}^- и $\text{XC}_{60}^\bullet$. Итак, уравнение (4.8) применимо для анализа поляризуемости [1+1]-аддуктов с органическими аддендами.

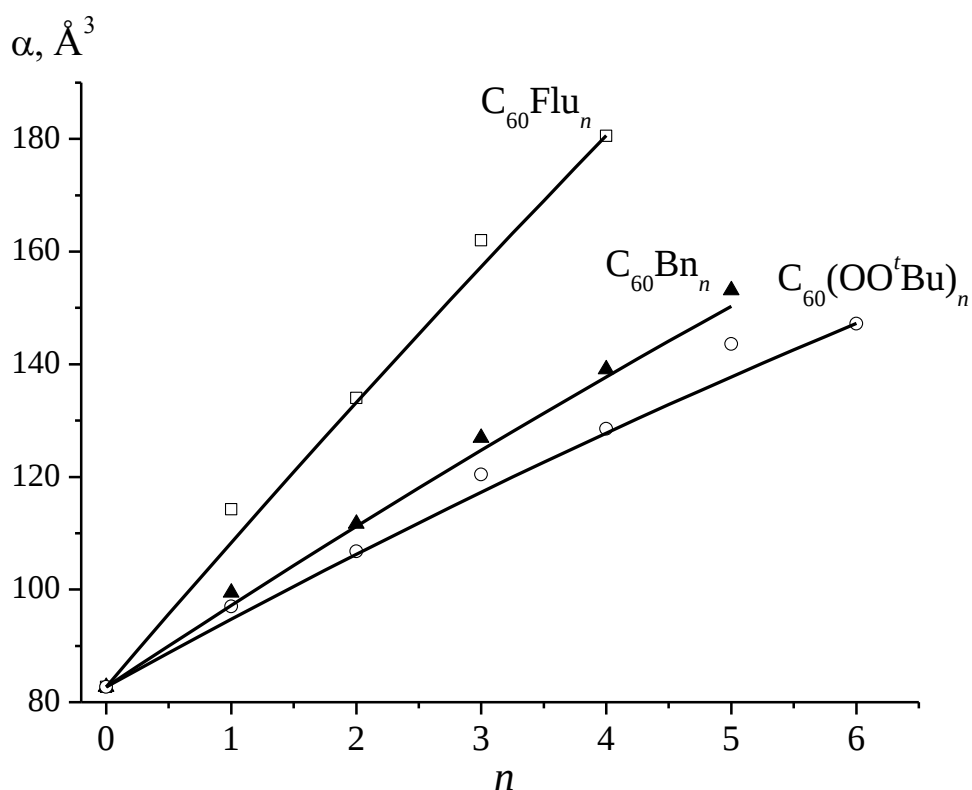


Рисунок. 4-13. Средняя поляризуемость [1+1]-аддуктов C_{60} с органическими аддендами. Точки – расчёт методом РВЕ/3 ζ . Линии – оценка средней поляризуемости по уравнению (4.8).

В заключение этого раздела отметим применимость развиваемого подхода к анализу результатов, полученных другими методами. Например, в упомянутом выше исследовании Ривелино с соавт. [106] методом B3LYP/6-311G(d,p) была изучена зависимость средней поляризуемости фуллеренолов $C_{60}(OH)_n$ от числа гидроксильных групп в молекуле. Используя расчётные данные этой работы (табл. 1-12, С. 55), получим значения параметров уравнения (4.8) ($\alpha_{OH} = 1.25$, $\Delta\alpha(C_{60}(OH)_{n_{max}}) = -14.00 \text{ \AA}^3$; $n_{max} = 24$), которое с приемлемой точностью описывает данные [106] (рис. 4-14). Средняя поляризуемость $C_{60}(OH)_{18}$ – единственное выпадающее значение в этой серии производных C_{60} , по-видимому, рассчитанное в работе [106] с ошибкой. Таким образом, в рамках развиваемого подхода можно оценивать корректность квантовохимических расчётов поляризуемости фуллереновых аддуктов.

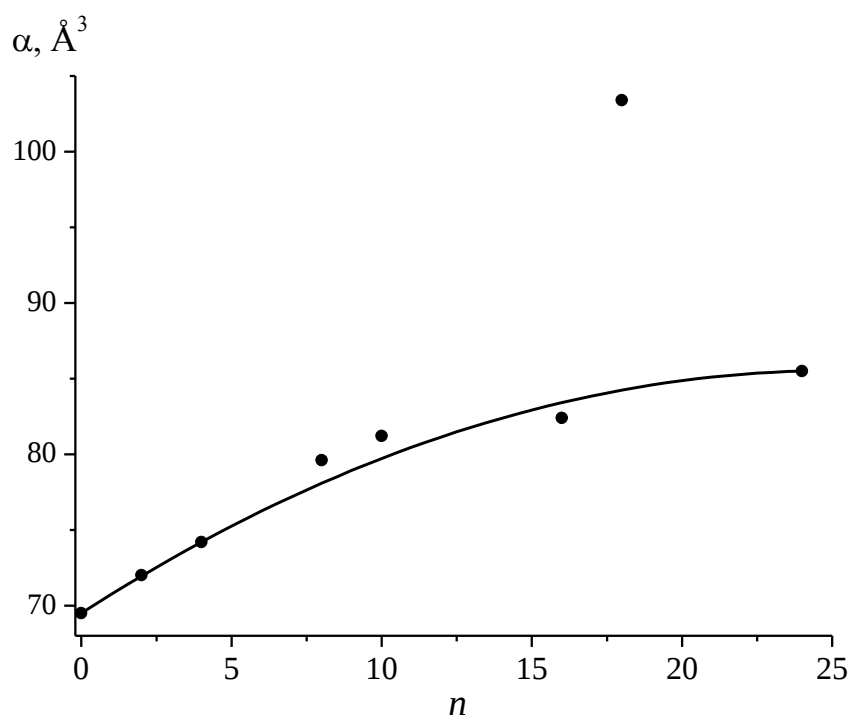


Рисунок 4-14. Средняя поляризуемость фуллеренолов $C_{60}(OH)_n$. Точки – расчёт методом B3LYP/6-311G(d,p) [106]. Кривая – оценка средней поляризуемости по уравнению (4.8) с использованием данных [106] для C_{60} , $C_{60}(OH)_2$ и $C_{60}(OH)_{24}$.

4.7. Поляризуемость [1+1]-аддуктов фуллерена C_{70} [237]

Экзоэдральные производные фуллерена C_{70} экспериментально изучены в меньшей степени, что отчасти связано со сложностью анализа продуктов его реакций (в силу менее симметричного строения, в молекуле C_{70} находятся разные реакционные центры, способные участвовать в реакциях присоединения [49,212,217]).

Для исследования поляризуемости производных C_{70} были выбраны его [1+1]-аддукты $C_{70}X_8$ и $C_{70}X_{10}$ ($X = H, Me, Ph, Cl, Br, OO^tBu$) с одинаковым мотивом присоединения аддендов к фуллереновому каркасу (рис. 4-15). Расчётные характеристики поляризуемости аддуктов приведены в табл. 4-19 и 4-20.

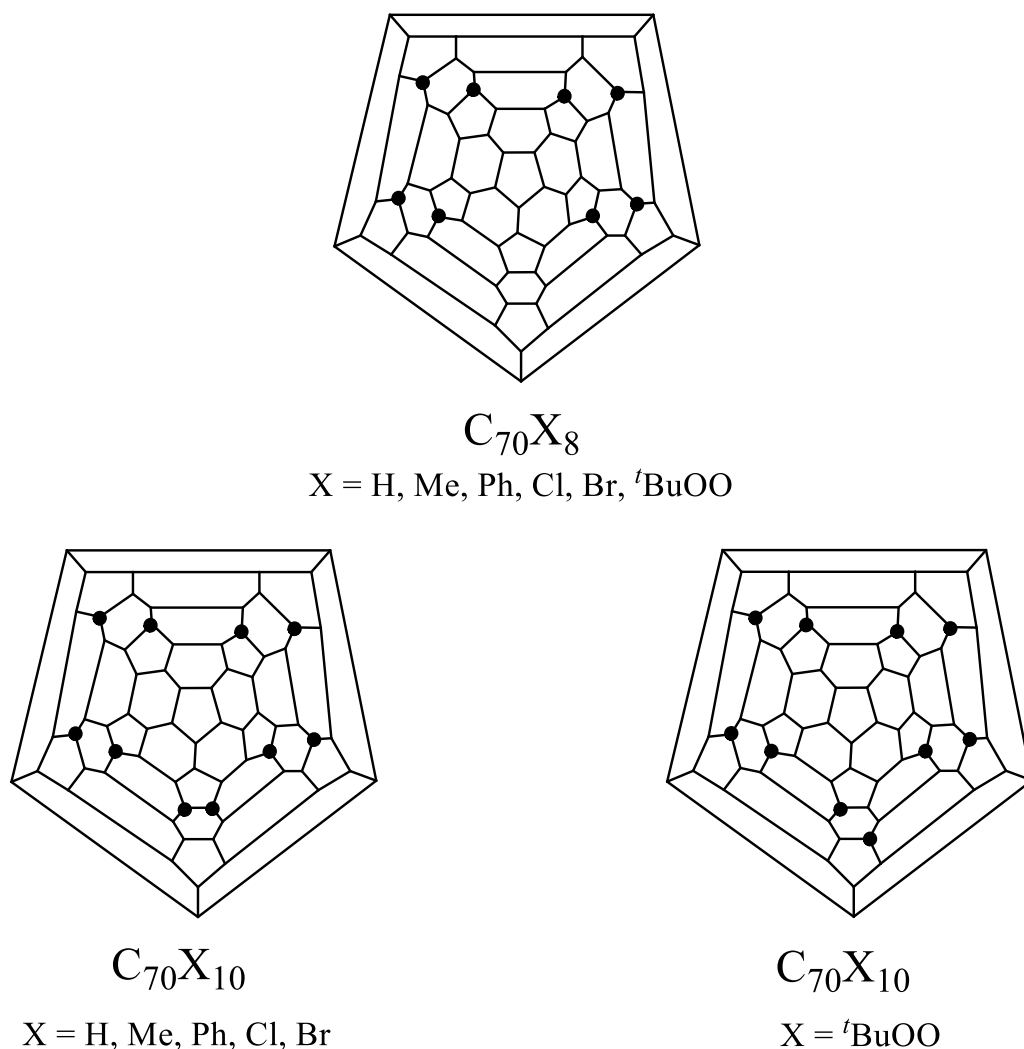


Рисунок 4-15. Диаграммы Шлегеля аддуктов $C_{70}X_n$, $n = 8, 10$. Чёрными кружками обозначены атомы каркаса C_{70} , к которым присоединены адденды.

Таблица 4-19

Характеристики поляризуемости аддуктов $C_{70}X_8$, расчёт методом РВЕ/3 ζ

X	Элементы тензора поляризуемости, $\text{\AA}^3$			α , $\text{\AA}^3$	α^{add} , $\text{\AA}^3$	$\Delta\alpha$, $\text{\AA}^3$	a^2 , $\text{\AA}^6$
	α_{xx}	α_{yy}	α_{zz}				
H	96.0	99.3	99.9	98.4	106.4	-8.0	14.06
Me	109.3	115.4	126.1	116.9	125.6	-8.7	218.82
Ph	149.1	203.0	236.0	196.0	208.3	-12.3	5777.44
Cl	110.7	122.0	138.1	123.6	133.0	-9.4	569.15
Br	117.1	136.3	159.2	137.5	148.3	-10.8	1333.70
^t BuOO	157.0	191.6	215.6	188.1	198.8	-10.7	2600.91

Таблица 4-20

Характеристики поляризуемости аддуктов $C_{70}X_{10}$, расчёт методом РВЕ/3 ζ

X	Элементы тензора поляризуемости, $\text{\AA}^3$			α , $\text{\AA}^3$	α^{add} , $\text{\AA}^3$	$\Delta\alpha$, $\text{\AA}^3$	a^2 , $\text{\AA}^6$
	α_{xx}	α_{yy}	α_{zz}				
H	91.9	99.6	99.6	97.1	107.4	-10.3	59.42
Me	106.4	126.2	127.4	120.0	131.3	-11.3	418.19
Ph	164.4	242.3	246.7	217.8	234.8	-17.0	6422.83
Cl	108.2	136.9	139.0	128.0	140.5	-12.5	888.38
Br	115.8	157.7	161.0	144.8	159.7	-14.9	1900.86
^t BuOO	168.9	225.0	233.5	209.1	222.9	-13.8	3701.82

Расчётные значения средней поляризуемости $C_{70}X_n$ ($n = 8, 10$) больше средней поляризуемости исходного фуллерена ($102.7 \text{\AA}^3$, РВЕ/3 ζ) за исключением гидридов, т.е. поляризуемость адденда Н не покрывает убыль поляризуемости фуллеренового каркаса C_{70} , связанную с уменьшением системы сопряжённых двойных связей.

При функционализации фуллерена C_{70} меняется анизотропия поляризуемости. Молекула C_{70} , в отличие от высокосимметричного C_{60} , является анизотропной: $a^2(C_{70}) = 136.89 \text{\AA}^6$. Анизотропия a^2 уменьшается до 14.06 и 59.42 $\text{\AA}^6$ для гидридов $C_{70}H_8$ и $C_{70}H_{10}$ соответственно и возрастает в остальных случаях. Наибольшие значения a^2 среди изученных аддуктов характерны для $C_{70}Ph_8$ и $C_{70}Ph_{10}$ (рис. 4-16).

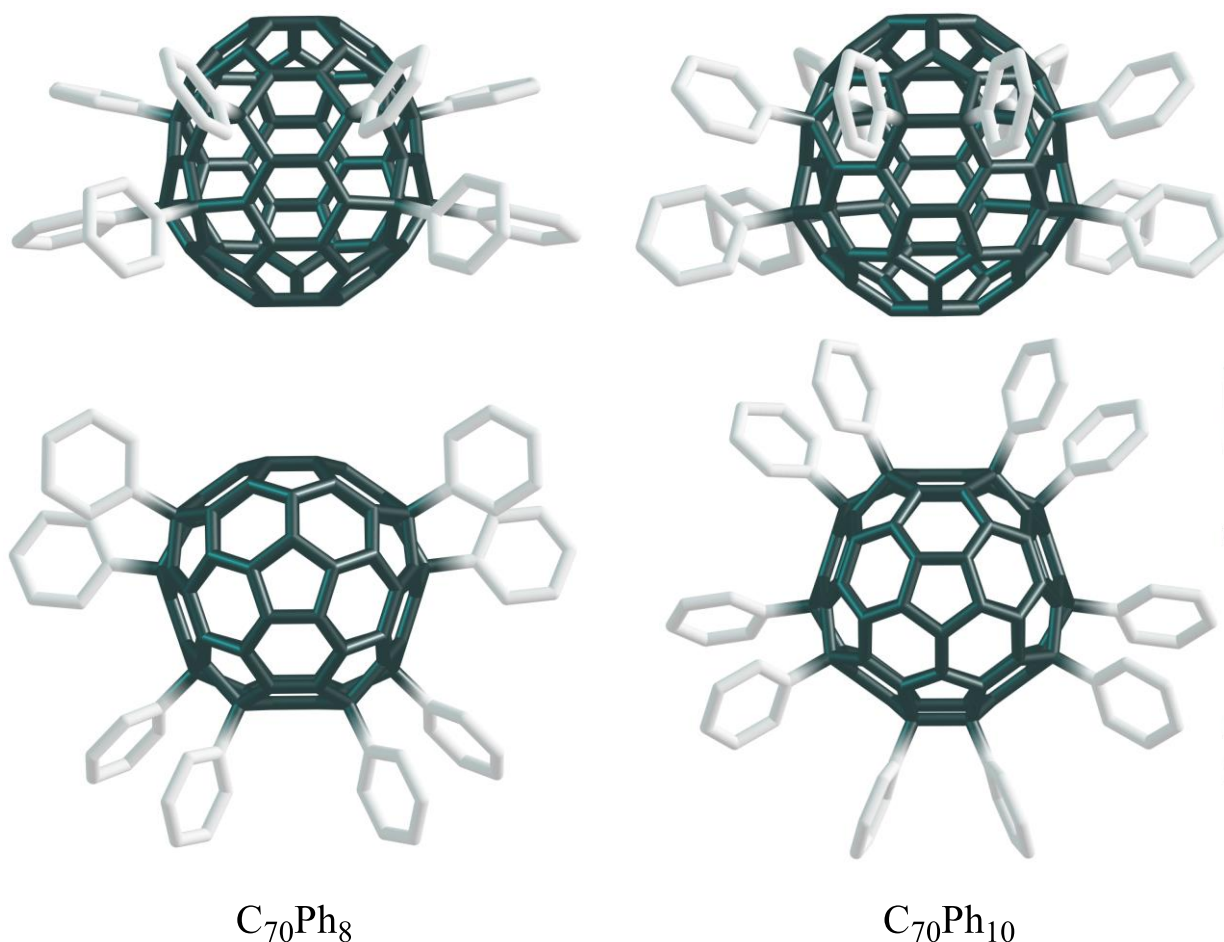


Рисунок 4-16. Строение молекул $C_{70}Ph_n$, имеющих максимальную анизотропию поляризуемости среди изученных [1+1]-аддуктов фуллерена C_{70} (вид «сбоку» и вид «сверху», атомы водорода не показаны).

Далее был проведён анализ полученных значений средней поляризуемости производных C_{70} по аддитивной схеме. В аддуктах $C_{70}X_n$ ($n = 8, 10$) адденды находятся в положении 1,4 друг относительно друга; причём для структурного мотива этих аддуктов характерно присоединение аддендов по атомам типа d , находящимся как по одну, так и по разные стороны экватора C_{70} . В соответствии с особенностями строения $C_{70}X_n$ для вычисления инкрементов α_x были рассмотрены два типа 1,4-бисаддуктов – dd и dd' (рис. 4-17). Меньшие значения средней поляризуемости характерны для термодинамически более устойчивых аддуктов dd' - $C_{70}X_2$. Рассчитанные значения инкрементов α_x приведены в табл. 4-21. Отметим, что в рядах производных C_{70} с одинаковым структурным мотивом значения α_x и a^2 изменяются симбатно (рис. 4-18).

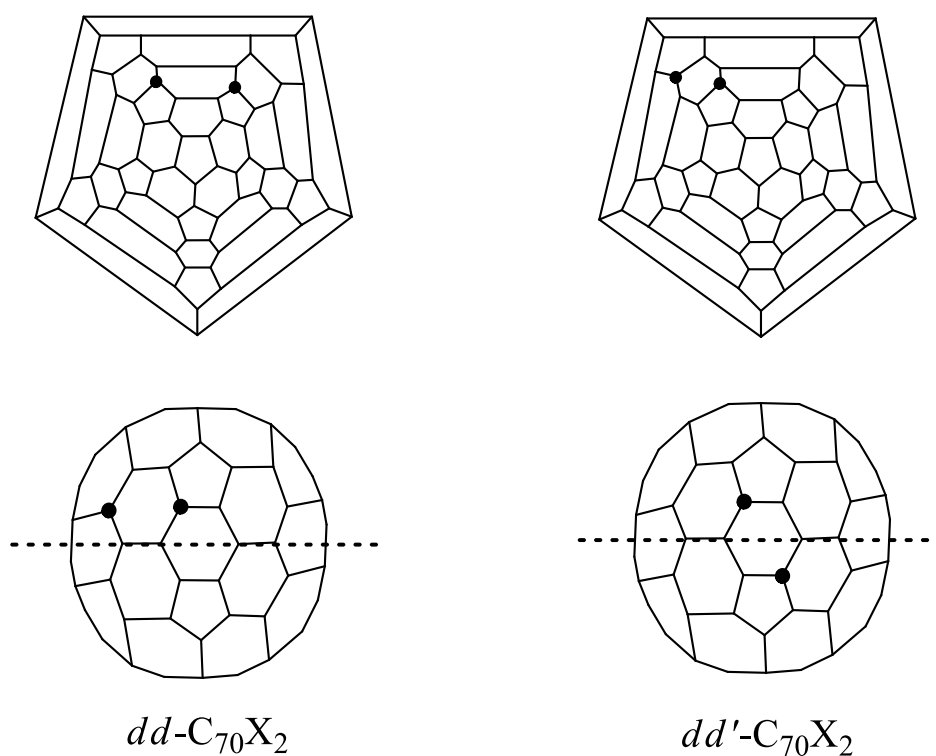


Рисунок 4-17. Бисаддукты $C_{70}X_2$ для расчёта инкрементов α_X : диаграммы Шлегеля и схематичная иллюстрация положения аддендов относительно экватора каркаса (пунктирная линия). Чёрными кружками обозначены атомы каркаса C_{70} , с которыми связаны адденды.

Таблица 4-21

Средняя поляризуемость модельных бисаддуктов $C_{70}X_2$ для расчёта инкрементов α_X (PBE/3 ζ , Å³)

X	$\alpha(dd-C_{70}X_2)$	$\alpha(dd'-C_{70}X_2)$	α_X^a
H	105.36	101.91	0.47
Me	110.16	106.68	2.86
Ph	131.17	127.05	13.21
Cl	112.10	108.43	3.78
Br	116.11	112.09	5.70
^t BuOO	128.72	124.74	12.02

^a $\alpha_X = \frac{1}{2}(\alpha(C_{70}X_2) - \alpha(C_{70}))$, где $\alpha(C_{70}X_2) = \frac{1}{2}(\alpha(dd-C_{70}X_2) + \alpha(dd'-C_{70}X_2))$, $\alpha(C_{70}) = 102.70$ Å³.

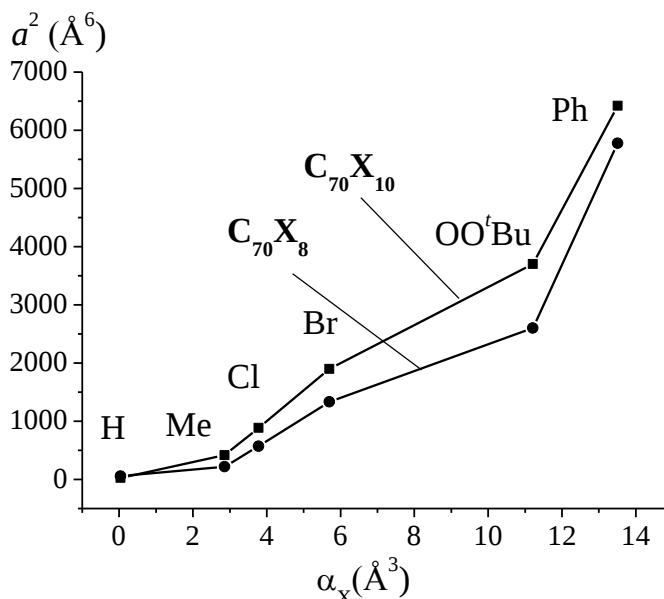


Рисунок 4-18. Связь между анизотропией поляризуемости производных $C_{70}X_8$ и $C_{70}X_{10}$ и значениями инкрементов аддитивной схемы α_x .

Анализ по аддитивной схеме, использованной ранее для производных C_{60} (уравнения (4.3) и (4.12)), указывает на депрессию поляризуемости и в случае [1+1]-аддуктов $C_{70}X_n$ ($n = 8, 10$) (табл. 4-19 и 4-20). Таким образом, обнаруженная неаддитивность характерна для поляризуемости экзоэдральных производных фуллеренов независимо от типа фуллеренового каркаса.

Зависимость поляризуемости [1+1]-аддуктов C_{70} от числа аддендов была рассмотрена на примере пероксидов $C_{70}(OO^tBu)_n$ ($n = 2, 4, 6, 8, 10$), синтезированных группой проф. Ганя [208,209]. Для $n = 2, 4$ и 6 было идентифицировано несколько изомеров, различающихся взаимным расположением аддендов (рис. 4-19). Рассчитанные характеристики поляризуемости производных C_{70} приведены в табл. 4-22. Значения α региоизомеров $C_{70}(OO^tBu)_2$, $C_{70}(OO^tBu)_4$, $C_{70}(OO^tBu)_6$ отличаются на малую величину (не более 2 Å^3). Параметры уравнения (4.8) применительно к пероксидам C_{70} : $\alpha(^tBuOO) = 12.02 \text{ Å}^3$, $\Delta\alpha(C_{70}(OO^tBu)_{n_{\max}}) = -13.8 \text{ Å}^3$, $n_{\max} = 10$. Уравнение строго применимо к производным фуллерена с аддендами, присоединёнными по атомам d , однако с хорошей точностью описывает поляризуемость аддуктов независимо от мотива присоединения (табл. 4-22, рис. 4-20).

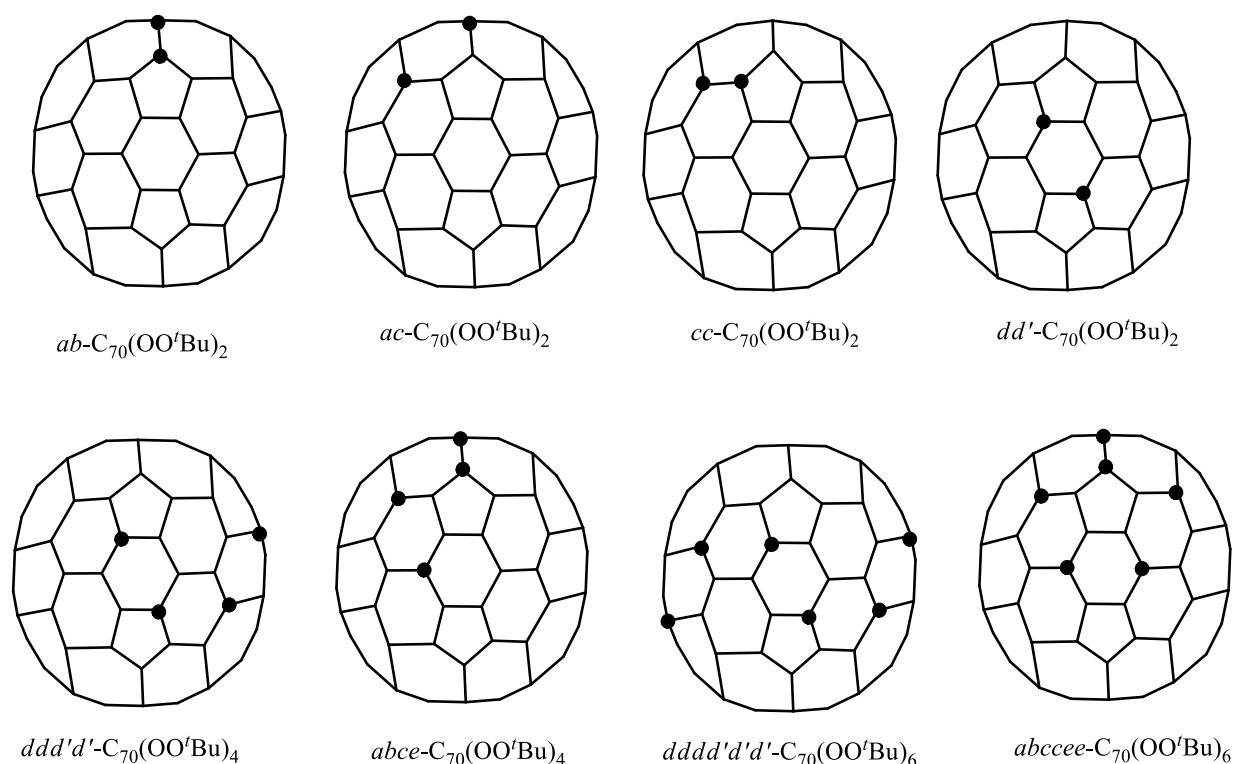


Рисунок 4-19. Структура изомерных пероксидов $C_{70}(OO^tBu)_n$ ($n = 2, 4, 6$).

Таблица 4-22

Средняя поляризуемость пероксидов $C_{70}(OO^tBu)_n$ ($n = 2, 4, 6, 8, 10$), рассчитанная методом РВЕ/3 ζ и оценённая по уравнению (4.8)

Соединение	Элементы тензора поляризуемости, Å ³			α , Å ³	$\alpha^{yp.(4.8)}$, Å ³	ϵ , % ^a
	α_{xx}	α_{yy}	α_{zz}			
$ab-C_{70}(OO^tBu)_2$	109.5	118.5	151.9	126.7	126.4	0.2
$cc-C_{70}(OO^tBu)_2$	114.1	117.4	144.1	125.2	126.4	1.0
$ac-C_{70}(OO^tBu)_2$	108.7	119.9	150.2	126.3	126.4	0.1
$dd'-C_{70}(OO^tBu)_2$	109.3	123.2	141.7	124.7	126.4	1.4
$ddd'd'-C_{70}(OO^tBu)_4$	141.4	142.2	158.5	147.4	148.9	1.0
$abce-C_{70}(OO^tBu)_4$	125.7	144.0	176.5	148.7	148.9	0.2
$dddd'd'd'-C_{70}(OO^tBu)_6$	151.0	161.1	191.3	167.8	170.2	1.4
$abccee-C_{70}(OO^tBu)_6$	153.9	160.7	185.2	166.6	170.2	2.2
$C_{70}(OO^tBu)_8$	157.0	191.6	215.6	188.1	190.3	1.2
$C_{70}(OO^tBu)_{10}$	168.9	225.0	233.5	209.1	209.1	0.0

^a $\epsilon = |\alpha^{DFT} - \alpha^{yp.(4.8)}| / \alpha^{DFT} \times 100\%$.

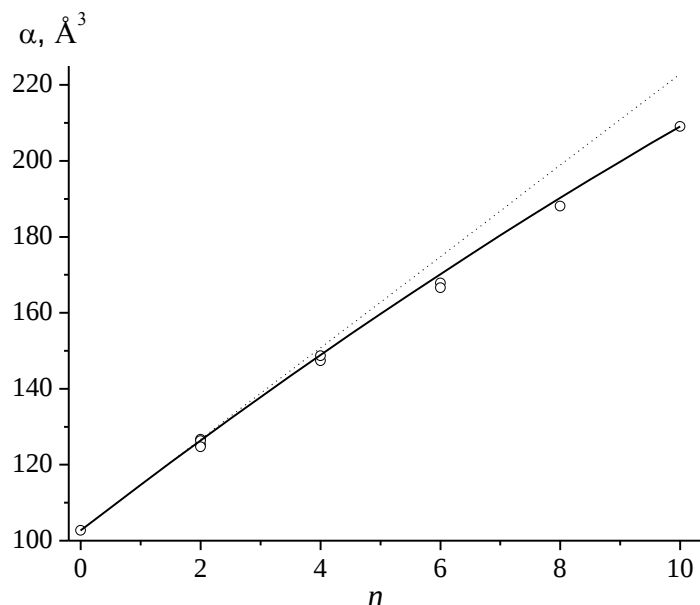


Рисунок 4-20. Средняя поляризуемость пероксидов фуллерена C_{70} . Точки – расчёт методом PBE/3 ζ , сплошная линия – оценка средней поляризуемости по уравнению (4.8), пунктиром показана поляризуемость, вычисляемая по аддитивной схеме без поправки на депрессию (уравнение (4.1)).

4.8. Общие замечания о депрессии поляризуемости экзоэдральных производных фуллеренов

В разделах 4.3–4.7 было теоретически показано, что депрессия поляризуемости характерна для экзоэдральных производных фуллеренов независимо от типа фуллеренового каркаса (C_{60} или C_{70}), природы, числа и взаимного расположения аддендов в молекуле. Результаты квантовохимических расчётов согласуются с экспериментальными значениями α полифтор[60]фуллеренов (раздел 4.4). Таким образом, депрессия поляризуемости является общим свойством экзоэдральных аддуктов фуллеренов.

Согласно использованной в работе аддитивной схеме, поляризуемость аддукта должна складываться из поляризуемости фуллеренового каркаса и инкрементов. Поляризуемость каркаса полагается неизменной (равной поляризуемости исходного фуллерена), а инкременты α_x – учитывают изменения поляризуемости, связанные с уменьшением числа π -электронов фуллеренового

фрагмента и увеличением общего числа электронов в молекуле за счёт присоединения одного адденда. Таким образом, α_X учитывают изменения поляризуемости, связанные как с фуллереновым фрагментом, так и с аддендами X. Именно поэтому значения инкрементов α_X , полученные для аддендов одного типа, но производных разных фуллеренов, не равны (*табл. 4-23*). Вместе с тем очевидно, что величина α_X зависит от размера функциональной группы X, который может быть, оценён, например, по общему числу электронов в адденде (N_e). Как видно из *рис. 4-21*, значения α_X и N_e изменяются симбатно.

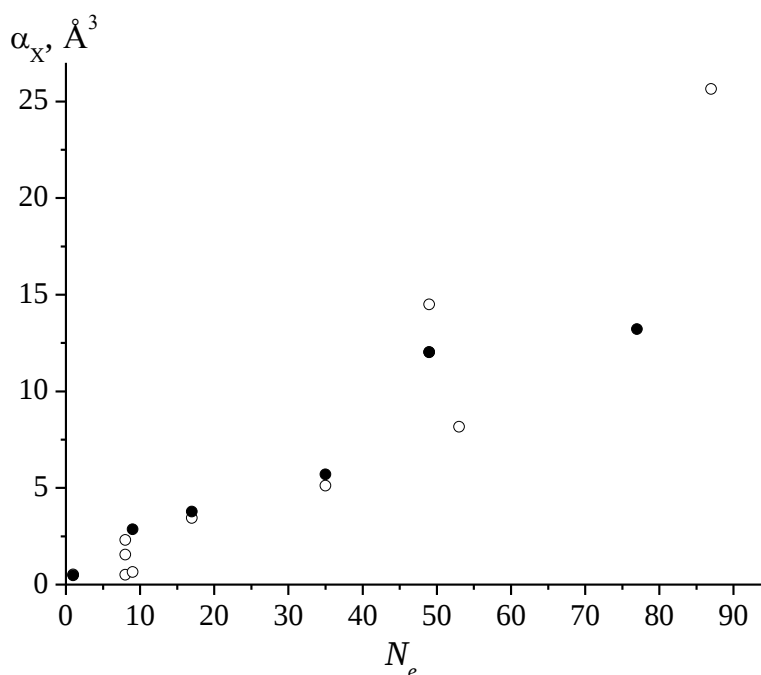


Рисунок 4-21. Связь между общим числом электронов в адденде X и значениями инкрементов α_X , рассчитанных для аддуктов C₆₀ (○) и C₇₀ (●).

В рамках диссертационного исследования для объяснения нелинейной зависимости $\alpha(C_{60/70}X_n) = f(n)$ была введена поправка $\Delta\alpha$, которая, как было показано в *разделе 4.3*, пропорциональна числу парных взаимодействий X...X в молекуле аддукта (*табл. 4-23*). Природа этих взаимодействий не обсуждается, но предполагается, что они приводят к понижению средней поляризуемости.

Таблица 4-23

Инкременты α_X и удельная депрессия поляризуемости^a максимально функционализированных аддуктов C₆₀ и C₇₀. Расчёт методом РВЕ/3 ζ

Адденд X	α_X , Å ³	N_e	$ \Delta\alpha(C_{60/70}X_{n_{\max}}) $, Å ³	$n_{\max}$	$ \Delta\alpha(C_{60/70}X_{n_{\max}})_{y\varnothing} $, Å ³
Аддукты C ₆₀					
O	0.50	8	12.3	30	0.0283
H	0.525	1	17.6	36	0.0279
F	0.65	9	23.5	48	0.0208
NH	1.55	8	25.2	30	0.0579
CH ₂	2.31	8	31.8	30	0.0731
Cl	3.45	17	30.5	30	0.0701
Br	5.12	35	33.0	24	0.1196
I	8.17	53	47.7	24	0.1728
^t BuOO	12.03	49	7.7	6	0.5133
Bn	14.49	49	4.8	5	0.4800
Flu	25.65	87	4.7	4	0.7833
Аддукты C ₇₀					
H	0.47	1	10.3	10	0.2289
Me	2.86	9	11.3	10	0.2511
Cl	3.78	17	12.5	10	0.2778
Br	5.70	35	14.9	10	0.3311
^t BuOO	12.02	49	13.8	10	0.3067
Ph	13.21	77	17.0	10	0.3778

^a Расчёт удельного значения – по уравнению (4.5).

Если депрессия поляризуемости связана со взаимодействием аддендов, значения $\Delta\alpha$ должны быть коррелированы с инкрементами α_X . Действительно, наблюдается прямая корреляция между α_X и удельной депрессией поляризуемости максимально функционализированных аддуктов $|\Delta\alpha(C_{60/70}X_{n_{\max}})_{y\varnothing}|$, вычисленной по формуле (4.5) (рис. 4-22).

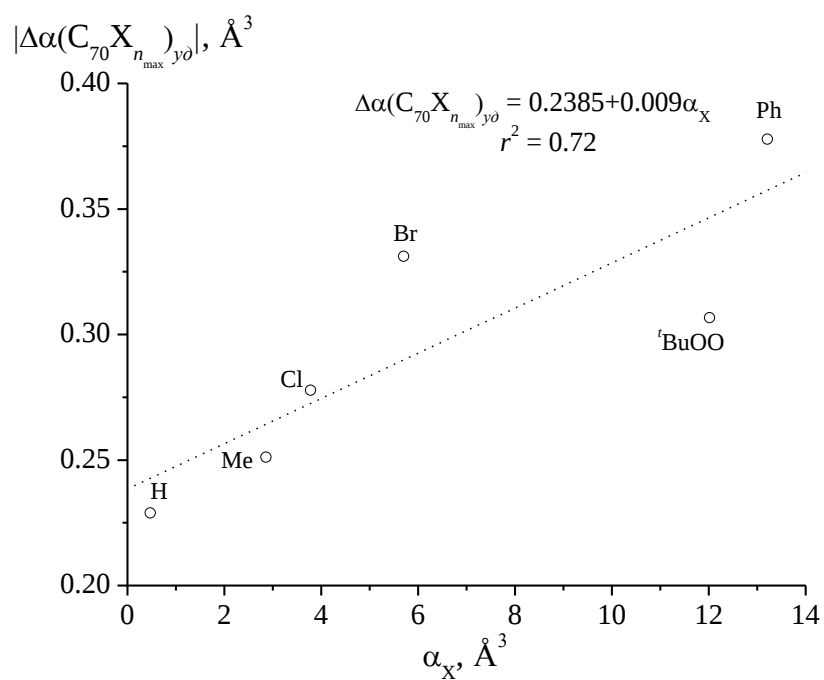
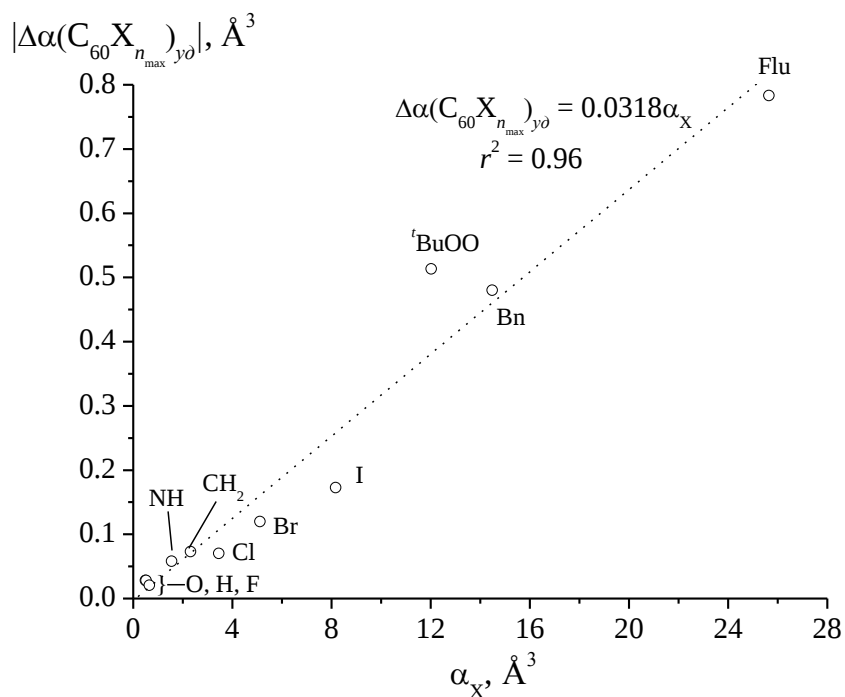


Рисунок 4-22. Связь между удельной депрессией поляризуемости максимально функционализированных аддуктов C_{60} и C_{70} и инкрементами α_X .

Отметим высокий коэффициент линейной корреляции ($r^2 = 0.96$) между α_X и значениями удельной депрессии, полученными для производных C_{60} (рис.

4-22). Корреляционная прямая проходит через начало координат, что соответствует отсутствию депрессии поляризуемости при отсутствии адденда. В случае аддуктов C_{70} корреляция хуже ($r^2 = 0.72$), и прямая не проходит через точку (0;0), возможно из-за того, что для таких оценок необходимо использовать значения депрессии поляризуемости аддуктов с бóльшим числом аддендов (для всех $C_{70}X_{n_{\max}}$ рассматривались аддукты с $n_{\max} = 10$, тогда как в случае C_{60} – производные с большей степенью функционализации, вплоть до полного отсутствия π -электронов – для [2+1]-циклоаддуктов).

Глава 5. ПОЛЯРИЗУЕМОСТЬ ФУЛЛЕРЕНОВЫХ ДИМЕРОВ И ОЛИГОМЕРОВ

Димеры и олигомеры являются особым типом экзоэдральных производных фуллеренов [173,238,239]. Этим соединениям посвящена отдельная глава, поскольку наличие в одной молекуле двух и более каркасов оказывает существенное влияние на поляризуемость. Синтезированные димеры и олигомеры разного строения были визуализированы с помощью сканирующей туннельной микроскопии [238], протестированы в качестве молекулярных переключателей [240], соединений для квантовых компьютеров [241,242], наномашин, приводимых в движение градиентом температуры [243] (случай движения при наложении поля был изучен теоретически [244]). Для перечисленных приложений имеют важное значение межмолекулярные взаимодействия и/или поведение молекул в электрическом поле, в связи с чем была теоретически изучена поляризуемость производных фуллеренов этого класса.

5.1. Поляризуемость [2+2]-димера (C_{60})₂ [245]

Димер [2+2]-(C_{60})₂ является одним из наиболее изученных соединений с двумя фуллереновыми каркасами в молекуле; его структура и спектральные характеристики известны [173,238]. Метод PBE/3 ζ , корректно воспроизводящий экспериментальный ИК спектр и строение (C_{60})₂ (раздел 2.1), был использован для расчёта поляризуемости. Как известно [80,246,247], методы DFT часто дают некорректные оценки распределения заряда в молекулах («завышенная делокализация»), что может приводить к ошибкам при расчёте поляризуемости «протяжённых» наноструктур, каковыми являются димеры и олигомеры фуллеренов. Для решения этой проблемы рекомендуется использовать метод связанных кластеров [80,83], который, однако, не применим к таким производным фуллерена, как (C_{60})₂, в силу высокой ресурсоёмкости вычислительной задачи. В этом контексте методы DFT с поправкой на дальние взаимодействия (long-corrected DFT, LC-DFT) являются для рассматриваемого случая приемлемой альтернативой [248]. Ранее методы LC-DFT были успешно

использованы для изучения наноразмерных углеводородов – полиенов [82,248], полиинов [83], олигоариленов [249], фенаценов и олигоаценов [84]. Поэтому в дополнение к основным методам DFT, использованным в данной работе, для расчёта поляризуемости $(C_{60})_2$ был применён LC-wPBE/6-31G(d) [250].

Таблица 5-1

Характеристики поляризуемости [2+2]-димера $(C_{60})_2$, рассчитанные методами DFT и LC-DFT, Å³

Метода расчёта ^a	$\alpha_{(C_{60})_2}^{DFT}$	$\alpha_{(C_{60})_2}^{add(I) a}$	$\Delta\alpha_{(C_{60})_2}^{add(I)}$
PBE/3ζ	180.00	2×82.7	+14.6
B3LYP/Λ1	178.8	2×80.3	+18.2
M06-2X/6-31G(d) ^б	145.2	2×67.3	+10.6
LC-wPBE/6-31G(d) ^б	139.8	2×65.4	+9.0

^a $\alpha_{(C_{60})_2}^{add(I)}$ приводятся в развёрнутом виде, чтобы показать, значения $\alpha(C_{60})$, полученные разными методами.

^б Расчёты проводились в программе GAUSSIAN [251].

Результаты расчётов средней поляризуемости $(C_{60})_2$ приведены в *табл. 5-1*. Полученные значения были проанализированы в рамках аддитивной схемы (I), согласно которой поляризуемость [2+2]- $(C_{60})_2$ равна удвоенной средней поляризуемости фуллерена ($n = 2$):

$$\alpha_{(C_{60})_n}^{add(I)} = n\alpha_{C_{60}} \quad (5.1)$$

Такой способ расчёта аддитивного значения достаточно груб, поскольку изменение гибридизации атомов углерода при образовании $(C_{60})_2$ из исходного C_{60} должно оказывать влияние на поляризуемость. Однако это и позволяет проследить за изменением поляризуемости при образовании димера. Отклонение от аддитивной схемы (I)

$$\Delta\alpha^{(I)} = \alpha^{DFT} - \alpha^{add(I)}, \quad (5.2)$$

рассчитанное методом PBE/3ζ, составляет для $(C_{60})_2$ +14.6 Å³. На положительное отклонение указывают также результаты вычислений другими методами

DFT и LC-DFT (табл. 5-1). Таким образом, для [2+2]-димера (C_{60})₂ в рамках предложенной аддитивной схемы характерна экзальтация поляризуемости.

В случае ненасыщенных углеводородов аналогичная экзальтация наблюдается при наличии в молекуле π, π -сопряжения, т.е. сопряжённых двойных или тройных связей [82,83,248]. Образование [2+2]- C_{60} приводит к увеличению числа связей $C=C$ в молекуле, но они не образуют общую систему сопряжённых двойных связей, поскольку остаются разделёнными тремя одинарными связями (две связи 5.6 фуллеренового каркаса и одна связь $C-C$ циклобутанового фрагмента). Тем не менее, согласно теории орбитального взаимодействия через пространство, возможна взаимная поляризация таких разделённых π -электронных систем одной молекулы [252–254].

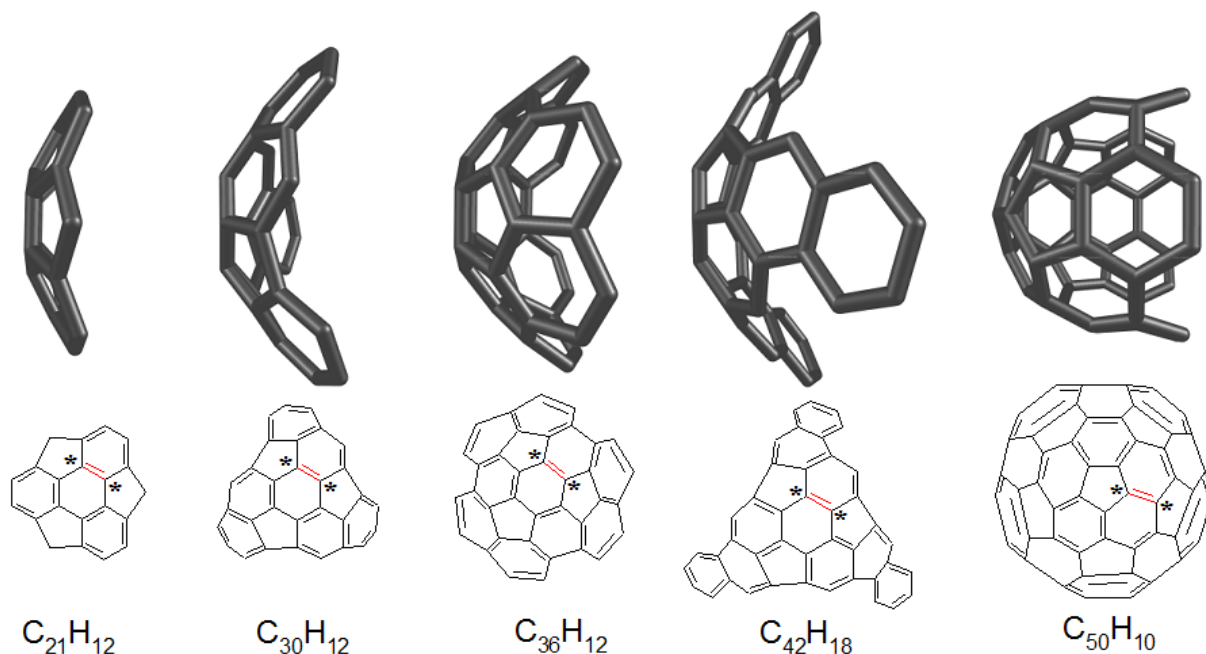


Рисунок 5-1. Строение изученных чашеобразных углеводородов (атомы водорода не показаны). В структурных формулах отмечены двойные связи, участвующие в образовании [2+2]-димеров.

Чтобы показать, что π -электронная система является определяющим фактором для экзальтации поляризуемости [2+2]-(C_{60})₂, была проанализирована поляризуемость димеров чашеобразных углеводородов (рис. 5-1). Для этого методом РВЕ/3 ζ были рассчитаны значения α углеводородов, их [2+2]-димеров и [2+2]-аддуктов с C_{60} – суманена $C_{21}H_{12}$ [255], гемифуллерена $C_{30}H_{12}$

[256], циркумтриндена $C_{36}H_{12}$ [257], тринафтосуманена $C_{42}H_{18}$ [258] и углеводорода $C_{50}H_{10}$ [259], представляющего собой фрагмент шапки углеродной нанотрубки (5,5), соответствующей по диаметру фуллерену C_{60} . Эти соединения можно считать структурными предшественниками фуллерена. Число двойных связей в молекуле ($N_{C=C}$) в рассматриваемом ряду увеличивается с 9 для суманена до 25 и 30 для $C_{50}H_{10}$ и C_{60} соответственно (табл. 5-2).

Таблица 5-2

Средняя поляризуемость чашеобразных углеводородов, их [2+2]-димеров и [2+2]-аддуктов с C_{60} . Расчёт методом PBE/3 ζ

Углеводород/ фуллерен	$N_{C=C}$	$\alpha^{DFT}, \text{\AA}^3$			$\Delta\alpha^{(I)}, \text{\AA}^3$	
		C_xH_y	$(C_xH_y)_2$	$C_{60}C_xH_y$	$(C_xH_y)_2$	$C_{60}C_xH_y$
$C_{21}H_{12}$	9	36.0	68.8	122.1	-3.2	+3.4
$C_{30}H_{12}$	15	56.6	113.3	145.7	+0.1	+6.4
$C_{36}H_{12}$	18	62.5	128.5	153.8	+3.5	+8.6
$C_{42}H_{18}$	21	90.0	182.5	182.0	+2.6	+9.3
$C_{50}H_{10}$	25	79.0	170.0	175.1	+12.0	+13.4
C_{60}	30	82.7	180.0	180.0	+14.6	+14.6

Значения α^{DFT} углеводородов и их димеров $(C_xH_y)_2$ возрастают с увеличением размера молекулы C_xH_y . Аддитивная средняя поляризуемость $\alpha^{add(I)}$ и экзальтация поляризуемости $\Delta\alpha^{(I)}$ рассчитывались аналогично уравнениям (5.1) и (5.2). Отклонения от аддитивной схемы $\Delta\alpha^{add(I)}$ положительны для всех углеводородных [2+2]-димеров кроме $(C_{21}H_{12})_2$ – димера суманена, простейшего представителя рассмотренного ряда с наименьшим числом двойных связей в молекуле. В случае $(C_{21}H_{12})_2$ отклонение $\Delta\alpha^{add(I)}$ отрицательно, так как, по-видимому, взаимодействие π -электронных систем двух фрагментов этого соединения не компенсирует уменьшение поляризуемости, связанное с трансформацией π -связей в σ -связи при образовании димера.

Если сделанное предположение о влиянии размера системы π -электронов на поляризуемость [2+2]-димеров верно, увеличение сопряжённой системы двойных связей в аналогах рассмотренных димеров должно приводить

к росту значений $\Delta\alpha^{(1)}$. Действительно, при замене в молекулах углеводородных [2+2]-димеров $(C_xH_y)_2$ одного фрагмента C_xH_y на C_{60} , наблюдается увеличение экзальтации поляризуемости (табл. 5-2).

Поляризуемость [2+2]- $(C_{60})_2$ и аналогичных соединений экспериментально не изучалась, возможно, в силу их склонности к диссоциации при облучении (измерение поляризуемости известными экспериментальными методами предполагает лазерное облучение образцов). Тем не менее, существуют экспериментальные предпосылки к обнаружению экзальтации поляризуемости [2+2]- $(C_{60})_2$.

Мунном и Петеленцем [52] была изучена тенденция к увеличению измеренных значений поляризуемости C_{60} при переходе от изолированных молекул к конденсированному состоянию: значение средней поляризуемости C_{60} , полученное для твёрдых образцов фуллерена (фуллерита), составляет $89.9 \text{ \AA}^3$ [43], что на $\sim 15\%$ больше, чем для ван-дер-ваальсовых кластеров $(C_{60})_n$ – $79.0 \pm 4.0 \text{ \AA}^3$ [44], и отдельных молекул в газовой фазе – $76.5 \pm 8.0 \text{ \AA}^3$ [39]. Это увеличение поляризуемости было объяснено электронным возбуждением и переносом заряда между соседними молекулами C_{60} в кристаллах и кластерах [52]. В расчётах методом PBE/3 ζ , средняя поляризуемость $(C_{60})_2$ на один фуллереновый каркас на $\sim 9\%$ больше значения α , вычисленного для молекулы C_{60} . Это увеличение меньше, чем наблюдаемое в эксперименте для разных агрегатных состояний C_{60} , возможно, из-за наличия химических связей между каркасами в молекуле $(C_{60})_2$. Ниже будет показано, что при увеличении числа каркасов в соединении эффект экзальтации становится более выраженным. Мы полагаем, что экзальтация поляризуемости димера фуллерена C_{60} , прогнозируемая методами DFT и LC-DFT, аналогична увеличению поляризуемости C_{60} при переходе в твёрдую фазу. Одинаковая для обоих случаев тенденция к увеличению свидетельствует об общей природе экзальтации поляризуемости частиц $(C_{60})_n$, обусловленной взаимодействием систем π -электронов C_{60} , независимо от того, связаны фуллереновые каркасы в $(C_{60})_n$ химическими связями или только межмолекулярными силами.

5.2. Поляризуемость [2+2]-димеров C_{70} и малых фуллеренов [260]

Если реакция [2+2]-димеризации C_{60} приводит к одному продукту $(C_{60})_2$, в котором каркасы связаны по атомам связей 6.6, то в случае менее симметричного фуллерена C_{70} согласно экспериментальным и расчётным данным [261–263] возможно образование пяти изомеров, в которых каркасы C_{70} соединены по связям ab и/или cc . Изомеры [2+2]- $(C_{70})_2$ предложено обозначать c_1 , c_2 , abc , ab_{trans} и ab_{cis} (по типу атомов, участвующих в сшивке каркасов) [263] либо соответственно $C_{2h}(I)$, $C_{2v}(I)$, C_1 , $C_{2h}(II)$ и $C_{2v}(II)$ (по точечной группе симметрии молекулы) [262]. В диссертационном исследовании используется первый вариант (рис. 5-2).

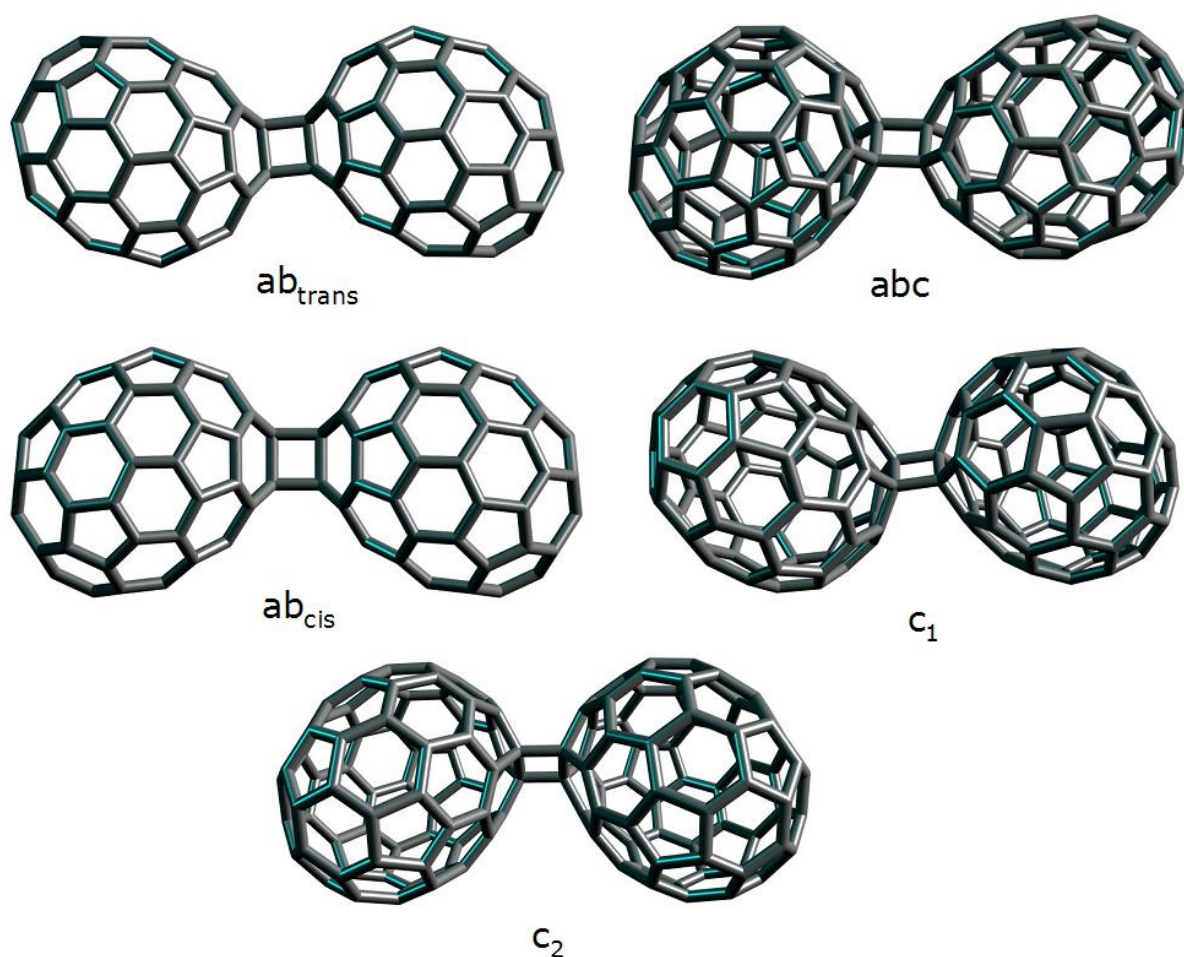


Рисунок 5-2. [2+2]-Димеры фуллерена C_{70} .

Таблица 5-3

Значения средней поляризуемости α , экзальтации поляризуемости $\Delta\alpha$ и относительной энергии ΔE [2+2]-димеров $(C_{60})_2$ и $(C_{70})_2$, рассчитанные методами LC-wPBE/6-31G(d) и PBE/3 ζ

Димер	$L, \text{\AA}^a$		$\Delta E, \text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}{}^b$		$\alpha, \text{\AA}^3$		$\Delta\alpha^{(1)}, \text{\AA}^3{}^c$	
	LC-wPBE	PBE	LC-wPBE	PBE	LC-wPBE	PBE	LC-wPBE	PBE
$(C_{60})_2$	9.01	9.10	—	—	139.8	180.0	8.99	14.6
$ab_{trans}-(C_{70})_2$	10.11	10.19	0.00	0.00	172.5	225.0	12.0	19.6
$ab_{cis}-(C_{70})_2$	10.08	10.16	0.3	0.2	172.4	224.5	11.9	19.1
$abc-(C_{70})_2$	9.86	9.95	1.1	13.8	171.6	223.6	11.0	18.2
$c_1-(C_{70})_2$	9.67	9.77	3.1	28.5	170.8	222.8	10.2	17.4
$c_2-(C_{70})_2$	9.59	9.70	3.6	28.5	170.6	222.2	10.0	16.8

^a L – расстояния между центрами фуллереновых каркасов в молекулах димеров.

^b Значения $\Delta E_{\text{LC-wPBE}}$ и ΔE_{PBE} рассчитаны с учётом энергии нулевых колебаний относительно энергии самого стабильного изомера $ab_{trans}-(C_{70})_2$.

^c Расчёт экзальтации поляризуемости – по уравнению (5.2). Значения средней поляризуемости фуллеренов: $\alpha(C_{60}) = 65.4$, $\alpha(C_{70}) = 80.3 \text{ \AA}^3$ – LC-wPBE/6-31G(d); $\alpha(C_{60}) = 82.7$, $\alpha(C_{70}) = 102.7 \text{ \AA}^3$ – PBE/3 ζ .

Выбранные для исследования квантовохимические методы PBE/3 ζ и LC-wPBE/6-31G(d) воспроизводят результаты более ранних DFTB-расчётов стабильности изомеров (C₇₀)₂ [263], согласно которым термодинамическая устойчивость изомеров уменьшается в ряду $ab_{trans}-(C_{70})_2 > ab_{cis}-(C_{70})_2 > abc-(C_{70})_2 > c_1-(C_{70})_2 > c_2-(C_{70})_2$ (табл. 5-3).

Значения средней поляризуемости (C₇₀)₂, рассчитанные методом PBE/3 ζ , лежат в интервале 222.2–225.0 Å³ (табл. 5-3). Для всех изомеров (C₇₀)₂ наблюдается положительное отклонение от аддитивной схемы (уравнение (5.1)), которое превышает соответствующее значение $\Delta\alpha^{(I)}$ димера (C₆₀)₂. Прогнозируемая экзальтация поляризуемости (C₆₀)₂ и изомерных (C₇₀)₂ (16.80–19.59 Å³, метод PBE/3 ζ) доступна для обнаружения современными экспериментальными методами, например, методом интерферометрии, использованным ранее для изучения поляризуемости фуллеренов и фторфуллеренов [48].

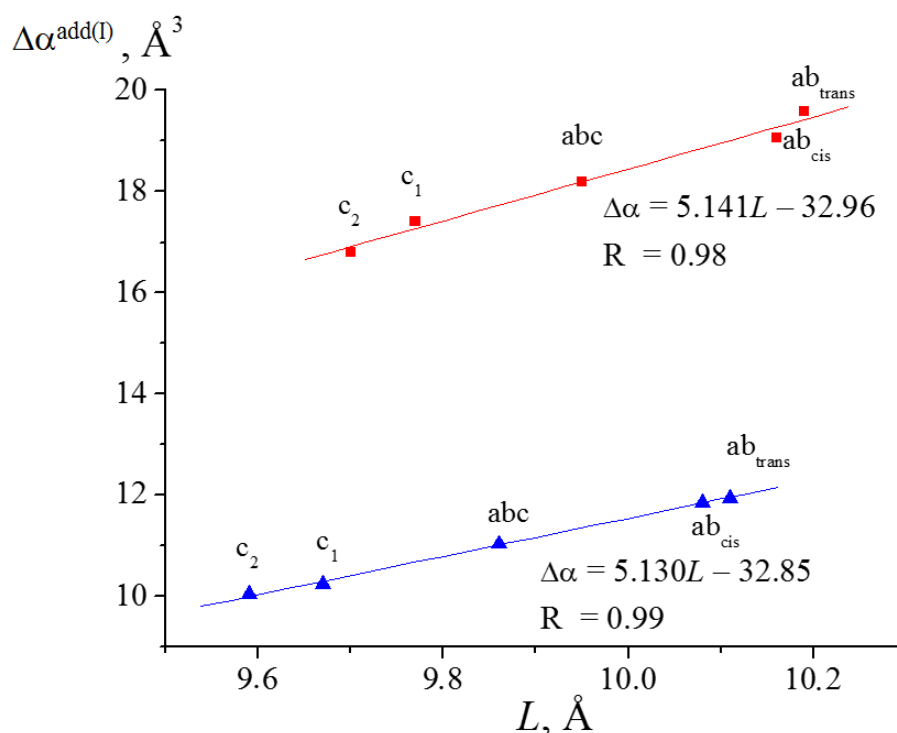


Рисунок 5-3. Корреляция между экзальтацией поляризуемости [2+2]-димеров (C₇₀)₂ и расстоянием L между центрами каркасов C₇₀. Расчётные данные получены методами PBE/3 ζ (■) и LC-wPBE/6-31G(d) (▲).

Хотя значения экзальтации поляризуемости изомеров (C₇₀)₂ отличаются незначительно, была проанализирована связь между $\Delta\alpha^{(I)}$ и строением этого

ряда соединений и обнаружена линейная корреляция между $\Delta\alpha^{(1)}$ и расстоянием L между центрами каркасов C_{70} (рис. 5-3), согласно которой $\Delta\alpha^{(1)}$ растёт с увеличением L , достигая наибольшего значения для $ab_{trans}-(C_{70})_2$.

Чтобы показать, что экзальтация поляризуемости характерна для [2+2]-димеров других представителей семейства фуллеренов, были исследованы димеры малых фуллеренов C_{20} , C_{24} , C_{30} -3, C_{36} -15 и C_{50} -271 (нумерация изомеров в соответствии с атласом [93]). Точечные группы симметрии молекул исходных фуллеренов после оптимизации методами PBE/3 ζ и M06-2X/6-31G(d) – C_{20} (C_i), C_{24} (D_{6d}), C_{30} -3 (C_{2v}), C_{36} -15 (D_{6h}) и C_{50} -271 (D_{5h}) – совпадают с установленными ранее [93,264]. Особенностью этих фуллеренов является наличие в структуре смежных пентагонов (в отличие от C_{60} и C_{70} , подчиняющихся правилу изолированных пентагонов), что предопределяет их меньшую устойчивость и большую реакционную способность [264].

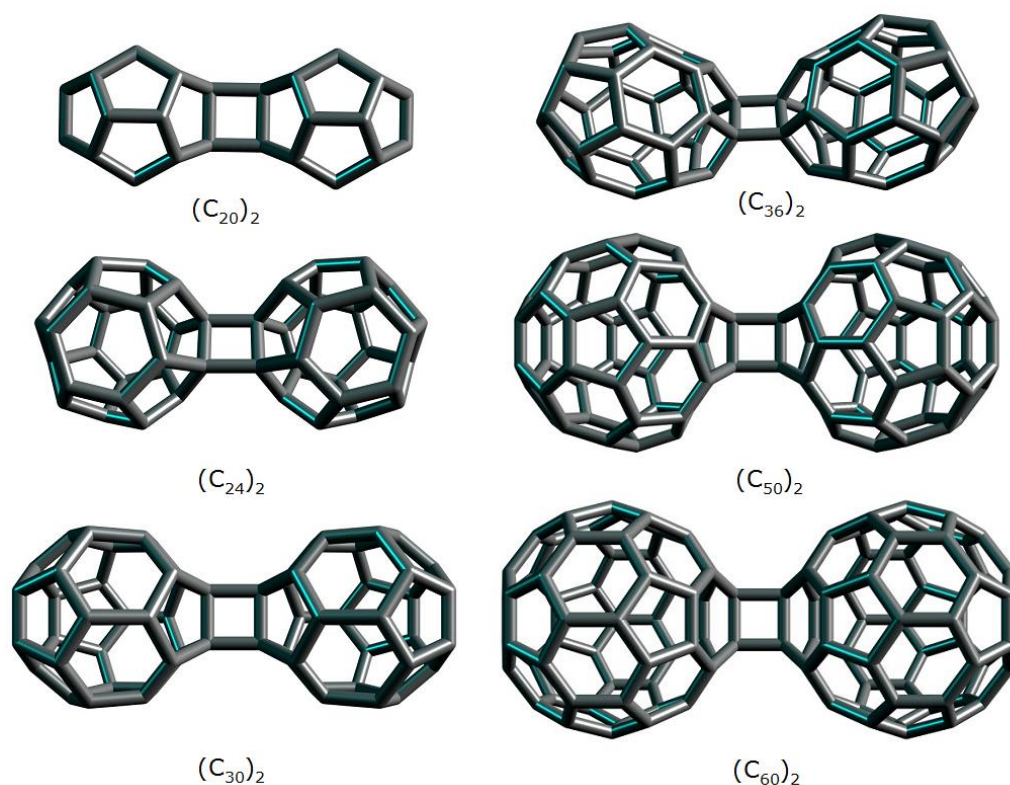


Рисунок 5-4. [2+2]-Димеры C_{60} и малых фуллеренов.

Поскольку в молекулах этих фуллеренов есть связи разных типов (5.5, 5.6 и 6.6), способных участвовать в реакции димеризации, количество возможных структурных изомеров [2+2]- $(C_N)_2$ существенно увеличивается. Ранее

нами было показано, что реакции присоединения к малым фуллеренам по связям с максимальными индексами кривизны (т.е. с наибольшей пирамидализацией sp^2 -гибридизованных атомов углерода) имеют наиболее высокие экзотермические тепловые эффекты [169,170]. Поэтому для упрощения вычислительной задачи для каждого из указанных выше фуллеренов рассматривался один [2+2]-димер, в котором фуллереновые каркасы соединены по наиболее реакционноспособным связям (согласно [169,170]) (рис. 5-4).

Анализ результатов расчётов методами PBE/3 ζ и M06-2X/6-31G(d) по аддитивной схеме (I) (уравнения (5.1) и (5.2)) для всех изученных димеров указывает на экзальтацию поляризуемости (табл. 5-4). Наибольшие значения $\Delta\alpha^{(I)}$ получены для $(C_{36})_2$ и $(C_{50})_2$ (26.7 и 21.9 Å³ соответственно, расчёт методом PBE/3 ζ).

Итак, экзальтация поляризуемости является общим свойством [2+2]-димеров фуллеренов разного строения – как с изолированными, так и с неизолированными пятичленными циклами.

Таблица 5-4

Характеристики поляризуемости [2+2]-димеров малых фуллеренов, рассчитанные методами DFT, Å³

Димер	PBE/3 ζ			M06-2X/6-31G(d)		
	$\alpha^{add(I)}$	α	$\Delta\alpha^{add(I)}$	$\alpha^{add(I)}$	α	$\Delta\alpha^{add(I)}$
$(C_{20})_2$	2×27.76	58.58	3.07	2×22.44	47.92	3.03
$(C_{24})_2$	2×32.26	71.73	7.22	2×25.47	55.52	4.59
$(C_{30})_2$	2×42.62	91.39	6.15	2×33.79	73.20	5.63
$(C_{36})_2$	2×52.35	131.34	26.65	2×46.39	106.92	14.14
$(C_{50})_2$	2×69.02	159.95	21.91	2×57.09	132.24	18.06

5.3. Поляризуемость [2+2]-олигомеров фуллерена C₆₀ [245,265]

В настоящее время получены и идентифицированы изомерные [2+2]-тримеры C₆₀ – *e*-, *trans*-2-, *trans*-3-, *trans*-4-(C₆₀)₃ и циклический тример с мотивом присоединения *cis*-2,*cis*-2,*cis*-2 [238] (рис. 5-5). Экспериментальные дан-

ные о строении олигомеров, содержащих большее число фуллереновых каркасов в молекуле, в настоящее время отсутствуют, хотя имеются масс-спектрометрические свидетельства их существования [266].

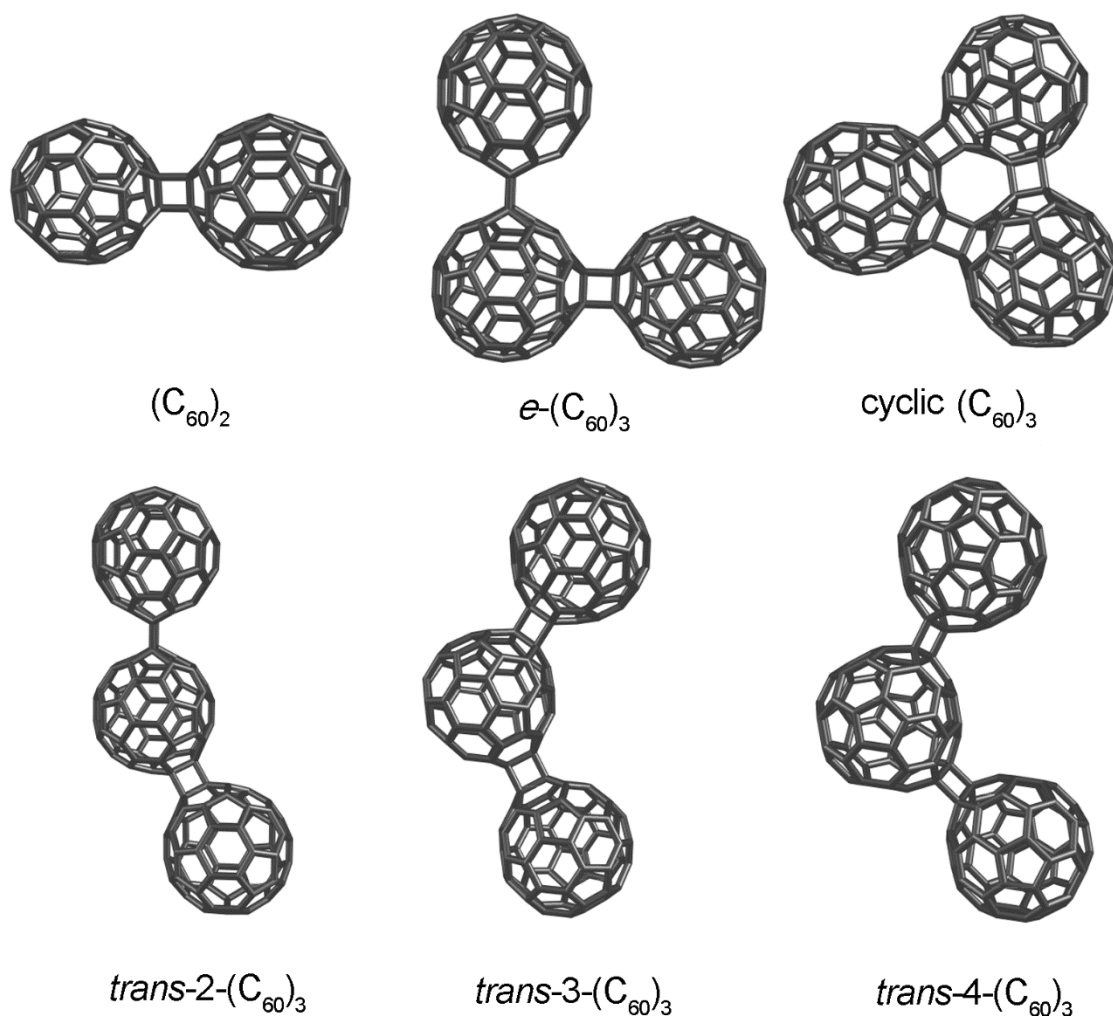


Рисунок 5-5. Строение молекул $(C_{60})_3$, полученных и охарактеризованных в работе [238]. Молекула $(C_{60})_2$ показана для сравнения.

В дополнение к экспериментально полученным, нами были рассмотрены гипотетические тетрамеры и пентамеры $(C_{60})_n$ с различным расположением каркасов в молекуле. При конструировании модельных соединений учитывали, что экваториальный мотив соединения фуллереновых каркасов является предпочтительным (изомер $e-(C_{60})_3$ – наиболее устойчивый нециклический тример [238,267]). Такое расположение каркасов имеют выбранные для исследования циклический и Т-образный тетрамеры, а также «+»-образный

(C_{60})₅. Также нами были изучены линейные олигомеры (C_{60})₄ и (C_{60})₅, образование которых возможно в результате химических трансформаций внутри углеродных нанотрубок, заполненных молекулами фуллерена [268]. Выбранные для изучения поляризуемости структуры характеризуются разным максимальным расстоянием между центрами каркасов C_{60} (рис. 5-5 и 5-6).

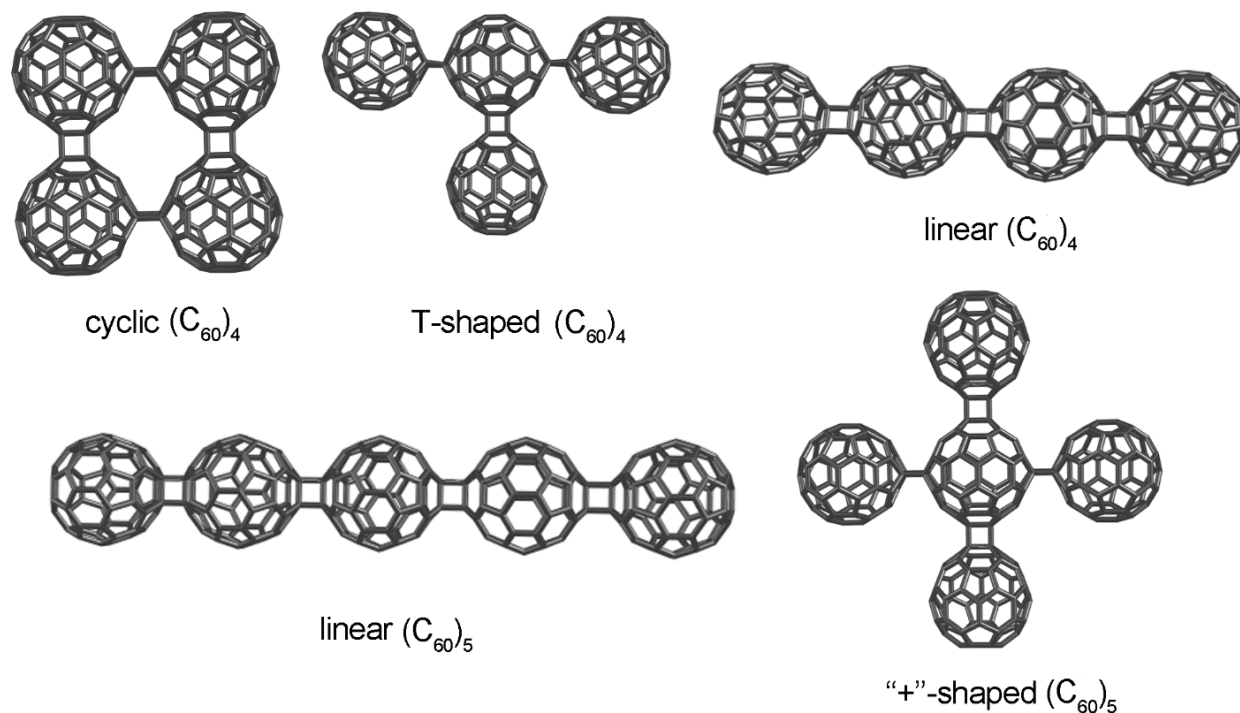


Рисунок 5-6. Строение гипотетических [2+2]-олигомеров (C_{60})₄ и (C_{60})₅.

Рассчитанные методом PBE/3 ζ значения средней поляризуемости [2+2]-олигомеров C_{60} (табл. 5-5) были проанализированы с использованием аддитивной схемы (I), согласно которой средняя поляризуемость молекулы (C_{60})_n равна n -кратной поляризуемости фуллерена (уравнение (5.1)). Дополнительно была использована аддитивная схема (II) с выделением в молекуле (C_{60})_n одного центрального фуллеренового каркаса, с которыми связаны остальные. В этом случае аддитивное значение средней поляризуемости рассчитывалось как

$$\alpha_{(C_{60})_n}^{\text{add(II)}} = \alpha_{C_{60}} + (n-1)\alpha_{[C_{60}]}, \quad (5.3)$$

где инкремент $\alpha_{[C_{60}]} = \alpha_{(C_{60})_2} - \alpha_{C_{60}} = 97.3 \text{ \AA}^3$, описывающий изменение поляризуемости при присоединении «периферийных» фуллереновых каркасов к центральному. Аддитивная схема (II) является аналогом схемы, применявшейся в разделе 4.3 для анализа поляризуемости экзоэдральных производных фуллерена с простыми аддендами, и строго применима к олигомерам, в молекулах которых можно выделить центральный фуллереновый каркас (T-(C₆₀)₄, «+»-(C₆₀)₅, все изомеры (C₆₀)₃ кроме циклического). Тем не менее, как будет показано ниже, схема (II) может быть успешно применена для анализа поляризуемости олигомеров любого строения. Отклонение средней поляризуемости от аддитивной схемы (II) рассчитывалось по формуле:

$$\Delta\alpha^{(II)} = \alpha^{DFT} - \alpha^{add(II)}. \quad (5.4)$$

Таблица 5-5

Средняя поляризуемость олигомеров (C₆₀)_n и её отклонение от аддитивных схем (I) и (II). Расчёт методом РВЕ/3ζ

Молекула	$L_{max}, \text{\AA}$	$\alpha^{DFT}, \text{\AA}^3$	$\alpha^{add(I)}, \text{\AA}^3$	$\alpha^{add(II)}, \text{\AA}^3$	$\Delta\alpha^{(I)}, \text{\AA}^3$	$\Delta\alpha^{(II)}, \text{\AA}^3$
(C ₆₀) ₂	9.100	180.0	165.4	180.0	14.6	0.0
<i>e</i> -(C ₆₀) ₃	12.821	276.4	248.1	277.3	28.3	-0.9
<i>trans</i> -2-(C ₆₀) ₃	17.269	285.1	248.1	277.3	37.0	7.8
<i>trans</i> -3-(C ₆₀) ₃	15.782	282.1	248.1	277.3	34.0	4.8
<i>trans</i> -4-(C ₆₀) ₃	14.720	279.6	248.1	277.3	31.5	2.3
<i>cyclo</i> -(C ₆₀) ₃	9.066	281.1	248.1	277.3	33.0	3.8
<i>lin</i> -(C ₆₀) ₄	27.337	397.4	330.8	374.6	66.6	22.8
<i>cyclo</i> -(C ₆₀) ₄	12.859	376.4	330.8	374.6	45.6	1.8
«Т»-(C ₆₀) ₄	18.053	383.6	330.8	374.6	52.8	9.0
<i>lin</i> -(C ₆₀) ₅	36.448	510.7	413.5	471.8	97.2	38.8
«+»-(C ₆₀) ₅	18.158	480.1	413.5	471.8	66.6	8.2

Для [2+2]-олигомеров фуллерена наблюдаются положительные отклонения от аддитивных схем (табл. 5-5), т.е. экзальтация поляризуемости ($\Delta\alpha^{(II)} \approx 0$ только в случае *e*-(C₆₀)₃; $\Delta\alpha^{(II)} = 0$ для (C₆₀)₂ по определению). Как и ожидалось, отклонения от более грубой аддитивной схемы (I) $\Delta\alpha^{(I)}$ больше, чем зна-

чения $\Delta\alpha^{(II)}$ (рис. 5-7). В отличие от изомерных аддуктов $C_{60}X_n$ с простыми аддендами (глава 4), значения средней поляризуемости изомерных $(C_{60})_n$ варьируют в более широком диапазоне: например, для тримеров $\alpha = 276.4\text{--}285.1 \text{ \AA}^3$; в случае двух изомеров $(C_{60})_5$ разница более существенная – $30.6 \text{ \AA}^3$. Соответственно различаются и значения отклонений от аддитивных схем (обе схемы предполагают одинаковую поляризуемость изомерных структур).

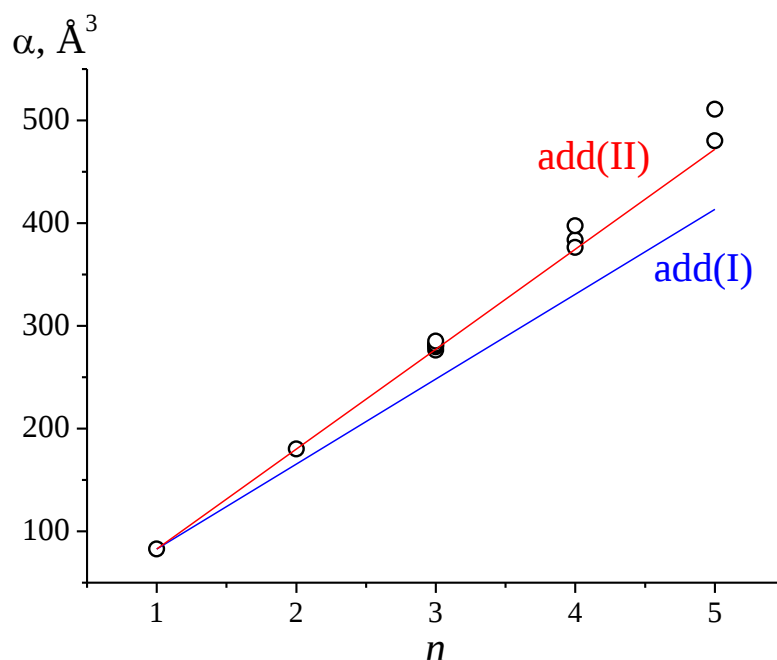


Рисунок 5-7. Зависимость средней поляризуемости олигомеров фуллерена от числа фуллереновых каркасов в молекуле. Точки соответствуют значениям α^{DFT} , прямые – значения поляризуемости, рассчитанные по аддитивным схемам (I) и (II) (уравнения (5.1) и (5.3) соответственно).

Далее была проанализирована связь между значениями $\Delta\alpha$ и строением молекул. В качестве структурного параметра, позволяющего количественно оценить различия в строении $(C_{60})_n$, было выбрано наибольшее расстояние между фуллереновыми каркасами $L_{\max}$ в молекуле (расстояния между двумя каркасами L рассчитывались как расстояния между их центрами масс).

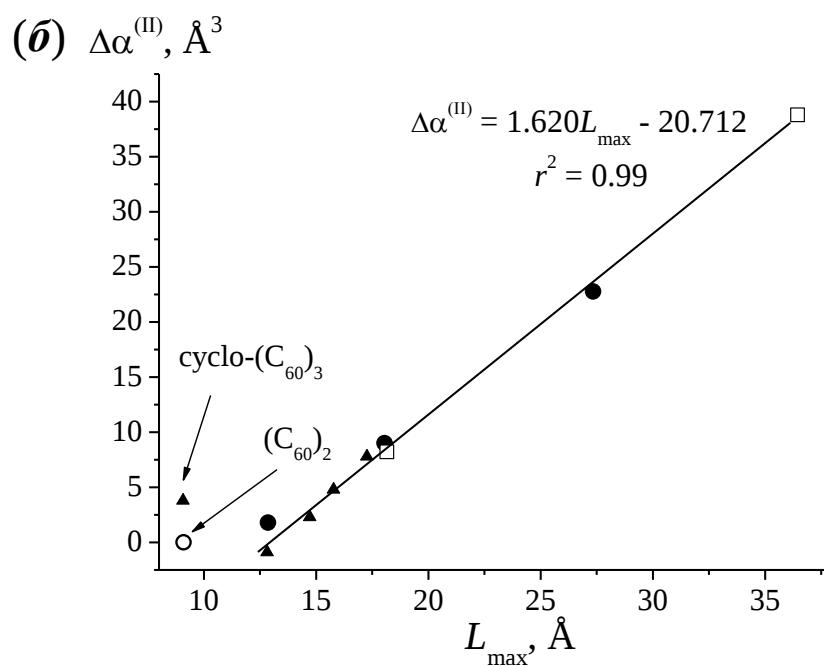
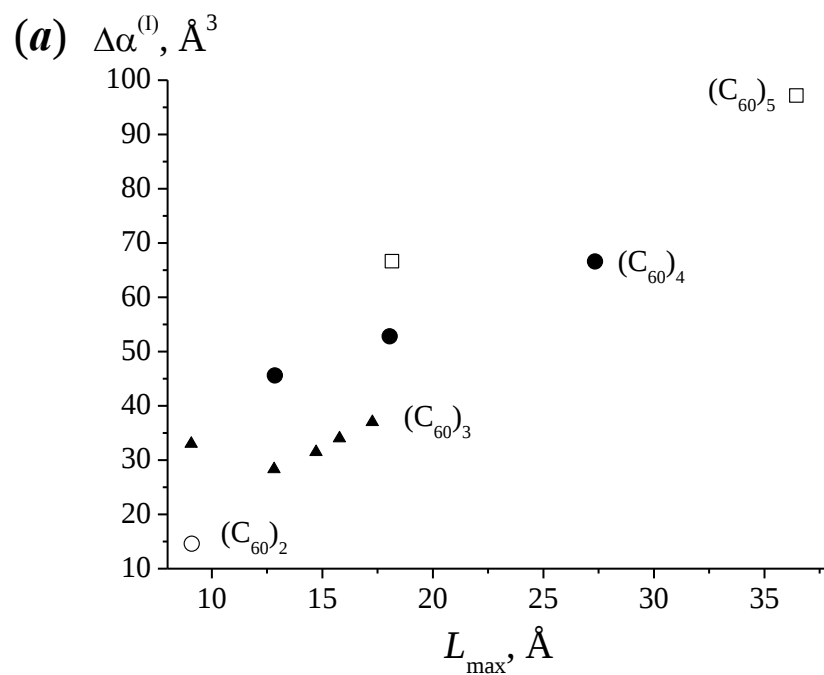


Рисунок 5-8. Зависимость значений экзальтации поляризуемости $\Delta\alpha^{(I)}$ (a) и $\Delta\alpha^{(II)}$ (б) от максимальной удалённости каркасов в молекулах $(C_{60})_n$: $n = 2$ ($\circ$), 3 ($\blacktriangle$), 4 ($\bullet$) и 5 ($\square$). Отмечены точки, соответствующие димеру $(C_{60})_2$ и циклическом тримеру $(C_{60})_3$, которые нарушают обнаруженную закономерность.

Значения $\Delta\alpha^{(I)}$ изомеров $(C_{60})_n$ увеличиваются с ростом $L_{\max}$, однако общая зависимость для всех изученных соединений отсутствует (*рис. 5-8a*). Единая линейная корреляция наблюдается между значениями $\Delta\alpha^{(II)}$ и $L_{\max}$ (*рис. 5-8б*). Только два соединения нарушают обнаруженную закономерность – димер $(C_{60})_2$ и циклический тример $(C_{60})_3$. Обе структуры характеризуются значениями $L_{\max}$, наименьшими среди изученных соединений (данные $(C_{60})_2$ и *cyclo*- $(C_{60})_3$ не использовались в корреляционном анализе).

Обнаруженная корреляционная зависимость была объяснена исходя из основного определения поляризуемости, согласно которому, α отражает способность молекулы приобретать индуцированный дипольный момент μ_{ind} во внешнем электрическом поле E (уравнение (1.2)). По определению дипольного момента, значение μ_{ind} пропорционально расстоянию между центрами положительных и отрицательных зарядов в молекуле [1]. Очевидно, при наложении электрического поля такие центры возникают в $(C_{60})_n$ на максимально удалённых фуллереновых каркасах, и, следовательно, значения средней поляризуемости олигомеров (и её экзальтации) возрастают с увеличением $L_{\max}$. Согласно этому объяснению, экзальтации поляризуемости должна достигать максимального значения для линейных изомеров $(C_{60})_n$. Действительно, квантовохимические расчёты указывают, что линейным изомерам $(C_{60})_n$ соответствуют наибольшие значения α и $\Delta\alpha$.

Иная интерпретация полученных нами закономерностей была недавно предложена в работе Сварта и ван Дайнена (2015 г.) [269]. Авторы рассмотрели димер $(C_{60})_2$ как систему двух диэлектрических сфер, разделённых расстоянием R . Продольная ($\alpha_{\parallel}$) и поперечная поляризуемость ($\alpha_{\perp}$) такой системы в классической теории диэлектриков зависят от R и в любом случае не являются аддитивными ($\alpha_{\parallel} > 2\alpha$ и $\alpha_{\perp} < 2\alpha$; α – поляризуемость каждой сферы). Фактор экзальтации $\frac{\alpha_{\text{общ}}}{2\alpha} = 1.04$, вычисленный для этой модели в работе [269], хорошо согласуется с квантовохимической оценкой настоящего исследования:

$\frac{\alpha_{(C_{60})_2}^{DFT}}{2\alpha_{C_{60}}^{DFT}} = 1.09$.* Таким образом, DFT-прогноз экзальтации поляризуемости димера и олигомеров фуллерена находится в согласии с исследованиями в рамках другой теоретической концепции.

5.4. Экзальтация поляризуемости и устойчивость олигомеров $(C_{60})_n$ [245]

Успехи в применении поляризуемости для анализа химических реакций позволяют соотнести рассчитанные значения $\Delta\alpha$ с известными химическими свойствами $(C_{60})_2$ и $(C_{60})_3$. Ранее в работе [15] было предложено рассчитывать сопровождающее химическую реакцию изменение поляризуемости $\Delta\alpha_R$ по аналогии с тепловым эффектом и установлено, что значения $\Delta\alpha_R$ коррелируют с энергиями атомизации простейших молекул (*раздел 1.2.3*). Кроме того, известен принцип минимума поляризуемости, согласно которому большей устойчивостью среди изомерных соединений характеризуются соединения с меньшей поляризуемостью [15]. Нетрудно заметить, что изменение поляризуемости для реакции разложения димера $(C_{60})_2 \rightarrow 2C_{60}$ – это отклонение от аддитивной схемы (I), взятое с обратным знаком:

$$\Delta\alpha_R = -\Delta\alpha^{(I)}. \quad (5.4)$$

Таким образом, значения $\Delta\alpha^{(I)}$ должны отражать относительную стабильность $(C_{60})_n$. Чтобы продемонстрировать это, были рассчитаны значения $\Delta\alpha^{(I)}$ для производных [2+2]-димера $[C_{60}(CR_2)_5]_2$ и $C_{60}(C_{60}F_{16})$ (*рис. 5-9*), устойчивость которых была экспериментально изучена в работах [270,271]. Эти соединения характеризуются меньшим числом связей C=C в молекулах (48 и 50, соответственно; в димере $(C_{60})_2$ – 58 двойных связей). Как было показано в

* Фактор оценивался как сумма факторов экзальтации продольной и поперечной поляризуемости:

$$\frac{\alpha_{общ}}{2\alpha} = \frac{1}{3} \left(\frac{\alpha_{\parallel}}{2\alpha} + 2 \frac{\alpha_{\perp}}{2\alpha} \right),$$

где

$$\frac{\alpha_{\parallel}}{2\alpha} = \frac{1+2P}{1-4P^2} \text{ и } \frac{\alpha_{\perp}}{2\alpha} = \frac{1-P}{1-P^2}, P = \alpha/R^3.$$

разделе 5.1, это должно приводить к уменьшению экзальтации и, согласно принципу минимума поляризуемости, – к большей стабильности производных димера по сравнению с нефункционализированным $(C_{60})_2$. Расчёты методом PBE/3 ζ показывают, что значения экзальтации $\Delta\alpha^{(1)}$ соединений $[C_{60}(CR_2)_5]_2$ и $C_{60}(C_{60}F_{16})$ равны 12.9 и 12.5 Å³ соответственно, что меньше, чем аналогичное значение для $(C_{60})_2$ – 14.6 Å³. Рассчитанные значения хорошо согласуются с экспериментальными оценками устойчивости аддуктов $(C_{60})_2$ (табл. 5-6).

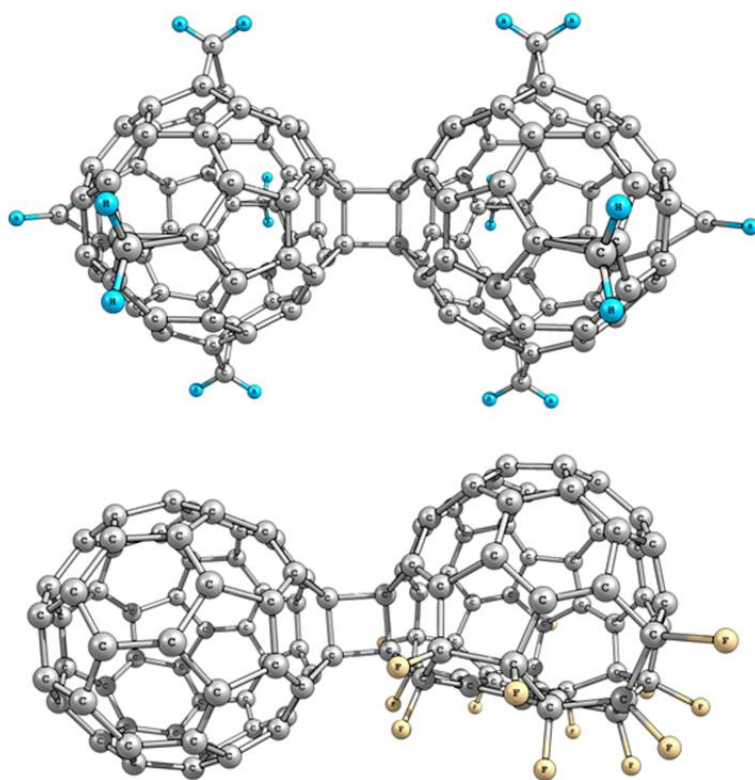


Рисунок 5-9. Строение производных $(C_{60})_2$ – $[C_{60}(CH_2)_5]_2$ (вверху) и $C_{60}(C_{60}F_{16})$ (внизу).

Таблица 5-6

Средняя поляризуемость димеров C_{60} , её экзальтация (расчёт методом PVE/3 ζ) и известные экспериментальные данные о стабильности этих соединений

Реакция разложения димера	α , Å ³		$\Delta\alpha^{(1)}$, Å ³	Экспериментальные данные о стабильности
	Реагенты	Продукты		
$(C_{60})_2 \rightarrow 2 C_{60}$	180.0	2×82.7	14.6	Полностью разлагается за 15 мин при 175 °С в растворе <i>o</i> -дихлорбензола [173]
$[C_{60}(CR_2)_5]_2 \rightarrow 2 C_{60}(CR_2)_5$, $R = H^a$	199.5	2×93.3	12.9 ^b	Соединение с $R = COOH$ разлагается за 30 мин при 200 °С в растворе толуола [270]
$C_{60}(C_{60}F_{16}) \rightarrow C_{60} + C_{60}F_{16}$	183.0	82.7; 87.8	12.5 ^b	Данные о большей стабильности сделаны на основании того, что в отличие от $(C_{60})_2$, образование $C_{60}(C_{60}F_{16})$ происходит в более мягких условиях [271]

^a В расчётах карбоксильные группы были заменены на атомы водорода для упрощения вычислений. В рамках развиваемого подхода к оценке стабильности соединений, такая замена обоснована, поскольку $[C_{60}(CH_2)_5]_2$ и $[C_{60}(C(COOH)_2)_5]_2$ содержат одинаковое число связей C=C.

^b Рассчитано по аналогии с формулами (5.1) и (5.2).

Сравнение значений $\Delta\alpha^{(I)}$ димера $(C_{60})_2$ и тримеров $(C_{60})_3$ (14.6 и 28.3–37.0 Å³) указывает на то, что тримеры должны быть менее стабильными производными. Действительно, суммарный выход изомеров $(C_{60})_3$ в ~10 раз ниже, чем выход $(C_{60})_2$ [238]. Более того, экзальтация поляризуемости $\Delta\alpha^{(I)}$ увеличивается в ряду $e-(C_{60})_3 < trans-4-(C_{60})_3 < trans-3-(C_{60})_3 < trans-2-(C_{60})_3$ (табл. 5-5) и находится в обратной зависимости от содержания изомеров в смеси $(C_{60})_3$, измеренного в работе [238] (рис. 5-10). Таким образом, рассчитанные значения экзальтации хорошо согласуются с известными экспериментальными данными о выходах тримеров фуллерена.

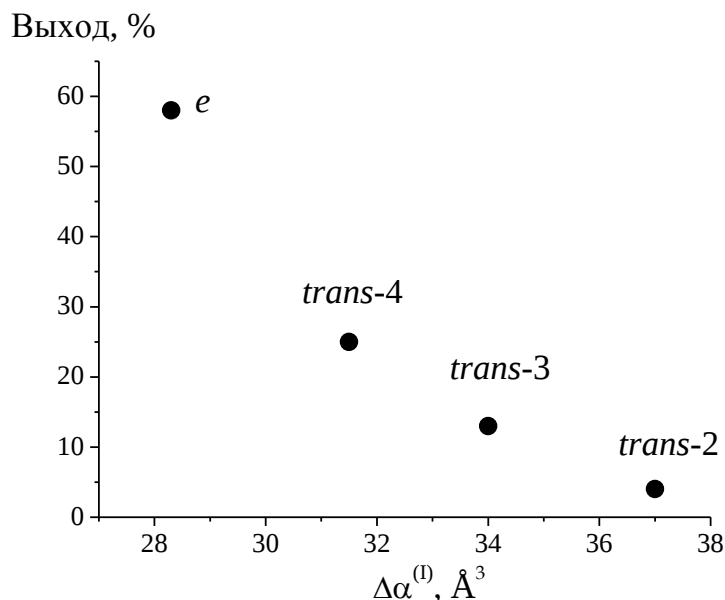


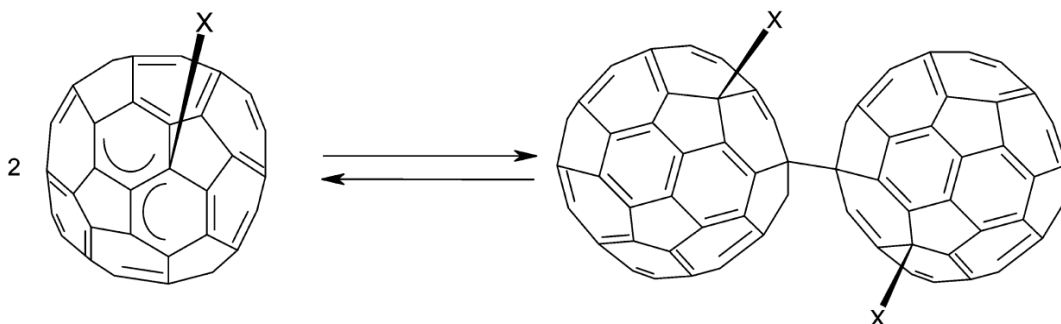
Рисунок 5-10. Зависимость между экзальтацией поляризуемости и выходами тримеров $(C_{60})_3$ (экспериментальные данные из работы [238]).

Основываясь на обнаруженных корреляциях, можно сделать предположение об уменьшении стабильности соединений $(C_{60})_n$ по мере увеличения n , в особенности изомеров с линейным расположением фуллереновых каркасов. Это также объясняет, почему тример линейного строения $trans-1-(C_{60})_3$ с максимально удалёнными каркасами (что не должно создавать стерических затруднений при его образовании) до сих пор не получен [238].

5.5. Поляризуемость [1+1]-димеров фуллерена C₆₀ [272]

Известно, что в реакциях радикального присоединения к C₆₀ помимо полиаддуктов C₆₀X_n образуются [1+1]-димеры фуллерена – продукты рекомбинации фуллеренильных радикалов [273,274] (схема 2).

Схема 2



В радикальных реакциях C₆₀ были синтезированы 1,4,1',4'-димеры с алкильным [275,276], перфторалкильными [277] и фосфонильными [273] аддендами X; кроме того, образование таких димеров возможно в реакциях с алкоксильными RO• [278] и пероксильными радикалами ROO• [209]. Поскольку в литературе есть только один пример исследования поляризуемости [1+1]-димера (относящийся к гипотетическому соединению [Na@C₆₀]-[F@C₆₀] [117]), была изучена поляризуемость [1+1]-димеров 1,4,1',4'-XC₆₀-C₆₀X и их предшественников – соответствующих фуллеренильных радикалов XC₆₀•.

Значения средней поляризуемости 1,4,1',4'-XC₆₀-C₆₀X и радикалов XC₆₀• приведены в табл. 5-7. Аддитивные значения поляризуемости димеров рассчитывались как удвоенные значения средней поляризуемости соответствующих XC₆₀•:

$$\alpha_{XC_{60}-XC_{60}}^{add} = 2\alpha_{XC_{60}^{\bullet}} \quad (5.5)$$

Чтобы выяснить, как изменяется средняя поляризуемость при димеризации XC₆₀•, вычисляли разность Δα между α^{DFT} и соответствующим значением α^{add}. Ожидалось, что в отличие от [2+2]-димеров, отклонение Δα будет отрицательным, поскольку в каждом из радикалов XC₆₀• при образовании XC₆₀-C₆₀X исчезает по одному легко поляризуемому неспаренному электрону. Например,

согласно расчёту методом PBE/3 ζ , для димера бутадиенил-радикала $\text{CH}_2=\text{C}^\bullet-\text{CH}=\text{CH}_2$ значение $\Delta\alpha$ составляет $-1.5 \text{ \AA}^3$.

В случае димеров фуллеренильных радикалов $\text{XC}_{60}-\text{C}_{60}\text{X}$ рассчитанные отклонения оказались положительными ($5.8-11.4 \text{ \AA}^3$). Наибольшие значения экзальтации $\Delta\alpha$ характерны для $\text{XC}_{60}-\text{C}_{60}\text{X}$ с алкильными аддендами (более $10 \text{ \AA}^3$). Очевидно, как и в случае [2+2]-димера и олигомеров C_{60} , положительное отклонение от аддитивности связано со взаимодействием π -электронных систем двух фуллереновых каркасов в молекулах.

Таблица 5-7

Средняя поляризуемость и экзальтация поляризуемости димеров 1,4,1',4'- $\text{XC}_{60}-\text{C}_{60}\text{X}$. Расчёт методом PBE/3 ζ , $\text{\AA}^3$

X	α^{DFT}	$\alpha^{\text{add (I) } a}$	$\Delta\alpha$
^t Bu	197.57	2×93.63	+10.31
^t BuO	199.56	2×95.37	+8.82
^t BuOO	202.36	2×96.96	+8.44
$\text{Ph}(\text{CH}_3)_2\text{C}$	216.92	2×102.77	+11.38
$\text{Ph}(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	214.74	2×104.48	+5.78
$\text{Ph}(\text{CH}_3)_2\text{COO}$	218.79	2×105.33	+8.13
$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2$	195.34	2×92.21	+10.92
$(^i\text{PrO})_2\text{P}(\text{O})$	218.07	2×104.73	+8.61

^a Значения $\alpha^{\text{add (I)}}$ приводятся в развёрнутом виде, чтобы показать, значения средней поляризуемости радикалов $\text{XC}_{60}^\bullet$.

5.6. Заключение к главе 5

С использованием методов DFT установлено, что для димеров и олигомеров фуллеренов характерна экзальтация поляризуемости. Этот эффект наблюдается независимо от типа связи между фуллереновыми каркасами и линейно возрастает по мере увеличения максимального расстояния между ними. Прогнозируемая экзальтация поляризуемости $(\text{C}_{60})_n$ аналогична известному

экспериментальному факту увеличения поляризуемости C_{60} в конденсированном состоянии по сравнению с изолированными молекулами. Значения экзальтации качественно согласуются с экспериментальными данными об устойчивости димеров и тримеров C_{60} .

Глава 6. ПОЛЯРИЗУЕМОСТЬ ЭНДОФУЛЛЕРЕНОВ

Ранее квантовохимическими методами была рассчитана поляризуемость отдельных представителей эндоэдральных комплексов C_{60} с металлами [124,125] и атомами благородных газов [126] и обнаружено, что средняя поляризуемость таких комплексов меньше суммы значений α изолированных C_{60} и эндо-атомов, т.е. наблюдается депрессия поляризуемости. Нами было выполнено теоретическое исследование эндоэдральных комплексов других фуллеренов с благородными газами, комплексов C_{60} некоторыми малыми молекулами, изучено влияние функционализации фуллеренового каркаса на величину депрессии, а также показано, что депрессия поляризуемости является общим свойством эндоэдральных комплексов каркасных молекул.

6.1. Поляризуемость эндофуллеренов $X@C_N$ ($N = 20, 24, 28, 30, 36, 50, 60$, X – атом благородного газа) [279]

В настоящем исследовании была изучена поляризуемость эндоэдральных комплексов фуллеренов разного размера: C_{20} (C_i), C_{24} (D_{6d}), C_{28-2} (T_d), C_{30-3} (C_{2v}), C_{36-15} (D_{6h}), C_{50-271} (D_{5h}), C_{60} (I_h) и C_{70} (D_{5h}) – нумерация изомеров в соответствии с атласом [93] (рис. 6-1). Для каждого N были рассмотрены термодинамически наиболее устойчивые изомеры (см. обзор [264]). Строение C_N , $X@C_N$ ($N = 20, 24, 28, 30, 36, 50, 60, 70$; $X = He, Ne, Ar$), $Kr@C_N$ ($N = 28, 30, 36, 50, 60, 70$) и $He@C_N$ ($N = 50, 60, 70$) было оптимизировано без ограничений по симметрии с использованием метода РВЕ/3 ζ . Для поиска равновесной геометрии эндофуллерена атом X помещался в центр масс молекулы C_N и проводилась оптимизация. После оптимизации симметрия молекулярной системы не изменялась. Расчётные значения поляризуемости неинкапсулированных атомов, а.е.: He – 0.06, Ne – 1.49, Ar – 8.00, Kr – 11.56, Xe – 19.85.

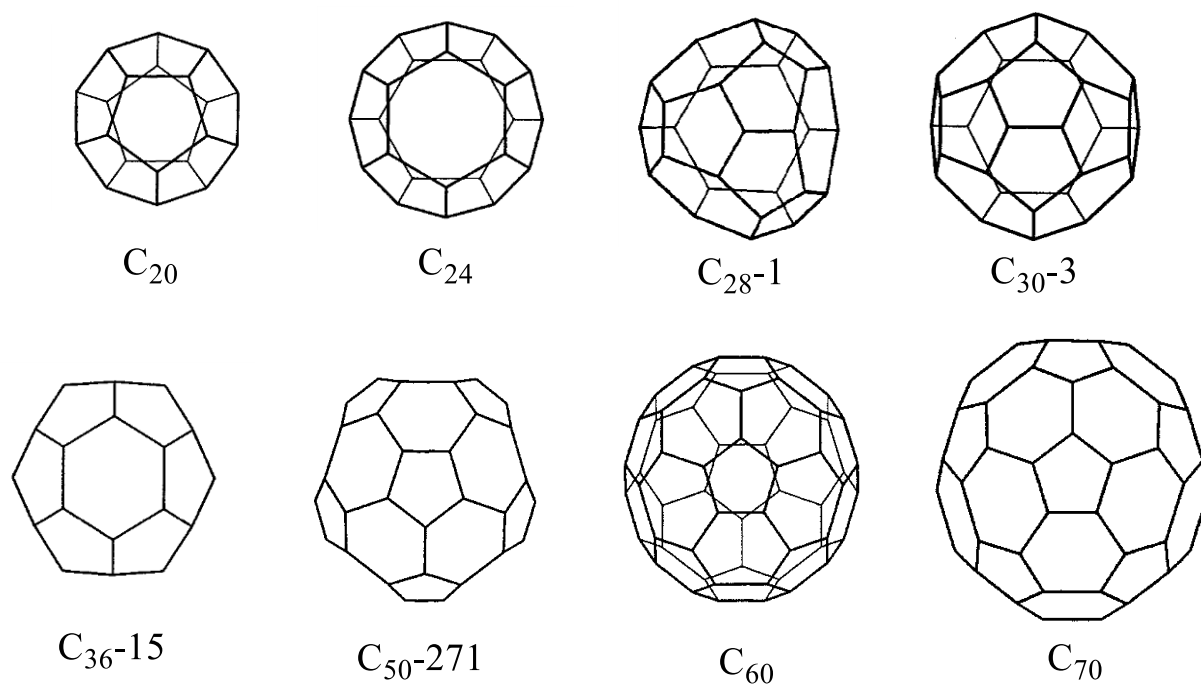


Рисунок 6-1. Строение фуллеренов, эндоэдральные комплексы которых рассматриваются в главе 6.

Вычисленные значения средней поляризуемости (табл. 6-1) были проанализированы в рамках аддитивной схемы, основанной на предположении, что поляризуемость эндоэдрального комплекса $X@C_N$ складывается из значений средней поляризуемости изолированных X и C_N :

$$\alpha_{X@C_N}^{\text{add}} = \alpha_X + \alpha_{C_N} \quad (6.1)$$

Отклонение от аддитивности вычисляли по формуле:

$$\Delta\alpha_{X@C_N} = \alpha_{X@C_N} - (\alpha_X + \alpha_{C_N}) \quad (6.2)$$

Таблица 6-1

Средняя поляризуемость фуллеренов и их эндоэдральных комплексов с благородными газами. Расчёт методом PBE/3 ζ , а.е.

Фуллерен	Без эндоатома	He	Ne	Ar	Kr	Xe
$C_{20} (C_i)$	187.54	187.86	193.72	203.30	—	—
$C_{24} (D_{6d})$	217.95	217.30	220.37	231.82	244.86	—
$C_{28-2} (T_d)$	272.89	272.32	274.48	282.16	288.81	—
$C_{30-3} (C_{2v})$	287.69	287.28	288.59	294.80	297.05	—
$C_{36-15} (D_{6h})$	353.67	353.91	353.46	357.08	359.34	—
$C_{50-271} (D_{5h})$	466.34	465.88	466.15	468.07	468.66	470.54
$C_{60} (I_h)$	558.23	557.47	557.51	559.27	560.03	560.31
$C_{70} (D_{5h})$	693.23	692.18	692.06	693.59	694.86	695.47

Таблица 6-2

Значения депрессии и экзальтации поляризуемости эндоэдральных комплексов фуллеренов с благородными газами. Расчёт методом PBE/3 ζ , а.е.

Фуллерен	He	Ne	Ar	Kr	Xe
C ₂₀ (C _i)	+0.26	+4.69	+7.76	–	–
C ₂₄ (D _{6d})	–0.71	+0.93	+5.87	–	–
C ₂₈₋₂ (T _d)	–0.63	+0.10	+1.27	–	–
C ₃₀₋₃ (C _{2v})	–0.47	–0.59	–0.89	–2.50	–
C ₃₆₋₁₅ (D _{6h})	–0.27	–1.25	–4.59	–8.15	–
C ₅₀₋₂₇₁ (D _{5h})	–0.52	–1.68	–6.27	–9.24	–15.66
C ₆₀ (I _h)	–0.91	–2.30	–7.05	–9.76	–17.86
C ₇₀ (D _{5h})	–1.11	–2.66	–7.64	–9.93	–17.61

Рассчитанные по уравнению (6.2) отклонения $\Delta\alpha$ приведены в табл. 6-2. Абсолютное значение $\Delta\alpha$ в рядах X@C_N с одинаковым N растёт с увеличением ковалентного радиуса эндоатома X (рис. 6-2), что объясняется возрастающим взаимодействием электронных облаков эндо-атома и атомов углеродного каркаса. Для эндоэдральных комплексов C₆₀ квантовохимические расчёты указывают на отрицательное отклонение от аддитивной схемы – депрессию поляризуемости ($\Delta\alpha < 0$). Этот результат находится в согласии с выводами более раннего теоретического исследования [126]. Нами установлено, что депрессия поляризуемости также характерна для эндоэдральных комплексов фуллеренов C₃₀, C₃₆, C₅₀ и C₇₀.

Наоборот, в случае малых фуллеренов C₂₀, C₂₄ и C₂₈ наблюдается экзальтация поляризуемости ($\Delta\alpha > 0$), т.е. поляризуемость эндофуллерена увеличивается по сравнению с суммарной поляризуемостью исходных фуллерена и атома благородного газа ($\Delta\alpha < 0$ для всех комплексов He@C_N кроме He@C₂₀). В классической теории строения молекул [4] поляризуемость, имеющую размерность объёма, связывают с заполнением пространства электронным облаком атома или молекулы. Очевидно, знак $\Delta\alpha$ определяется соотношением размеров атома гостя и полости хозяина в эндофуллерене.

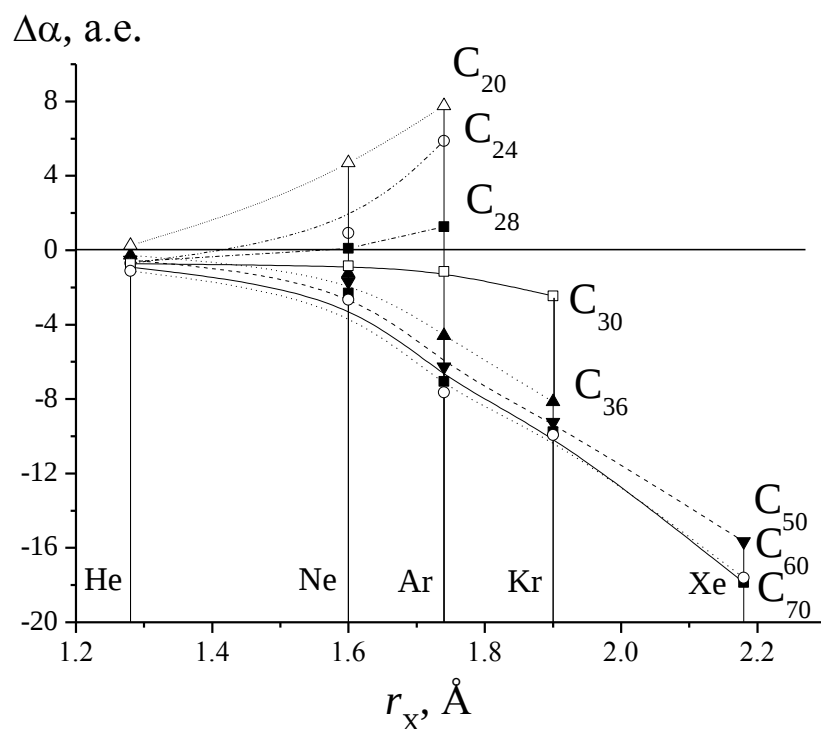


Рисунок 6-2. Зависимость $\Delta\alpha$ эндофуллеренов от атомного радиуса благородного газа r_X (расчёт – PBE/3 ζ ; значения r_X взяты из [280]).

Вычисленные объёмы фуллереновых каркасов (табл. 6-3, рис. 6-3) указывают на то, что фуллерены расширяются при образовании эндоэдральных комплексов: наибольшей деформации подвергаются каркасы малых фуллеренов, а наименьшие значения ΔV наблюдаются для C_{60} и C_{70} [281]. Величина ΔV всегда положительна, тогда как знак $\Delta\alpha$ зависит от размера фуллерена, т.е. изменение объёма фуллеренового каркаса коррелирует с абсолютным значением $\Delta\alpha$, но для знака $\Delta\alpha$ не является определяющим.

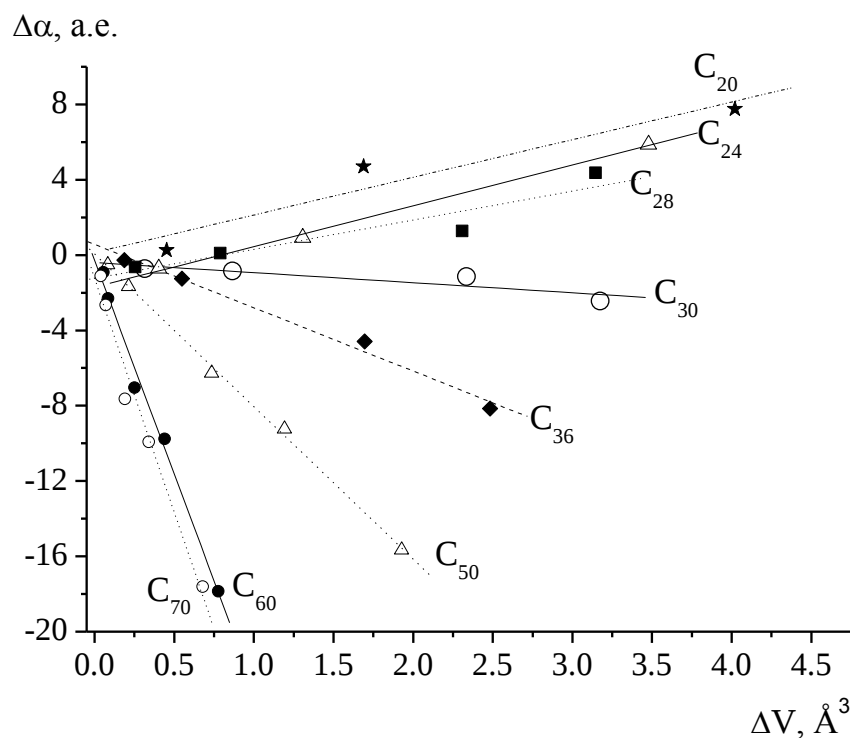


Рисунок 6-3. Зависимость депрессии/экзальтации поляризуемости эндофуллеренов от изменения объёма фуллерена при инкапсулировании.

Таблица 6-3

Объёмы каркасов фуллеренов и их эндоэдральных комплексов с благородными газами (для структур, оптимизированных методом РВЕ/3 ζ), Å³

Фуллерен	Без эндоатома	He	Ne	Ar	Kr	Xe
C ₂₀ (C _i)	23.58	24.04 (0.45)	25.27 (1.69)	27.60 (4.02)	—	—
C ₂₄ (D _{6d})	33.55	33.96 (0.40)	34.86 (1.31)	37.03 (3.48)	—	—
C ₂₈₋₂ (T _d)	44.31	44.57 (0.26)	45.10 (0.79)	46.62 (2.31)	—	—
C ₃₀₋₃ (C _{2v})	49.43	49.75 (0.32)	50.30 (0.87)	51.77 (2.34)	52.61 (3.17)	—
C ₃₆₋₁₅ (D _{6h})	67.91	68.10 (0.19)	68.45 (0.55)	69.60 (1.70)	70.39 (2.48)	—
C ₅₀₋₂₇₁ (D _{5h})	119.11	119.20 (0.08)	119.33 (0.21)	119.85 (0.74)	120.31 (1.19)	121.04 (1.93)
C ₆₀ (I _h)	163.03	163.08 (0.05)	163.11 (0.08)	163.28 (0.25)	163.47 (0.44)	163.81 (0.78)
C ₇₀ (D _{5h})	208.35	208.39 (0.04)	208.42 (0.07)	208.54 (0.19)	208.69 (0.34)	209.03 (0.68)

^a В скобках приведены значения $\Delta V = V(X@C_N) - V(C_N)$.

Мы оценили значения заряда эндо-атома q_x в эндофуллеренах с использованием анализа заселённости по Малликену (табл. 6-4). Оказалось, что в случае эндофуллеренов, для которых характерна экзальтация поляризуемости ($\Delta\alpha > 0$), происходит частичный перенос электронной плотности с эндо-атома на фуллереновый каркас ($q_x > 0$), в случае же депрессии поляризуемости ($\Delta\alpha < 0$) наблюдается перенос в обратном направлении – на эндо-атом ($q_x < 0$). Таким образом, знак неаддитивности поляризуемости определяется перераспределением электронной плотности между фуллереновым каркасом и эндо-атомом, а именно, направлением переноса заряда. В эндоэдральных комплексах малых фуллеренов на фуллереновом каркасе сосредоточена избыточная электронная плотность, которая и является причиной экзальтации. Описанная выше закономерность не характерна для комплексов $\text{He}@C_N$ (кроме $N = 20$), для которых $q_x > 0$, но $\Delta\alpha < 0$.

Таблица 6-4

Заряд эндо-атома в эндофуллеренах с инкапсулированными атомами благородных газов. Анализ заселённости по Малликену, расчёт методом PBE/3 ζ

Фуллерен	He	Ne	Ar	Kr	Xe
$C_{20} (C_i)$	+0.061	+0.158	+1.719	–	–
$C_{24} (D_{6d})$	+0.022	+0.024	+0.575	–	–
$C_{28-2} (T_d)$	+0.012	+0.092	+0.239	–	–
$C_{30-3} (C_{2v})$	+0.013	–0.049	–0.039	–0.116	–
$C_{36-15} (D_{6h})$	+0.004	–0.049	–0.079	–0.159	–
$C_{50-271} (D_{5h})$	+0.003	–0.005	–0.096	–0.143	–0.356
$C_{60} (I_h)$	+0.005	–0.015	–0.038	–0.071	–0.195
$C_{70} (D_{5h})$	+0.005	–0.016	–0.010	–0.027	–0.095

Согласно концепции сжатых атомов [123,127], фуллереновый каркас оказывает давление на инкапсулированный атом, вследствие чего его электронное облако находится в сжатом метастабильном состоянии. Очевидно, частичный перенос заряда является способом уменьшить это давление, а его предпочтительное направление (с каркаса или на каркас) определяется размером фуллерена.

6.2. Поляризуемость эндофуллеренов $X@C_{60}$ ($X = H_2O, CH_4, NH_3, SiH_4$). Коэффициент экранирования атома/молекулы-гостя [282,283]

Неаддитивность поляризуемости может быть характерна и для других эндоэдральных комплексов фуллеренов, например, содержащих в качестве гостей молекулы. Такие эндофуллерены (например, $H_2O@C_{60}$ [284]) получают с использованием методологии органического синтеза *molecular surgery* («молекулярная хирургия»), включающей в себя стадии химического раскрытия фуллеренового каркаса C_{60} , его заполнения субстратом и последующей реставрации [285]. Когда не удаётся осуществить последнюю стадию, образуются комплексы включения производных C_{60} с открытым каркасом (например, $NH_3\subset open-C_{60}$ [286] и $CH_4\subset open-C_{60}$ [287] – см. рис. 6-4).

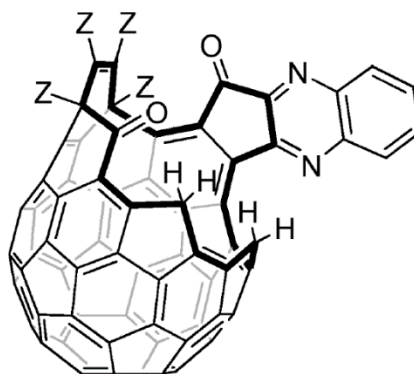


Рисунок 6-4. Строение производного фуллерена с открытым каркасом *open-C₆₀* из работ [286,287], $Z = COOMe$.

Таблица 6-5

Значения средней поляризуемости, депрессии поляризуемости и коэффициента экранирования комплексов фуллерена с молекулами. Расчёт методом РВЕ/3 ζ

Комплекс	$\alpha, \text{\AA}^3$	$\alpha_X, \text{\AA}^3$	$\Delta\alpha, \text{\AA}^3$	c
$H_2O@C_{60}$	82.8	1.1	–1.0	0.91
$NH_3@C_{60}$	82.9	1.68	–1.5	0.88
$CH_4@C_{60}$	83.0	2.30	–2.0	0.87
$SiH_4@C_{60}$	83.7	4.6	–3.6	0.78
$NH_3\subset open-C_{60}^a$	142.86	1.68	–1.30	0.77
$CH_4\subset open-C_{60}^a$	142.91	2.30	–1.87	0.81

^a Строение *open-C₆₀* показано на рис. 6-4; $\alpha(open-C_{60}) = 142.48 \text{\AA}^3$.

Нами были рассчитаны значения средней поляризуемости эндоэдральных комплексов $X@C_{60}$, $X = H_2O, NH_3, CH_4$ и SiH_4 и комплексов включения

$X\subset open-C_{60}$, $X = NH_3, CH_4$ (табл. 6-5). Для всех изученных соединений характерна депрессия поляризуемости ($\Delta\alpha < 0$). Абсолютное значение $\Delta\alpha$ эндофуллеренов $X@C_{60}$ возрастает с увеличением количества атомов в инкапсулированной молекуле и ковалентного радиуса центрального атома: H_2O (66) $< NH_3$ (70) $< CH_4$ (77) $< SiH_4$ (117) (в скобках – значения ковалентных радиусов, пм [280]). При инкапсулировании геометрия молекул метана и силана искажается – наблюдается уменьшение длин связей C–H и Si–H (Δl) соответственно: $\Delta l_{C-H} = 0.009$, $\Delta l_{Si-H} = 0.044$ Å ($\Delta l = 0$ в случае инкапсулированных молекул воды и аммиака). Для комплексов включения $X\subset open-C_{60}$ абсолютные значения $\Delta\alpha$ меньше соответствующих значений $X@C_{60}$, т.е. значение $\Delta\alpha$ зависит от наличия отверстий в фуллереновом каркаса и максимально для неоткрытого каркаса.

Итак, депрессия поляризуемости характерна для эндоэдральных комплексов C_{60} независимо от природы атома/молекулы-гостя. В одной из недавних работ эндофуллерены были изучены с использованием модели «потушенной» поляризуемости (quenched polarizability), согласно которой поляризуемость функциональной группы/атома может существенно отличаться в зависимости от расположения в молекуле и составляет бóльшую величину в случае периферийного и меньшую – в случае центрального расположения (т.е. при наличии окружения) [36]. Этот подход объясняет депрессию поляризуемости эндофуллеренов (но не экзальтацию). Расчёты [36] указывают на то, что основной вклад в величину депрессии вносит уменьшение поляризуемости инкапсулированной молекулы в силу меньшего занимаемого объёма пространства по сравнению с её неинкапсулированным состоянием. Для того чтобы это продемонстрировать, в рамках данной работы была рассчитана поляризуемость деформированных каркасов C_{60} , геометрия которых была получена удалением эндо-атомов из соответствующих структур $X@C_{60}$. Несмотря на изменение объёма, средняя поляризуемость пустых «клеток» меняется незначительно: значения $\alpha_{[C_{60}]}$ для $He@C_{60}$, $Ne@C_{60}$, $Ar@C_{60}$, $Kr@C_{60}$ и $Xe@C_{60}$

равны 558.41, 558.49, 558.95, 559.47 и 560.47 а.е. соответственно (для исходного C_{60} – 558.23 а.е., метод PBE/3 ζ).

Преимущественное изменение поляризуемости атома или молекулы-гостя при инкапсулировании позволяет использовать значения $\Delta\alpha$ для оценки эффективности экранирования инкапсулированной молекулы фуллереновым каркасом в эндоэдральном комплексе по коэффициенту

$$c = -\frac{\Delta\alpha}{\alpha_x} \quad (6.3)$$

Коэффициент экранирования c для изученных комплексов $X@C_{60}$ лежит в пределах 0.78–0.91 (*табл.* 6-5). В случае комплексов включения $X\subset open-C_{60}$ значения c меньше соответствующих значений $X@C_{60}$, т.е. коэффициент c корректно отражает связь между экранирующей способностью и наличием отверстий в фуллереновом каркасе.

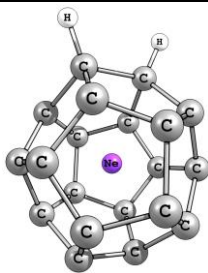
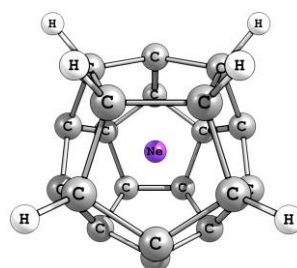
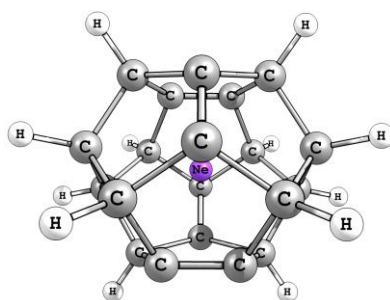
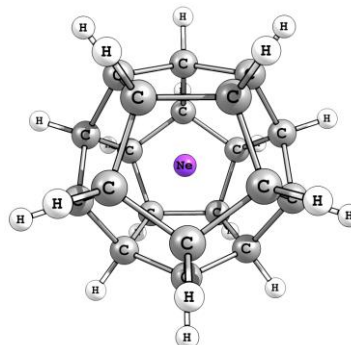
6.3. Депрессия поляризуемости эндоэдральных комплексов гидридов фуллеренов [288]

Для оценки влияния степени функционализации фуллеренового каркаса на величину депрессии поляризуемости эндофуллеренов были изучены эндоэдральные комплексы неона, в которых в качестве молекул-клеток выступают гидриды фуллеренов $C_{60}H_n$ ($n = 2, 6, 18, 36$) и $C_{20}H_n$ ($n = 2, 6, 12, 20$) (*табл.* 6-6). Выбор гидридов в качестве модельных соединений для этой цели обусловлен очень низкой поляризуемостью атома водорода [1]. Таким образом возможное влияние аддендов на величину $\Delta\alpha$ должно быть пренебрежимо мало. Строение молекул-клеток показано на *рис.* 6-5 и 6-6. Предполагалось, что гидриды C_{60} изоструктурны соответствующим фторфуллеренам [59]; строение производных C_{20} взято из работы [289].

Таблица 6-6

Характеристики поляризуемости и объёма каркасов $C_{60}H_n$ ($n = 0, 2, 6, 18, 36$), $C_{20}H_n$ ($n = 0, 2, 6, 12, 20$) и их эндоэдральных комплексов с Ne. Расчёт методом PBE/3 ζ

Молекула- клетка	Пустая молекула		Комплекс $Ne@C_NH_n$		$\Delta\alpha$, а.е.	ΔV , Å ³
	α , а.е.	V , Å ³	α , а.е.	V , Å ³		
C_{20}	187.54	23.58	193.72	25.27	4.69	1.69
$C_{20}H_2$	190.89	23.92	198.56	25.76	6.18	1.84
$C_{20}H_6$	197.15	24.81	201.72	26.67	3.08	1.86
$C_{20}H_{12}$	182.37	26.18	188.65	27.88	4.79	1.7
$C_{20}H_{20}$	183.94	28.75	189.02	30.12	3.59	1.37
C_{60}	558.23	163.03	557.51	163.11	-2.21	0.084
$C_{60}H_2$	564.98	163.93	562.69	164.02	-3.78	0.087
$C_{60}H_6$	571.73	166.71	570.08	166.79	-3.14	0.085
$C_{60}H_{18}$	572.4	169.94	572.21	170.35	-1.68	0.414
$C_{60}H_{36} (C_1)$	566.78	174.32	567.28	174.81	-0.99	0.491
$C_{60}H_{36} (C_3)$	566.01	171.42	567.04	172.18	-0.46	0.763
$C_{60}H_{36} (T)$	567.55	173.45	568.09	174.22	-0.95	0.779

 $Ne@C_{20}H_2$  $Ne@C_{20}H_6 (C_{2v})$  $Ne@C_{20}H_{12} (D_{2h})$  $Ne@C_{20}H_{20} (I_h)$ Рисунок 6-5. Строение комплексов $Ne@C_{20}H_n$ ($n = 2, 6, 12, 20$).

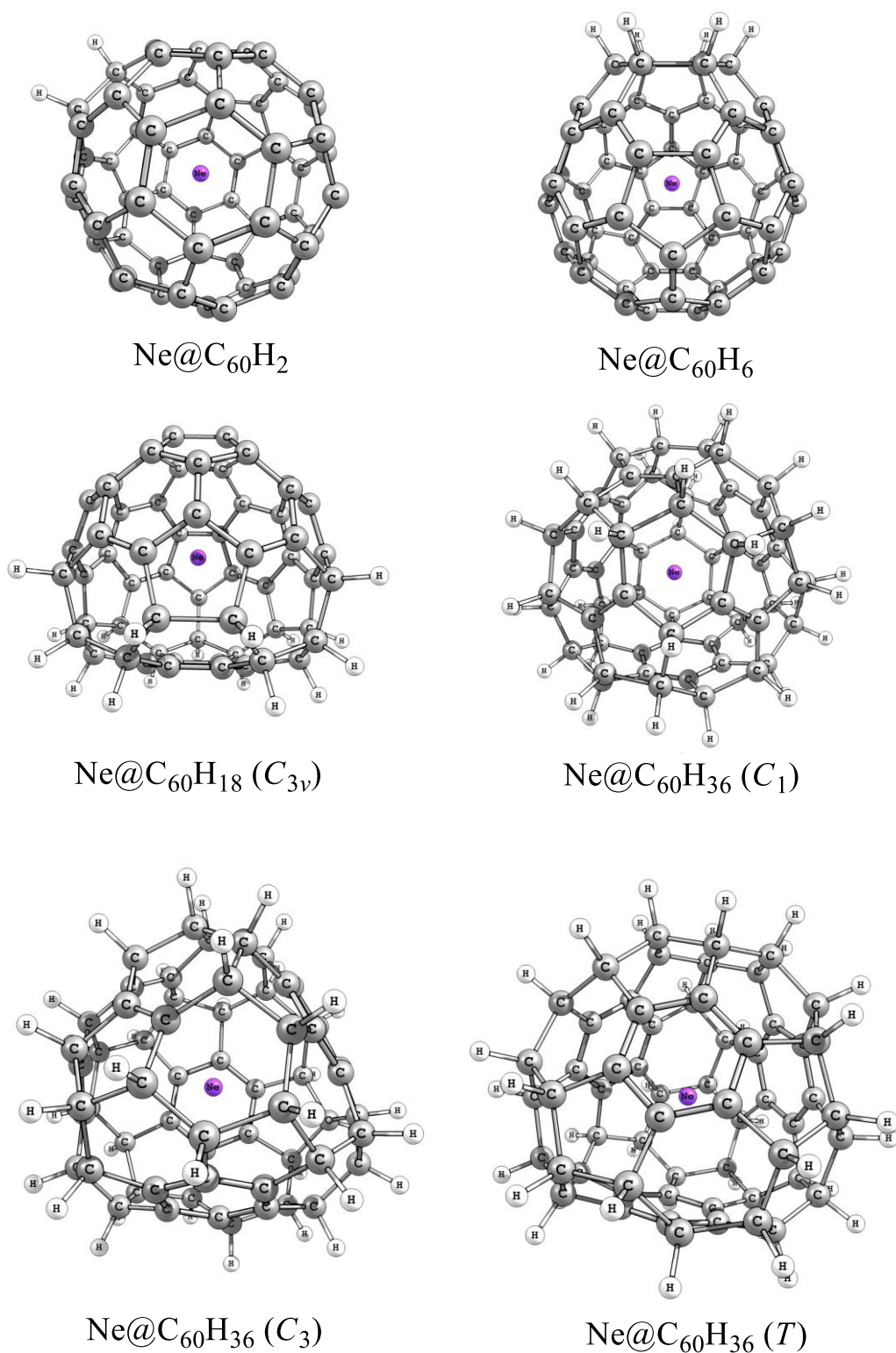


Рисунок 6-6. Строение комплексов $\text{Ne@C}_{60}\text{H}_n$ ($n = 2, 6, 18, 36$).

Аналогично нефункционализированным фуллеренам, для эндоэдральных комплексов гидридов наблюдается отклонение от аддитивной схемы $\Delta\alpha$: положительное – для $\text{Ne@C}_{20}\text{H}_n$ и отрицательное – для $\text{Ne@C}_{60}\text{H}_n$ (табл. 6-6).

Ожидалось, что значения $\Delta\alpha$ будут коррелировать со степенью функционализации фуллереновых каркасов C_{20} и C_{60} , т.е. числом атомов водорода n в $C_{20/60}H_n$, однако такой зависимости обнаружено не было (рис. 6-7).

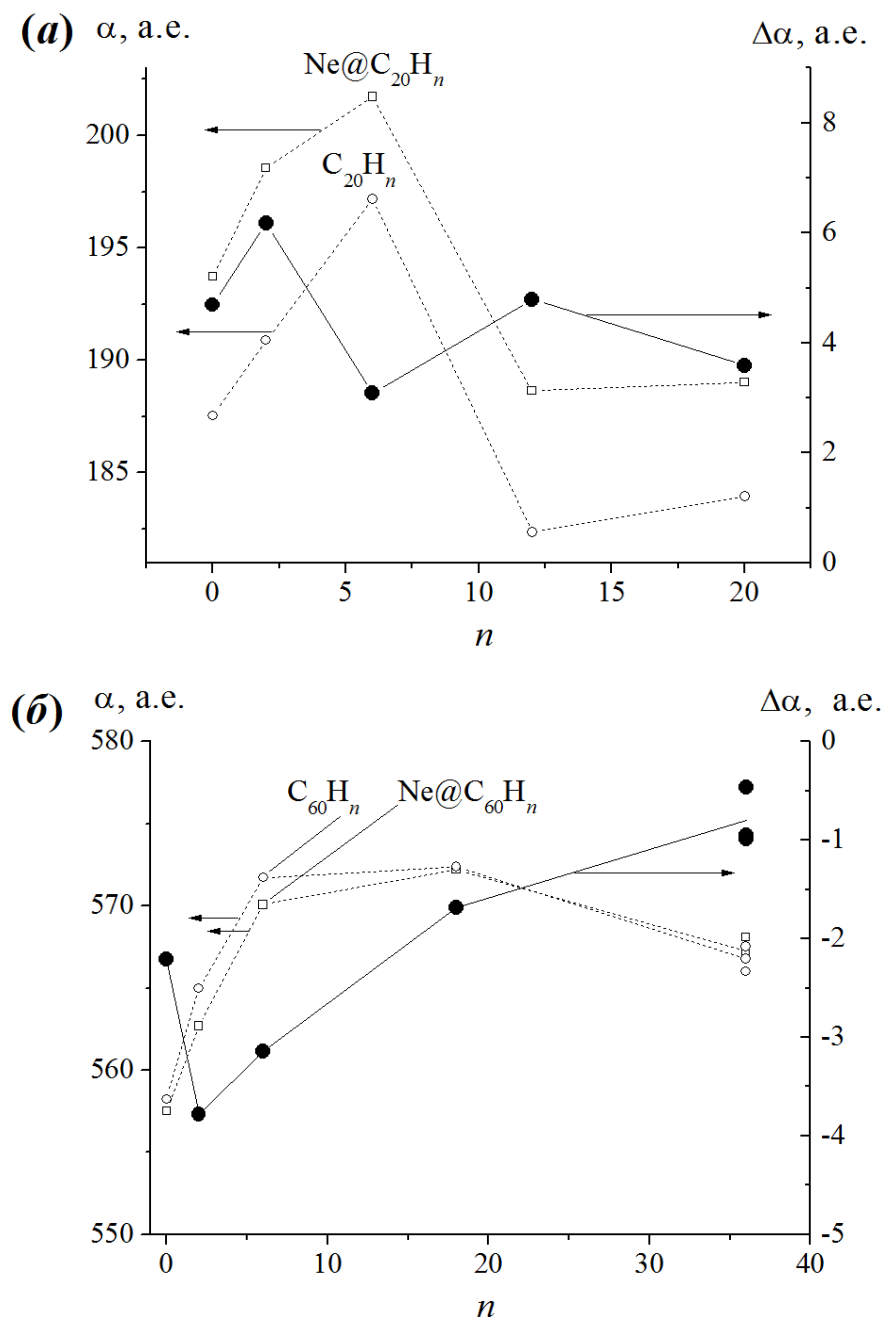


Рисунок 6-7. Зависимость средней поляризуемости α производных C_{20} (а) и C_{60} (б), их эндоэдральных комплексов с неоном и неаддитивности поляризуемости комплексов $\Delta\alpha(Ne@C_{20/60}H_n)$ от числа аддендов в молекуле-клетке n .

Анализируя значения средней поляризуемости изученных соединений, можно увидеть, что $\alpha(C_NH_n)$ и $\alpha(Ne@C_NH_n)$ изменяются согласованно по мере

увеличения n (рис. 6-7). Иными словами, ряды значений α для пустых и заполненных молекул совпадают: для производных фуллеренов и их комплексов с Ne средняя поляризуемость возрастает в рядах $C_{20}H_{12} < C_{20}H_{20} < C_{20} < C_{20}H_2 < C_{20}H_6$ и $C_{60} < C_{60}H_2 < C_{60}H_{36} < C_{60}H_6 < C_{60}H_{18}$. Эти ряды отличаются от соответствующих трендов $\Delta\alpha$: для $Ne@C_{20}H_n$ – $C_{20}H_6 < C_{20}H_{20} < C_{20} < C_{20}H_{12} < C_{20}H_2$; для $Ne@C_{60}H_n$: – $C_{60}H_2 < C_{60}H_6 < C_{60} < C_{60}H_{18} < C_{60}H_{36}$.

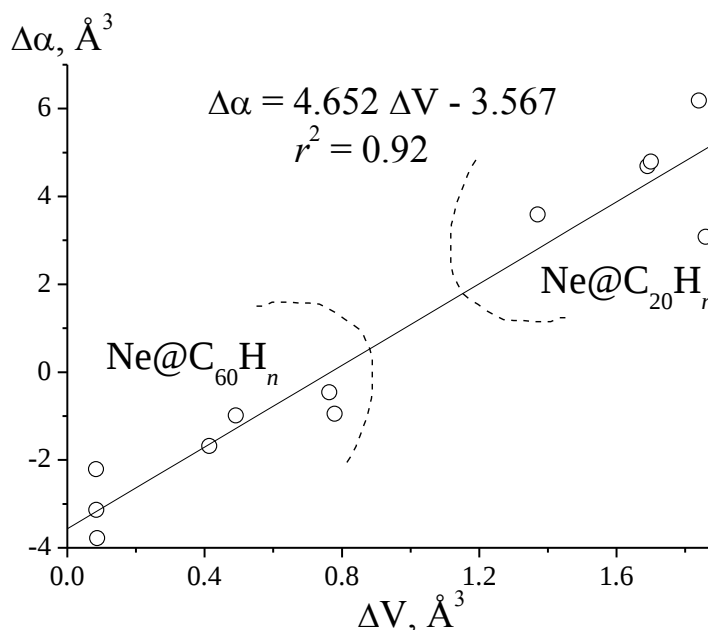


Рисунок 6-8. Зависимость депрессии/экзальтации поляризуемости эндоэдральных комплексов гидридов фуллеренов от изменения объёма углеродного каркаса при инкапсулировании.

Углеродные каркасы молекул C_NH_n при инкапсулировании расширяются – об этом свидетельствуют рассчитанные значения изменения объёма ΔV (табл. 6-6). Была обнаружена линейная корреляция между значениями $\Delta\alpha$ и ΔV (рис. 6-8). Таким образом, фактором, определяющим величину неаддитивности поляризуемости (депрессии или экзальтации) является жёсткость углеродного каркаса производного фуллерена. Наибольшие значения депрессии $|\Delta\alpha|$ наблюдаются для молекул-клеток, практически не меняющих объём при инкапсулировании – C_{60} , $C_{60}H_2$ и $C_{60}H_6$. И наоборот, сильное расширение молекулы-клетки при инкапсулировании соответствует большим значениям экзальтации – положительного отклонения поляризуемости от аддитивной схемы.

6.4. Общие замечания о неаддитивности поляризуемости эндоэдральных комплексов

Как было показано в *главе 6*, для поляризуемости эндоэдральных комплексов фуллеренов и их производных может быть характерно как положительное (экзальтация), так и отрицательное отклонение (депрессия) от аддитивности. При этом депрессия поляризуемости является более распространённым случаем по сравнению с экзальтацией, которую можно связать предельно малым размером внутренней полости молекулы-клетки, необходимым для размещения инкапсулированных атомов. На это указывает наличие прямой корреляции между положительными значениями $\Delta\alpha$ и увеличением объёма молекулы-клетки при инкапсулировании ΔV (*разделы 6.1 и 6.3*). В диссертационном исследовании прогнозируется экзальтация поляризуемости эндоэдральных комплексов малых фуллеренов C_{20} , C_{24} и C_{28} . Позже аналогичное положительное отклонение от аддитивности было теоретически предсказано для комплексов $M@Si_{12}$ (M – атом переходного металла) [290].

Значения депрессии поляризуемости отражают способность молекул фуллеренов и их производных экранировать инкапсулированные атомы и молекулы от внешнего электрического поля. Очевидно, ключевую роль в высокоэффективном экранировании играет замкнутость структуры фуллеренов и наличие пустой внутренней полости. Таким образом, это явление должно быть характерно и для других типов молекул-клеток. Последнее было продемонстрировано на примере эндоэдральных комплексов высших фуллеренов, боразотного фуллерена $B_{36}N_{36}$ и модельного каркасного силиката $Si_{16}O_{24}(OH)_{16}$ с углеводородами норборнадиеном NBD и квадрицикланом QCL (данная система изучалась в контексте изменения термодинамических параметров реакции $NBD \leftrightarrow QCL$ при инкапсулировании [291]) (*рис. 6-8*). Все перечисленные эндоэдральные комплексы характеризуются наличием депрессии поляризуемости (*табл. 6-7*).

Таблица 6-6

Характеристики поляризуемости эндоэдральных комплексов норборнадиена NBD и квадрициклана QCL. Расчёт методом PBE/3 ζ , Å³

Молекула- клетка Y	α_Y , Å ³	NBD@Y		QCL@Y	
		α	$-\Delta\alpha^a$	α	$-\Delta\alpha^a$
C ₇₀ (<i>D</i> _{5h})	102.7	108.53	5.07	109.91	3.24
C ₈₀ (<i>I</i> _h)	129.37	131.66	8.62	130.82	9.00
C ₉₀ (<i>C</i> _{2v})	135.77	138.34	8.34	138.03	8.19
C ₁₀₀ (<i>D</i> ₅)	168.97	170.34	9.54	170.22	9.20
C ₁₂₀ (<i>T</i> _d)	189.78	191.16	9.52	191.17	9.06
B ₃₆ N ₃₆	79.53	75.59	2.8	74.28	3.28
Si ₁₆ O ₂₄ (OH) ₁₆	79.43	87.64	14.75	86.7	14.75

^a Депрессия поляризуемости рассчитывалась по уравнению (6.2); $\alpha_{\text{NBD}} = 10.91$, $\alpha_{\text{QCL}} = 10.45$ Å³.

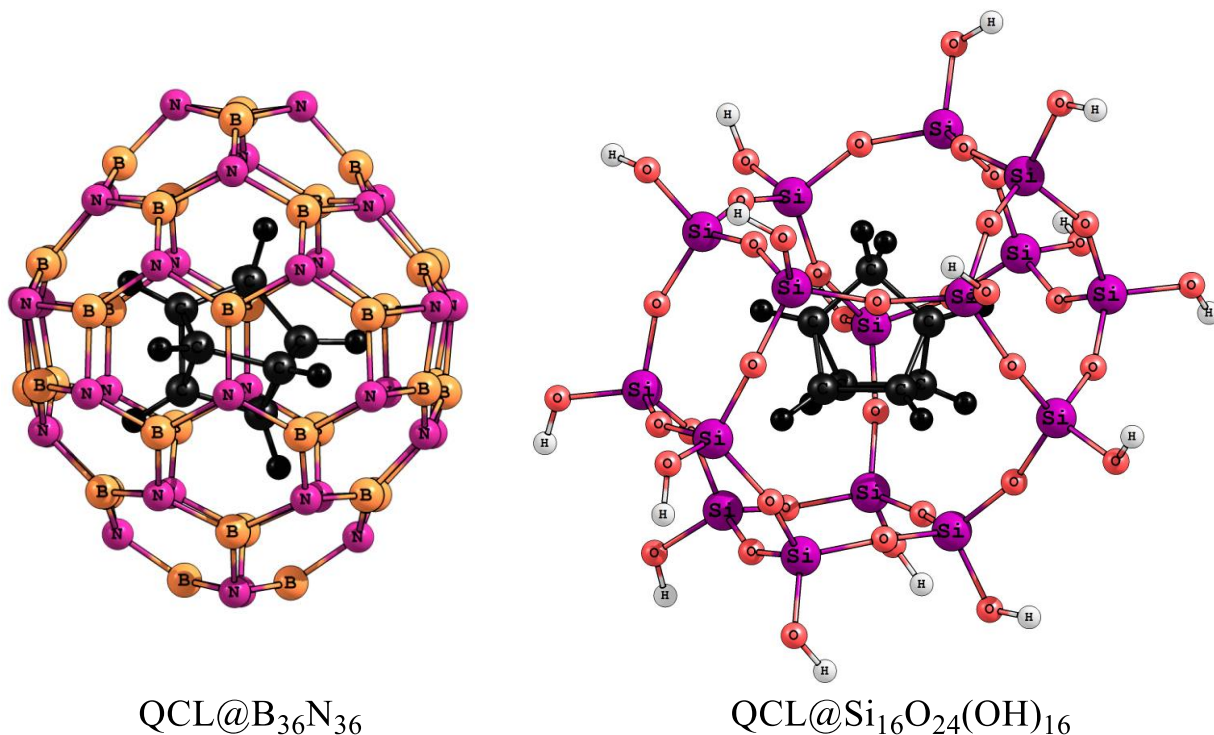


Рисунок 6-8. Строение эндоэдральных комплексов квадрициклана. Инкапсулированная молекула показана чёрным.

В дополнение к перечисленным примерам топологических соединений, для которых наблюдается депрессия поляризуемости, отметим углеродные анионы, упомянутые в литературном обзоре, а также комплексы He@Me₈Si₈O₁₂ [292], M@Si₁₆ (M – атом переходного металла) [290] и супра-

молекулярные соединения клатратного типа $\text{CH}_4@(\text{H}_2\text{O})_n$ [293,294], поляризуемость которых была теоретически изучена совсем недавно (2013–2016 гг.). Таким образом, депрессия поляризуемости является характеристической особенностью химических систем, в которых можно выделить внутреннюю (атом/молекула-гость) и внешнюю (клетка – молекула или ассоциат) подсистемы.

Глава 7. АНАЛИЗ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В ФУЛЛЕРЕНСОДЕРЖАЩИХ СИСТЕМАХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ДАННЫХ О ПОЛЯРИЗУЕМОСТИ

7.1. Депрессия поляризуемости как показатель эффективности экранирования инкапсулированных атомов и молекул в эндофуллеренах

Эффективность экранирования важна для оценки рабочих характеристик эндофуллеренов, перспективных для использования в качестве кубитов – элементов квантовых компьютеров [242,295–299]. Для записи и считывания информации в таких устройствах необходимо изменять/измерять спин эндоатома, причём эндо-атом должен оставаться недоступным для внешних электрических полей, создающих помехи для измерения. Поляризуемость, определяющая поведение атомов и молекул во внешнем электрическом поле, позволяет дать количественную оценку этого мешающего влияния, например, с использованием введённого в *разделе 6.2* коэффициента экранирования c , вычисляемого как соотношение значений средней поляризуемости атома до и после инкапсулирования.

Таблица 7-1

Характеристики поляризуемости эндоэдральных комплексов C_{60} , тестированных в качестве кубитов, и коэффициенты экранирования эндо-атомов. Расчёт методом PBE/ $3\zeta^a$

X	$\alpha_X, \text{\AA}^3$	$\alpha(X@C_{60}), \text{\AA}^3$	$\Delta\alpha(X@C_{60}), \text{\AA}^3$	c
N	0.83	82.68	–0.77	0.92
P	2.99	83.20	–2.41	0.81

^a Расчёт для состояний комплексов с мультиплетностью 4. Депрессию поляризуемости $\Delta\alpha$ и коэффициент экранирования вычисляли по формулам (6.2) и (6.3).

Ранее в качестве кубитов были предложены и экспериментально протестированы эндофуллерены $N@C_{60}$ и $P@C_{60}$ [242,295–298]. Значения средней поляризуемости и депрессии поляризуемости этих комплексов (*табл. 7-1*) позволяют рассчитать коэффициенты экранирования c , равные для атомов азота и фосфора 0.92 и 0.81 соответственно. Значения c указывают на более эффек-

тивное экранирование атома N, что хорошо согласуются с качественной оценкой экранирования по ковалентным радиусам (для N и P соответственно 71 и 107 пм [257]).

Разработанный нами подход к оценке экранирования с использованием значений депрессии поляризуемости нашёл применение в недавних сравнительных исследованиях эндофуллеренов с инкапсулированными металлами (Li@C_{60} и Li@C_{60}), нитридными ($\text{M}_3\text{N@C}_{80}(\text{C}_6\text{H}_4)_n$; $\text{M} = \text{Sc}$ и Y , $n = 0-3$) и суперосновными кластерами (X@C_{60} ; $\text{X} = \text{FLi}_2$, OLi_3 и NLi_4) (см. цитирующие работы [300–302]).

В эндоэдральных комплексах фуллеренов, для которых характерна депрессия поляризуемости, отсутствует ковалентная связь между фуллереновым каркасом и инкапсулированным атомом/молекулой. В связи с этим было важно установить, является ли её отсутствие обязательным условием депрессии поляризуемости. Последний кажущийся сугубо теоретическим вопрос может представлять интерес для фундаментальных исследований, направленных на получение и изучение свойств эндоэдральных аддуктов фуллеренов, в которых адденды расположены внутри фуллеренового каркаса [303,304]. Несмотря на то, что в настоящее время такие соединения фуллеренов не получены,* проводимые исследования эндоэдральной функционализации нанотрубок – другой «каркасной» аллотропной модификации углерода – являются одним из важных направлений поиска новых углеродсодержащих материалов [307–309].

Один из гипотетических подходов к получению эндоэдральных аддуктов фуллеренов заключается в механическом сжатии эндоэдральных комплексов фуллеренов с молекулами-гостями, приводящем к диссоциации последних с образованием активных частиц (атомов, карбенов или радикалов), способ-

* Предполагается, что эндоэдральное расположение аддендов возможно при образовании сильно деформированных гидридов [305] и вторичных озонидов фуллеренов [306] – производных с высокой степенью функционализации фуллеренового каркаса.

ных к взаимодействию с каркасом фуллерена с внутренней стороны. Например, теоретически было показано [310], что сжатие и последующая релаксация эндофуллерена $\text{H}_2\text{O}@\text{C}_{60}$ вдоль оси, проходящей через центры противоположных пентагонов, приводит к образованию эндо-аддукта C_{60}OH_2 (релаксация деформированной структуры, сжатой вдоль оси, проходящей через центры противоположных гексагонов, приводит к восстановлению исходной структуры $\text{H}_2\text{O}@\text{C}_{60}$ [310]) (рис. 7-1). В случае эндофуллерена $\text{CH}_4@\text{C}_{60}$ аналогичные процессы сжатия «пентагон к пентагону» и «гексагон к гексагону» приводят к образованию эндоэдральных аддуктов $\text{C}_{60}\text{HCH}_3$ и $\text{C}_{60}\text{H}_2\text{CH}_2$ соответственно [311] (рис. 7-2).

Отметим, что для исходных эндофуллеренов $\text{H}_2\text{O}@\text{C}_{60}$ и $\text{CH}_4@\text{C}_{60}$ характерна депрессия поляризуемости (значения $\Delta\alpha$ равны -0.98 и $-2.00 \text{ \AA}^3$ соответственно), тогда как аналогичный анализ по аддитивной схеме даёт положительные значения $\Delta\alpha$ для эндо-аддуктов C_{60}OH_2 , $\text{C}_{60}\text{HCH}_3$ и $\text{C}_{60}\text{H}_2\text{CH}_2$ (табл. 7-2).

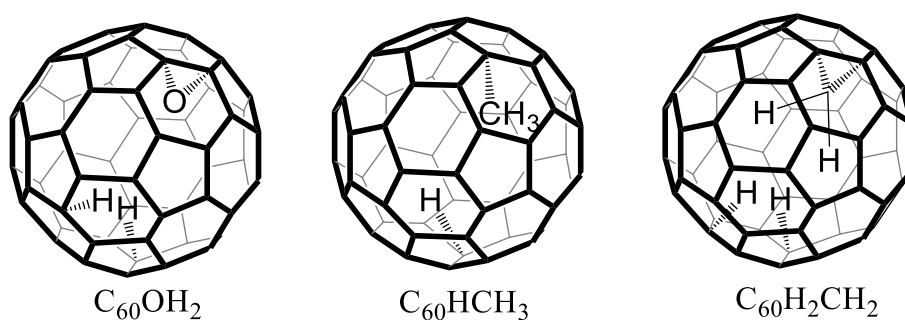


Рисунок 7-1. Строение эндоэдральных аддуктов C_{60} .

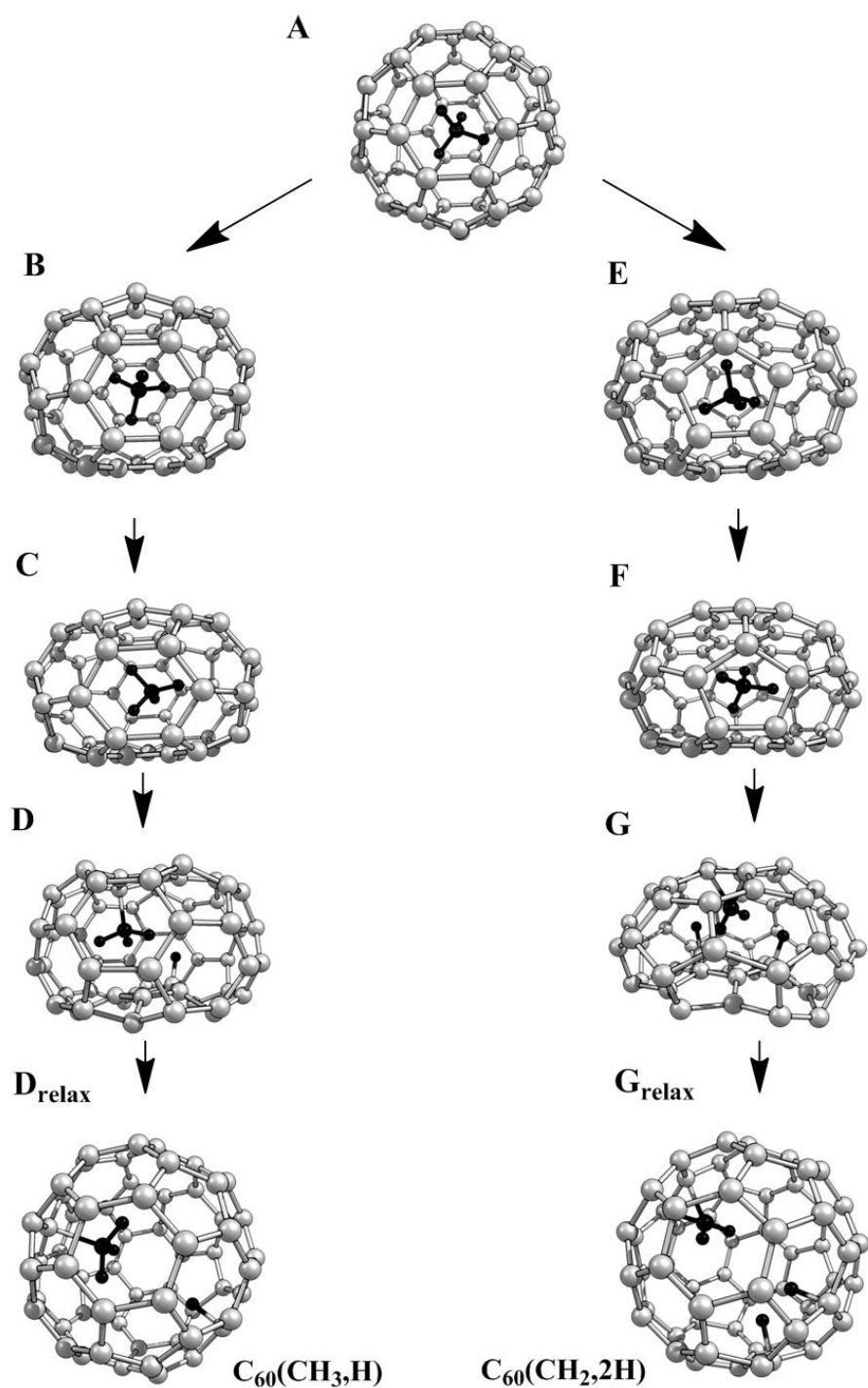


Рисунок 7-2. Сжатие эндофуллереа $\text{CH}_4@C_{60}$ вдоль осей, проходящих через центры противоположных пентагонов (слева) и гексагонов (справа). Атомы инкапсулированной молекулы показаны чёрным.

Таблица 7-2

Средняя поляризуемость и депрессия поляризуемости эндофуллеренов и образующихся из них эндоэдральных аддуктов^a

Эндофуллерен / эндоэдральный аддукт	α , Å ³	$\Delta\alpha$, Å ³
CH ₄ @C ₆₀	83.00	−2.00
H ₂ O@C ₆₀	82.80	−0.98
C ₆₀ HCH ₃	87.13	+2.13
C ₆₀ H ₂ CH ₂	86.08	+1.08
C ₆₀ OH ₂	87.90	+4.12

^a $\alpha(\text{CH}_4) = 2.3$, $\alpha(\text{H}_2\text{O}) = 1.08$, $\alpha(\text{C}_{60}) = 82.7$ Å³. Депрессию поляризуемости $\Delta\alpha$ эндофуллеренов вычисляли по формуле (6.2); депрессия поляризуемости эндоэдральных аддуктов рассчитывалась относительно соответствующих сумм средних поляризуемостей фуллерена и инкапсулированной молекулы (метана или воды).

Таким образом, условием возникновения депрессии поляризуемости в эндофуллеренах является отсутствие химической связи между фуллереновым каркасом и инкапсулированными частицами. Химическая трансформация эндофуллеренов в эндо-аддукты, в которых адденды связаны с каркасом ковалентными связями, приводит к исчезновению депрессии. Последний факт (наряду с изменением других физико-химических свойств) может быть использован для мониторинга состояния атомов и молекул внутри фуллеренового каркаса. В этом отношении необходимо отметить, что разница рассчитанных значений средней поляризуемости эндофуллеренов и образующихся из них эндо-аддуктов невелика, однако рассмотренные примеры касались эндофуллеренов с одной инкапсулированной молекулой. Предполагается, что в случае большего числа молекул-гостей, прореагировавших с фуллереновым каркасом, разность между поляризуемостью эндоэдрального комплекса и соответствующего эндоэдрального аддукта будет достаточной для экспериментального обнаружения.

7.2. Поиск перспективных молекулярных переключателей на основе производных фуллеренов с использованием данных об их поляризуемости [312]

Молекулярное переключение является одним из основополагающих принципов дизайна молекулярных устройств. В качестве переключателей используются молекулярные системы, которые могут существовать в двух и более относительно стабильных состояниях, различающихся какими-либо измеримыми физико-химическими свойствами (например, оптической плотностью, рефракцией и т.п.), причём переходы между этими состояниями осуществляются при определённом, как правило, специфичном воздействии (изменении температуры, полярности среды, облучении светом определённой длины волны и т.п.) [313].

Фуллереновые фрагменты, ввиду особенностей их структуры и электронного строения, являются перспективными блоками для молекулярных устройств [314,315]. Однако в настоящее время использование фуллеренов в молекулярных переключателях ограничивается исследованием соединений, представляющих собой конъюгаты фуллеренов с известными фотохромными системами (например, аддукты C_{60} с азобензолом [240], дитиенилэтиленами [316–318], порфиринами [314,319]), чувствительными к полярности среды ротаксанами [320,321]).

Поскольку поляризуемость связана функциональными и корреляционными зависимостями со многими другими физико-химическими свойствами, её можно использовать в качестве параметра для поиска соединений фуллеренов, перспективных в качестве молекулярных переключателей. В настоящем разделе теоретически рассмотрены бистабильные фуллеренсодержащие системы, два состояния которых (А и В) различаются средней поляризуемостью на величину $\Delta\alpha_{A\leftrightarrow B}$. Отметим, что измерение непосредственно самой разницы $\Delta\alpha_{A\leftrightarrow B}$ сопряжено с экспериментальными трудностями. Однако её наличие может являться причиной различия оптических и/или других свойств А и В, зависящих от поляризуемости.

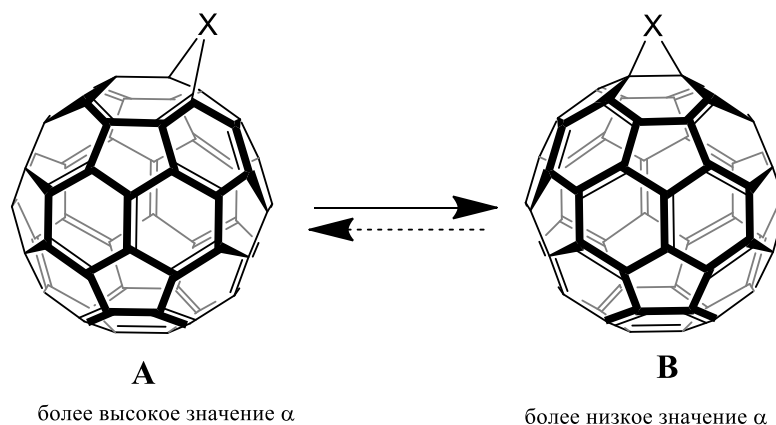
Исходя из расчётных данных, полученных в главах 4–6, были проанализированы возможности использования для молекулярного переключения следующих фуллеренсодержащих систем, удовлетворяющих условию бистабильности и наличию разницы $\Delta\alpha_{A\leftrightarrow B} \neq 0$:

- 1) пар 5.6-открытых и 6.6-закрытых изомеров аддуктов фуллерена;
- 2) фуллереновых димеров с гибким мостиком;
- 3) фуллереновые [1+1]-димеров, склонных к обратимой диссоциации.

7.2.1. Фуллеренсодержащие системы «5.6-открытый аддукт $\leftrightarrow$ 6.6-закрытый аддукт»

Известно, что [2+1]-циклоприсоединение к фуллеренам C_{60} и C_{70} может приводить к образованию изомерных аддуктов двух типов – 6.6-закрытых и 5.6-открытых [49,211,217]. Затем 5.6-открытые аддукты А превращаются в 6.6-закрытые изомеры В (схема 3). Открытые и закрытые изомеры характеризуются минимальными различиями в химической структуре и небольшой разницей полной энергии: в теоретических исследованиях таких 6.6–5.6-изомерных пар указывается на незначительную термодинамическую предпочтительность 6.6-закрытого аддукта [157,211,218,219].

Схема 3



Система π -электронов исходного фуллерена сохраняется практически неизменной в 5.6-открытых аддуктах, тогда как в 6.6-закрытых происходит её уменьшение за счёт разрыва одной π -связи. Последнее отражается на значениях средней поляризуемости изомеров. 5.6-Открытые аддукты имеют боль-

шие значения α , чем соответствующие 6.6-закрытые изомеры. Однако эта разность невелика ($\sim 0.6 \text{ \AA}^3$) и мало зависит от природы адденда (табл. 4.2). Значения $\Delta\alpha_{A\leftrightarrow B}$ увеличиваются в случае присоединения нескольких аддендов к фуллереновому каркасу. Квантовохимические расчёты средней поляризуемости 6.6–5.6-изомерных пар $C_{60}X_6$ ($X = O, NH$ и CH_2) (рис. 4.2) указывают на незначительное увеличение $\Delta\alpha_{A\leftrightarrow B}$ до 4–5 $\text{\AA}^3$ (табл. 4-2, С. 98).

Другое препятствие для создания молекулярных переключателей на основе 6.6–5.6-изомерных пар связано с тем, что превращение 5.6-открытых аддуктов в 6.6-закрытые, протекающее при нагревании или самопроизвольно, в общем случае необратимо. В настоящее время обратное превращение $5.6 \rightarrow 6.6$ осуществлено только для ограниченного ряда циклоаддуктов C_{60} [322].

Таким образом, создание молекулярных переключателей на основе 5.6-открытых–6.6-закрытых аддуктов сопряжено с рядом трудностей, связанных с небольшой величиной $\Delta\alpha_{A\leftrightarrow B}$ и, в общем случае, необратимостью переходов между 5.6-открытыми и 6.6-закрытыми изомерами.

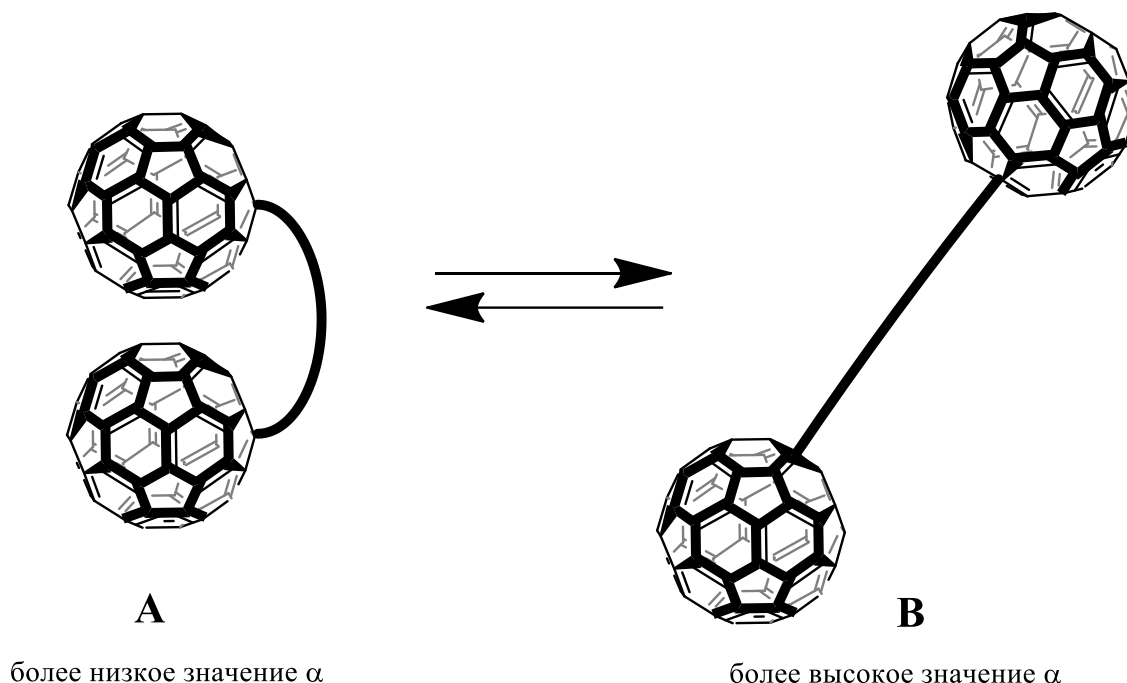
7.2.2. Фуллереновые димеры с гибким мостиком

Как было показано в разделе 5.3, средняя поляризуемость многокаркасных производных C_{60} (олигомеров) зависит от максимальной удалённости каркасов. Например, средняя поляризуемость линейного пентамера $(C_{60})_5$ выше соответствующего значения крестообразного изомера на 30.1 $\text{\AA}^3$; расстояния между каркасами в этих изомерах равны 36.5 и 18.2 $\text{\AA}$ соответственно. Такие олигомеры представляют собой жёсткие структуры, для которых невозможен переход между состояниями с максимальной и минимальной удалённостью каркасов. С другой стороны, установлено, что экзальтация поляризуемости характерна и для других структур независимо от типа соединения каркасов.

В связи с этим в качестве потенциальных молекулярных переключателей могут быть рассмотрены димеры фуллеренов, в которых фуллереновые каркасы связаны «гибким» мостиком, способным претерпевать обратимые химические трансформации, сопровождающиеся изменением его длины, и, соот-

ветственно, расстояния между каркасами (схема 4). В качестве обратимых химических процессов, в которых меняется длина мостика, можно указать фотоиндуцированную изомеризацию или конформационные переходы.

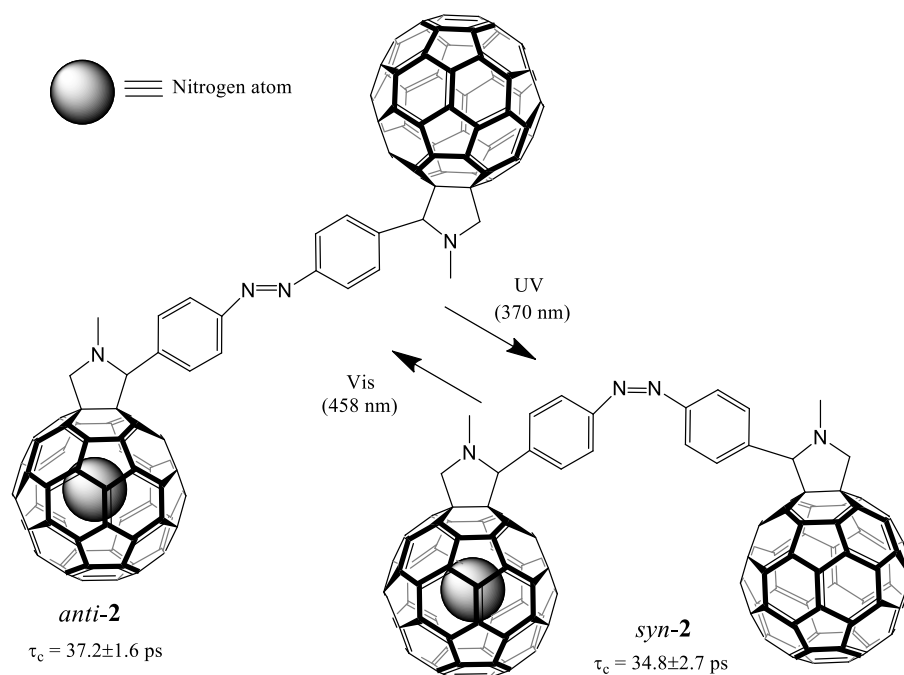
Схема 4



Молекулярный переключатель, подобный описанному выше, был синтезирован и тестирован в работе [240]. Мостиком между фуллереновыми каркасами в этом переключателе выступает фрагмент азобензола, сохраняющий в фуллереновом димере способность к обратимой димеризации (схема 5). В работе [240] отмечается, что обе формы этого соединения практически не имеют отличий в электронном спектре. Провести экспериментальное различение *син*- и *анти*-изомеров этого димера возможно только с использованием ЭПР-спектроскопии благодаря наличию в одном фуллереновых каркасов инкапсулированного атома азота, на котором сосредоточена спиновая плотность. Изомеры отличаются временем спин-спиновой релаксации, что объясняется взаимодействием неспаренных электронов атома N с пустым фуллереновым каркасом, влияние которого на инкапсулированный атом слабее в *анти*-изомере в силу большей удалённости. Очевидно, возможно создание молекуляр-

ных переключателей на основе фуллереновых димеров с более длинным мостиком, которые будут различаться физико-химическими параметрами независимо от наличия инкапсулированного атома. Отметим, что теоретически было изучено функционирование молекулярного переключателя на основе двух фрагментов нанотрубок, которые при наложении электрического поля могут изменять взаимное расположение благодаря вращению относительно соединяющего мостика [323].

Схема 5



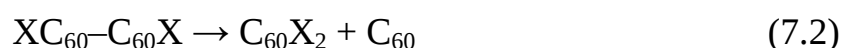
7.2.3. Фуллереновые [1+1]-димеры, склонные к обратимой диссоциации

Реакция димеризации фуллеренильных радикалов $\text{XC}_{60}^\bullet$ известна давно [273,274]. Являясь одним из каналов гибели фуллеренильных радикалов – интермедиатов радикального присоединения к фуллеренам, – димеризация приводит к образованию [1+1]-димеров $\text{XC}_{60}\text{--C}_{60}\text{X}$. Поскольку углерод-углеродная связь между фуллереновыми каркасами является слабой, эти соединения при повышении температуры или облучении легко диссоциируют с образованием $\text{XC}_{60}^\bullet$. Неспаренный электрон в фуллеренильных радикалах локализован

в строго определённых положениях, что делает возможным образование исходного [1+1]-димера при возвращении системы в прежнее состояние (при понижении температуры или прекращении облучения). Мониторинг состояния таких фуллеренсодержащих систем легко осуществлять с помощью ЭПР-спектроскопии. Согласно проведённым теоретическим исследованиям (раздел 5.5), значения средней поляризуемости «димерного» и «радикального» состояний системы



различаются более чем вдвое; $\Delta\alpha_{A \leftrightarrow B} > 80 \text{ \AA}^3$. Это позволяет предположить наличие существенной разницы в других физико-химических параметрах $\text{XC}_{60}^{\bullet}$ и $\text{XC}_{60}\text{--C}_{60}\text{X}$, зависящих от поляризуемости, однако наличие неспаренного электрона в одном из состояний этой системы накладывает существенные ограничения на использование $\text{XC}_{60}\text{--C}_{60}\text{X}$ в качестве переключателей. Хотя радикальное состояние системы (7.1) характеризуется низкой реакционной способностью по отношению к кислороду [278,324] (в отличие от типичных углеводородных радикалов), имеется целый ряд других побочных процессов, которые могут препятствовать многократному переключению между димерным и радикальным состояниями системы, например, реакция диспропорционирования димеров [325]:



Итак, превращение 5.6-открытых фуллереновых аддуктов в 6.6-закрытые в общем случае необратимо и $\Delta\alpha_{5.6 \leftrightarrow 6.6}$ невелико. Для обратимого распада [1+1]-димеров (7.1) $\Delta\alpha_{A \leftrightarrow B} > 80 \text{ \AA}^3$, однако наличие неспаренного электрона в одном из состояний накладывает существенные ограничения на использование этой системы. В связи с этим наиболее перспективными для молекулярного переключения соединениями фуллеренов представляются фуллереновые димеры с гибким мостиком.

7.3. Анизотропия поляризуемости фуллереновых бисаддуктов и выходные параметры органических солнечных батарей на их основе [326–330]

Одним из перспективных материаловедческих приложений фуллеренов является использование их производных в качестве акцепторов электронов в органических солнечных батареях (ОСБ). Высокая эффективность фотовольтаических приложений фуллереновых аддуктов обусловлена лёгкостью их перехода в возбуждённые и заряженные состояния благодаря наличию мощной π -электронной системы и возможностью варьирования физико-химических свойств и параметров (уровней граничных молекулярных орбиталей, склонности к агрегации, смешиваемости с донорными полимерами и др.) за счёт изменения природы и числа аддендов в молекуле [212,331–338]. Использование таких производных фуллеренов, как PC_{61}BM , PC_{71}BM , индено- и (дигидронафто)фуллерены, позволяет достигать эффективности преобразования энергии $\text{PCE} \sim 8\%$ (ОСБ с объёмным гетеропереходом) [339]. Для повышения выходных параметров органических солнечных батарей используются различные подходы, включающие внесение изменений в молекулярную структуру используемых для ОСБ полимеров и фуллереновых аддуктов. Один из таких способов основан на замене традиционно используемых фуллереновых моноаддуктов соответствующими бис-, трис- и полиаддуктами [221,222,340]. Тестирование этих соединений в фотовольтаических устройствах стало возможным благодаря успешному развитию методологии органического синтеза и совершенствованию хроматографических подходов к эффективному разделению продуктов реакций присоединения к фуллеренам, чаще всего, не отличающихся высокой селективностью [222,226,341]. Фуллереновые каркасы в полиаддуктах имеют меньшее число двойных связей, чем в исходном фуллерене или моноаддуктах, т.е. их π -электронные системы «беднее». Однако присоединение дополнительных аддендов, как правило, улучшает смешиваемость электроноакцепторного производного фуллерена с полимером-донором и позво-

ляет достичь соответствия граничных орбиталей компонентов ОСБ, благоприятного для переноса заряда, повышая тем самым эффективность преобразования энергии [222,340].

Фуллереновые полиаддукты существуют в виде многочисленных структурных и/или пространственных изомеров, разделение которых – трудноразрешимая и дорогостоящая задача [211,217,218,220,226]. И хотя по этой причине в ОСБ обычно используются смеси изомерных производных C_{60} и C_{70} [221,342–344], в настоящее время быстро развивается новое направление в этой области, связанное с тестированием солнечных элементов на основе индивидуальных фуллереновых бис- и полиаддуктов (в англоязычной литературе – isomer-free fullerene-adduct photovoltaics). Серию работ в этом направлении открывает исследование [345], в котором удалось разделить региоизомеры производных бис(дигидронафто)фуллеренов и тестировать в составе ОСБ очищенные соединения. Важным результатом этой работы стало обнаружение влияния структурной изомерии бисаддуктов на эффективность преобразования энергии (табл. 7-3). Позже были изучены ОСБ на основе других изомерно чистых производных C_{60} и C_{70} [339,346–354], однако большая часть этих работ посвящена выделению и тестированию одного целевого региоизомера. Сравнительный анализ ОСБ на основе изомерных аддуктов C_{70} проводился в работах [352–355]. Общепринятое объяснение влияния изомерии фуллереновых компонентов ОСБ на их эффективность в настоящее время отсутствует.

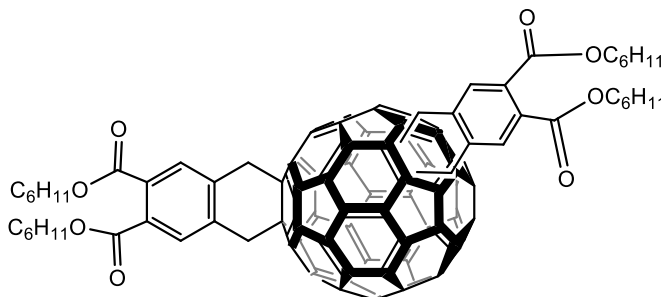
В разделах 4.1, 4.2 и 4.4 было показано, что региоизомерные бис- и полиаддукты (например, $C_{60}O_2$, $C_{60}(CH_2)_6$, $C_{60}(NH)_6$, $C_{60}F_{36}$, $C_{60}F_{48}$) характеризуются приблизительно равными значениями средней поляризуемости и различаются значениями анизотропии a^2 . Последнее означает, что анизотропию поляризуемости можно использовать в качестве количественной характеристики структурного различия между изомерами. В связи с этим нами был проведён поиск корреляции между квантовохимически рассчитанными значениями ани-

зотропии поляризуемости фуллереновых бис- и полиаддуктов и экспериментальными выходными параметрами ОСБ на их основе (литературные данные). Во всех использованных работах тестировались ОСБ с объёмным гетеропереходом.

7.3.1. Бис(дигидронафто)[60]фуллерены

Данные об эффективности преобразования энергии (PCE – power conversion efficiency) и напряжении холостого хода (V_{OC} – open-circuit voltage) ОСБ с объёмным гетеропереходом на основе замещённых бис(дигидронафто)фуллеренов взяты из работы [345].

Таблица 7-3
Выходные параметры ОСБ на основе замещённых бис(дигидронафто)фуллеренов (из работы [345])



Региоизомер	PCE, %	V_{OC} , В
<i>cis</i> -2 + <i>cis</i> -3 (смесь)	0.62	0.57
<i>e</i>	1.41	0.70
<i>trans</i> -4	1.44	0.71
<i>trans</i> -3	0.89	0.65
<i>trans</i> -2	1.38	0.73
<i>trans</i> -1	0.12	0.29

Важно отметить, что в цитируемой работе формирование и тестирование фотовольтаических устройств на основе региоизомерных фуллереновых бисаддуктов осуществлялось в одинаковых условиях; использовались замещённые бис(дигидронафто)фуллерены, в которых у каждого дигидронафтильного адденда два атома водорода замещены на $-\text{COOC}_6\text{H}_{13}$ (табл. 7.3). Для упрощения вычислительной задачи были рассчитаны незамещённые бис(дигидронафто)фуллерены $\text{C}_{60}\text{dhn}_2$. Такое упрощение подразумевает, что соотношения

значений анизотропии для региоизомеров замещённых и незамещённых бисаддуктов должно быть одинаково. В пользу корректности этого предположения свидетельствуют результаты экспериментального исследования [356], в котором было установлено, что полярные и электрооптические свойства фуллеренсодержащих дендримеров практически не зависят от номера генерации, т.е. мало зависят от размера адденда (при условии, что адденды имеют одинаковую химическую природу).

Известно, что бисаддукты $C_{60}X_2$ с простыми симметричными аддендами могут существовать в виде 8 структурных изомеров. В случае бис(дигидронафто)фуллеренов адденд имеет локальную симметрию C_s , и по причине его непланарности количество изомерных структур $C_{60}dhn_2$ увеличивается, поскольку каждому из восьми неэквивалентных положений на фуллереновом каркасе соответствуют 2–3 пространственных изомера, различающихся ориентацией аддендов относительно друг друга. Последнее утверждение продемонстрировано на *рис. 7-3* на примере двух стереоизомеров *trans*-1 с разным взаимным расположением аддендов.

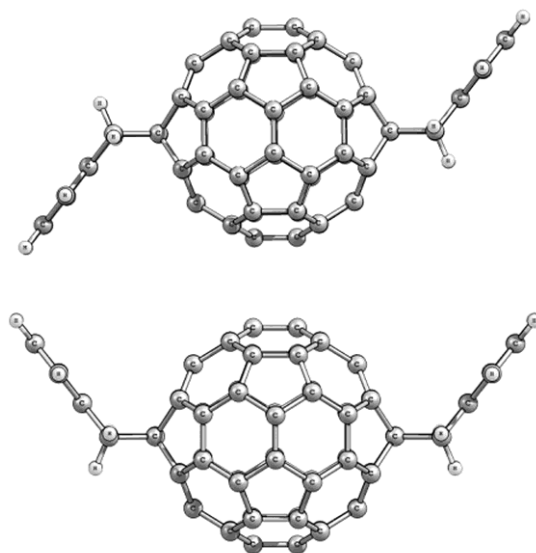
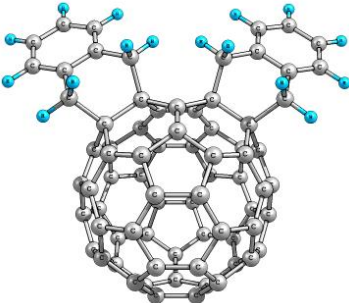
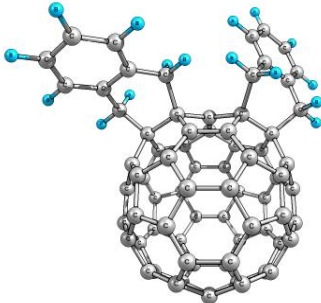
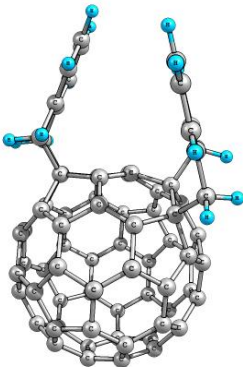
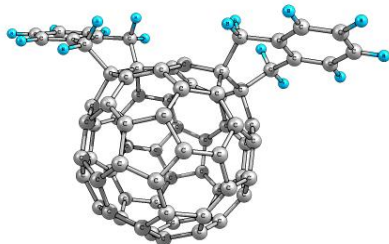
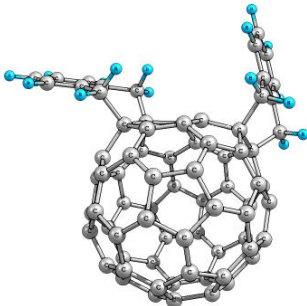
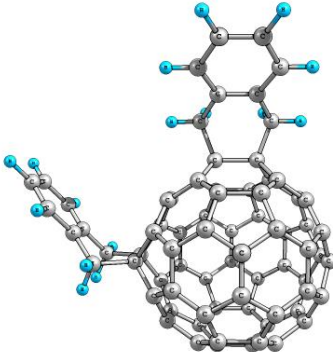
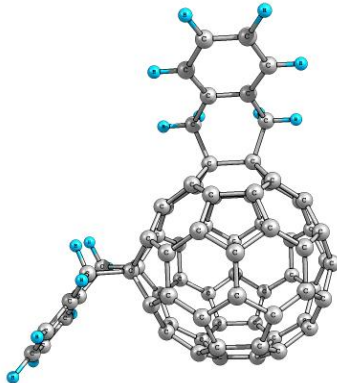
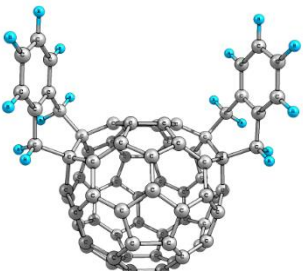
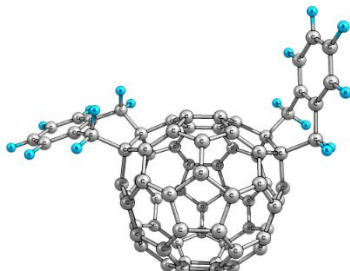
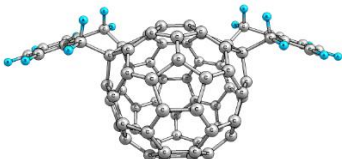
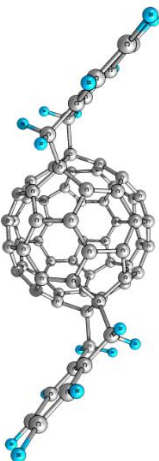
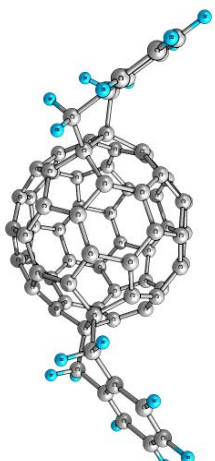
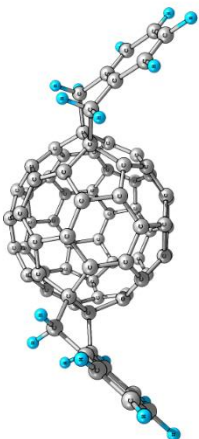
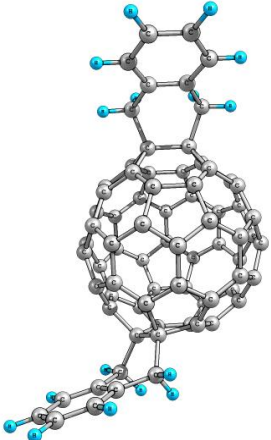
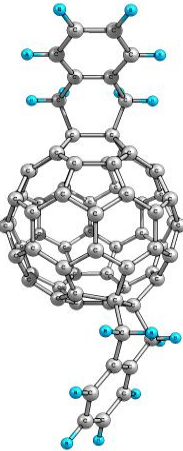
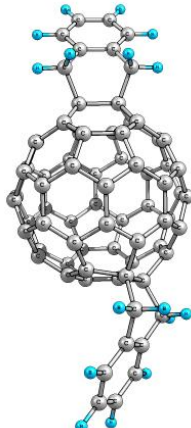


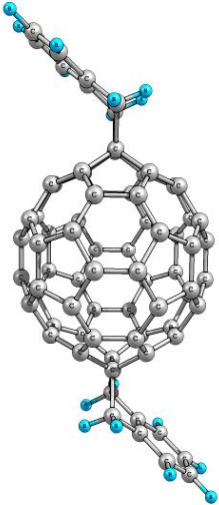
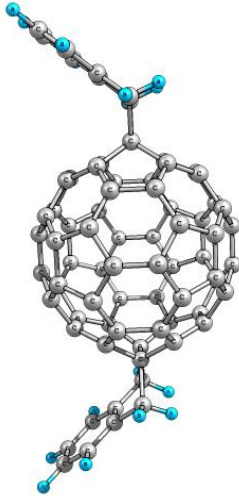
Рисунок 7-3. Пространственные изомеры *trans*-1- $C_{60}dhn_2$, различающиеся взаимной ориентацией неплоских дигидронафтильных фрагментов.

Таблица 7-4

Относительные энергии и значения анизотропии поляризуемости изомерных $C_{60}dhn_2$. Расчёт методом PBE/3 ζ^a

Изомеры <i>cis</i> -2		
		
<i>cis</i> -2.1	<i>cis</i> -2.2	
0.0 кДж·моль ⁻¹	1.1 кДж·моль ⁻¹	
910.89 Å ⁶	841.27 Å ⁶	
Изомеры <i>cis</i> -3		
		
<i>cis</i> -3.1	<i>cis</i> -3.2	<i>cis</i> -3.3
0.0 кДж·моль ⁻¹	0.5 кДж·моль ⁻¹	0.8 кДж·моль ⁻¹
1318.65 Å ⁶	707.59 Å ⁶	642.47 Å ⁶
Изомеры <i>e</i>		
		
<i>e</i> -1	<i>e</i> -2	
0.0 кДж·моль ⁻¹	2.7 кДж·моль ⁻¹	
767.68 Å ⁶	929.79 Å ⁶	

Изомеры <i>trans</i> -4		
		
<i>trans</i> -4.1	<i>trans</i> -4.2	<i>trans</i> -4.3
0.0 кДж·моль ⁻¹	1.7 кДж·моль ⁻¹	1.9 кДж·моль ⁻¹
570.08 Å ⁶	822.86 Å ⁶	1874.59 Å ⁶
Изомеры <i>trans</i> -3		
		
<i>trans</i> -3.1	<i>trans</i> -3.2	<i>trans</i> -3.3
0.0 кДж·моль ⁻¹	2.2 кДж·моль ⁻¹	1.3 кДж·моль ⁻¹
1156.23 Å ⁶	1064.17 Å ⁶	1038.23 Å ⁶
Изомеры <i>trans</i> -2		
		
<i>trans</i> -2.1	<i>trans</i> -2.2	<i>trans</i> -2.3
0.0 кДж·моль ⁻¹	2.1 кДж·моль ⁻¹	1.7 кДж·моль ⁻¹
962.73 Å ⁶	1890.97 Å ⁶	2788.20 Å ⁶

Изомеры <i>trans</i> -1	
	
<i>trans</i>-1.1	<i>trans</i>-1.2
0.0 кДж·моль⁻¹	2.0 кДж·моль⁻¹
2750.77 Å⁶	1891.02 Å⁶

^a Данные для термодинамически наиболее выгодных изомеров, которые были использованы для поиска корреляции с выходными параметрами ОСБ, выделены шрифтом. $\Delta E_i = E_i - E_0$ – разности полных энергий региоизомеров E_i с одинаковым мотивом присоединения аддендов и полной энергии наиболее стабильного соединения в серии E_0 (ΔE_i вычислялись с учётом энергий нулевых колебаний).

Стоит отметить, что в экспериментальной работе описанное выше молекулярное разнообразие не принималось во внимание [345]. Нами были рассчитаны все возможные изомеры, и для поиска корреляции между анизотропией a^2 и значениями PCE и V_{OC} использовались значения a^2 самых стабильных $C_{60}dhn_2$ (с наименьшей полной энергией) в каждой из 7 серий, соответствующих определённому мотиву присоединения. Результаты квантовохимических расчётов методом PBE/3 ζ анизотропии и относительных энергий изомеров приведены в табл. 7-4.

Сопоставление рассчитанных значений a^2 с измеренными ранее PCE и V_{OC} указывает на наличие корреляции между выходными параметрами ОСБ и анизотропией. Действительно, изомеры *e*-, *trans*-4- и *trans*-2- $C_{60}dhn_2$, производных которых позволяют достигать наибольших значений PCE и V_{OC} , характеризуются наименьшими значениями анизотропии поляризуемости (рис. 7-4). И наоборот – производному наиболее анизотропного бисаддукта *trans*-1-

$C_{60}dhn_2$ соответствуют самые низкие значения PCE и V_{OC} . Из этой закономерности выпадает изомер *cis*-2, что можно объяснить его тестированием в ОСБ в смеси с *cis*-3- $C_{60}dhn_2$, поскольку разделить эти изомеры авторам исследования [345] не удалось.

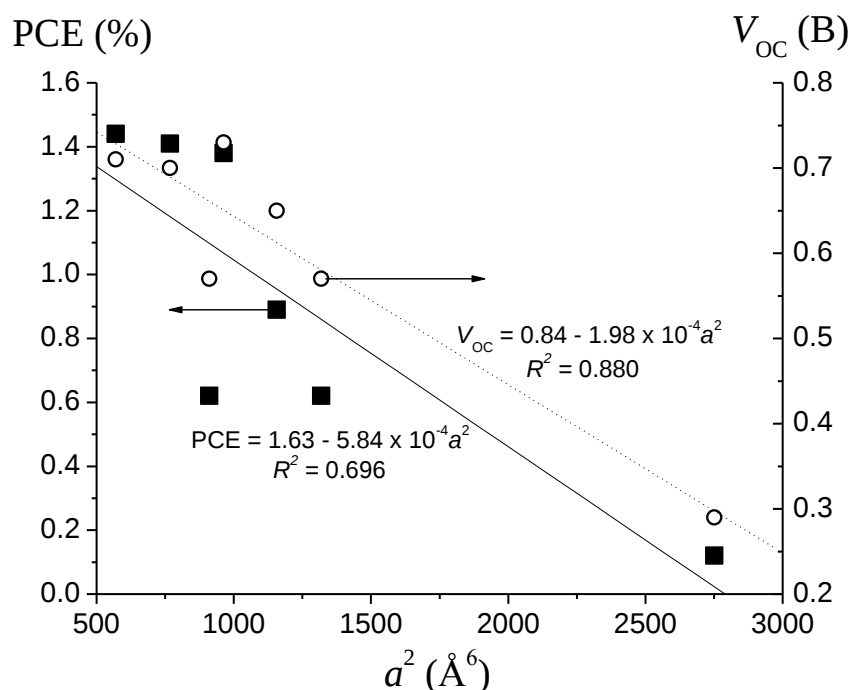


Рисунок 7-4. Корреляции между рассчитанными значениями анизотропии a^2 бис(дигидронафто)фуллеренов и выходными параметрами ОСБ на основе их производных из работы [345].

Как известно [334,357,358], для предсказания ожидаемых значений напряжения холостого хода V_{OC} часто используются расчётные значения энергии низшей свободной молекулярной орбитали ϵ_{LUMO} . Однако в случае $C_{60}dhn_2$ можно говорить об отсутствии корреляции между ϵ_{LUMO} и V_{OC} — показано с использованием наших расчётных данных (рис. 7-5) и взятых из работы [345] (рис. 7-6). Таким образом, в случае изомерных фуллереновых бисаддуктов анизотропия поляризуемости коррелирует с напряжением холостого хода ОСБ, тогда как обычно используемый параметр ϵ_{LUMO} — нет.

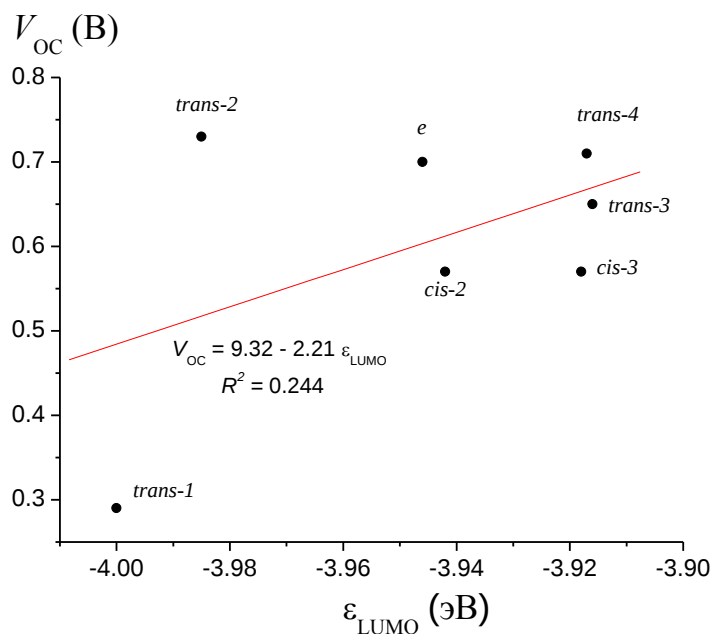


Рисунок 7-5. Корреляция между рассчитанными значениями энергии LUMO бис(дигидронафто)фуллеренов $\text{C}_{60}\text{dhn}_2$ и напряжением холостого хода, измеренным для ОСБ на основе их производных [345]. Расчёт – методом PBE/3 ζ .

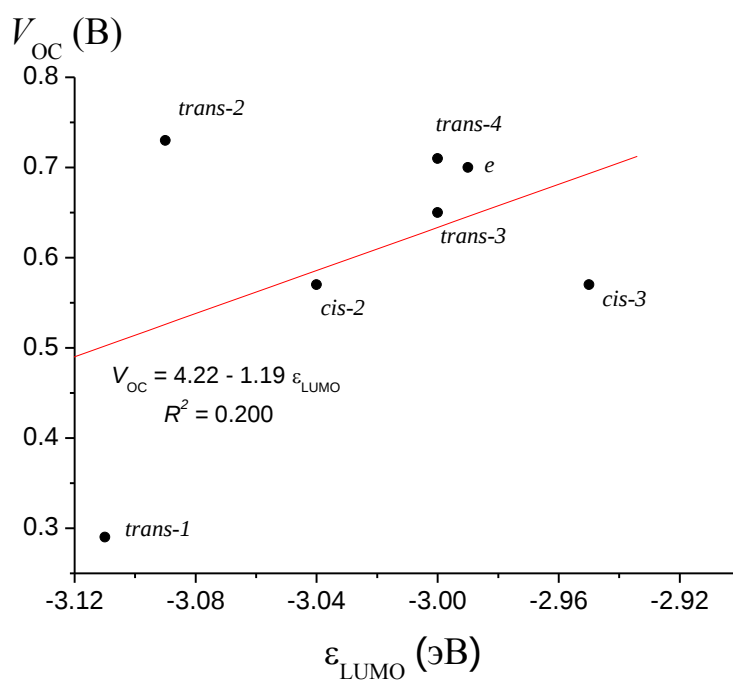


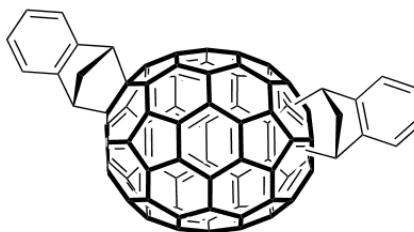
Рисунок 7-6. Корреляция между рассчитанными значениями энергии LUMO замещённых бис(дигидронафто)фуллеренов и напряжением холостого хода органических солнечных батарей на их основе. Метод расчёта – B3LYP/6-31G*. Расчётные и экспериментальные данные взяты из работы [345].

7.3.2. Бис(индено)[70]фуллерены

Другим примером тестирования ОСБ на основе изомерных фуллереновых бисаддуктов является работа, в которой в качестве электроноакцепторной добавки к донорному полимеру активного слоя ОСБ использовались бис(индено)[70]фуллерены – $C_{70}(C_9H_8)_2$ [352]. Авторам этой работы удалось выделить из сложной смеси продуктов реакции 8 бисаддуктов, в которых адденды присоединены по связям *ab* (обозначения, принятые в работе [352] – см. на рис. 7-7), однако провести полную очистку этих изомеров не удалось. В связи с этим для формирования солнечных элементов в полимер вводились не чистые соединения, а фракции с преимущественным содержанием одного изомера. Только 6 из полученных фракций были использованы в ОСБ, выходные параметры которых приведены в табл. 7-4.

Таблица 7-4

Выходные параметры ОСБ на основе бис(индено)[70]фуллеренов и характеристики их поляризуемости



Основной изомер фракции	Измеренные параметры ОСБ [352]		Расчёт методом PBE/3ζ				
	PCE, %	V _{OC} , В	$\alpha_{xx}, \text{\AA}^3$	$\alpha_{yy}, \text{\AA}^3$	$\alpha_{zz}, \text{\AA}^3$	$\alpha, \text{\AA}^3$	$a^2, \text{\AA}^6$
12 o'clock-A	1.8	0.72	115.7	132.5	164.9	137.7	1877.37
2 o'clock-A	3.6	0.78	117.4	126.8	169.7	138.0	2335.13
2 o'clock-B	5.2	0.82	115.9	132.5	164.8	137.7	1854.64
2 o'clock-C	0.9	0.74	117.2	119.5	178.1	138.3	3569.68
5 o'clock-B	3.1	0.76	118.1	126.6	169.2	138.0	2252.32
5 o'clock-C	4.4	0.80	117.1	120.1	177.9	138.3	3521.43

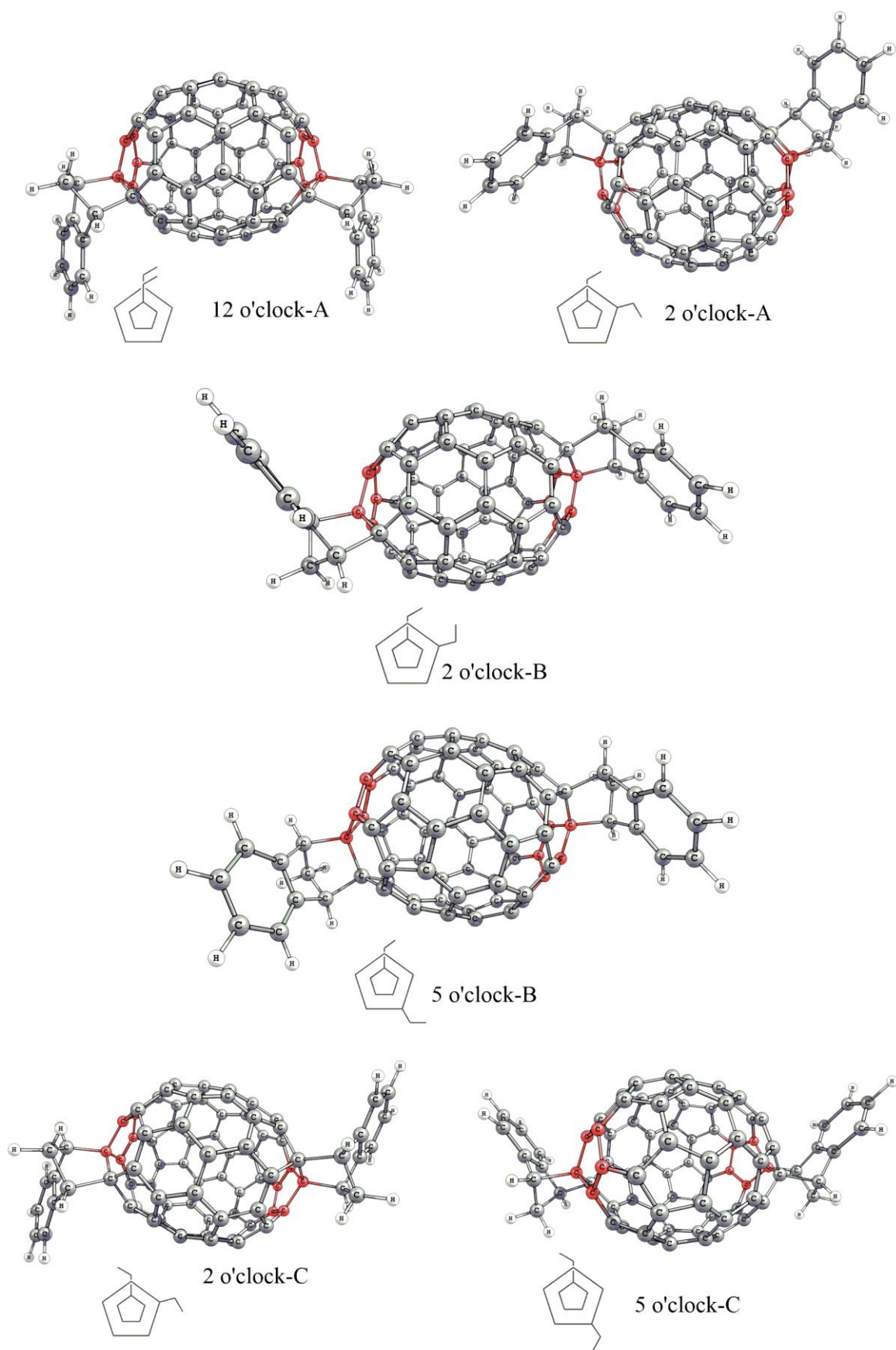


Рисунок 7-7. Строение выделенных бис(индено)[70]фуллеренов. Обозначения изомеров – как в оригинальной работе [352]. Каждая структура сопровождается схемой, отображающей взаимное расположение непланарных аддендов относительно двух полярных пентагонов каркаса C_{70} .

ОСБ с использованием наименее анизотропного изомера 2-o'clock-B характеризуются максимальным значением PCE, и наоборот, наиболее анизотропному изомеру 2-o'clock-C соответствует минимальное значение PCE (табл. 7-4). Поиск корреляции осуществлялся, как в случае аддуктов $C_{60}dhn_2$ (рис. 7-8). Точки, соответствующие двум изомерам (5-o'clock-C и 12-o'clock-A), не вписываются в общую закономерность «низкая анизотропия – высокая эффективность». Можно предположить, что причиной этого является использование в работе [352] не чистых соединений, а смесей изомеров с преобладанием одного основного. Без учёта выпавших точек тенденция к повышению PCE при использовании изомеров с малыми значениями a^2 сохраняется.

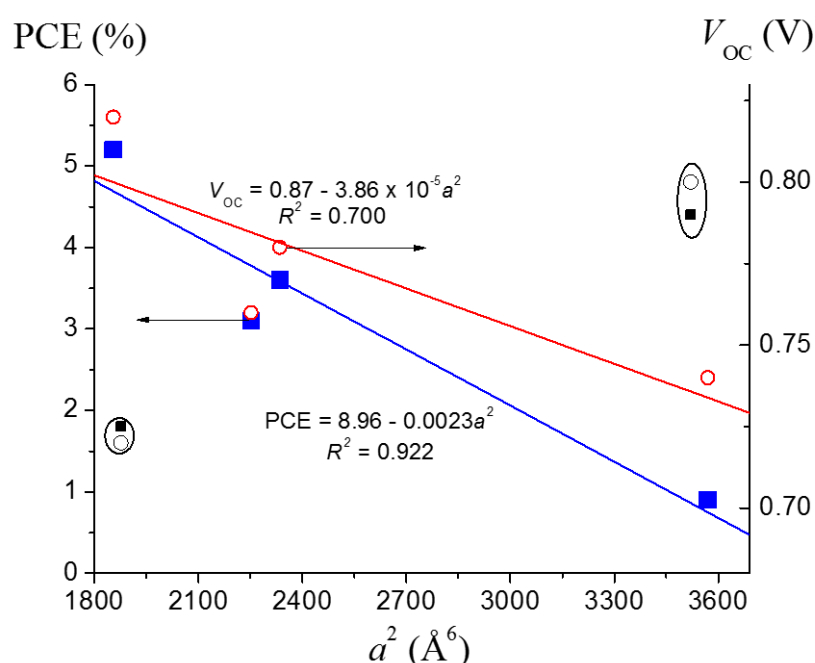


Рисунок 7-8. Корреляции между рассчитанными значениями анизотропии a^2 бис(индено)фуллеренов и выходными параметрами ОСБ на их основе, измеренными в работе [352]. Точки, соответствующие изомерам 5-o'clock-C и 12-o'clock-A (обведены), не использовались в корреляционном анализе.

7.3.3. Другие полиаддукты фуллерена C₇₀

В недавних работах были синтезированы и выделены изомеры бисаддукта bisPC₇₁BM (C₉₄H₂₈O₄) [353] и полиаддукта C₇₀ с анеллированными оксазолиновыми циклами C₇₀oxz₂(CH₂Ph)₄ (C₁₁₂H₃₈N₂O₂) [354]. Выделенные соединения были использованы для создания и тестирования солнечных элементов (табл. 7-5).

Таблица 7-5

Выходные параметры ОСБ на основе бис- и гексакисаддуктов фуллерена C₇₀ и характеристики их поляризуемости

Соединение	Измеренные параметры ОСБ [353,354]		Расчёт методом PBE/3ζ				
	PCE, %	V _{OC} , В	α _{xx} , Å ³	α _{yy} , Å ³	α _{zz} , Å ³	α, Å ³	α ² , Å ⁶
<i>cis</i> -bisPC ₇₁ BM	1.72	0.69	130.9	142.0	194.9	156.0	3510.08
<i>trans</i> -bisPC ₇₁ BM	1.84	0.72	134.2	143.3	189.7	155.7	2666.31
<i>cis</i> -C ₇₀ oxz ₂ (CH ₂ Ph) ₄	0.55	0.95	171.2	174.1	234.7	193.4	3858.34
<i>trans</i> -C ₇₀ oxz ₂ (CH ₂ Ph) ₄	0.46	0.95	171.3	174.0	234.8	193.4	3871.18

Оба полученных бисаддукта bisPC₇₁BM характеризуются одинаковым мотивом присоединения аддендов >C(Ph)(CH₂)₃COOMe (по противоположащим связям *ab*). Изомеры отличаются взаимной ориентацией заместителей в циклопропановом фрагменте, т.е. являются стереоизомерами, и обозначаются в соответствии с этим *cis* и *trans* [353] (рис. 7-9). Согласно расчётам PBE/3ζ, *trans*-bisPC₇₁BM имеет меньшую анизотропию поляризуемости – и, как показано экспериментально, солнечные элементы на основе этого изомера характеризуются бóльшим значением PCE (1.84 %) по сравнению с содержащими более анизотропный *cis*-bisPC₇₁BM (1.72 %) (табл. 7-5).

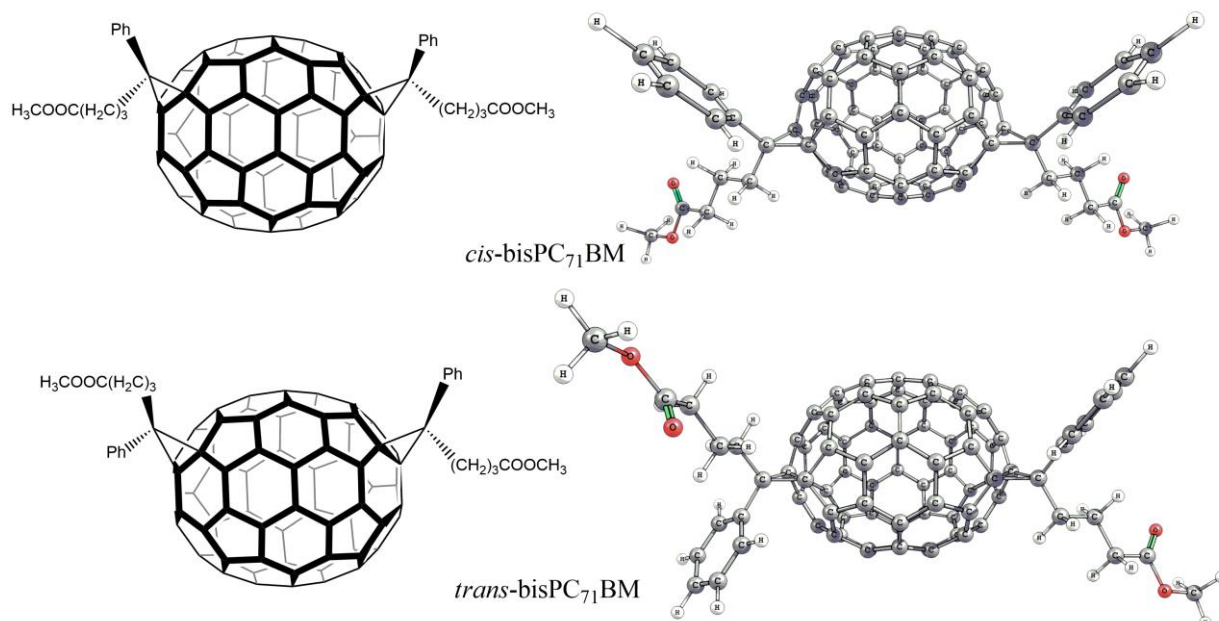


Рисунок 7-9. Строение двух выделенных изомеров bisPC₇₁BM [353].

Пара других изомерных аддуктов C₇₀oxz₂(CH₂Ph)₄ имеет необычный мотив присоединения (рис. 7-10). В каждом из изомеров оксазолиновые циклы oxz анеллированы по связям *aa*, лежащим друг против друга на разных полюсах каркаса фуллерена, по ближайшим атомам *b* присоединены бензильные группы [354] (рис. 7-10).

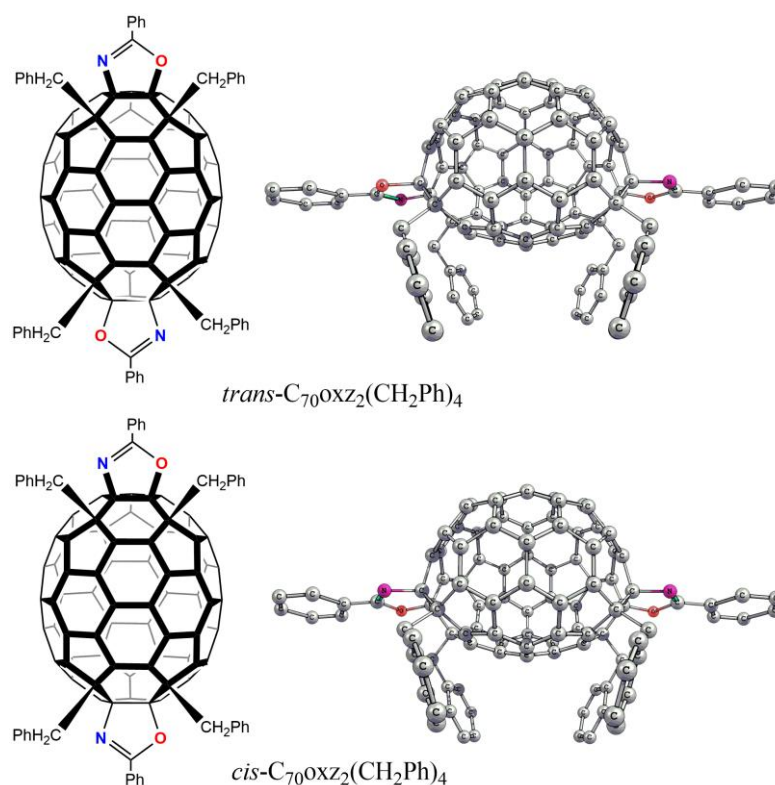


Рисунок 7-10. Строение двух выделенных изомеров C₇₀oxz₂(CH₂Ph)₄ [354]. Атомы водорода на шаро-стержневых моделях не показаны.

Изомеры отличаются друг от друга взаимным расположением атомов N и O в оксазолиновых циклах.* Это минимальное структурное различие обуславливает небольшую разницу рассчитанных значений анизотропии поляризуемости – 3858.34 и 3871.18 Å⁶ для *cis*-C₇₀oxz₂(CH₂Ph)₄ и *trans*-C₇₀oxz₂(CH₂Ph)₄ соответственно. Менее анизотропный *cis*-C₇₀oxz₂(CH₂Ph)₄ в экспериментах показал большую эффективность РСЕ (0.55 %), чем его *trans*-аналог (0.46%). Итак, в ОСБ с более высокими значениями РСЕ использовались наименее анизотропные бис- и гексакисаддукты C₇₀.

7.3.4. Моноаддукты фуллерена C₇₀

Поскольку в молекуле C₇₀ имеются разные типы связей, структурная и пространственная изомерия характерна для моноаддуктов этого фуллерена. Наиболее реакционноспособными являются связи *ab* и *cc* [49] (хотя известны немногочисленные примеры функционализации C₇₀ по связям *de* и *ee* [212,217]). В случае несимметричных аддендов *ab*- и *cc*-моноциклоаддукты могут существовать в виде соответственно одного и двух стереоизомеров.

Для тестирования в ОСБ были синтезированы и выделены следующие моноаддукты C₇₀ – PC₇₁BM (чистый изомер *ab* и смесь двух стереоизомеров *cc*, C₈₂H₁₄O₂) и C₇₀dhn (два изомера, dhn – дигидронафтильный фрагмент с заместителями) (рис. 7-11) [355]. Полученные в [355] экспериментальные данные и рассчитанные нами значения анизотропии поляризуемости сведены в табл. 7-7. Отметим, что результаты расчётов PC₇₁BM методом PBE/3ζ находятся в качественном согласии с результатами более раннего теоретического исследования методом B3LYP/6-311G(d,p) [111]: оба DFT-метода указывают на почти равные значения средней поляризуемости изомеров и увеличение анизотропии поляризуемости в ряду *cc*_{1.1}-PC₇₁BM < *cc*_{1.2}-PC₇₁BM < *ab*-PC₇₁BM (ср. табл. 7-7 и табл. 1-10, С. 51).

* Два рассматриваемых аддукта являются структурными изомерами, хотя обозначаются с использованием стереохимической номенклатуры.

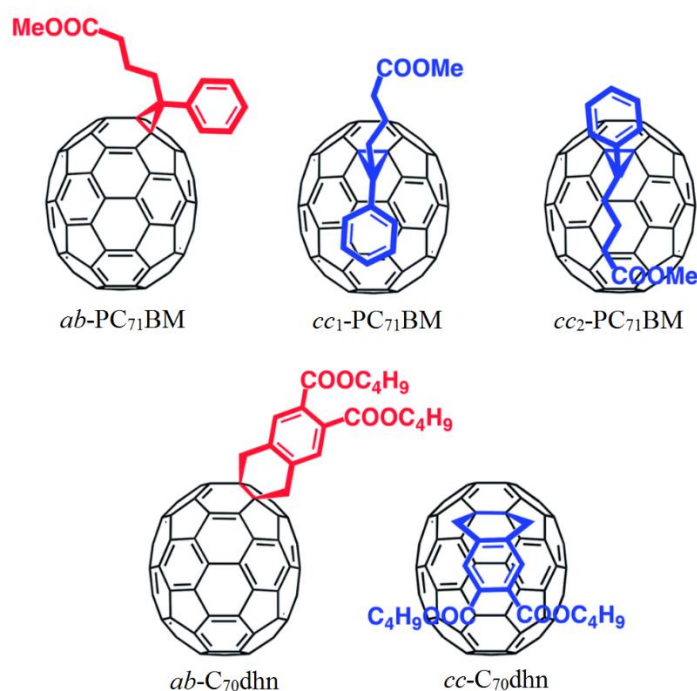


Рисунок 7-11. Обозначение моноаддуктов C₇₀, синтезированных и выделенных в работе [355].

Таблица 7-7

Выходные параметры ОСБ на основе моноаддуктов фуллерена C₇₀ и значения их анизотропии поляризуемости

Соединение	Измеренные параметры ОСБ [355]		Расчёт методом PBE/3ζ				
	PCE, %	V _{OC} , В	α _{xx} , Å ³	α _{yy} , Å ³	α _{zz} , Å ³	α, Å ³	α ² , Å ⁶
<i>ab</i> -PC ₇₁ BM	6.20	0.80	113.3	118.4	155.5	129.16	1588.1
<i>cc</i> ₁ -PC ₇₁ BM	6.46	0.85	111.7	124.2	147.6	127.8	994.1
<i>cc</i> ₂ -PC ₇₁ BM			111.5	122.4	150.2	128.0	1192.1
<i>ab</i> -C ₇₀ dhn	4.04	0.81	120.4	132.2	181.8	144.8	3182.7
<i>cc</i> -C ₇₀ dhn	2.44	0.75	122.4	134.1	170.5	142.3	1884.0

ОСБ, использующие аддукт с большей анизотропией *ab*-PC₇₁BM, демонстрируют меньшее значение PCE (6.20 %), чем с случае менее анизотропных аддуктов с функционализацией по связи *cc* (PCE = 6.46 % для смеси стереоизомеров) (табл. 7-7).

В случае региоизомеров C₇₀dhn наблюдается обратная картина. Высокое значение PCE (4.04 %) соответствует более анизотропному изомеру *ab*-C₇₀dhn

(табл. 7-7), что не согласуется с общей закономерностью, когда с уменьшением анизотропии используемых в ОСБ фуллереновых аддуктов повышается эффективность преобразования энергии.

7.3.5. Общие замечания о влиянии анизотропии поляризуемости на выходные параметры органических солнечных батарей

Итак, в большинстве рассмотренных в *разделе 7.3* примеров наблюдается следующая закономерность: фуллереновые аддукты с низкой анизотропией поляризуемости являются более эффективными электроноакцепторными соединениями для органических солнечных батарей, чем их изомеры с высокой анизотропией. Важно, что для сравнительного тестирования изомерных фуллереновых аддуктов в упомянутых выше работах использовались одинаковые экспериментальные условия (один и тот же полимер-донор, одинаковые соотношения полимер:фуллереновый аддукт, способ формирования солнечных элементов и режим тестирования для соединений одной серии), т.е. изученные ОСБ отличались только типом использованного фуллеренового производного.

Чтобы показать границы применимости обнаруженной корреляции, мы рассчитали значения a^2 для широкого ряда замещённых циклопропа[60]фуллеренов (*рис. 7-12*), которые были тестированы в исследовании Трошина с соавт. [359] (расчётные и экспериментальные данные сведены в *табл. 7-8*). Корреляции между расчётными значениями a^2 и измеренными РСЕ для ряда фуллереновых аддуктов, не являющихся изомерами, обнаружено не было (*рис. 7-13*). Таким образом, обнаруженная закономерность прослеживается только в рядах изомерных производных фуллеренов. Несмотря на обозначенное ограничение, использование правила «низкая анизотропия фуллеренового аддукта – высокая эффективность ОСБ» значительно сужает поле поиска новых перспективных фуллереновых полиаддуктов, имеющих многочисленные изомеры.

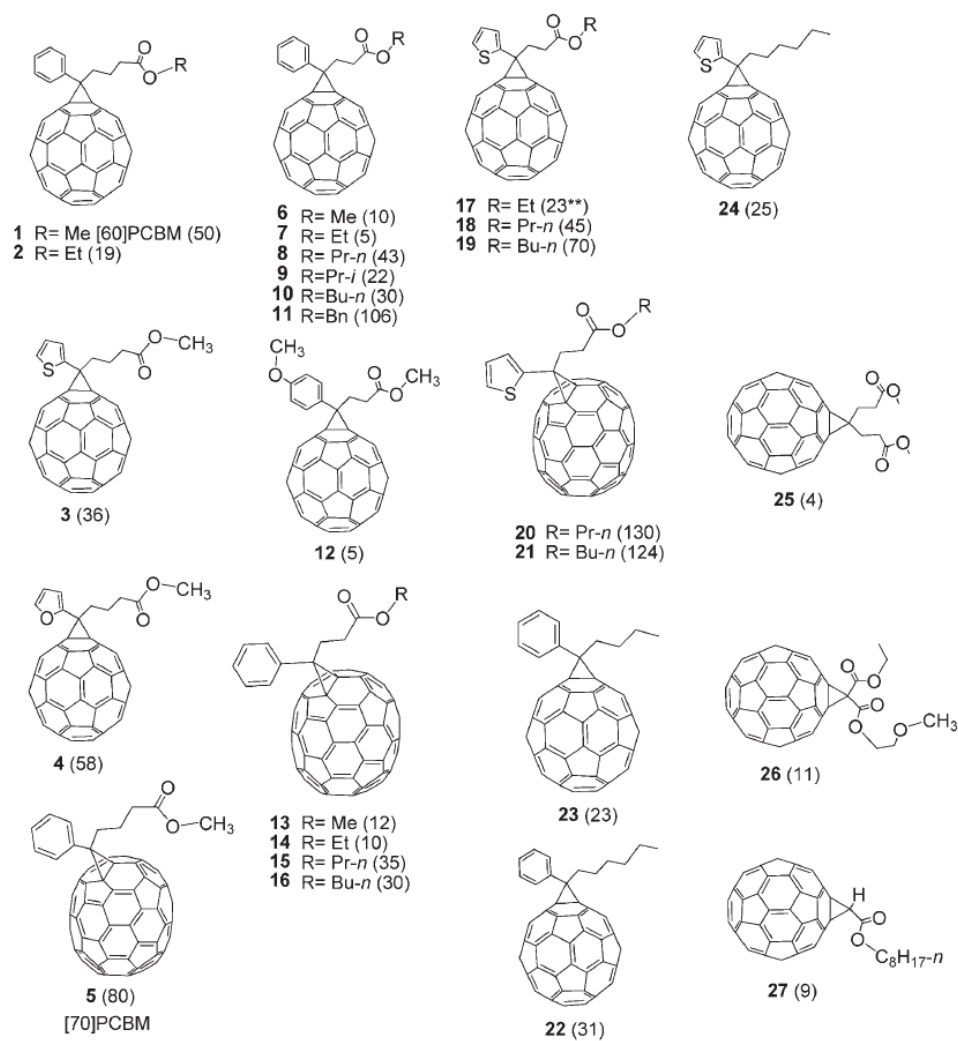


Рисунок 7-12. Обозначение производных C_{60} (**1–4**, **6–12**, **17–19**, **22–27**) и C_{70} (**5**, **13–16**, **20**, **21**), тестируемых в ОСБ в работе [359].

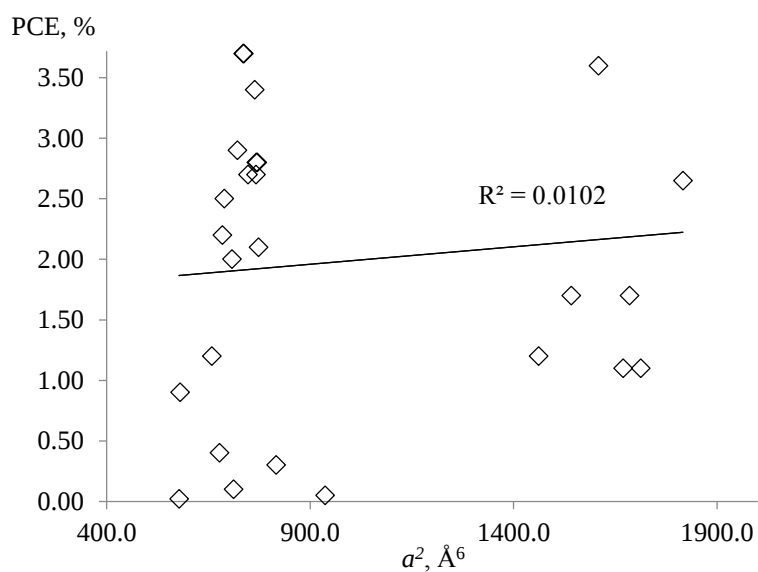


Рисунок 7-13. Корреляция между значениями a^2 и PCE для фуллереновых аддуктов произвольного строения (данные табл. 7-8).

Таблица 7-8

Значения PCE органических солнечных батарей на основе аддуктов фуллеренов C₆₀ и C₇₀ и значения их анизотропии поляризуемости

Номер со- единения (см. <i>рис.</i> 7-12)	Расчёт методом PBE/3ζ					PCE, % (из работы [359])
	Собственные значения тензора α			α, Å³	α², Å⁶	
	α _{xx} , Å³	α _{yy} , Å³	α _{zz} , Å³			
1	102.09	96.67	126.07	108.27	734.58	3.70
2	104.79	98.20	128.22	110.40	746.71	2.70
3	101.27	95.94	125.35	107.52	736.39	3.70
4	99.06	94.05	121.83	104.98	657.67	1.20
5	118.45	113.29	155.44	129.06	1585.83	4.10
6	99.99	95.38	123.39	106.25	676.36	0.40
7	102.17	97.00	125.88	108.35	711.61	0.10
8	105.74	97.98	127.14	110.29	684.00	2.20
9	104.13	98.35	128.53	110.34	769.88	2.80
10	106.75	100.12	130.52	112.46	766.77	2.70
11	145.66	100.91	105.55	117.37	1816.32	2.65
12	103.90	96.89	130.39	110.40	936.08	0.05
13	116.43	112.17	152.35	126.98	1460.99	1.20
14	118.60	113.65	155.16	129.14	1541.73	1.70
15	120.85	115.09	157.75	131.23	1607.90	3.60
16	122.82	116.61	160.40	133.28	1684.33	1.70
17	100.72	96.92	124.86	107.50	688.72	2.50
18	103.57	97.66	127.77	109.67	763.21	3.40
19	104.88	100.47	129.24	111.53	720.48	2.90
20	119.45	114.42	157.56	130.48	1668.89	1.10
21	121.65	115.97	159.89	132.51	1711.95	1.10
22	103.18	97.55	127.64	109.45	767.57	2.80
23	98.32	94.67	122.90	105.30	707.50	2.00
24	102.31	96.84	126.96	108.70	772.32	2.10
25	99.17	93.43	119.81	104.14	577.29	0.02
26	98.27	92.37	118.85	103.16	580.02	0.90
27	125.02	97.68	95.37	106.02	815.87	0.30

Ожидалось, что корреляционные зависимости между выходными параметрами ОСБ и анизотропией поляризуемости изомерных фуллереновых аддуктов, использованных в ОСБ в качестве электроноакцепторных соединений,

будут прямыми, поскольку наличие анизотропии должно способствовать упорядочению фаз донора и акцептора в материале ОСБ и, как следствие, передаче заряда между электродами фотовольтаических устройств. Действительно, органические соединения с высокой анизотропией склонны к образованию упорядоченных ассоциатов с эффективным переносом заряда [360]. Однако полученные нами корреляции оказались обратными: более анизотропным фуллереновым аддуктам соответствуют меньшие значения PCE и V_{OC} .

В рамках диссертационного исследования мы не останавливаемся детально на физическом смысле обнаруженной закономерности – для этого требуются дополнительные экспериментальные и теоретические исследования. Трудность интерпретации заключается также в том, что рассчитываемые нами значения a^2 являются статическими параметрами отдельных молекул, тогда как выходные параметры ОСБ отражают динамическое поведение композиционного материала. В общих чертах влияние анизотропии поляризуемости электроноакцепторных соединений на выходные параметры ОСБ может быть обусловлено связью поляризуемости со следующими физико-химическими свойствами и процессами.

Диэлектрическая проницаемость ϵ определяется поляризуемостью α и плотностью вещества ρ (из уравнения Клаузиуса–Моссотти $\epsilon = 1 + \rho\alpha(1 - \rho\alpha/3)^{-1} + \rho^2\alpha^2/3$). Эта физическая величина рассматривается как важнейший параметр, определяющий режимы работы и эффективность ОСБ [361]. Обычно ϵ в таких исследованиях используется в скалярной форме. Основываясь на найденной нами закономерности, можно предположить, что учёт диэлектрической проницаемости в тензорном виде или её анизотропии может улучшить существующие модели теоретической оценки эффективности ОСБ. Недавние исследования ОСБ подтвердили влияние α и ϵ на процессы рекомбинации зарядов на границе фаз донора и акцептора [362,363]. Высокие значения ϵ являются одним из критериев поиска эффективных нефуллереновых

электроноакцепторных соединений для ОСБ [364]. Учитывая функциональную связь между ϵ и α , возможно, что и анизотропия диэлектрической проницаемости может быть использована для оценки эффективности соединений.

Эффективность ОСБ может быть связана с *поляризуемостью комплексов с переносом заряда*, которые генерируются при взаимодействии композиционного материала ОСБ со светом. Как было показано [365], средняя поляризуемость таких комплексов в возбуждённом состоянии превышает $2000 \text{ \AA}^3$. Таким образом, комплексы с переносом заряда должны быть чувствительны ко внешним электрическим полям, а анизотропия поляризуемости может влиять на их распад, необходимый для миграции заряда. К сожалению, в недавней критической статье [366] отмечается отсутствие единой концепции, описывающей распад таких комплексов под действием электрического поля, поскольку результаты известных экспериментальных исследований противоречат друг другу.

Анизотропия поляризуемости может быть связана с *процессами на границе фаз донора и акцептора*, от которых зависит их смешиваемость. Один из таких процессов – смачивание. По уравнению де Жена [11] значения поляризуемости смачивающей жидкости и смачиваемого твёрдого тела позволяют осуществлять оценочный прогноз угла смачивания (уравнение (1.X)). Материал ОСБ может быть представлен в одном из приближений как фаза фуллеренового аддукта, смачивающая фазу полимера. В пользу этого предположения свидетельствуют результаты экспериментальной работы, в которой связь между строением бисаддуктов C_{60} и эффективностью преобразования энергии в ОСБ была объяснена с позиций теории смачивания: было установлено, что поверхностное натяжение между фазами полимера и фуллеренового производного меняется в зависимости от строения последнего [342].

Наконец, анизотропия поляризуемости в определённой мере отражает «форму» молекулы. Это может быть важным для *процессов упорядочения* фазы акцептора и/или смешанной донорно-акцепторной фазы, т.е. анизотропия влияет на морфологию материала ОСБ. Влияние структурного беспорядка

в материале на выходные параметры ОСБ стало подробно изучаться сравнительно недавно [367,368]. Более того, в некоторых исследованиях подчёркивается, что для эффективного функционирования ОСБ важны в первую очередь свойства материала, определяемые его морфологией, а не энергетическими параметрами [369].

7.3.6. Поиск изомеров бисаддуктов фуллеренов, перспективных в качестве соединений для органических солнечных батарей, с использованием данных об анизотропии поляризуемости

Далее был осуществлён поиск всех регио- и стереоизомеров бисаддуктов bis-PC₆₁BM, bis-PC₇₁BM, [60]OQMF, [70]OQMF, C₆₀ant₂ и C₇₀ant₂, где ant – остаток антрацена, OQMF – *o*-хинодиметано-метанофуллерены (*ortho*-quinodimethano-methanofullerenes). Эти соединения тестировались в ОСБ в виде смесей (18, 41, 16, 42, 7 и 14 изомеров соответственно) (рис. 7-14 и 7-15). Положение аддуктов обозначалось согласно работам [49,217]. Для несимметричных аддендов в бисаддуктах bis-PCBM и OQMF возможна различная взаимная ориентация; соответствующие стереоизомеры обозначались дополнительным индексом (1–3). Присоединение объёмистых аддендов в bis-C_{61/71}BM по связям одного гексагона приводит к сильно искажённым структурам, оптимизировать которые не удалось – бисаддукты bis-PC₆₁BM-*cis*-1 для bis-C₇₁BM-*ab*₁*ab*₂ и *ab*₁*cc*₁ распадаются в процессе оптимизации, т.е. существование таких изомеров, скорее всего, невозможно.

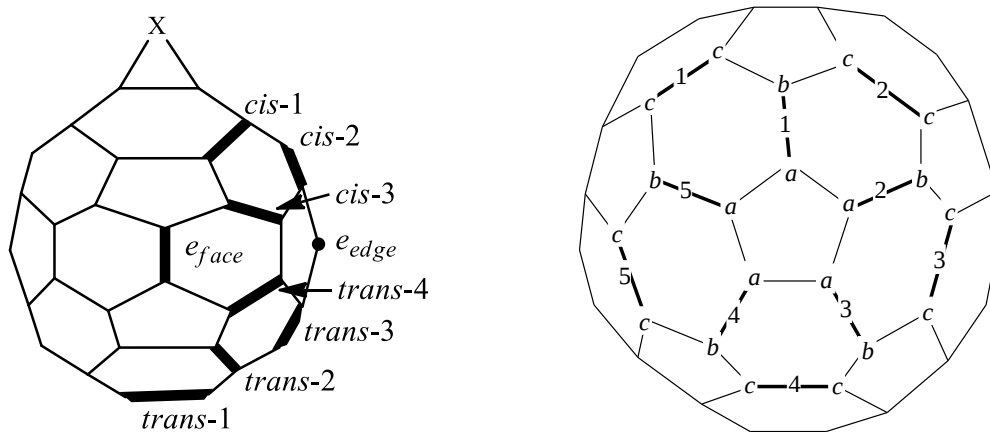


Рисунок 7-14. Обозначение неэквивалентных положений присоединения аддендов в аддуктах фуллеренов C₆₀ (слева) и C₇₀ (справа).

Результаты квантовохимических расчётов анизотропии поляризуемости bis-PC₆₁BM, bis-PC₇₁BM, [60]OQMF, [70]OQMF, C₆₀ant₂ и C₇₀ant₂ приведены в табл. 7-9–7-14. Среди этих соединений были выбраны изомеры с наименьшей анизотропией поляризуемости – bis-PC₆₁BM-*ee*-1, [60]OQMF-*cis*-3.2, [60]OQMF-*trans*-4.2, bis-PC₇₁BM-*cc*_{1,1}cc_{2',1}, [70]OQMF-*cc*₁cc_{2',1}, C₆₀ant₂-*cis*-2 и C₇₀ant₂-*cc*₁cc₂ (рис. 7-16). Перечисленные изомеры согласно развиваемому подходу являются наиболее перспективными кандидатами для создания высокоэффективных органических солнечных батарей.

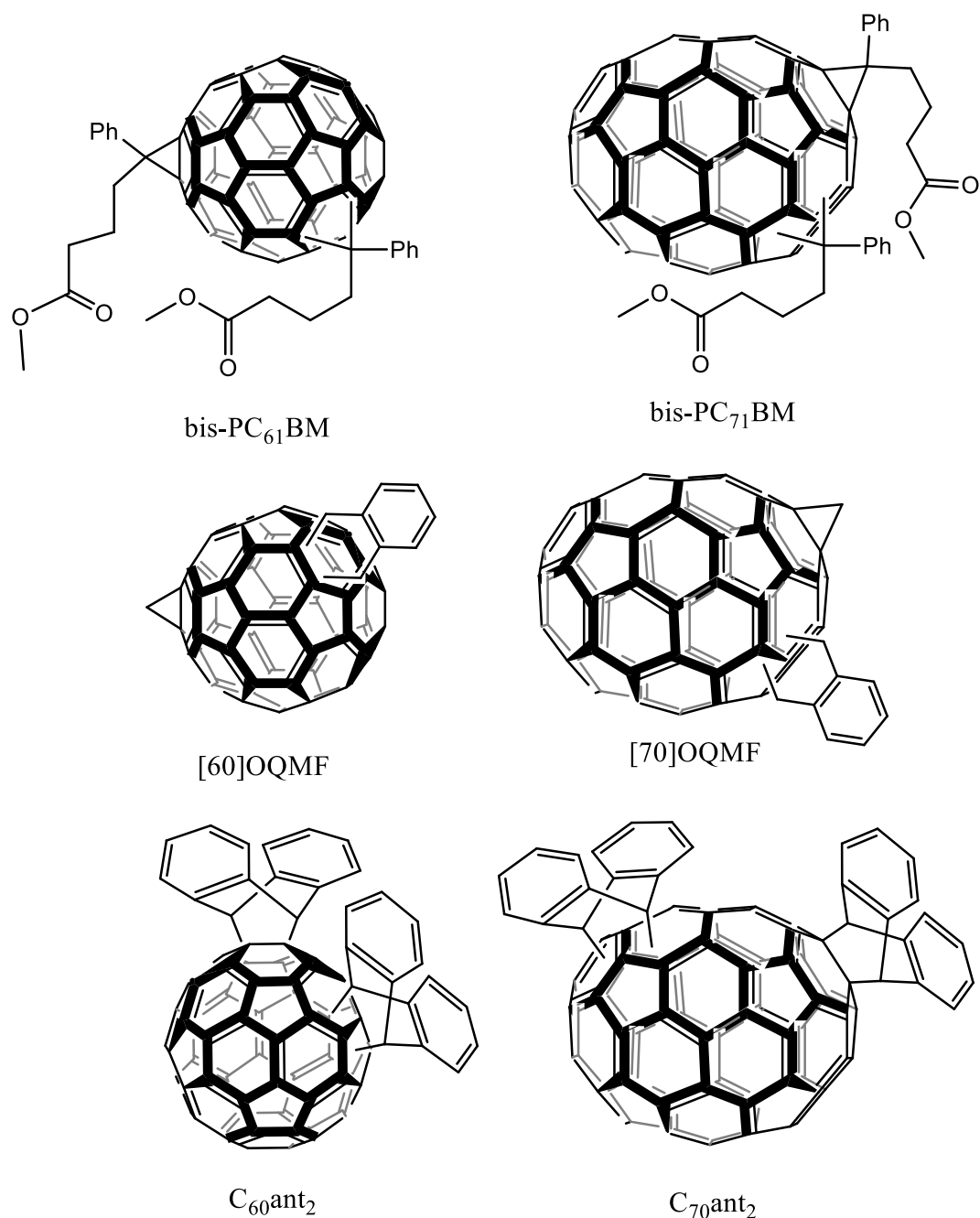


Рисунок 7-15. Строение изученных бисаддуктов C₆₀ и C₇₀.

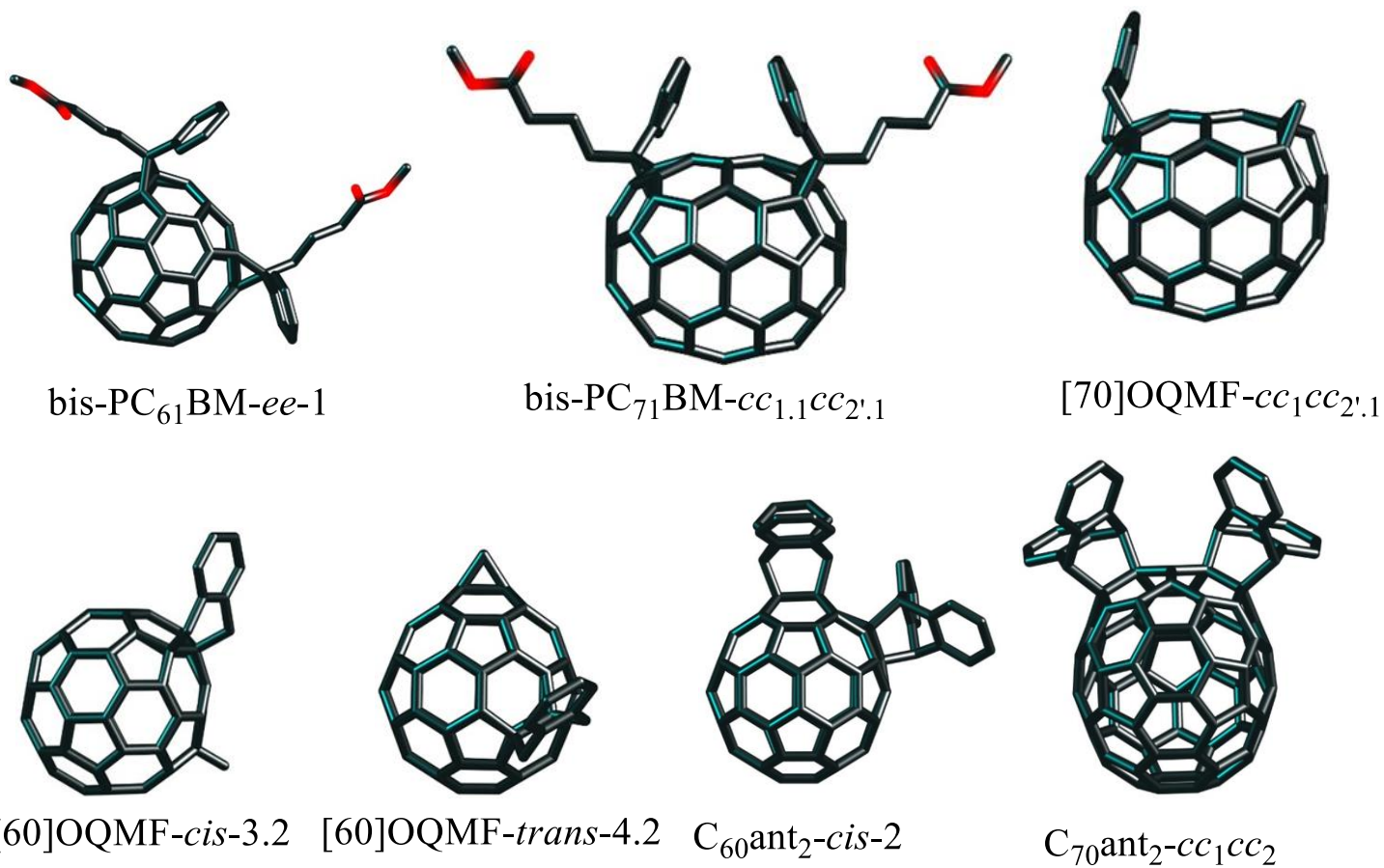


Рисунок 7-16. Структура наименее анизотропных фуллереновых аддуктов, перспективных для тестирования в ОСБ. Атомы водорода не показаны.

Таблица 7-9

Характеристики поляризуемости изомерных аддуктов bis-PC₆₁BM.Расчёт методом PBE/3 ζ

Изомер	$\alpha_{xx}, \text{\AA}^3$	$\alpha_{yy}, \text{\AA}^3$	$\alpha_{zz}, \text{\AA}^3$	$\alpha, \text{\AA}^3$	$a^2, \text{\AA}^6$
<i>cis</i> -2.1	116.76	131.65	150.22	132.88	842.82
<i>cis</i> -2.2	114.75	127.83	155.50	132.69	1299.04
<i>cis</i> -3.1	111.04	138.28	147.39	132.24	1073.43
<i>cis</i> -3.2	110.00	139.26	147.95	132.40	1186.14
<i>cis</i> -3.3	109.57	142.96	146.41	132.98	1241.88
<i>ee</i> -1	116.05	137.63	145.33	133.00	691.32
<i>ee</i> -2	115.09	139.95	145.35	133.47	781.25
<i>trans</i> -1.1	112.13	120.16	172.09	134.79	3178.17
<i>trans</i> -1.2	112.72	119.59	172.05	134.79	3158.84
<i>trans</i> -2.1	111.02	126.00	167.01	134.68	2520.06
<i>trans</i> -2.2	111.52	125.58	167.05	134.72	2500.40
<i>trans</i> -2.3	110.79	124.34	169.38	134.84	2821.82
<i>trans</i> -3.1	116.90	124.94	161.74	134.53	1714.60
<i>trans</i> -3.2	116.07	128.68	158.45	134.40	1420.39
<i>trans</i> -3.3	115.12	130.94	156.92	134.32	1336.43
<i>trans</i> -4.1	113.10	137.73	149.56	133.46	1038.09
<i>trans</i> -4.2	114.64	135.52	150.74	133.63	985.65
<i>trans</i> -4.3	114.44	129.52	158.09	134.02	1475.09

Таблица 7-10

Характеристики поляризуемости изомерных аддуктов [60]OQMF.

Расчёт методом PBE/3 ζ

Изомер	$\alpha_{xx}, \text{\AA}^3$	$\alpha_{yy}, \text{\AA}^3$	$\alpha_{zz}, \text{\AA}^3$	$\alpha, \text{\AA}^3$	$a^2, \text{\AA}^6$
<i>cis</i> -1.1	89.49	92.35	120.91	100.92	905.59
<i>cis</i> -1.2	91.13	93.92	116.54	100.53	582.73
<i>cis</i> -2.1	89.05	95.71	118.12	100.96	695.80
<i>cis</i> -2.2	89.32	96.72	117.19	101.08	625.24
<i>cis</i> -3.1	90.39	94.81	117.58	100.92	638.78
<i>cis</i> -3.2	91.35	96.27	115.52	101.05	489.60
<i>e</i> _{edge} -1	91.77	94.66	116.60	101.01	553.24
<i>e</i> _{edge} -2	91.77	94.75	116.92	101.15	566.74
<i>e</i> _{face} -1	89.15	98.28	115.89	101.11	554.20
<i>trans</i> -1.1	89.49	92.21	121.69	101.13	956.50
<i>trans</i> -2.1	91.48	93.56	118.89	101.31	698.67
<i>trans</i> -2.2	89.51	92.64	121.87	101.34	955.73
<i>trans</i> -3.1	89.71	96.80	117.49	101.33	625.14
<i>trans</i> -3.2	89.41	95.89	118.76	101.36	713.35
<i>trans</i> -4.1	91.23	96.20	115.51	100.98	493.48
<i>trans</i> -4.2	90.56	94.45	118.21	101.07	672.11

Таблица 7-11

Характеристики поляризуемости изомерных аддуктов bis-PC₇₁BM.Расчёт методом PBE/3 ζ

Изомер	$\alpha_{xx}, \text{\AA}^3$	$\alpha_{yy}, \text{\AA}^3$	$\alpha_{zz}, \text{\AA}^3$	$\alpha, \text{\AA}^3$	$a^2, \text{\AA}^6$
<i>ab</i> _{1.1} <i>ab</i> _{1'1}	142.03	130.93	194.94	155.97	3510.08
<i>ab</i> _{1.1} <i>ab</i> _{1'2}	143.27	134.16	189.74	155.72	2666.31
<i>ab</i> _{1.1} <i>ab</i> _{2'2}	132.38	137.61	198.85	156.28	4097.12
<i>ab</i> _{1.1} <i>ab</i> _{2'1}	132.62	142.88	192.24	155.91	3048.63
<i>ab</i> _{1.1} <i>ab</i> _{3'2}	128.35	137.08	203.95	156.46	5131.09
<i>ab</i> _{1.1} <i>ab</i> _{3'1}	130.60	138.31	199.85	156.26	4321.44
<i>ab</i> _{1.1} <i>ab</i> _{3.1}	134.89	138.52	187.45	153.62	2585.58
<i>ab</i> _{1.1} <i>ab</i> _{3.2}	143.43	136.44	182.68	154.18	1863.62
<i>ab</i> _{1.2} <i>ab</i> _{3'2}	137.32	128.92	202.83	156.36	4912.35
<i>ab</i> _{1.2} <i>ab</i> _{3.1}	150.19	136.52	176.56	154.42	1243.08
<i>ab</i> _{1.1} <i>cc</i> _{2'2}	152.76	127.12	183.44	154.44	2385.12
<i>ab</i> _{1.1} <i>cc</i> _{2'1}	157.06	128.01	176.54	153.87	1788.80
<i>ab</i> _{1.1} <i>cc</i> _{3'2}	130.22	142.79	192.16	155.06	3215.41
<i>ab</i> _{1.1} <i>cc</i> _{3'1}	129.81	149.13	184.90	154.61	2343.86
<i>ab</i> _{1.1} <i>cc</i> _{4'2}	139.02	128.23	199.34	155.53	4406.10
<i>ab</i> _{1.1} <i>cc</i> _{4'1}	140.75	130.55	194.43	155.24	3532.61
<i>ab</i> _{1.1} <i>cc</i> _{3.2}	131.81	152.26	175.78	153.29	1452.27
<i>ab</i> _{1.1} <i>cc</i> _{3.1}	130.92	146.63	181.22	152.93	1986.79
<i>ab</i> _{1.1} <i>cc</i> _{4.2}	159.32	129.53	172.39	153.75	1447.93
<i>ab</i> _{1.1} <i>cc</i> _{4.1}	153.41	130.40	176.79	153.53	1614.17
<i>ab</i> _{1.2} <i>cc</i> _{2'2}	153.01	129.71	180.14	154.28	1911.44
<i>ab</i> _{1.2} <i>cc</i> _{2'1}	158.72	130.02	172.36	153.70	1401.17
<i>ab</i> _{1.2} <i>cc</i> _{3'2}	132.34	138.92	194.16	155.14	3457.45
<i>ab</i> _{1.2} <i>cc</i> _{3'1}	132.29	144.67	187.20	154.72	2488.48
<i>ab</i> _{1.2} <i>cc</i> _{3.2}	133.26	158.40	169.52	153.73	1035.57
<i>ab</i> _{1.2} <i>cc</i> _{3.1}	132.86	151.44	175.86	153.39	1395.23
<i>cc</i> _{1.1} <i>cc</i> _{1'1}	168.64	123.82	160.75	151.07	1717.40
<i>cc</i> _{1.1} <i>cc</i> _{1'2}	167.46	124.46	163.85	151.92	1707.05
<i>cc</i> _{1.1} <i>cc</i> _{2'1}	136.40	158.34	162.32	152.35	584.27
<i>cc</i> _{1.1} <i>cc</i> _{2'2}	137.02	151.07	170.82	152.97	864.77
<i>cc</i> _{1.1} <i>cc</i> _{3'1}	186.85	131.95	142.61	153.80	2541.88
<i>cc</i> _{1.1} <i>cc</i> _{3'2}	142.34	127.90	192.11	154.12	3403.97
<i>cc</i> _{1.1} <i>cc</i> _{2.1}	145.23	136.74	172.89	151.62	1072.23
<i>cc</i> _{1.1} <i>cc</i> _{2.2}	143.75	132.95	178.17	151.62	1672.70
<i>cc</i> _{1.1} <i>cc</i> _{3.1}	173.86	128.24	157.73	153.27	1605.35
<i>cc</i> _{1.1} <i>cc</i> _{3.2}	168.19	129.12	161.95	153.09	1321.18
<i>cc</i> _{1.2} <i>cc</i> _{1'2}	161.68	125.88	170.22	152.59	1659.87
<i>cc</i> _{1.2} <i>cc</i> _{2'2}	137.57	143.55	179.47	153.53	1540.81
<i>cc</i> _{1.2} <i>cc</i> _{3'2}	141.18	125.35	196.66	154.40	4206.12
<i>cc</i> _{1.2} <i>cc</i> _{2.2}	141.93	135.75	177.17	151.62	1497.94
<i>cc</i> _{1.2} <i>cc</i> _{3.2}	164.75	126.74	167.90	153.13	1573.88

Таблица 7-12

Характеристики поляризуемости изомерных аддуктов [70]OQMF.

Расчёт методом PBE/3 ζ

Изомер	$\alpha_{xx}, \text{\AA}^3$	$\alpha_{yy}, \text{\AA}^3$	$\alpha_{zz}, \text{\AA}^3$	$\alpha, \text{\AA}^3$	$a^2, \text{\AA}^6$
<i>ab</i> ₁ <i>ab</i> _{1'} .1	113.58	105.32	145.72	121.54	1366.49
<i>ab</i> ₁ <i>ab</i> _{1'} .2	113.59	105.31	145.73	121.54	1367.82
<i>ab</i> ₁ <i>ab</i> ₂ .1	105.43	110.52	148.39	121.45	1653.05
<i>ab</i> ₁ <i>ab</i> _{2'} .1	112.84	106.18	145.82	121.61	1351.71
<i>ab</i> ₁ <i>ab</i> ₂ .2	107.09	112.22	143.54	120.95	1167.57
<i>ab</i> ₁ <i>ab</i> _{2'} .2	106.08	111.00	147.88	121.65	1565.50
<i>ab</i> ₁ <i>ab</i> ₃ .1	114.56	105.18	145.06	121.60	1304.36
<i>ab</i> ₁ <i>ab</i> _{3'} .1	106.72	110.66	147.52	121.63	1519.55
<i>ab</i> ₁ <i>ab</i> ₃ .2	112.85	105.71	145.94	121.50	1382.06
<i>ab</i> ₁ <i>ab</i> _{3'} .2	110.97	105.01	149.02	121.66	1709.86
<i>ab</i> ₁ <i>cc</i> ₂ .1	134.08	105.99	117.86	119.31	596.67
<i>ab</i> ₁ <i>cc</i> _{2'} .1	132.80	106.25	120.70	119.92	530.15
<i>ab</i> ₁ <i>cc</i> ₂ .2	108.80	106.22	145.87	120.29	1476.36
<i>ab</i> ₁ <i>cc</i> _{2'} .2	111.58	106.17	144.14	120.63	1265.91
<i>ab</i> ₁ <i>cc</i> ₃ .1	107.35	133.26	119.98	120.20	503.39
<i>ab</i> ₁ <i>cc</i> _{3'} .1	107.22	134.96	118.15	120.11	585.71
<i>ab</i> ₁ <i>cc</i> ₃ .2	106.88	110.58	144.57	120.68	1294.50
<i>ab</i> ₁ <i>cc</i> _{3'} .2	107.19	108.63	146.43	120.75	1485.63
<i>ab</i> ₁ <i>cc</i> ₄ .1	133.21	105.92	120.93	120.02	560.78
<i>ab</i> ₁ <i>cc</i> _{4'} .1	138.08	106.29	116.52	120.30	789.78
<i>ab</i> ₁ <i>cc</i> ₄ .2	112.16	106.02	143.28	120.48	1197.02
<i>ab</i> ₁ <i>cc</i> _{4'} .2	107.91	106.39	148.43	120.91	1705.66
<i>cc</i> ₁ <i>ab</i> ₁ .1	107.64	110.02	143.03	120.23	1173.73
<i>cc</i> ₁ <i>ab</i> _{1'} .1	104.27	115.85	142.02	120.71	1121.98
<i>cc</i> ₁ <i>ab</i> ₁ .2	104.12	111.03	147.03	120.73	1593.06
<i>cc</i> ₁ <i>ab</i> _{1'} .2	105.90	113.53	142.88	120.77	1144.05
<i>cc</i> ₁ <i>ab</i> ₂ .1	114.61	106.44	142.27	121.11	1057.67
<i>cc</i> ₁ <i>ab</i> _{2'} .1	108.41	111.11	143.17	120.90	1121.59
<i>cc</i> ₁ <i>ab</i> ₂ .2	110.47	108.08	144.49	121.01	1244.68
<i>cc</i> ₁ <i>ab</i> _{2'} .2	110.31	106.27	146.29	120.96	1456.60
<i>cc</i> ₁ <i>ab</i> ₃ .1	115.79	104.40	142.06	120.75	1119.15
<i>cc</i> ₁ <i>ab</i> _{3'} .1	105.08	146.63	111.43	121.04	1502.46
<i>cc</i> ₁ <i>cc</i> _{1'} .1	105.23	133.83	117.88	118.98	616.16
<i>cc</i> ₁ <i>cc</i> _{1'} .2	105.33	113.32	140.63	119.76	1028.32
<i>cc</i> ₁ <i>cc</i> ₂ .1	132.91	108.64	115.19	118.91	473.10
<i>cc</i> ₁ <i>cc</i> _{2'} .1	131.83	108.41	117.66	119.30	417.33
<i>cc</i> ₁ <i>cc</i> ₂ .2	106.76	109.15	142.38	119.43	1189.61
<i>cc</i> ₁ <i>cc</i> _{2'} .2	111.48	106.41	141.92	119.94	1106.75
<i>cc</i> ₁ <i>cc</i> ₃ .1	106.08	133.62	118.07	119.26	571.69
<i>cc</i> ₁ <i>cc</i> _{3'} .1	106.42	137.32	114.28	119.34	773.77
<i>cc</i> ₁ <i>cc</i> ₃ .2	105.43	113.22	140.58	119.74	1021.92
<i>cc</i> ₁ <i>cc</i> _{3'} .2	105.86	108.48	145.42	119.92	1468.49

Таблица 7-13

Характеристики поляризуемости изомерных аддуктов $C_{60}ant_2$.Расчёт методом PBE/3 ζ

Изомер	$\alpha_{xx}, \text{\AA}^3$	$\alpha_{yy}, \text{\AA}^3$	$\alpha_{zz}, \text{\AA}^3$	$\alpha, \text{\AA}^3$	$a^2, \text{\AA}^6$
<i>cis</i> -2	131.51	122.91	147.44	133.95	464.60
<i>cis</i> -3	115.41	140.60	144.71	133.57	754.76
<i>e</i>	137.57	119.25	146.64	134.49	583.99
<i>trans</i> -1	168.73	112.83	126.48	136.01	2548.25
<i>trans</i> -2	165.37	116.95	126.23	136.18	1980.84
<i>trans</i> -3	156.35	124.82	126.09	135.75	955.58
<i>trans</i> -4	153.08	115.20	136.18	134.82	1080.18

Таблица 7-14

Характеристики поляризуемости изомерных аддуктов $C_{70}ant_2$.Расчёт методом PBE/3 ζ

Изомер	$\alpha_{xx}, \text{\AA}^3$	$\alpha_{yy}, \text{\AA}^3$	$\alpha_{zz}, \text{\AA}^3$	$\alpha, \text{\AA}^3$	$a^2, \text{\AA}^6$
<i>ab</i> ₁ <i>ab</i> _{1'}	140.68	141.53	187.38	156.53	2142.46
<i>ab</i> ₁ <i>ab</i> _{2'}	140.99	137.09	192.50	156.86	2869.26
<i>ab</i> ₁ <i>ab</i> ₃	146.59	138.71	179.80	155.03	1426.95
<i>ab</i> ₁ <i>ab</i> _{3'}	141.26	131.75	198.80	157.27	3948.98
<i>ab</i> ₁ <i>cc</i> _{2'}	153.46	131.64	178.65	154.58	1660.29
<i>ab</i> ₁ <i>cc</i> ₃	155.77	130.22	175.21	153.73	1527.52
<i>ab</i> ₁ <i>cc</i> _{3'}	129.73	148.46	188.45	155.55	2699.22
<i>ab</i> ₁ <i>cc</i> ₄	157.22	132.77	172.48	154.16	1203.95
<i>ab</i> ₁ <i>cc</i> _{4'}	140.05	133.51	194.80	156.12	3398.50
<i>cc</i> ₁ <i>cc</i> _{1'}	163.51	124.28	168.44	152.08	1756.68
<i>cc</i> ₁ <i>cc</i> ₂	172.19	139.68	143.75	151.87	941.20
<i>cc</i> ₁ <i>cc</i> _{2'}	150.83	135.22	173.71	153.26	1124.81
<i>cc</i> ₁ <i>cc</i> ₃	164.97	167.75	127.49	153.40	1516.29
<i>cc</i> ₁ <i>cc</i> _{3'}	128.73	145.53	189.75	154.67	2981.18

ВЫВОДЫ

По результатам проведённого систематического теоретического исследования установлены общие закономерности между строением и поляризуемостью основных типов соединений фуллеренов, а также разработаны новые подходы для анализа их реакционной способности и эффективности применения в материаловедении.

1. Впервые систематически изучена поляризуемость полиаддуктов $C_{60/70}X_n$, которая возрастает с увеличением n нелинейно, и наблюдается депрессия поляризуемости, обусловленная обеднением системы π -электронов фуллеренового каркаса и согласованным влиянием аддендов на распределение электронной плотности. Теоретически показано, что депрессия поляризуемости характерна для соединений $C_{60/70}X_n$ с различными аддендами и типом фуллеренового каркаса, т.е. является общим свойством аддуктов фуллеренов. Выведена аналитическая зависимость средней поляризуемости полиаддуктов от числа аддендов в молекуле.
2. Установлено, что для димеров и олигомеров фуллеренов $(C_N)_2$ характерна экзальтация поляризуемости, обусловленная взаимной поляризацией π -электронов фуллереновых фрагментов. Эффект наблюдается для молекул $(C_N)_2$ с различным способом соединения каркасов ([2+2]- и [1+1]-аддукты) и линейно возрастает при увеличении максимального расстояния между ними. Предлагается использовать экзальтацию поляризуемости для оценки устойчивости производных фуллеренов этого типа.
3. Установлено, что знак неаддитивности поляризуемости эндоэдральных комплексов благородных газов с фуллеренами зависит от направления переноса заряда между фуллереновым каркасом и эндо-атомом: экзальтации поляризуемости эндофуллеренов $\leq C_{28}$ соответствует перенос заряда на фуллерен, депрессии поляризуемости эндофуллеренов $\geq C_{30}$ – на эндо-атом. Величина депрессии/экзальтации поляризуемости эндоэдральных комплексов гидридов фуллеренов практически не зависит от степени функционализации фуллеренового каркаса и определяется его жёсткостью.

4. Обнаружена депрессия поляризуемости эндоэдральных комплексов фуллере-
на C_{60} с малыми молекулами, условием возникновения которой является
отсутствие химической связи между ними. Предложено использовать вели-
чину депрессии поляризуемости для оценки эффективности экранирования
гостя фуллереновым каркасом.
5. Установлено, что средняя поляризуемость анионов и катионов C_{60} возрас-
тает с увеличением заряда и линейно коррелирует с изменением объёма
фуллеренового каркаса при отрыве/присоединении электронов.
6. Разработан теоретический подход к оценке реакционной способности выс-
ших фуллеренов в реакциях 1,3-диполярного присоединения, основанный
на анализе эллипсоидов поляризуемости молекул фуллеренов. Этот подход
показал хорошее согласие с известными экспериментальными данными о
строении продуктов реакций 1,3-диполярного присоединения к C_{70} и был
использован для прогнозирования наиболее вероятных направлений реак-
ций фуллеренов C_{76} и C_{78} с молекулами-диполями.
7. Показано, что органические солнечные батареи на основе фуллереновых ад-
дуктов с низкой анизотропией поляризуемости характеризуются более вы-
сокими выходными параметрами (эффективностью преобразования энергии
и напряжением холостого хода), чем их аналоги на основе высокоанизо-
тропных изомеров. Выявлены изомеры известных бисаддуктов C_{60} и C_{70} –
bis-PC₆₁BM-*ee*-1, [60]OQMF-*cis*-3.2, [60]OQMF-*trans*-4.2, bis-PC₇₁BM-
CC_{1.1}CC_{2'.1}, [70]OQMF-CC₁CC_{2'.1}, C₆₀ant₂-*cis*-2 и C₇₀ant₂-CC₁CC₂, для которых про-
гнозируется минимальная анизотропия поляризуемости и, следовательно,
наибольшая эффективность преобразования энергии при использовании в
органических солнечных батареях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Верещагин А. Н. Поляризуемость молекул. – М.: Наука, 1980. – 170 с.
2. Bonin K. D., Kresin V. V. *Electric-Dipole Polarizabilities of Atoms, Molecules, and Clusters*. – World Scientific, Singapore—New Jersey—London—Hong Kong, 1997. – 247 p.
3. Путинцев Н. В., Путинцев Д. Н. *Классическая теория поляризации молекулярных систем*. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2011. – 176 с.
4. Татевский В. М. *Строение молекул*. – М.: Химия, 1977. – 512 с.
5. Hohm U. Experimental static dipole–dipole polarizabilities of molecules // *J. Mol. Struct.* – 2013. – V. 1054–1055. P. 282–292.
6. Каплан И. Г. *Введение в теорию межмолекулярных взаимодействий*. – М.: Наука, 1982. – 312 с.
7. Израелашвили Дж. *Межмолекулярные и поверхностные силы* / перевод с англ. И. М. Охапкин, К. Б. Зельдович; науч. ред. И. В. Яминский. – М.: Научный мир, 2011. – 456 с.
8. Kihara T. Intermolecular forces and equation of state of gases // *Adv. Chem. Phys.* – 1957. – V. 1. – P. 267–307.
9. Schneider H.-J. Binding mechanisms in supramolecular complexes // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2009. – V. 48. – P. 3924–3977.
10. Schneider H.-J. Dispersive interactions in solution complexes // *Acc. Chem. Res.* – 2015. – V. 48. – P. 1815–1822.
11. de Gennes P. G. Wetting: statics and dynamics // *Rev. Mod. Phys.* – 1985. – V. 57. – P. 827–863.
12. Pearson R. G. Hard and soft acids and bases // *J. Am. Chem. Soc.* – 1963. – V. 85. – P. 3533–3539.
13. Hati S., Datta D. Hardness and electric dipole polarizability. atoms and clusters // *J. Phys. Chem.* – 1994. – V. 98. – P. 10451–10454.
14. Ghanty T. K., Ghosh S. K. A density functional approach to hardness, polarizability, and valency of molecules in chemical reactions // *J. Phys. Chem.* – 1996. V. 100. – P. 12295–12298.

15. Hohm U. Is there a minimum polarizability principle in chemical reactions? // *J. Phys. Chem. A.* – 2000. – V. 104. – P. 8418–8423.
16. Doerksen R. J., Thakkar A. J. Structures, vibrational frequencies and polarizabilities of diazaborinines, triazadiborinines, azaboroles, and oxazaboroles // *J. Phys. Chem. A.* – 1999. – V. 103. – P. 2141–2151.
17. Chattaraj P. K., Fuentealba P., Jaque P., Toro-Labbé A. Validity of the minimum polarizability principle in molecular vibrations and internal rotations: an ab initio SCF study // *J. Phys. Chem. A.* – 1999. – V. 103. – P. 9307–9312.
18. De Proft F., Geerlings P. Conceptual and computational DFT in the study of aromaticity // *Chem. Rev.* – 2001. – V. 101. – P. 1451–1464.
19. Beg H., De S. P., Ash S., Misra A. Use of polarizability and chemical hardness to locate the transition state and the potential energy curve for double proton transfer reaction: a DFT based study // *Comput. Theor. Chem.* – 2012. – V. 984. – P. 13–18.
20. Meir R., Chen H., Lai W., Shaik S., Oriented electric fields accelerate Diels–Alder reactions and control the *endo/exo* selectivity // *Chem-PhysChem.* – 2010. – V. 11. – P. 301–310.
21. Верещагин А. Н. Характеристики анизотропии поляризуемости молекул. – М.: Наука, 1982. – 308 с.
22. Thakkar A. J. A hierarchy for additive models of polarizability // *AIP Conf. Proc.* – 2012. – V. 1504. – P. 586–589.
23. Blair S. A., Thakkar A. J. Additive models for the molecular polarizability and volume // *Chem. Phys. Lett.* – 2014. – V. 610–611. – P. 163–166.
24. Bosque R., Sales J. Polarizabilities of solvents from the chemical composition // *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* – 2002. – V. 42. – P. 1154–1163.
25. Doerksen R. J., Thakkar A. J. Polarizabilities of heteroaromatic molecules: azines revisited // *Int. J. Quant. Chem.* – 1996. – V. 60. – P. 1633–1642.
26. Miller K. J. Additivity methods in molecular polarizability // *J. Am. Chem. Soc.* – 1990. – V. 112. – P. 8533–8542.

27. Stout J. M., Dykstra C. E. Static dipole polarizabilities of organic molecules. *Ab initio* calculations and a predictive model // *J. Am. Chem. Soc.* – 1995. – V. 117. – P. 5127–5132.
28. Zhou T., Dykstra C. E. Additivity and transferability of atomic contributions to molecular second dipole hyperpolarizabilities // *J. Phys. Chem. A.* – 2000. – V. 104. P. 2204–2210.
29. Жохова Н. И., Баскин И. И., Палюлин В. А., Зефирова А. Н., Зефирова Н. С. Фрагментные дескрипторы в методе QAPR: применение для вычисления молекулярной поляризуемости // *Изв. АН. Сер. хим.* – 2003. – №5. – С. 1005–1009.
30. Kassimi N. E.-B., Thakkar A. J. A simple additive model for polarizabilities: Application to amino acids // *Chem. Phys. Lett.* – 2009. – V. 472. – P. 232–236.
31. No K. T., Cho K. H., Jhon M. S., Scheraga H. A. An empirical method to calculate average molecular polarizabilities from the dependence of effective atomic polarizabilities on net atomic charge // *J. Am. Chem. Soc.* – 1993. – V. 115. – P. 2005–2014.
32. Blair S. A., Thakkar A. J. How often is the minimum polarizability principle violated? // *Chem. Phys. Lett.* – 2013. – V. 556. – P. 346–349.
33. Le Fèvre R. J. W. Molecular refractivity and polarizability // *Adv. Phys. Org. Chem.* – 1965. V. 3. – P. 1–90.
34. Kim H.-Y., Sofo J. O., Velegol D., Cole M. W., Mukhopadhyay G. Static polarizabilities of dielectric nanoclusters // *Phys. Rev. A.* – 2005. V. 72. – P. 053201.
35. Jackson K., Yang M., Jellinek J. Site-specific analysis of dielectric properties of finite systems // *J. Phys. Chem. C.* – 2007. – V. 111. P. 17952–17960.
36. Marenich A. V., Cramer C. J., Truhlar D. G. Reduced and quenched polarizabilities of interior atoms in molecules // *Chem. Sci.* – 2013. – V. 4. – P. 2349–2356.

37. Fowler P. W., Lazzeretti P., Zanasi R. Electric and magnetic properties of the aromatic sixty-carbon cage // *Chem. Phys. Lett.* – 1990. – V. 165. – P. 79–86.
38. Pederson M. R., Quong A. A. Polarizabilities, charge states, and vibrational modes of isolated fullerene molecules // *Phys. Rev. B.* – 1992. – V. 46. – P. 13584–13591.
39. Antoine R., Dugourd P., Rayane D., Benichou E., Broyer M., Chandezon F., Guet C. Direct measurement of the electric polarizability of isolated C₆₀ molecules // *J. Chem. Phys.* – 1999. – V. 110. – P. 9771–9772.
40. Sohmen E., Fink J., Krätschmer W. Electron energy-loss spectroscopy studies on C₆₀ and C₇₀ fullerite // *Z. Phys. B Condens. Matter.* – 1992. V. 86. – P. 87–92.
41. Ren S. L., Wang Y., Rao A. M., McRae E., Holden J. M., Hager T., Wang K., Lee W. T., Ni H. F., Selegue J., Eklund P. C. Ellipsometric determination of the optical constants of C₆₀ (buckminsterfullerene) films // *Appl. Phys. Lett.* – 1991. – V. 59. P. 2678–2680.
42. Ren S. L., Wang K. A., Zhou P., Wang Y., Rao A. M., Meier M. S., Selegue J. P., Eklund P. C. Dielectric function of solid C₇₀ films // *Appl. Phys. Lett.* – 1992. – V. 61. – P. 124–126.
43. Eklund P. C., Rao A. M., Wang Y., Zhou P., Wang K. A., Holden J. M., Dresselhaus M. S., Dresselhaus G. Optical properties of C₆₀- and C₇₀-based solid films // *Thin Solid Films.* – 1995. – V. 257. – P. 211–232.
44. Ballard A., Bonin K., Louderback J. Absolute measurement of the optical polarizability of C₆₀ // *J. Chem. Phys.* – 2000. – V. 113. P. 5732–5735.
45. Compagnon I., Antoine R., Broyer M., Dugourd P., Lermé J., Rayane D. Electric polarizability of isolated C₇₀ molecules // *Phys. Rev. A.* – 2001. V. 64. – P.025201.
46. Hackermüller L., Hornberger K., Gerlich S., Gring M., Ulbricht H., Arndt M. Optical polarizabilities of large molecules measured in near-field interferometry // *Appl. Phys. B.* – 2007. – V. 89. P. 469–473.

47. Berninger M., Stefanov A., Deachapunya S., Arndt M. Polarizability measurements of a molecule *via* a near-field matter-wave interferometer // *Phys. Rev. A*. – 2007. – V. 76. P. 013607.
48. Hornberger K., Gerlich S., Ulbricht H., Hackermüller L., Nimmrichter S., Goldt I. V., Boltalina O., Arndt M. Theory and experimental verification of Kapitza–Dirac–Talbot–Lau interferometry // *New J. Phys.* – 2009. – V. 11. – P. 043032.
49. Соколов В. И., Станкевич И. В. Фуллерены – новые аллотропные формы углерода: структура, электронное строение и химические свойства // *Успехи химии*. – 1993. – Т. 62. – С. 455–473.
50. Мальцев В. А., Нерушев О. А., Новопашин С. А., Селиванов Б. А. Поляризуемость фуллерена // *Письма в ЖЭТФ*. – 1993. – Т. 57. – С. 634–637.
51. Maltsev V. A., Nerushev O. A., Novopashin S. A., Selivanov B. A. Anomalous polarizability of fullerene // *Chem. Phys. Lett.* – 1993. – V. 212. – P. 480–482.
52. Munn R. W., Petelenz P. Mechanism for effective polarizability enhancement in molecular crystals: C₆₀ // *Chem. Phys. Lett.* – 2004. – V. 392. – P. 7–10.
53. Munn R. W., Malagoli M., in het Panhuis M. Environmental effects on molecular response in materials for non-linear optics // *Synth. Met.* – 2000. – V. 109. P. 29–32.
54. Lichtenberger D. L., Nebesny K. W., Ray C. D., Huffman D. R., Lamb L. D. Valence and core photoelectron spectroscopy of C₆₀, buckminsterfullerene // *Chem. Phys. Lett.* – 1991. – V. 176. – P. 203–208.
55. Wang L. S., Conceicao J., Jin C., Smalley R. E. Threshold photodetachment of cold C-60 // *Chem. Phys. Lett.* – 1991. – V. 182. – P. 5–11.
56. Eilmes A., Munn R.W., Trollet C. Calculations of the polarisation energies of charges in fullerene crystals // *Adv. Mater. Opt. Electron.* – 1996. – V. 6. – P. 293–296.

57. Avent A. G., Taylor R. Fluorine takes a hike: remarkable room-temperature rearrangement of the C_1 isomer of $C_{60}F_{36}$ into the C_3 isomer via a 1,3-fluorine shift // *Chem. Commun.* – 2002. P. 2726–2727.
58. Avdoshenko S.M., Ioffe I.N., Sidorov L.N. Theoretical study of isomerization mechanisms in fluorinated fullerene derivatives // *J. Phys. Chem. A.* – 2009. V. 113. – P. 10833–10838.
59. Boltalina O. V., Bühl M., Khong A., Saunders M., Street J. M., Taylor R. The ^3He NMR spectra of $C_{60}F_{18}$ and $C_{60}F_{36}$; the parallel between hydrogenation and fluorination // *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* – 1999. – V. 2. – P. 1475–1480.
60. Хатымов Р. В., Туктаров Р. Ф., Погуляй А. В., Муфтахов М. В. Фрагментация отрицательных ионов трифторметилпроизводных фуллерена C_{60} // *Хим. физ.* – 2009. – Т. 3. – С. 770–776.
61. Iglesias-Groth S., García-Hernández D. A., Cataldo F., Manchado A. Infrared spectroscopy of hydrogenated fullerenes (fulleranes) at extreme temperatures: Hydrogenated fullerenes at extreme temperatures // *Mon. Not. R. Astron. Soc.* – 2012. – V. 423. – P. 2868–2878.
62. Gerlich S., Eibenberger S., Tomandl M., Nimmrichter S., Hornberger K., Fagan P.J., Tüxen J., Mayor M., Arndt M. Quantum interference of large organic molecules // *Nat. Commun.* – 2011. – V. 2. – P. 263.
63. Gueorguiev G. K., Pacheco J. M., Tománek D. Quantum size effects in the polarizability of carbon fullerenes // *Phys. Rev. Lett.* – 2004. – V. 92. – P. 215501.
64. Martin D., Sild S., Maran U., Karelson M. QSPR Modeling of the Polarizability of Polyaromatic Hydrocarbons and Fullerenes // *J. Phys. Chem. C.* – 2008. – V. 112. – P. 4785–4790.
65. Alparone A., Librando V., Minniti Z. Validation of semiempirical PM6 method for the prediction of molecular properties of polycyclic aromatic hydrocarbons and fullerenes // *Chem. Phys. Lett.* – 2008. – V. 460. – P. 151–154.

66. Peyghan A.A., Soleymanabadi H., Moradi M. Structural and electronic properties of pyrrolidine-functionalized [60]fullerenes // *J. Phys. Chem. Solids*. – 2013. – V. 74. – P. 1594–1598.
67. Hu Y. H., Ruckenstein E. Bond order bond polarizability model for fullerene cages and nanotubes // *J. Chem. Phys.* – 2005. – V. 123. – P. 214708.
68. Седельникова О. В., Булушева Л. Г., Окотруб А. В. Влияние дефектов углеродной сетки на статическую поляризуемость фуллеренов // *ФТТ*. – 2009. – С. 815–821.
69. Лузанов А. В., Лисецкий Л. Н. Топологическая модель для диполь-квадрупольной поляризуемости и её применение в анализе дискриминационных межмолекулярных взаимодействий // *Журн. структ. хим.* – 2001. – Т. 42. – С. 654–659.
70. Jensen L., Åstrand P.-O., Mikkelsen K. V. Microscopic and macroscopic polarization in C₆₀ fullerene clusters as calculated by an electrostatic interaction model // *J. Phys. Chem. B*. – 2004. – V. 108. – P. 8226–8233.
71. Fuchs D., Rietschel H., Michel R. H., Fischer A., Weis P., Kappes M. M. Extraction and chromatographic elution behavior of endohedral metallofullerenes: inferences regarding effective dipole moments // *J. Phys. Chem.* – 1996. – V. 100. – P. 725–729.
72. Jonsson D., Norman P., Ruud K., Ågren H., Helgaker T. Electric and magnetic properties of fullerenes // *J. Chem. Phys.* – 1998. – V. 109. – P. 572–577.
73. Булгаков Р. Г., Галимов Д. И., Сабиров Д. Ш. Новое свойство фуллеренов – аномально эффективное тушение электронно-возбуждённых состояний за счёт передачи энергии на молекулы C₇₀ и C₆₀ // *Письма в ЖЭТФ*. – 2007. – Т. 85. – С. 767–770.
74. Zope R. R. The static dipole polarizability of C₇₀ fullerene // *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.* – 2007. – V. 40. – P. 3491–3496.

75. Rappoport D., Furche F. Property-optimized Gaussian basis sets for molecular response calculations // *J. Chem. Phys.* – 2010. – V. 133. – P. 134105.
76. Calaminici P., Carmona-Espindola J., Geudtner G., Köster A. M. Static and dynamic polarizability of C₅₄₀ fullerene // *Int. J. Quantum Chem.* – 2012. – V. 112. – P. 3252–3255.
77. Pedersen T. B., Sánchez de Merás A. M. J., Koch H. Polarizability and optical rotation calculated from the approximate coupled cluster singles and doubles CC2 linear response theory using Cholesky decompositions // *J. Chem. Phys.* – 2004. – V. 120. – P. 8887.
78. Kowalski K., Hammond J. R., de Jong W. A., Sadlej A. J. Coupled cluster calculations for static and dynamic polarizabilities of C₆₀ // *J. Chem. Phys.* – 2008. – V. 129. – P. 226101.
79. Kumar A., Thakkar A. J. Dipole polarizability, sum rules, mean excitation energies, and long-range dispersion coefficients for buckminsterfullerene C₆₀ // *Chem. Phys. Lett.* – 2011. – V. 516. – P. 208–211.
80. Nénon S., Champagne B., Spassova M. I. Assessing long-range corrected functionals with physically-adjusted range-separated parameters for calculating the polarizability and the second hyperpolarizability of polydiacetylene and polybutatriene chains // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2014. – V. 16. – P. 7083–7088.
81. Zope R. R., Baruah T., Pederson M. R., Dunlap B. I. Static dielectric response of icosahedral fullerenes from C₆₀ to C₂₁₆₀ characterized by an all-electron density functional theory // *Phys. Rev. B.* – 2008. – V. 77. – P. 115452.
82. Champagne B., Perpète E. A., André J.-M. Vibrational polarizability of polyacetylene chains // *J. Chem. Phys.* – 1994 – V. 101. – P. 10796–10807.
83. Zeinalipour-Yazdi C. D., Pullman D. P. Quantitative structure–property relationships for longitudinal, transverse, and molecular static polarizabilities in polyynes // *J. Phys. Chem. B.* – 2008. – V. 112. – P. 7377–7386.

84. Sabirov D. Sh. A correlation between the mean polarizability of the “kinked” polycyclic aromatic hydrocarbons and the number of H...H bond critical points predicted by Atoms-in-Molecules theory // *Comput. Theor. Chem.* – 2014. – V. 1030. – P. 81–86.
85. Ye J. F., Chen H., Note R., Mizuseki H., Kawazoe Y. Excess polarizabilities upon the first dipole-allowed excitation of some conjugated oligomers // *J. Phys. Org. Chem.* – 2008. – V. 21. – P. 789–796.
86. Goldberg M. A class of multi-symmetric polyhedra // *Tohoku Math. J. First Ser.* – 1937. – V. 43. – P. 104–108.
87. Ōsawa E., Yoshida M. Molecular mechanics calculations of giant- and hyperfullerenes with icosahedral symmetry // *Fullerene Sci. Tech.* – 1992. – V. 1. – P. 55–74.
88. Brenner D.W., Shenderova O.A., Harrison J.A., Stuart S.J., Ni B., Sinnott S.B. A second-generation reactive empirical bond order (REBO) potential energy expression for hydrocarbons // *J. Phys. Condens. Matter.* – 2002. – V. 14. – P. 783–802.
89. Jensen L., Åstrand P.-O., Mikkelsen K.V. The static polarizability and second hyperpolarizability of fullerenes and carbon nanotubes // *J. Phys. Chem. A.* – 2004. – V. 108. – P. 8795–8800.
90. Sabirov D. Sh., Ōsawa E. Dipole polarizability of nanodiamonds and related structures // *Diamond Relat. Mater.* – 2015. – V. 55. – P. 64–69.
91. Langlet R., Mayer A., Geuquet N., Amara H., Vandescuren M., Henrard L., Maksimenko S., Lambin P. Study of the polarizability of fullerenes with a monopole–dipole interaction model // *Diamond Relat. Mater.* – 2007. – V. 16. – P. 2145–2149.
92. Stone A. J., Wales D. J. Theoretical studies of icosahedral C₆₀ and some related species // *Chem. Phys. Lett.* – 1986. – V. 128. – P. 501–503.
93. Fowler P. W., Manolopoulos D. E. *An Atlas of Fullerenes*. – Oxford: Clarendon Press, 1995. – 392 p.

94. Zope R. R., Baruah T. Dipole polarizability of isovalent carbon and boron cages and fullerenes // *Phys. Rev. B.* – 2009. – V. 80. – P. 033410.
95. Jiang J., Dong J., Xing D. Y. Exciton effects on the optical properties of the substituted fullerenes $C_{59}X$ ($X = B, N$) // *Solid State Commun.* – 1997. – V. 101. – P. 537–540.
96. Benedict L. X., Louie S. G., Cohen M. L. Static polarizabilities of single-wall carbon nanotubes // *Phys. Rev. B.* – 1995. – V. 52. – P. 8541–8549.
97. Brothers E. N., Izmaylov A. F., Scuseria G. E., Kudin K. N. Analytically calculated polarizability of carbon nanotubes: single wall, coaxial, and bundled systems // *J. Phys. Chem. C.* – 2008. – V. 112. – P. 1396–1400.
98. Kongsted J., Osted A., Jensen L., Åstrand P.-O., Mikkelsen K. V. Frequency-dependent polarizability of boron nitride nanotubes: a theoretical study // *J. Phys. Chem. B.* – 2001. – V. 105. – P. 10243–10248.
99. Kassaei M. Z., Aref Rad H. Silicon–carbon vs. carbon nanotubes at DFT: aromaticity, polarizability, and structural network(s) at various lengths and widths // *Comput. Mater. Sci.* – 2010. – V. 48. – P. 144–149.
100. Mohajeri A., Omidvar A. Density functional theory study on the static dipole polarizability of boron nitride nanotubes: single wall and coaxial systems // *J. Phys. Chem. C.* – 2014. – V. 118. – P. 1739–1745.
101. Hu Y. H., Ruckenstein E. Endohedral chemistry of C_{60} -based fullerene cages // *J. Am. Chem. Soc.* – 2005. – V. 127. – P. 11277–11282.
102. Yang Y., Wang F. H., Zhou Y. S., Yuan L., Yang J. Density functional calculations of the polarizability and second-order hyperpolarizability of $C_{50}Cl_{10}$ // *Phys. Rev. A.* – 2005. – V. 71. – P. 013202.
103. Zagorodniy K., Taut M., Hermann H. Contribution of nuclear displacements to the static polarizability of molecules in an external electric field: application to fluorinated fullerenes $C_{60}F_n$ // *Phys. Rev. A.* – 2006. – V. 73. – P. 054501.

104. Zhang C., Liang W., Chen H., Chen Y., Wei Z., Wu Y. Theoretical studies on the geometrical and electronic structures of N-methyle-3,4-fulleropyrrolidine // *J. Mol. Struct. THEOCHEM.* – 2008. – V. 862. – P. 98–104.
105. Zhang C. R., Chen H. S., Chen Y. H., Wei Z. Q., Pu Z. S. DFT study on methanofullerene derivative [6,6]-phenyl- C_{61} butyric acid methyl ester // *Acta Phys.-Chim. Sin.* – 2008. – V. 24. – P. 1353–1358.
106. Rivelino R., Malaspina T., Fileti E. E. Structure, stability, depolarized light scattering, and vibrational spectra of fullerenols from all-electron density-functional-theory calculations // *Phys. Rev. A.* – 2009. – V. 79. – P. 013201.
107. Tang S. W., Feng J. D., Qiu Y. Q., Sun H., Wang F. D., Chang Y. F., Wang R. S. Electronic structures and nonlinear optical properties of highly deformed halofullerenes $C_{3v} C_{60}F_{18}$ and $D_{3d} C_{60}Cl_{30}$ // *J. Comput. Chem.* – 2010. – V. 31. P. 2650–2657.
108. Tang C., Zhu W., Deng K. Density functional study of two seven-membered unconventional fullerenes $C_{58}F_{17}CF_3$ and $C_{58}F_{18}$ // *Chin. J. Chem.* – 2010. – V. 28. – P. 1355–1358.
109. Tang S. W., Feng J. D., Qiu Y. Q., Sun H., Wang F. D., Su Z. M., Chang Y. F., Wang R. S. Thermochemical stabilities, electronic structures, and optical properties of $C_{56}X_{10}$ ($X = H, F,$ and Cl) fullerene compounds // *J. Comput. Chem.* – 2011. – V. 32. – P. 658–667.
110. Tang C., Zhu W., Zou H., Zhang A., Gong J., Tao C. Density functional study on the electronic properties, polarizabilities, NICS values, and absorption spectra of fluorinated fullerene derivative $C_{60}F_{17}CF_3$ // *Comput. Theor. Chem.* – 2012. – V. 991. – P. 154–160.
111. Akhtari K., Hassanzadeh K., Fakhraei B., Hassanzadeh H., Akhtari G., Zareei S. A. First hyperpolarizability orientation in [70]PCBM isomers: a DFT study // *Comput. Theor. Chem.* – 2014. – V. 1038. – P. 1–5.
112. Xie S. Y., Gao F., Lu X., Huang R. B., Wang C. R., Zhang X., Liu M. L., Deng S. L., Zheng L. S. Capturing the labile fullerene[50] as $C_{50}Cl_{10}$ // *Science.* – 2004. – V. 304. – P. 699.

113. Tan Y. Z., Han X., Wu X., Meng Y. Y., Zhu F., Qian Z. Z., Liao Z. J., Chen M. H., Lu X., Xie S. Y., Huang R. B., Zheng L. S. An entrant of smaller fullerene: C₅₆ captured by chlorines and aligned in linear chains // *J. Am. Chem. Soc.* – 2008. – V. 130. – P. 15240–15241.
114. Wienk M. M., Kroon J. M., Verhees W. J. H., Knol J., Hummelen J. C., van Hal P. A., Janssen R. A. J. Efficient methano[70]fullerene/MDMO-PPV bulk heterojunction photovoltaic cells // *Angew. Chem.* – 2003. – V. 115. – P. 3493–3497.
115. Dewar M. J. S., Thiel W. Ground states of molecules. 38. The MNDO method. Approximations and parameters // *J. Am. Chem. Soc.* – 1977. – V. 99. – P. 4899–4907.
116. Troshin P., Boltalina O., Polyakova N., Klinkina Z. Novel synthetic route to fluorofullerenes: reaction with binary and complex lead fluorides // *J. Fluor. Chem.* – 2001. – V. 110. – P. 157–163.
117. Ma F., Li Z. R., Zhou Z. J., Wu D., Li Y., Wang Y. F., Li Z. S. Modulated nonlinear optical responses and charge transfer transition in endohedral fullerene dimers Na@C₆₀C₆₀@F with *n*-fold covalent bond (*n* = 1, 2, 5, and 6) and long range ion bond // *J. Phys. Chem. C.* – 2010. – V. 114. – P. 11242–11247.
118. Wang Y., Seifert G., Hermann H. Molecular design of fullerene-based ultralow-*k* dielectrics // *Phys. Status Solidi A.* – 2006. – V. 203. – P. 3868–3872.
119. Torrens F. Molecular polarizability of Sc_{*n*}, C_{*n*} and endohedral Sc_{*n*}@C_{*m*} clusters // *Microelectron. Eng.* – 2000. – V. 51–52. – P. 613–626.
120. Torrens F. Molecular polarizability of fullerenes and endohedral metallofullerenes // *J. Phys. Org. Chem.* – 2002. – V. 15. – P. 742–749.
121. Torrens F. Molecular polarizability of Sc_{*n*}, C_{*n*} and endohedral Sc_{*n*}@C_{*m*} clusters // *Nanotechnology.* – 2002. – V. 13. – P. 433–438.
122. Popov A.A., Yang S., Dunsch L. Endohedral fullerenes // *Chem. Rev.* – 2013. – V. 113. – P. 5989–6113.

123. Buchachenko A. L. Compressed atoms // *J. Phys. Chem. B.* – 2001. – V. 105. – P. 5839–5846.
124. Delaney P., Greer J. C. C₆₀ as a Faraday cage // *Appl. Phys. Lett.* – 2004. – V. 84. – P. 431–433.
125. Reis H., Loboda O., Avramopoulos A., Papadopoulos M. G., Kirtman B., Luis J. M., Zaleśny R. Electronic and vibrational linear and nonlinear polarizabilities of Li@C₆₀ and [Li@C₆₀]⁺ // *J. Comput. Chem.* – 2011. – V. 32. – P. 908–914.
126. Yan H., Yu S., Wang X., He Y., Huang W., Yang M. Dipole polarizabilities of noble gas endohedral fullerenes // *Chem. Phys. Lett.* – 2008. – V. 456. – P. 223–226.
127. Бреславская Н. Н., Левин А. А., Бучаченко А. Л. Эндофуллерены: влияние размера на структуру и энергию // *Изв. АН. Сер. хим.* – 2004. – № 1. – С. 19–24.
128. Левин А. А., Бреславская Н. Н. Энергия сжатых эндоатомов и энергоемкость эндоэдральных соединений малых фуллеренов с инертными газами // *Изв. АН. Сер. хим.* – 2005. – № 9. – С. 1939–1942.
129. Стариков А. Г., Гапуренко О. А., Бучаченко А. Л., Левин А. А., Бреславская Н. Н. Квантовохимическое исследование эндоэдральных фуллеренов // *Рос. хим. ж.* – 2007. – Т. 51. – №5. – С. 107–120.
130. Osuna S., Swart M., Solà M. The reactivity of endohedral fullerenes. What can be learnt from computational studies? // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2011. – V. 13. – P. 3585–3603.
131. Ugarte D. Curling and closure of graphitic networks under electron-beam irradiation // *Nature.* – 1992. – V. 359. – P. 707–709.
132. Sano N., Wang H., Chhowalla M., Alexandrou I., Amaratunga G. A. J. Synthesis of carbon “onions” in water // *Nature.* – 2001. – V. 414. – P. 506–507.
133. Zope R. R. Electronic structure and static dipole polarizability of C₆₀@C₂₄₀ // *J. Phys. B Mol. Opt. Phys.* – 2008. – V. 41. – P. 085101.

134. Langlet R., Lambin P., Mayer A., Kuzhir P. P., Maksimenko S. A. Dipole polarizability of onion-like carbons and electromagnetic properties of their composites // *Nanotechnology*. – 2008. – V. 19. – P. 115706.
135. Moreau F., Langlet R., Lambin P., Kuzhir P. P., Bychanok D. S., Maksimenko S. A. Onion-like-carbon-based composite films: theoretical modeling of electromagnetic response // *Solid State Sci.* – 2009. – V. 11. – P. 1752–1756.
136. Macutkevicius J., Adomavicius R., Krotkus A., Seliuta D., Valusis G., Maksimenko S., Kuzhir P., Batrakov K., Kuznetsov V., Moseenkov S., Shenderova O., Okotrub A. V., Langlet R., Lambin P. Terahertz probing of onion-like carbon-PMMA composite films // *Diamond Relat. Mater.* – 2008. – V. 17. – P. 1608–1612.
137. Macutkevicius J., Seliuta D., Valusis G., Banyas J., Kuzhir P., Maksimenko S., Kuznetsov V., Moseenkov S., Shenderova O., Lambin P. Dielectric properties of onion-like carbon based polymer films: experiment and modeling // *Solid State Sci.* – 2009. – V. 11. – P. 1828–1832.
138. Покропивный В. В., Ивановский А. Л. Новые наноформы углерода и нитрида бора // *Успехи химии*. – 2008. – Т. 77. – С. 899–937.
139. Mayer A. Formulation in terms of normalized propagators of a charge-dipole model enabling the calculation of the polarization properties of fullerenes and carbon nanotubes // *Phys. Rev. B*. – 2007. – V. 75. – P. 045407.
140. Iglesias-Groth S., Ruiz A., Bretón J., Gomez Llorente J. M. A theoretical model of the static polarizability of carbon buckyonions // *J. Chem. Phys.* – 2003. – V. 118. – P. 7103–7111.
141. Patil S. H., Sen K. D., Varshni Y. P. Alkali atoms confined to a sphere and to a fullerene cage // *Can. J. Phys.* – 2005. – V. 83. – P. 919–928.
142. Amusia M. Y., Chernysheva L. V., Liverts E. Z. Photoionization of two-shell endohedral atoms // *Phys. Rev. A*. – 2009. – V. 80. – P. 032503.
143. Безмельницын В. Н., Елецкий А. В., Окунь М. В. Фуллерены в растворах // *УФН*. – 1998. – Т. 168. – С. 1195–1220.

144. Конарев Д. В., Любовская Р. Н. Донорно-акцепторные комплексы и ион-радикальные соли на основе фуллеренов // *Успехи химии*. – 1999. – Т. 68. – С. 23–44.
145. Латыпов З. З. О возможности разделения поляризуемых молекул в электрических полях // *ЖТФ*. – 2014. – Т. 84. – С. 21–25.
146. Латыпов З. З., Поздняков О. Ф. Определение условий получения полимерных пленок, содержащих упорядоченную структуру углеродных нанотрубок и высших фуллеренов // *Письма в ЖТФ*. – 2006. – Т. 32. – № 9. – С. 28–33.
147. Ugarte D., Chatelain A., de Heer W. A. Nanocapillarity and chemistry in carbon nanotubes // *Science*. – 1996. – V. 274. – P. 1897–1899.
148. Halls M. D., Schlegel H. B. Chemistry inside carbon nanotubes: the Menshutkin S_N2 reaction // *J. Phys. Chem B*. – 2002. – V. 106. – P. 1921–1925.
149. Perdew J. P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple // *Phys. Rev. Lett.* – 1996. – V. 77. – P. 3865–3868.
150. Becke A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange // *J. Chem. Phys.* – 1993. – V. 98. – P. 5648–5652.
151. Лайков Д. Н., Устынюк Ю. А. Система квантово-химических программ «ПРИРОДА-04». Новые возможности исследования молекулярных систем с применением параллельных вычислений // *Изв. АН. Сер. хим.* – 2005. – № 3. – С. 804–810.
152. Sousa S. F., Fernandes P. A., Ramos M. J. General performance of density functionals // *J. Phys. Chem. A*. – 2007. – V. 111. – P. 10439–10452.
153. Лайков Д. Н. Развитие экономного подхода к расчёту молекул методом теории функционала плотности и его применение к решению сложных химических задач: дисс. на соиск. уч. ст. к.ф.-м.н. – Москва, 2000. – 102 с.
154. Laikov D. N. A new class of atomic basis functions for accurate electronic structure calculations of molecules // *Chem. Phys. Lett.* – 2015. – V. 416. – P. 116–120.

155. Sabirov D. Sh., Ōsawa E. Information entropy of fullerenes // *J. Chem. Inf. Model.* – 2015. – V. 55. – P. 1576–1584.
156. Шульга Ю. М., Мартыненко В. М., Шестаков А. Ф., Баскаков С. А., Куликов С. В. Василец В. Н., Макарова Т. Л. Морозов Ю. Г. Допирование фуллерита молекулярным кислородом при низкой температуре и давлении // *Изв. АН. Сер. хим.* – 2006. – № 4. – С. 662–671.
157. Шестаков А. Ф. Реакционная способность фуллерена C₆₀ // *Рос. хим. ж.* – 2007. – Т. 51. – №5. – С. 121–129.
158. Sabirov D. Sh., Khursan S. L., Bulgakov R. G. Ozone addition to C₆₀ and C₇₀ fullerenes: a DFT study // *J. Mol. Graph. Model.* – 2008. – V. 27. – P. 124–130.
159. Pankratyev E. Yu., Tulyabaev A. R., Khalilov L. M. How reliable are GIAO calculations of ¹H and ¹³C NMR chemical shifts? A statistical analysis and empirical corrections at DFT (PBE/3z) level // *J. Comput. Chem.* – 2011. – V. 32. – P. 1993–1997.
160. Tulyabaev A. R., Khalilov L. M. On accuracy of the ¹³C NMR chemical shift GIAO calculations of fullerene C₆₀ derivatives at PBE/3ζ approach // *Comput. Theor. Chem.* – 2011. – V. 976. – P. 12–18.
161. Khalilov L.M., Tulyabaev A.R., Yanybin V.M., Tuktarov A.R. ¹H and ¹³C NMR chemical shift assignments of spiro-cycloalkylidenehomo- and methanofullerenes by the DFT-GIAO method // *Magn. Reson. Chem.* – 2011. – V. 49. P. 378–384.
162. Tulyabaev A. R., Tuktarov A. R., Khalilov L. M. Diastereotopic splitting in the ¹³C NMR spectra of sulfur homofullerenes and methanofullerenes with chiral fragments: Chiral sulfur homofullerenes and methanofullerenes // *Magn. Reson. Chem.* – 2014. – V. 52. – P. 3–9.
163. Tulyabaev A. R., Khalilov L. M. ¹³C NMR in fullerene chemistry: structure/shift relationship and quantum-chemical predictions // *Fullerenes:*

Chemistry, Natural Sources and Technological Applications / Editor: S. B. Ellis. – New York: Nova Publishers, 2014. – P. 95–122.

164. Misochko E. Y., Akimov A. V., Belov V. A., Tyurin D. A., Laikov D. N. High resolution EPR spectroscopy of $C_{60}F$ and $C_{70}F$ in solid argon: Reassignment of $C_{70}F$ regioisomers // *J. Chem. Phys.* – 2007. – V. 127. – P. 084301.
165. Misochko E. Y., Akimov A. V., Belov V. A., Tyurin D. A., Laikov D. N. High selectivity of fluorine atom addition to the asymmetric chemical bonds of C_{70} fullerene // *Mendeleev Commun.* – 2007. – V. 17. – P. 274–276.
166. Мисочко Е. Я., Акимов А. В. Спектроскопия ЭПР и электронное строение фуллереновых интермедиатов // *Высокорреакционные интермедиаты* / Под ред. М. П. Егорова, М. Я. Мельникова – М.: Изд-во Московск. ун-та, 2012. – С. 185–221.
167. Tumanskii B. L., Sabirov D. Sh., Lyakhovetsky Y. I. A mechanistic study of manganese(III) acetate-mediated phosphonyl group additions to [60]- and [70]-fullerenes: the oxidative-ion-transfer mechanism vs. free radical addition // *Dalton Trans.* – 2016. – V. 45. – P. 16838–16849.
168. Шестаков А. Ф. Теоретическое изучение строения и реакционной способности комплексов металлов в нульвалентном состоянии с фуллереновыми лигандами // *Изв. АН. Сер. хим.* – 2016. – №10. – С. 2340–2350.
169. Sabirov D. Sh., Bulgakov R. G. Reactivity of fullerenes family towards radicals in terms of local curvature // *Comput. Theor. Chem.* – 2011. – V. 963. – P. 185–190.
170. Сабиров Д. Ш., Хурсан С. Л., Булгаков Р. Г. Роль локальной кривизны углеродной поверхности в реакциях 1,3-диполярного присоединения к фуллеренам // *Изв. АН. Сер. хим.* – 2008. – №12. – С. 2469–2474.

171. Кузнецов В. В. Теоретическая оценка конформационной предпочтительности молекулы этана внутри фуллерена C_{60} // *Журн. общ. хим.* – 2013. – С. 319–320.
172. Зверев В. В., Коваленко В. И. Анализ структуры фуллерена C_{70} квантово-химическими методами // *Журн. физ. хим.* – 2006. – Т. 80. – С. 110–116.
173. Komatsu K., Wang G. W., Murata Y., Tanaka T., Fujiwara K., Yamamoto K., Saunders M. Mechanochemical synthesis and characterization of the fullerene dimer C_{120} // *J. Org. Chem.* – 1998. – V. 63. – P. 9358–9366.
174. Neretin I.S., Lyssenko K.A., Antipin M.Y., Slovokhotov Y.L., Boltalina O.V., Troshin P.A., Lukonin A.Y., Sidorov L.N., Taylor R. $C_{60}F_{18}$, a flattened fullerene: alias a hexa-substituted benzene // *Angew. Chem.* – 2000. – V. 39. – P. 3273–3276.
175. Hitchcock P.B., Taylor R. Single crystal X-ray structure of tetrahedral $C_{60}F_{36}$: the most aromatic and distorted fullerene // *Chem. Commun.* – 2002. – P. 2078–2079.
176. Troyanov S.I., Troshin P.A., Boltalina O.V., Ioffe I.N., Sidorov L.N., Kemnitz E. Two isomers of $C_{60}F_{48}$: an indented fullerene // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2001. – V. 40. – P. 2285–2287.
177. Troyanov S. I., Troshin P. A., Boltalina O. V., Kemnitz E. Bromination of [60]fullerene. II. Crystal and molecular structure of [60]fullerene bromides, $C_{60}Br_6$, $C_{60}Br_8$, and $C_{60}Br_{24}$ // *Fullerene Nanotube Carbon Nanostruct.* – 2003. – V. 11. – P. 61–77.
178. Tebbe F. N., Harlow R. L., Chase D. B., Thorn D. L., Campbell G. C., Calabrese J. C., Herron N., Young R. J., Wasserman E. Synthesis and single-crystal X-ray structure of a highly symmetrical C_{60} derivative, $C_{60}Br_{24}$ // *Science.* – 1992. – V. 256. P. 822–825.
179. Скатецкий В. Г., Свиридов Д. В., Яшкин В. И. *Математические методы в химии: уч. пос. для студ. вузов.* – Минск: ТетраСистемс, 2006. – 368 с.

180. Sabirov D. Sh., Zakirova A. D., Tukhbatullina A. A., Gubaydullin I. M., Bulgakov R. G. Influence of the charge on the volumes of nanoscale cages (carbon and boron-nitride fullerenes, Ge_9^{2-} Zintl ions, and cubic Fe_4S_4 clusters) // *RSC Adv.* – 2013. – V. 3. – P. 1818–1824.
181. Adams G. B., O’Keeffe M., Ruoff R. S. Van der Waals surface areas and volumes of fullerenes // *J. Phys. Chem.* – 1994. – V. 98. P. 9465–9469.
182. Закирова А. Д., Сабиров Д. Ш., Губайдуллин И. М. Программный комплекс «Polariz» для анализа реакционной способности фуллеренов с использованием индексов поляризуемости: свидетельство о регистрации электронного ресурса № 18667 от 14.11.2012 г. – РАО. Объединённый фонд электронных ресурсов «Наука и образование».
183. Закирова А. Д., Сабиров Д. Ш., Хузин А. Ф., Губайдуллин И. М. Программа «Volume» для расчёта объёма углеродных фуллеренов: свидетельство о регистрации электронного ресурса № 19501 от 17.09.2013 г. – РАО. Объединённый фонд электронных ресурсов «Наука и образование».
184. Bohme D. K. Electron-transfer reactions with buckminsterfullerene, C_{60} , in the gas phase // *Int. Rev. Phys. Chem.* – 1994. – V. 13. – P. 163–185.
185. Reed C. A., Bolskar R. D. Discrete fulleride anions and fullerenium cations // *Chem. Rev.* – 2000. – V. 100. – P. 1075–1120.
186. Неретин И. С., Словохотов Ю. Л. Кристаллохимия фуллеренов // *Успехи химии.* – 2004. – Т. 73. – С. 492–525.
187. Sabirov D. Sh., Bulgakov R. G., Khursan S. L. Indices of the fullerenes reactivity // *ARKIVOC.* – 2011. – Part VIII. – P. 200–224.
188. Сабиров Д. Ш., Хурсан С. Л., Булгаков Р. Г., Джемилев У. М. Новый подход к оценке реакционной способности фуллеренов в реакциях 1,3-диполярного присоединения с использованием индексов поляризуемости // *Докл. АН.* – 2009. – Т. 425. – №2. – С. 196–198.
189. Сабиров Д. Ш., Хурсан С. Л., Булгаков Р. Г. Новые подходы к оценке реакционной способности фуллеренов в реакциях радикального и 1,3-

- дипольного присоединения // *Вестн. Башкирск. ун-та.* – 2008. – Т. 13. – № 3(I). – С. 764–767.
190. Сабиров Д. Ш., Булгаков Р. Г., Хурсан С. Л. Оценка реакционной способности фуллеренов методами квантовой химии // *Вестн. Башкирск. ун-та.* – 2009. – Т. 14. – № 3. – С. 734–742.
 191. Сабиров Д. Ш., Хурсан С. Л., Булгаков Р. Г. Оценка энергии межмолекулярного притяжения в системе $C_{60} + C_{60}O_3 + O_3$ // *Вестн. Башкирск. ун-та.* – 2007. – Т. 12. – №2. – С. 18–19.
 192. Sabirov D. Sh., Bulgakov R. G. Reactivity of fullerene derivatives $C_{60}O$ and $C_{60}F_{18}$ (C_{3v}) in terms of local curvature and polarizability // *Fullerenes Nanotubes Carbon Nanostruct.* – 2010. – V. 18. – №4. – P. 455–457.
 193. Сабиров Д. Ш., Булгаков Р. Г., Хурсан С. Л. Корреляционная зависимость между размером фуллерена и величиной его средней поляризуемости // *Башк. хим. журн.* – 2010. – Т. 17. – № 1. – С. 46–48.
 194. Cataldo F. Polymeric fullerene oxide (fullerene ozopolymers) produced by prolonged ozonation of C_{60} and C_{70} fullerenes // *Carbon.* – 2002. – V. 40. – P. 1457–1467.
 195. Heymann D. Ozonides and oxides of C_{60} and C_{70} : a review // *Fullerene Nanotube Carbon Nanostruct.* – 2004. – V. 12. – P. 715–729.
 196. Булгаков Р. Г., Сабиров Д. Ш., Джемилев У. М. Окисление фуллеренов озоном // *Изв. АН. Сер. хим.* – 2013. – №2. – С. 308–328.
 197. Sabirov D. Sh., Khursan S. L., Bulgakov R. G. Quantum chemical modeling of ozone addition to C_{60} fullerene // *Fullerene Nanotube Carbon Nanostruct.* – 2008. – V. 16. – P. 534–537.
 198. Davis E. D., Wagner A., McEntee M., Kaur M., Troya D., Morris J. R. Reaction probability and infrared detection of the primary ozonide in collisions of O_3 with surface-bound C_{60} // *J. Phys. Chem. Lett.* – 2012. – V. 3. – P. 3193–3198.

199. Chapleski R. C., Morris J. R., Troya D. A theoretical study of the ozonolysis of C_{60} : primary ozonide formation, dissociation, and multiple ozone additions // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2014. – V. 16. – P. 5977–5986.
200. Гурвич Л. В., Карачевцев Г. В., Кондратьев В. Н., Лебедев Ю. А., Медведев В. А., Потапов В. К., Ходеев Ю. С. *Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону*. – М.: Наука, 1974. – 354 с.
201. Разумовский С. Д. *Кислород – элементарные формы и свойства*. – М.: Химия, 1979. – 304 с.
202. Бёрд Дж. *Инженерная математика*/ Пер. с англ. – М.: Додэка-XXI, 2008. – 544 с.
203. Юровская М. А., Трушков И. В. Реакции циклоприсоединения к бакминстерфуллерену C_{60} : достижения и перспективы // *Изв. АН. Сер. хим.* – 2002. – №3. – С. 343–413.
204. Рейнов М. В., Юровская М. А. Образование [5,6]- и [6,6]-открытых фуллероидных структур // *Успехи химии*. – 2007. – Т. 76. – С. 768–783.
205. Кузнецов М. Л. Теоретические исследования реакций [3+2]-циклоприсоединения // *Успехи химии*. – 2006. – Т. 75. – С. 1045–1073.
206. Heymann D., Bachilo S. M., Weisman R. B. Ozonides, epoxides, and oxidoannulenes of C_{70} // *J. Am. Chem. Soc.* – 2002. – V. 124. – P. 6317–6323.
207. Li B., Shu C., Lu X., Dunsch L., Chen Z., Dennis T. J. S., Shi Z., Jiang L., Wang T., Xu W., Wang C. Addition of carbene to the equator of C_{70} to produce the most stable $C_{71}H_2$ isomer: 2aH-2(12)a-homo(C_{70} - $D_{5h(6)}$)[5,6]fullerene // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2010. – V. 49. – P. 962–966.
208. Gan L. Fullerene peroxides // *Comptes Rendus Chim.* – 2006. – V. 9. – P. 1001–1004.
209. Булгаков Р. Г., Галимов Д. И., Джемилев У. М. Синтез, свойства и превращения пероксидов фуллеренов // *Успехи химии*. – 2014. – Т. 83. – С. 677–717.

210. Smith S. M., Markevitch A. N., Romanov D. A., Li X., Levis R. J., Schlegel H. B. Static and dynamic polarizabilities of conjugated molecules and their cations // *J. Phys. Chem. A*. – 2004. – V. 108. – P. 11063–11072.
211. Туктаров А. Р., Джемилев У. М. Диязосоединения в химии фуллеренов // *Успехи химии*. – 2010. – Т. 79. – С. 645–671.
212. Трошин П. А., Трошина О. А., Любовская Р. Н., Разумов В. Ф. *Функциональные производные фуллеренов: методы синтеза и перспективы использования в органической электронике и биомедицине*. – Иваново: Иван. гос. ун-т, 2010. – 340 с.
213. Lamparth I., Hirsch A. Water-soluble malonic acid derivatives of C₆₀ with a defined three-dimensional structure // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* – 1994. – P. 1727.
214. Пиотровский Л. Б., Киселев О. И. *Фуллерены в биологии*. – СПб.: Росток, 2006. – 336 с.
215. Wolff D. J., Barbieri C. M., Richardson C. F., Schuster D. I., Wilson S. R. Trisamine C₆₀-fullerene adducts inhibit neuronal nitric oxide synthase by acting as highly potent calmodulin antagonists // *Arch. Biochem. Biophys.* – 2002. – V. 399. – P. 130–141.
216. Sitharaman B., Asokan S., Rusakova I., Wong M. S., Wilson L. J. Nanoscale aggregation properties of neuroprotective carboxyfullerene (C₃) in aqueous solution // *Nano Lett.* – 2004. – V. 4. – P. 1759–1762.
217. Thilgen C., Diederich F. Structural aspects of fullerene chemistry – a journey through fullerene chirality // *Chem. Rev.* – 2006. – V. 106. – P. 5049–5135.
218. Туктаров А. Р., Ахметов А. Р., Сабиров Д. Ш., Халилов Л. М., Ибрагимов А. Г., Джемилев У. М. Каталитическое [2+1]-циклоприсоединение диязосоединений к фуллерену[60] // *Изв. АН. Сер. хим.* – 2009. – №8. – С. 1671–1677.

219. Туктаров А. Р., Королёв В. В., Сабиров Д. Ш., Джемилев У. М. Каталитическое циклоприсоединение диазоалканов к фуллерену C_{60} // *Журн. орг. хим.* – 2011. – Т. 47. – С. 45–50.
220. Curry N. P., Doust B., Jelski D. A. A computational study of the combinatorial addition of oxygen to buckminsterfullerene // *J. Clust. Sci.* – 2001. – V. 12. – P. 385–390.
221. Li Y. Fullerene-bisadduct acceptors for polymer solar cells // *Chem.–Asian J.* – 2013. – V. 8. – P. 2316–2328.
222. Umeyama T., Imahori H. Design and control of organic semiconductors and their nanostructures for polymer–fullerene-based photovoltaic devices // *J. Mater. Chem. A.* – 2014. – V. 2. – P. 11545–11560.
223. Sabirov D. Sh., Tukhbatullina A. A., Bulgakov R. G. Dependence of static polarizabilities of $C_{60}X_n$ fullerene cycloadducts on the number of added groups $X = CH_2$ and NH ($n = 1–30$) // *Comput. Theor. Chem.* – 2012. – V. 989. – P. 18–22.
224. Sabirov D. Sh. Polarizability as a landmark property for fullerene chemistry and materials science // *RSC Adv.* – 2014. – V. 4. – P. 44996–45028.
225. Tukhbatullina A. A., Shepelevich I. S., Sabirov D. Sh. Positional isomerism, stability, and polarizability of $C_{20}(CH_2)_n$ ($n = 1–10$), the cyclopropane adducts of the smallest fullerene. General formula for calculation of mean polarizability of fullerene derivatives $C_{20}X_nY_m$ and $C_{60}X_nY_m$ with fixed ($n + m$) number of different addends // *Fullerenes Nanotubes Carbon Nanostruct.* – 2017. – V. 25. – P. 71–78.
226. Cerón M. R., Echegoyen L. Recent progress in the synthesis of regio-isomerically pure *bis*-adducts of empty and endohedral fullerenes // *J. Phys. Org. Chem.* – 2016. – V. 29. – P. 613–619.
227. Туктаров А. Р., Королёв В. В., Халилов Л. М., Ибрагимов А. Г., Джемилев У. М. Каталитическое циклопропанирование фуллерена[60] диазометаном // *Журн. орг. хим.* – 2009. – Т. 45. – С. 1608–1611.

228. Ахметов А. Р. *Селективное циклоприсоединение диазосоединений к фуллерену C_{60} , катализируемое комплексами палладия*: дисс. на соиск. уч. ст. к.х.н. – Уфа, 2009. – 117 с.
229. Sabirov D. Sh., Bulgakov R. G. Polarizability of oxygen-containing fullerene derivatives $C_{60}O_n$ and $C_{70}O$ with epoxide / oxidoannulene moieties // *Chem. Phys. Lett.* – 2011. – V. 506. – P. 52–56.
230. Сабиров Д. Ш., Саитгалина А. Д., Булгаков Р. Г. Поляризуемость кислородсодержащих производных фуллеренов $C_{60}O_n$ ($n = 1-3$) и $C_{70}O$: оценка методом теории функционала плотности // *Вестн. Башкирск. ун-та.* – 2010. – Т. 15. – № 3. – С. 615–618.
231. Sabirov D. Sh., Garipova R. R., Bulgakov R. G. General formula for accurate calculation of halofullerenes polarizability // *Chem. Phys. Lett.* – 2012. – V. 523. – P. 92–97.
232. Zhou O., Cox D. E. Structures of C_{60} intercalation compounds // *J. Phys. Chem. Solids.* – 1992. – V. 53. – P. 1373–1390.
233. Dzhemilev U. M., Tuktarov A. R., Yarullin I. R., Akhmetov A. R. The reaction of fullerene C_{60} with halogen azides // *Mendeleev Commun.* – 2013. – V. 23. – P. 326–328.
234. Сабиров Д. Ш., Терентьев А. О., Шепелевич И. С., Булгаков Р. Г. Поляризуемость аддуктов фуллерена C_{60} с бензильными радикалами и флуоренил-анионом // *Вестн. Башкирск. ун-та.* – 2014. – №4. – С. 1164–1169.
235. Murata Y., Shiro M., Komatsu K. Synthesis, X-ray structure, and properties of the first tetrakisadduct of fullerene C_{60} having a fulvene-type π -system on the spherical surface // *J. Am. Chem. Soc.* – 1997. – V. 119. – P. 8117–8118.
236. Krusic P. J., Wasserman, E., Keizer, P. N., Morton J. R., Preston K. F. Radical reactions of C_{60} // *Science.* – 1991 – V. 254. – P. 1183–1185.

237. Sabirov D. Sh., Garipova R. R., Bulgakov R. G. Polarizability of C_{70} fullerene derivatives $C_{70}X_8$ and $C_{70}X_{10}$ // *Fullerenes Nanotubes Carbon Nanostruct.* – 2012. – V. 20. – P. 386–390.
238. Kunitake M., Uemura S., Ito O., Fujiwara K., Murata Y., Komatsu K. Structural analysis of C_{60} trimers by direct observation with scanning tunneling microscopy // *Angew. Chem.* – 2002. – V. 114. – P. 1011–1014.
239. Segura J. L., Martín N. [60]Fullerene dimers // *Chem. Soc. Rev.* – 2000. – V. 29. – P. 13–25.
240. Zhang J., Porfyrakis K., Morton J. J. L., Sambrook M. R., Harmer J., Xiao L., Ardavan A., Briggs G. A. D. Photoisomerization of a fullerene dimer // *J. Phys. Chem. C.* – 2008. – V. 112. – P. 2802–2804.
241. Goedde B., Waiblinger M., Jakes P., Weiden N., Dinse K.-P., Weidinger A. ‘Nitrogen doped’ C_{60} dimers ($N@C_{60}-C_{60}$) // *Chem. Phys. Lett.* – 2001. – V. 334. – P. 12–17.
242. Harneit W., Meyer C., Weidinger A., Suter D., Twamley J. Architectures for a spin quantum computer based on endohedral fullerenes // *Phys. Status Solidi B.* – 2002. – V. 233. – P. 453–461.
243. Shirai Y., Osgood A. J., Zhao Y., Kelly K. F., Tour J. M. Directional control in thermally driven single-molecule nanocars // *Nano Lett.* – 2005. – V. 5. – P. 2330–2334.
244. Akimov A. V., Kolomeisky A. B. Unidirectional rolling motion of nanocars induced by electric field // *J. Phys. Chem. C.* – 2012. – V. 116. – P. 22595–22601.
245. Sabirov D. Sh. Polarizability of C_{60} fullerene dimer and oligomers: the unexpected enhancement and its use for rational design of fullerene-based nanostructures with adjustable properties // *RSC Adv.* – 2013. – V. 3. – P. 19430–19439
246. Champagne B., Perpète E. A., van Gisbergen S. J. A., Baerends E.-J., Snijders J. G., Soubra-Ghaoui C., Robins K. A., Kirtman B. Assessment of conventional density functional schemes for computing the polarizabilities

- and hyperpolarizabilities of conjugated oligomers: an *ab initio* investigation of polyacetylene chains // *J. Chem. Phys.* – 1998. – V. 109. – P. 10489–10498.
247. Champagne B., Perpète E. A., van Gisbergen S. J. A., Baerends E.-J., Snijders J. G., Soubra-Ghaoui C., Robins K. A., Kirtman B. Erratum: “Assessment of conventional density functional schemes for computing the polarizabilities and hyperpolarizabilities of conjugated oligomers: An *ab initio* investigation of polyacetylene chains” [*J. Chem. Phys.* 109, 10489 (1998)] // *J. Chem. Phys.* – 1999. – V. 110. – P. 11664.
248. Iikura H., Tsuneda T., Yanai T., Hirao K. A long-range correction scheme for generalized-gradient-approximation exchange functionals // *J. Chem. Phys.* – 2001. – V. 115. – P. 3540–3544.
249. Minami T., Ito S., Nakano M. Theoretical study of singlet fission in oligorylenes // *J. Phys. Chem. Lett.* – 2012. – V. 3. – P. 2719–2723.
250. Vydrov O. A., Scuseria G. E., Perdew J. P. Tests of functionals for systems with fractional electron number // *J. Chem. Phys.* – 2007. – V. 126. – P. 154109.
251. Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B., Scuseria G. E., Robb M. A., Cheeseman J. R., Scalmani G., Barone V., Mennucci B., Petersson G. A., Nakatsuji H., Caricato M., Li X., Hratchian H. P., Izmaylov A. F., Bloino J., Zheng G., Sonnenberg J. L., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Montgomery J. A. Jr., Peralta J. E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J. J., Brothers E., Kudin K. N., Staroverov V. N., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J. C., Iyengar S. S., Tomasi J., Cossi M., Rega N., Millam J. M., Klene M., Knox J. E., Cross J. B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R. E., Yazyev O., Austin A. J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J. W., Martin R. L., Morokuma K., Zakrzewski V. G., Voth G. A., Salvador P., Dannenberg J. J., Dapprich S., Daniels A. D., Farkas Ö., Foresman J. B., Ortiz J. V.,

- Cioslowski J., Fox D. J. *Gaussian 09*. Wallingford CT: Gaussian Inc., 2009.
252. Hoffmann R. Interaction of orbitals through space and through bonds // *Acc. Chem. Res.* – 1971. – V. 4. – P. 1–9.
253. Paddon-Row M. N. Some aspects of orbital interactions through bonds: physical and chemical consequences // *Acc. Chem. Res.* – 1982. – V. 15. – P. 245–251.
254. Бродская Е. И., Ратовский Г. В., Воронков М. Г. Орбитальные взаимодействия через пространство и через σ -связи // *Успехи химии*. – 1993. – Т. 62. – С. 975–990.
255. Sakurai H., Daiko T., Hirao T. A synthesis of sumanene, a fullerene fragment // *Science*. – 2003. – V. 301. – P. 1878.
256. Mehta G., Panda G., Srirama Sarma P. V. A short synthesis of “bucky-bowl” C_3 -hemifullerene (triindenotriphenylene) // *Tetrahedron Lett.* – 1998. – V. 39. – P. 5835–5836.
257. Ansems R. B. M., Scott L. T. Circumtrindene: a geodesic dome of molecular dimensions. Rational synthesis of 60 of C_{60} // *J. Am. Chem. Soc.* – 2000. – V. 122. – P. 2719–2724.
258. Amaya T., Nakata T., Hirao T. Synthesis of highly strained π -bowls from sumanene // *J. Am. Chem. Soc.* – 2009. – V. 131. – P. 10810–10811.
259. Scott L. T., Jackson E. A., Zhang Q., Steinberg B. D., Bancu M., Li B. A short, rigid, structurally pure carbon nanotube by stepwise chemical synthesis // *J. Am. Chem. Soc.* – 2012. – V. 134. – P. 107–110.
260. Sabirov D. Sh., Terentyev A. O., Bulgakov R. G. Polarizability of fullerene [2+2]-dimers: a DFT study // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2014. – V. 16. – P. 14594–14600.
261. Lebedkin S., Hull W. E., Soldatov A., Renker B., Kappes M. M. Structure and properties of the fullerene dimer C_{140} produced by pressure treatment of C_{70} // *J. Phys. Chem. B*. – 2000. – V. 104. – P. 4101–4110.

262. Forman G. S., Tagmatarchis N., Shinohara H. Novel synthesis and characterization of five isomers of $(C_{70})_2$ fullerene dimers // *J. Am. Chem. Soc.* – 2002. – V. 124. – P. 178–179.
263. Heine T., Zerbetto F., Seifert G., Fowler P. W. Isomers of C_{70} dimer // *J. Phys. Chem. A*. – 2001. – V. 105. – P. 1140–1143.
264. Lu X., Chen Z. Curved pi-conjugation, aromaticity, and the related chemistry of small fullerenes ($<C_{60}$) and single-walled carbon nanotubes // *Chem. Rev.* – 2005. – V. 105. – P. 3643–3696.
265. Pankratyev E. Yu., Tukhbatullina A. A., Sabirov D. Sh. Dipole polarizability, structure, and stability of [2+2]-linked fullerene nanostructures $(C_{60})_n$ ($n \leq 7$) // *Physica E*. – 2017. – V. 86. P. 237–242.
266. Ohtsuki T., Masumoto K., Tanaka T., Komatsu K. Formation of dimer, trimer, and tetramer of C_{60} and C_{70} by γ -ray, charged-particle irradiation, and their HPLC separation // *Chem. Phys. Lett.* – 1999. – V. 300. – P. 661–666.
267. Lee K. H., Eun H. M., Park S. S., Suh Y. S., Jung K.-W., Lee S. M., Lee Y. H., Ōsawa E. Structures and energetics of regioisomers of C_{60} dimer and trimers // *J. Phys. Chem. B*. – 2000. – V. 104. – P. 7038–7042.
268. Chadli H., Rahmani A., Sbai K., Hermet P., Rols S., Sauvajol J.-L. Calculation of Raman-active modes in linear and zigzag phases of fullerene peapods // *Phys. Rev. B*. – 2006. – V. 74. – P. 205412.
269. Swart M., van Duijnen P. T. Rapid determination of polarizability exaltation in fullerene-based nanostructures // *J. Mater. Chem. C*. – 2015. – V. 3. – P. 23–25.
270. Fujiwara K., Komatsu K. First synthesis of a highly symmetrical decakis-adduct of fullerene dimer C_{120} // *Chem. Commun.* – 2001. – P. 1986–1987.
271. Goryunkov A. A., Ioffe I. N., Khavrel P. A., Avdoshenko S. M., Markov V. Y., Mazej Z., Sidorov L. N., Troyanov S. I. The former “ $C_{60}F_{16}$ ” is actually a double-caged adduct: $(C_{60}F_{16})(C_{60})$ // *Chem Commun.* – 2007. – P. 704–706.

272. Sabirov D. Sh., Garipova R. R., Bulgakov R. G. A density functional theory study on the decay of fullerenyl radicals $\text{RC}_{60}^{\bullet}$, $\text{ROC}_{60}^{\bullet}$, and $\text{ROOC}_{60}^{\bullet}$ ($\text{R} = \text{tert-butyl}$ and cumyl) and polarizability of the formed fullerene dimers // *J. Phys. Chem. A*. – 2013. – V. 117. – P. 13176–13183.
273. Туманский Б. Л. Исследование методом ЭПР радикальных реакций C_{60} и C_{70} // *Изв. АН. Сер. хим.* – 1996. – С. 2396–2406.
274. Tzirakis M. D., Orfanopoulos M. Radical reactions of fullerenes: from synthetic organic chemistry to materials science and biology // *Chem. Rev.* – 2013. – V. 113. – P. 5262–5321.
275. Morton J. R., Preston K. F., Krusic P. J., Wasserman E. Electron paramagnetic resonance spectra of R-C_{60} radicals. Evidence for $\text{RC}_{60}\text{C}_{60}\text{R}$ dimers // *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*. – 1992. – P. 1425–1429.
276. Morton J. R., Preston K. F., Krusic P. J., Hill S. A., Wasserman E. The dimerization of fullerene RC_{60} radicals [$\text{R} = \text{alkyl}$] // *J. Am. Chem. Soc.* – 1992. – V. 114. – P. 5454–5455.
277. Yoshida M., Sultana F., Uchiyama N., Yamada T., Iyoda M. Efficient synthesis of fullerene dimers containing a fluoroalkyl group // *Tetrahedron Lett.* – 1999. – V. 40. – P. 735–736.
278. Zhang Y. K., Janzen E. G., Kotake Y. Stabilities and reactivities of buckminsterfullerene radicals, $(\text{Bu}^t\text{O})_n\text{C}_{60}^{\bullet}$, towards dioxygen, nitric oxide and spin trapping agents // *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*. – 1996. – P. 1191–1196.
279. Сабиров Д. Ш., Булгаков Р. Г. Экзальтация поляризуемости эндофуллеренов X@C_n ($n = 20, 24, 28, 36, 50, 60$; X – атом благородного газа) // *Письма в ЖЭТФ*. – 2010. – Т. 92. – №10. – С. 730–734.
280. Emsley J. *The Elements*. – Oxford: Oxford University Press, 1998.
281. Sabirov D. Sh., Terentyev A. O., Sokolov V. I. Activation energies and information entropies of helium penetration through fullerene walls. Insights into the formation of endofullerenes $n\text{X@C}_{60/70}$ ($n = 1$ and 2) from

- the information entropy approach // *RSC Adv.* – 2016. – V. 6. – P. 72230–72237.
282. Сабиров Д. Ш., Гарипова Р. Р., Хасанов А. Р., Булгаков Р. Г. О поляризуемости гипотетических эндоэдральных комплексов $X@C_{60}$ ($X = H_2O, NH_3, CH_4, SiH_4$) // *Вестн. Башкирск. ун-та.* – 2011. – Т. 16. – № 1. – С. 16–17.
283. Сабиров Д. Ш., Терентьев А. О., Булгаков Р. Г. Теоретическое исследование поляризуемости эндофуллерена $NHe@C_{60}$ // *Вестн. Башкирск. ун-та.* – 2013. – Т. 18. – № 4. – С. 1006–1008.
284. Kurotobi K., Murata Y. A single molecule of water encapsulated in fullerene C_{60} // *Science.* – 2011. – V. 333. – P. 613–616.
285. Murata M., Murata Y., Komatsu K. Surgery of fullerenes // *Chem. Commun.* – 2008. – P. 6083–6094.
286. Whitener K. E., Frunzi M., Iwamatsu S., Murata S., Cross R. J., Saunders M. Putting ammonia into a chemically opened fullerene // *J. Am. Chem. Soc.* – 2008. – V. 130. – P. 13996–13999.
287. Whitener K. E., Cross R. J., Saunders M., Iwamatsu S., Murata S., Mizorogi N., Nagase S. Methane in an open-cage [60]fullerene // *J. Am. Chem. Soc.* – 2009. – V. 131. – P. 6338–6339.
288. Сабиров Д. Ш., Малинов Е. С., Шепелевич И. С., Булгаков Р. Г. Поляризуемость молекулярных клеток $C_{20}H_n$ и эндоэдральных комплексов $Ne@C_{20}H_n$ ($n = 0, 2, 6, 12, 20$) // *Вестн. Башкирск. ун-та.* – 2010. – Т. 15. – № 4. – С. 1127–1131.
289. Kleinpeter E., Koch A. Probing the exohedral magnetic properties of C_{20} derivatives by through space NMR shieldings (TSNMRS) // *J. Mol. Struct. THEOCHEM.* – 2010. – V. 939. – P. 1–8.
290. Oliveira M. I. A., Rivelino R., de Brito Mota F., Gueorguiev G. K. Optical properties and quasiparticle band gaps of transition-metal atoms encapsulated by silicon cages // *J. Phys. Chem. C.* – 2014. – V. 118. – P. 5501–5509.

291. Sabirov D. Sh., Terentyev A. O., Shepelevich I. S., Bulgakov R. G. Inverted thermochemistry of “norbornadiene–quadricyclane” molecular system inside fullerene nanocages // *Comput. Theor. Chem.* – 2014. – V. 1045. – P. 86–92.
292. Semenov S. G., Bedrina M. E. A quantum chemical study of silsesquioxanes: $\text{H}_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$, $\text{Me}_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$, $\text{H@Me}_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$, $\text{He@Me}_8\text{Si}_8\text{O}_{12}^+$, and $\text{He@Me}_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$ // *J. Struct. Chem.* – 2013. – V. 54. – P. 159–163.
293. Fan X., Xu L., Liu L., Yang M., Zeng Q., Yang M. Polarization response of methane encapsulated in water cages // *Comput. Theor. Chem.* – 2013. – V. 1013. – P. 52–56.
294. Zeng Q., Li J., Huang H., Wang X., Yang M. Polarization response of clathrate hydrates capsulated with guest molecules // *J. Chem. Phys.* – 2016. – V. 144. – P. 204308.
295. Harneit W. Fullerene-based electron-spin quantum computer // *Phys. Rev. A.* – 2002. – V. 65. – P. 032322.
296. Benjamin S. C., Ardavan A., Briggs G. A. D., Britz D. A., Gunlycke D., Jefferson J., Jones M. A. G., Leigh D. F., Lovett B. W., Khlobystov A. N., Lyon S. A., Morton J. J. L., Porfyrakis K., Sambrook M. R., Tyryshkin A. M. Towards a fullerene-based quantum computer // *J. Phys. Condens. Matter.* – 2006. – V. 18. – P. S867–S883.
297. Schaefer S., Huebener K., Harneit W., Boehme C., Fostiropoulos K., Angermann H., Rappich J., Behrends J., Lips K. Thin film engineering for N@C_{60} quantum computers: spin detection and device patterning approaches // *Solid State Sci.* – 2008. – V. 10. – P. 1314–1321.
298. Yang W. L., Xu Z. Y., Wei H., Feng M., Suter D. Quantum-information-processing architecture with endohedral fullerenes in a carbon nanotube // *Phys. Rev. A.* – 2010. – V. 81. – P. 032303.
299. Polad S., Erkoç S. Investigation of metal and non-metal doped dimer and trimer C_{60} fullerene chains as prospective spin cluster qubits // *J. Comput. Theor. Nanosci.* – 2011. – V. 8. – P. 694–706.

300. Srivastava A. K., Pandey S. K., Misra N. Encapsulation of lawrencium into C_{60} fullerene: $Li@C_{60}$ versus $Li@C_{60}$ // *Mater. Chem. Phys.* – 2016. – V. 177. – P. 437–441.
301. Srivastava A. K., Pandey S. K., Misra N. Prediction of superalkali@ C_{60} endofullerenes, their enhanced stability and interesting properties // *Chem. Phys. Lett.* – 2016. – V. 655–656. – P. 71–75.
302. Li S., Tang C., Zhang X. How will the benzyne group $-C_6H_4$ affect the structure, electronic and optical properties of $M_3N@C_{80}$ ($M = Sc, Y$)? // *Comput. Theor. Chem.* – 2016. – V. 1084. – P. 17–24.
303. Бучаченко А. Л., Бреславская Н. Н. Химическая связь внутри фуллерена: возможно ли это? // *Изв. АН. Сер. хим.* – 2005. – №1. – С. 51–54.
304. Бучаченко А. Л., Бреславская Н. Н. Химическая связь внутри эндодральных комплексов $H@C_{59}B$ and $H@C_{59}P$ // *Изв. АН. Сер. хим.* – 2007. – №7. – С. 1239–1243.
305. Гольдшлегер Н. Ф., Моравский А. П. Гидриды фуллеренов: получение, свойства, структура // *Успехи химии.* – 1997. – Т. 66. – С. 353–375.
306. Булгаков Р. Г., Невядовский Е. Ю., Пономарева Ю. Г., Сабиров Д. Ш., Разумовский С. Д. Образование вторичных озонидов фуллерена при озонлизе растворов C_{60} и хемилюминесценция при их гидролизе // *Изв. АН. Сер. хим.* – 2006. – № 8. – С. 1322–1330.
307. Chen Z., Thiel W., Hirsch A. Reactivity of the convex and concave surfaces of single-walled carbon nanotubes (SWCNTs) towards addition reactions: dependence on the carbon-atom pyramidalization // *ChemPhysChem.* – 2003. – V. 4. – P. 93–97.
308. Castillo Á., Lee L., Greer A. Encapsulation and convex-face thiozonolysis of triatomic sulfur (S_3) with carbon nanotubes: thiozone reactions with carbon nanotubes // *J. Phys. Org. Chem.* – 2012. – V. 25. – P. 42–49.

309. Altalhi T., Basiuk E.V., Rizo J., Basiuk V.A., Ginic-Markovic M., Clarke S., Losic D. Chemical functionalization of inner walls of carbon nanotubes with long-chain aliphatic amines // *Chemeca 2012 Qual. Life Chem. Eng.*, 23–26 September 2012, Wellington, New Zealand (2012). – P. 1712.
310. Sabirov D. Sh. From endohedral complexes to endohedral fullerene covalent derivatives: a density functional theory prognosis of chemical transformation of water endofullerene $\text{H}_2\text{O}@\text{C}_{60}$ upon its compression // *J. Phys. Chem. C*. – 2013. – V. 117. – P. 1178–1182.
311. Sabirov D. Sh., Tukhbatullina A. A., Bulgakov R. G. Compression of methane endofullerene $\text{CH}_4@\text{C}_{60}$ as a potential route to endohedral covalent fullerene derivatives: a DFT study // *Fullerene Nanotube Carbon Nanostruct.* – 2015. – V. 23. – P. 835–842.
312. Sabirov D. Sh. Fullerene derivatives for molecular switch: recent advances and theoretical insights from the polarizability // *Fullerenes: Chemistry, Natural Sources and Technological Applications*. – Editor: S. B. Ellis. New York: Nova Publishers, 2014. – P. 167–188.
313. Tian H., Yang S. Recent progresses on diarylethene based photochromic switches // *Chem. Soc. Rev.* – 2004. – V. 33. – P. 85–97.
314. Sasabe H., Takata T. Design and construction of photoinduced electron transfer systems based on [60]fullerene and porphyrin-containing [2]rotaxanes // *J. Porphyr. Phthalocyanines*. – 2007. – V. 11. – P. 334–341.
315. Mateo-Alonso A., Guldi D. M., Paolucci F., Prato M. Fullerenes: multitask components in molecular machinery // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2007. – V. 46. – P. 8120–8126.
316. Liddell P. A., Kodis G., Moore A. L., Moore T. A., Gust D. Photonic Switching of photoinduced electron transfer in a dithienylethene–porphyrin–fullerene triad molecule // *J. Am. Chem. Soc.* – 2002. – V. 124. – P. 7668–7669.

317. Tuktarov A. R., Khuzin A. A., Khalilov L. M., Tulyabaev A. R., Akhmetov A. R., Dzhemilev U. M. Synthesis of [60]fulleropyrrolidine–dithienylethene conjugates and DFT calculations of their photochromic properties // *Mendeleev Commun.* – 2015. – V. 25. – P. 470–472.
318. Tuktarov A. R., Khuzin A. A., Akhmetov A. R., Khalilov L. M., Tulyabaev A. R., Barachevskii V. A., Venediktova O. V., Dzhemilev U. M. Covalent binding of fullerene C₆₀ to dithienylethene as a promising approach to the preparation of new photochromic compounds // *Mendeleev Commun.* – 2016. – V. 26. – P. 143–145.
319. Guldi D. M., Feng L., Radhakrishnan S. G., Nikawa H., Yamada M., Mizorogi N., Tsuchiya T., Akasaka T., Nagase S., Ángeles Herranz M., Martín N. A molecular Ce₂@I_h-C₈₀ switch – unprecedented oxidative pathway in photoinduced charge transfer reactivity // *J. Am. Chem. Soc.* – 2010. – V. 132. – P. 9078–9086.
320. Da Ros T., Guldi D. M., Morales A. F., Leigh D. A., Prato M., Turco R. Hydrogen bond-assembled fullerene molecular shuttle // *Org. Lett.* – 2003. – V. 5. – P. 689–691.
321. Mateo-Alonso A., Iliopoulos K., Couris S., Prato M. Efficient modulation of the third order nonlinear optical properties of fullerene derivatives // *J. Am. Chem. Soc.* – 2008. – V. 130. – P. 1534–1535.
322. Minakata S., Tsuruoka R., Nagamachi T., Komatsu M. The ionic introduction of an N₁ unit to C₆₀ and a unique rearrangement of aziridinofullerene // *Chem. Commun.* – 2008. – P. 323–325.
323. Zoppi L., Ferretti A., Baldrige K. K. Static and field-oriented properties of bowl-shaped polynuclear aromatic hydrocarbon fragments // *J. Chem. Theory Comput.* – 2013. – V. 9. – P. 4797–4804.
324. Булгаков Р. Г., Пономарева Ю. Г., Муслимов З. С., Валямова Ф. Г., Садыков Р. А., Туктаров Р. Ф. Генерация фуллеренильных радикалов и хемилюминесценции при взаимодействии в систем (C₆₀–R₃Al)–O₂ // *Изв. АН. Сер. хим.* – 2007. – №2. – С. 205–213.

325. Zhang T. H., Lu P., Wang F., Wang G. W. Reaction of [60]fullerene with free radicals generated from active methylene compounds by manganese(III) acetate dihydrate // *Org. Biomol. Chem.* – 2003. – V. 1. – P. 4403–4407.
326. Sabirov D. Sh. Anisotropy of polarizability of fullerene higher adducts for assessing the efficiency of their use in organic solar cells // *J. Phys. Chem. C.* – 2013. – V. 117. – P. 9148–9153.
327. Sabirov D. Sh. The C₇₀ fullerene adducts with low anisotropy of polarizability are more efficient electron acceptors for organic solar cells. The minimum anisotropy hypothesis for efficient isomer-free fullerene-adduct photovoltaics // *J. Phys. Chem C.* – 2016. – V. 120. – P. 24667–24674.
328. Sabirov D. Sh., Terentyev A. O., Bulgakov R. G. Counting the isomers and estimation of anisotropy of polarizability of the selected C₆₀ and C₇₀ bisadducts promising for organic solar cells // *J. Phys. Chem. A.* – 2015. – V. 119. – P. 10697–10705.
329. Sabirov D. Sh., Terentyev A. O., Shepelevich I. S. Comment on “Fullerene-based materials for solar cell applications: design of novel acceptors for efficient polymer solar cells—a DFT study” by A. Mohajeri and A. Omidvar // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2016. – V. 18. – P. 4216–4218.
330. Sabirov D. Sh., Terentyev A. O., Cataldo F. Bisadducts of the C₆₀ and C₇₀ fullerenes with anthracene: isomerism and DFT estimation of stability and polarizability // *Comput. Theor. Chem.* – 2016. – V. 1081. – P. 44–48.
331. Blom P. W. M., Mihailetschi V. D., Koster L. J. A., Markov D. E. Device physics of polymer:fullerene bulk heterojunction solar cells // *Adv. Mater.* – 2007. – V. 19. – P. 1551–1566.
332. Anthony J. E., Facchetti A., Heeney M., Marder S. R., Zhan X. *n*-Type organic semiconductors in organic electronics // *Adv. Mater.* – 2010. – V. 22. – P. 3876–3892.
333. Deibel C., Dyakonov V. Polymer–fullerene bulk heterojunction solar cells // *Rep. Prog. Phys.* – 2010. – V. 73. – P. 096401.

334. Nelson J. Polymer:fullerene bulk heterojunction solar cells // *Mater. Today*. – 2011. – V. 14. – P. 462–470.
335. DeLongchamp D.M., Kline R.J., Herzing A. Nanoscale structure measurements for polymer-fullerene photovoltaics // *Energy Environ. Sci.* – 2012. – V. 5. – P. 5980–5993.
336. Liu T., Troisi A. What makes fullerene acceptors special as electron acceptors in organic solar cells and how to replace them? // *Adv. Mater.* – 2013. – V. 25. – P. 1038–1041.
337. Lai Y. Y., Cheng Y. J., Hsu C. S. Applications of functional fullerene materials in polymer solar cells // *Energy Environ. Sci.* – 2014. – V. 7. – P. 1866–1883.
338. Few S., Frost J.M., Nelson J. Models of charge pair generation in organic solar cells // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2015. – V. 17. – P. 2311–2325.
339. Xiao Z., Geng X., He D., Jia X., Ding L. Development of isomer-free fullerene bisadducts for efficient polymer solar cells // *Energy Env. Sci.* – 2016. – V. 9. – P. 2114–2121.
340. Wang Y. W., Zhang W., Ai X. C., Zhang J. P., Wang X. F., Kido J. Influence of fullerene multiadducts on the morphology and charge photogeneration of their photovoltaic blends with poly(3-hexylthiophene) // *J. Phys. Chem. C.* – 2013. – V. 117. – P. 25898–25907.
341. Yan W., Seifermann S.M., Pierrat P., Bräse S. Synthesis of highly functionalized C₆₀ fullerene derivatives and their applications in material and life sciences // *Org Biomol Chem.* – 2015. – V. 13. – P. 25–54.
342. Kim K. H., Kang H., Kim H. J., Kim P. S., Yoon S. C., Kim B. J. Effects of solubilizing group modification in fullerene bis-adducts on normal and inverted type polymer solar cells // *Chem. Mater.* – 2012. – V. 24. – P. 2373–2381.
343. Tian C. B., Deng L. L., Zhang Z. Q., Dai S. M., Gao C. L., Xie S. Y., Huang R. B., Zheng L. S. Bis-adducts of benzocyclopentane- and acenaphthene-

- C₆₀ superior to mono-adducts as electron acceptors in polymer solar cells // *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* – 2014. – V. 125. – P. 198–205.
344. Lai Y. Y., Liao M. H., Chen Y. T., Cao F. Y., Hsu C. S., Cheng Y. J. Compact bis-adduct fullerenes and additive-assisted morphological optimization for efficient organic photovoltaics // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* – 2014. – V. 6. – P. 20102–20109.
 345. Kitauro S., Kurotobi K., Sato M., Takano Y., Umeyama T., Imahori H. Effects of dihydronaphthyl-based [60]fullerene bisadduct regioisomers on polymer solar cell performance // *Chem. Commun.* – 2012. – V. 48. – P. 8550–8552.
 346. Tao R., Umeyama T., Higashino T., Koganezawa T., Imahori H. Synthesis and isolation of *cis*-2 regiospecific ethylene-tethered indene dimer–[70]fullerene adduct for polymer solar cell applications // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* – 2015. – V. 7. – P. 16676–16685.
 347. Mikie T., Saeki A., Ikuma N., Kokubo K., Seki S. Hetero bis-addition of spiro-acetalized or cyclohexanone ring to 58 π fullerene impacts solubility and mobility balance in polymer solar cells // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* – 2015. – V. 7. – P. 12894–12902.
 348. Tao R., Umeyama T., Kurotobi K., Imahori H. Effects of alkyl chain length and substituent pattern of fullerene bis-adducts on film structures and photovoltaic properties of bulk heterojunction solar cells // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* – 2014. – V. 6. – P. 17313–17322.
 349. Umeyama T., Shibata S., Imahori H. Blend films of an amorphous conjugated polymer and a thermal precursor fullerene: effects of annealing temperatures on film structures and photovoltaic properties // *RSC Adv.* – 2016. – V. 6. – P. 83758–83766.
 350. Tao R., Umeyama T., Higashino T., Koganezawa T., Imahori H. A single *cis*-2 regioisomer of ethylene-tethered indene dimer–fullerene adduct as an electron-acceptor in polymer solar cells // *Chem. Commun.* – 2015. – V. 51. – P. 8233–8236.

351. Zhao F., Meng X., Feng Y., Jin Z., Zhou Q., Li H., Jiang L., Wang J., Li Y., Wang C. Single crystalline indene-C₆₀ bisadduct: isolation and application in polymer solar cells // *J. Mater. Chem. A*. – 2015. – V. 3. – P. 14991–14995.
352. Zhang B., Subbiah J., Jones D. J., Wong W. W. H. Separation and identification of indene-C₇₀ bisadduct isomers // *Beilstein J. Org. Chem.* – 2016. – V. 12. – P. 903–911.
353. Deng L. L., Li X., Wang S., Wu W. P., Dai S.-M., Tian C. B., Zhao Y., Xie S. Y., Huang R. B., Zheng L. S. Stereomeric effects of bisPC₇₁BM on polymer solar cell performance // *Sci. Bull.* – 2016. – V. 61. – P. 132–138.
354. Li S. H., Li Z. J., Nakagawa T., Jeon I., Ju Z., Matsuo Y., Gao X. Multifunctionalization of C₇₀ at the two polar regions with a high regioselectivity via oxazolation and benzylation reactions // *Chem. Commun.* – 2016. – V. 52. – P. 5710–5713.
355. Umeyama T., Miyata T., Jakowetz A.C., Shibata S., Kurotobi K., Higashino T., Koganezawa T., Tsujimoto M., Gélinas S., Matsuda W., Seki S., Friend R.H., Imahori H. Regioisomer effects of [70]fullerene mono-adduct acceptors in bulk heterojunction polymer solar cells // *Chem Sci.* – 2017. – V. 8. – P. 181–188.
356. Scanu D., Yevlampieva N. P., Deschenaux R. Polar and electrooptical properties of [60]fullerene-containing poly(benzyl ether) dendrimers in solution // *Macromolecules*. – 2007. – V. 40. – P. 1133–1139.
357. Frost J. M., Faist M. A., Nelson J. Energetic disorder in higher fullerene adducts: a quantum chemical and voltammetric study // *Adv. Mater.* – 2010. – V. 22. – P. 4881–4884.
358. Morvillo P., Bobeico E. Tuning the LUMO level of the acceptor to increase the open-circuit voltage of polymer-fullerene solar cells: a quantum chemical study // *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. – 2008. – V. 92. – P. 1192–1198.
359. Troshin P. A., Hoppe H., Renz J., Egginger M., Mayorova J. Y., Goryachev A. E., Peregudov A. S., Lyubovskaya R. N., Gobsch G., Sariciftci N. S.,

- Razumov V. F. Material solubility-photovoltaic performance relationship in the design of novel fullerene derivatives for bulk heterojunction solar cells // *Adv. Funct. Mater.* – 2009. – V. 19. – P. 779–788.
360. Amaya T., Seki S., Moriuchi T., Nakamoto K., Nakata T., Sakane H., Saeki A., Tagawa S., Hirao T. Anisotropic electron transport properties in sumanene crystal // *J. Am. Chem. Soc.* – 2009. – V. 131. – P. 408–409.
361. Koster L. J. A., Shaheen S. E., Hummelen J. C. Pathways to a new efficiency regime for organic solar cells // *Adv. Energy Mater.* – 2012. – V. 2. – P. 1246–1253.
362. Bayliss S.L., Greenham N.C., Friend R.H., Bouchiat H., Chepelianskii A.D. Spin-dependent recombination probed through the dielectric polarizability // *Nat. Commun.* – 2015. – V. 6. – P. 8534.
363. Hsiao Y. C., Wu T., Li M., Qin W., Yu L., Hu B. Revealing optically induced dipole-dipole interaction effects on charge dissociation at donor:acceptor interfaces in organic solar cells under device-operating condition // *Nano Energy.* – 2016. – V. 26. – P. 595–602.
364. Sauv  G., Fernando R. Beyond fullerenes: designing alternative molecular electron acceptors for solution-processable bulk heterojunction organic photovoltaics // *J. Phys. Chem. Lett.* – 2015. – V. 6. – P. 3770–3780.
365. Bernardo B., Cheyns D., Verreert B., Schaller R. D., Rand B. P., Giebink N. C. Delocalization and dielectric screening of charge transfer states in organic photovoltaic cells // *Nat. Commun.* – 2014. – V. 5. – P. 3245.
366. Gao F., Ingan s O. Charge generation in polymer–fullerene bulk-heterojunction solar cells // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2014. – V. 16. – P. 20291–20304.
367. Tummala N. R., Elroby S. A. K., Aziz S. G., Risko C., Coropceanu V., Bredas J.-L. Packing and disorder in substituted fullerenes // *J. Phys. Chem. C.* – 2016. – V. 120. – P. 17242–17250.

368. Wu W. P., Deng L. L., Li X., Zhao Y. Theoretical insight into the stereometric effect of bisPC₇₁BM on polymer cell performance // *Sci. Bull.* – 2016. – V. 61. – P. 139–147.
369. Jackson N. E., Savoie B. M., Marks T. J., Chen L. X., Ratner M. A. The next breakthrough for organic photovoltaics? // *J. Phys. Chem. Lett.* – 2015. – V. 6. – P. 77–84.