

НАНОСТРУКТУРНЫЙ МАГНЕТИЗМ ПОЛИМЕРНЫХ КРИСТАЛЛОВ ФУЛЛЕРЕНОВ

*Е. Ф. Шека**, *В. А. Заец*

*Российский университет дружбы народов
117302, Москва, Россия*

И. Я. Гинзбург

*Институт проблем химической физики Российской академии наук
142432, Черноголовка, Московская обл., Россия*

Поступила в редакцию 7 февраля 2006 г.

Статья посвящена выявлению природы магнетизма углеродных кристаллов, образованных полимерными слоями ковалентно связанных молекул C_{60} . Проведены квантово-химические вычисления с помощью неограниченного приближения Хартри-Фока с использованием AM1-метода полуэмпирических вычислений. Показано, что обменные интегралы J как свободной молекулы, так и мономерного члена полимера слишком велики, чтобы обеспечить требуемую магнитную восприимчивость кристалла. Однако J сокращается в n раз в олигомере, состоящем из n молекул C_{60} . Таким образом, при больших n величина J может быть снижена до уровня, достаточного для обеспечения заметной магнитной восприимчивости вещества. Предлагаемый «наночешуйчатый» характер наблюдаемого явления хорошо согласуется с последними экспериментальными данными, свидетельствующими о наноструктурировании магнитных образцов.

PACS: 75.50.Xx, 75.40.Mg, 31.15.St

1. ВВЕДЕНИЕ

С момента открытия в 2001 году [1] магнетизм углеродных кристаллов, образованных полимерными слоями ковалентно связанных молекул C_{60} , является интригующим явлением неясного происхождения. Работы, посвященные этой проблеме, исчисляются уже десятками, что естественным образом привело к появлению монографии [2], систематизирующей основные концепции и результаты, полученные в этой области. Вместе с тем проблема до сих пор все еще далека от своего полного разрешения. Данная статья представляет еще одну попытку пролить свет на наблюдаемое явление. Подход, предложенный в статье, исходит из традиционного представления о том, что магнетизм любого кристаллического вещества обусловлен особенностями электронной структуры его основного строительного блока, который является поставщиком неспаренных, или магнитных, электронов/спинов. Хорошо

известно также, что, помимо электронной структуры, упаковка строительных блоков является вторым управляющим фактором. Что касается строительных элементов полимерных кристаллов C_{60} , то такими являются молекулы C_{60} (мономерные молекулы). Традиционно предполагается, что синглетная молекула C_{60} не имеет неспаренных электронов. Это утверждение достаточно хорошо экспериментально обосновано отсутствием заметного сигнала ЭПР от фуллерена как в газообразном, так и в кристаллическом состоянии. Не будучи подвергнутым сомнению, это представление легло в основу всех квантово-химических расчетов основного синглетного состояния молекулы и построенных из нее кристаллов, выполняемых до последнего времени без учета спина электронов в рамках приближения закрытых оболочек. В этом приближении тщательное рассмотрение возможности возникновения таких электронов в результате полимеризации привело к отрицательному результату [3–5] и, как следствие, к заключению о том, что идеальные кристаллы полимеров C_{60} не

*E-mail: sheka@icp.ac.ru

должны быть магнитными. Это утверждение вступило в противоречие с экспериментальными данными, вследствие чего было предложено несколько теоретических моделей возможного создания неспаренных электронов, обусловленных радикальными [6–8] или топологическими дефектами [9, 10]. Однако наличие таких дефектов не было подтверждено экспериментально. Более того, для обеспечения магнитной восприимчивости в толще кристалла такие дефекты должны были бы либо быть расположены равномерно упорядоченным образом, либо образовывать достаточно плотные структуры, обеспечивающие перколяцию спинового упорядочения. Одновременно с этим последние эксперименты выявили новые грани явления. Как было показано, наблюдаемый магнетизм не является устойчивым внутренним свойством совершенного кристалла, но его наблюдение непосредственно связано с несовершенством структуры [11–14]. Эти наблюдения легли в основу предпринятого пересмотра обсуждаемой проблемы. Мы попытались ответить на два вопроса: 1) можно ли получить значительную магнитную восприимчивость в бездефектных фуллереновых полимерных системах, находящихся в синглетном основном состоянии и 2) каким образом магнитное поведение этих систем связано с реальной структурой кристаллических образцов.

2. ЭЛЕКТРОННОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В МОЛЕКУЛЕ ФУЛЛЕРЕНА. ЭФФЕКТИВНО НЕСПАРЕННЫЕ ЭЛЕКТРОНЫ

Синглетный характер основного состояния молекулы C_{60} обусловлен антиферромагнитным обменным взаимодействием ее электронов. В этом случае, как известно [15], магнитная восприимчивость системы электронов может быть увеличена только за счет примешивания к этому состоянию состояний с высшей мультиплетностью, вследствие чего становится важным энергетическое расстояние этих состояний от синглетного. Достаточно корректной оценкой этих расстояний является хорошо известное соотношение $\Delta E_S = JS(S + 1)$, где J — обменный интеграл, а S — полный спин системы электронов. Очевидно, что эффект примешивания будет тем сильнее, чем слабее обменное взаимодействие. Традиционно предполагается, что это взаимодействие в молекуле C_{60} является сильным, что с одной стороны, обуславливает полное ковалентное спаривание ее электронов, а с другой, приводит к исчезающе малой величине магнитной восприим-

чивости. Однако недавнее теоретическое исследование показало [16–18], что в описании электронных свойств молекул фуллеренов присутствует элемент, указывающий на сравнительную слабость межэлектронного взаимодействия, относящегося к лишним электронам, равным числу атомов. Сам факт наличия лишних электронов, представляющих собой разность между числом валентных электронов атомов и числом образуемых ими химических связей, является достаточно типичным для углеродосодержащих молекул. В зависимости от взаимодействия между электронами молекулы традиционно разделяются на два класса. Если взаимодействие сильно, то лишние электроны полностью вовлекаются в ковалентное взаимодействие, сопровождающееся образованием сопряженных связей (алкены, низшие ароматические и др. молекулы). Если взаимодействие слабо, эти электроны не участвуют в ковалентном спаривании, сохраняя за собой радикальные свойства (дирадикалы [19, 20], карбены [21]). В отличие от этих двух предельных случаев, подробное исследование электронной структуры молекул C_{60} [16–18] и C_{70} [22] выявило смешанный характер спаривания лишних электронов в молекуле. Установление этого факта явилось следствием обнаруженной неустойчивости однопредельных решений Хартри–Фока как в ограниченном, так и в неограниченном приближении (ниже обозначены соответственно как RHF и UHF). Неустойчивость решений проявилась в полученной последовательности энергий основного синглетного состояния $E^{RHF} > E^{UHF} > E^{PS}$, где E^{RHF} , E^{UHF} и E^{PS} являются энергиями соответственно RHF-, UHF-состояний и чисто спинового PS-состояния¹⁾ и поставила на повестку дня проблему нахождения точного решения.

Одно из последних обсуждений этой проблемы [23] указывает на две возможности достижения желаемого результата, с помощью либо модели связанных кластеров с полным учетом однократных и двукратных возбуждений и трехкратных возбуждений, учитываемых в рамках теории возмущений (метод CCSD(T)), либо одной из версий приближения, основанного на рассмотрении уравнения движения (метод EOM). Оба приближения дают достаточно точные результаты для малых молекул, но являются исключительно времязатратными при вычислениях, что не позволяет применить их к большим системам типа фуллереновых молекул и построенных из них структур. В то же время почти тридцать лет назад был предложен праг-

¹⁾ Метод определения энергии PS-состояния описан ниже.

матичный подход к достаточно корректному определению энергий PS-состояний при использовании спин-смешанного UHF-решения для синглетного состояния [24], с одной стороны, и для характеристики электронного спаривания в молекулярной системе, с другой [25]. Первый подход объединяет концепцию неортогональных электронных орбиталей и вариационный принцип, что, как было показано, эквивалентно прямому учету конфигурационного взаимодействия. Автор метода [24], получившего название смешанного по спину, или метода нарушенной симметрии [26], предложил эффективный способ определения энергий PS-состояний с помощью энергии смешанного по спину синглетного UHF-состояния и состояния с максимальной мультиплетностью, одновременно раскрыв простой алгоритм вычисления обменных интегралов J .

В соответствии с работой [24], однотерминантная волновая функция в UHF-приближении в синглетном состоянии имеет следующий вид

$$|\psi_B\rangle = (N!)^{-1/2} M^{-1/2} \times \\ \times \det [(a_1 + cb_1)\alpha, a_2, \alpha \dots a_n \alpha | (b_1 + ca_1)\beta, \\ b_2 \beta \dots b_n \beta] \approx M^{-1/2} (\phi_1 + c\phi_2 + c\phi_3). \quad (1)$$

Здесь ϕ_1 описывает вклад ковалентно связанных электронов, в то время как ϕ_2 и ϕ_3 обусловлены наличием эффективно не спаренных электронов [25]. Энергия чисто спинового синглетного состояния определяется как [24]

$$E_{S=0}^{PS} = E_{S=0}^{UHF} + S_{max} J, \quad (2)$$

где обменный интеграл J имеет вид

$$J = \frac{E_{S=0}^{UHF} - E_{S=S_{max}}^{UHF}}{S_{max}^2}. \quad (3)$$

Здесь $E_{S=0}^{UHF}$ и $E_{S=S_{max}}^{UHF}$ — энергии синглетного состояния и состояния с максимальным спином $S_{max} = N/2$ системы N электронов [24].

В соответствии со вторым подходом [25], помимо понижения энергии состояния, эффективно не спаренные электроны проявляют себя через UHF-решение ненулевыми значениями спиновой плотности на атомах $D_A^{(1)}$ и квадрата полного спина $(S^2)^{(1)}$ в синглетном состоянии. Как показано в работе [27], полное число N_D эффективно не спаренных электронов для молекул C_{60} и C_{70} в синглетном UHF-состоянии составляет соответственно 9.84 и 14.40. Следует, однако, помнить, что эти характеристики относятся к спин-смешанному состоянию и должны уменьшаться до нуля при

переходе к точному чисто спиновому решению. Эта тенденция была доказана вычислительным путем для полиаценов с применением различных методов UDFТ [28]. Именно это обстоятельство объясняет тот факт, что магнитная восприимчивость обеих молекул в реальных чисто спиновых синглетных состояниях исчезающе мала [29], вследствие чего они обе и построенные из них кристаллы диамагнитны [30]. Вместе с тем как сами величины N_D , так и карты их распределения по атомам, N_{DA} , характеризуют особенности межэлектронного взаимодействия в молекулах и являются очень полезными. Было установлено [16–18], что N_{DA} -карты практически идентичны соответствующим картам свободной валентности атомов, что позволило создать «химические портреты» молекул C_{60} и C_{70} , визуализирующие электронную структуру молекул и объясняющие различную химическую активность их атомов [31]. Использование этих карт легло в основу концепции вычислительного синтеза производных фуллеренов, получившей экспериментальное подтверждение в случае синтеза фторидов C_{60} [18, 32]. Ниже мы используем карты N_{DA} для наиболее представительного показа изменений в электронной структуре молекул при их полимеризации.

В работах [16–18] был проведен расчет интегралов обменного взаимодействия при использовании предложенного в работе [24] выражения (3). Как показал расчет, величины J составляют -1.86 ккал/моль и -1.64 ккал/моль соответственно для молекул C_{60} и C_{70} . Таким образом, в обменном взаимодействии между лишними электронами преобладает кулоновский вклад, а его значительная величина препятствует эффективному смешиванию синглетного состояния с состояниями высшей мультиплетности, в связи с чем магнитные восприимчивости рассмотренных свободных молекул малы. А что происходит с величиной J при полимеризации молекул? Для выяснения этого вопроса в настоящей работе проведены квантово-химические расчеты для набора олигомеров, которые соответствуют трем возможным упаковкам молекул C_{60} при образовании полимера и линейного олигомера C_{70} . Результаты, приведенные ниже, относятся к двум гексагональным $9C_{60}$ (Hg) и $10C_{60}$ (Hg) и тетрагональному $9C_{60}$ (Tg) ковровым олигомерам, отвечающим соответственно ромбоэдрической (R) и тетрагональной (T) модификациям [33] кристаллов, а также набору линейных nC_{60} (L) и nC_{70} (L) ($n = 2, 3, 4, 5$) олигомеров, отвечающих орторомбической (O) модификации [33].

3. ДЕТАЛИ ВЫЧИСЛЕНИЙ

Вычисления, проведенные в настоящей работе, были направлены на определение, помимо стандартного набора основных характеристик пространственной и электронной структур объектов, величин N_D и N_{DA} , квадрата полного спина $\langle S^2 \rangle^{(1)}$ и обменного интеграла J . В соответствии с работами [25, 27] две первые из этих величин определяются как

$$N_D = \sum_A N_{DA}, \quad (4)$$

$$N_{DA} = \sum_{i \in A} \sum_{B=1}^{NAT} \sum_{j \in B} D_{ij}, \quad (5)$$

где D_{ij} являются элементами матрицы плотности. В соответствии с [34] полное число эффективно не спаренных электронов определяется как

$$N_D = 2 \left(\langle S^2 \rangle - \frac{(N^\alpha - N^\beta)^2}{2} \right), \quad (6)$$

где квадрат полного спина согласно [35] описывается выражением

$$\langle S^2 \rangle = \frac{(N^\alpha - N^\beta)^2}{4} + \frac{N^\alpha + N^\beta}{2} - \sum_{i,j=1}^{NORBS} P_{ij}^\alpha P_{ij}^\beta. \quad (7)$$

Здесь элементы матриц плотности $P_{ij}^{\alpha(\beta)}$ выражаются через собственные векторы УНФ-решения

$$P_{ij}^{\alpha(\beta)} = \sum_k^{N^{\alpha(\beta)}} C_{ik}^{\alpha(\beta)} C_{jk}^{\alpha(\beta)},$$

а N^α и N^β определяют числа электронов соответственно со спином α и β .

Обменные интегралы вычислялись по формуле (3) при значениях $N = 60, 70, 524, 432, 492, 284, 336$ соответственно для молекул C_{60} и C_{70} и приведенных выше олигомеров (Hg), (Tg) и (L) при $n = 5$. Вычисления были проведены с использованием полуэмпирического метода АМ1, реализованного в программах последовательных и параллельных кодов соответственно CLUSTER-Z1 [36] и NANOPACK [37]. В последнем случае вычисление проводилось на суперкомпьютере МВС-1000М Межведомственного суперкомпьютерного центра [38].

При конструировании приведенных выше кластеров мы исходили из получившей многократное подтверждение модели полимеризации фуллеренов посредством образования двумя двойными С–С-связями соседних мономерных молекул циклобутанового

кольца, получившего название [2+2]-циклосоединения [39]. Это модель получила широкое распространение и нашла свое подтверждение при интерпретации полиморфных модификаций кристаллов полимеров C_{60} [33, 40, 41] и орторомбического полимера C_{70} [42, 43].

4. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

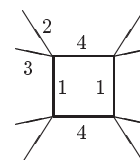
4.1. Структурные данные

Равновесные структуры олигомеров, соответствующие минимуму энергии, приведены на рис. 1. По внешнему виду структуры ковровых и линейных олигомеров C_{60} полностью идентичны исследованным другими авторами [4–11, 44, 45]. Зигзагообразный олигомер C_{70} был вычислительно синтезирован, следуя концепции вычислительного синтеза [31] с выбором атомов с наибольшими значениями N_{DA} на карте N_{DA} молекулы предшествующего олигомера, с одной стороны, и присоединяемого мономера, с другой. На стадии димера полученная структура, как было проверено соответствующим расчетом УНФ-состояний других изомеров, отвечает максимальной энергии связи мономерных молекул. Это согласуется с данными РНФ-расчетов других авторов [44–46]. Что касается структуры олигомера $5C_{70}$, то она полностью соответствует зигзагообразному строению цепей в орторомбическом кристалле C_{70} [43].

Направленные на установление механизма полимеризации исследования олигомеров $(C_{60})_n$, как экспериментальные, так и теоретические, достаточно многочисленны. Это обстоятельство позволяет использовать для сравнения результатов, полученных в настоящей работе, с известными данными характерные структурные элементы олигомеров, которыми являются структура циклобутанового кольца и взаимное расположение мономерных молекул. Данные, относящиеся к структуре циклобутанового кольца, систематизированы в табл. 1.

Открывают таблицу данные по расчету свободной молекулы. Первым шагом полимеризации молекул является образование димеров, в связи с чем изучению молекул $(C_{60})_2$ было посвящено большое количество как расчетных [46–51], так и экспериментальных [49, 52–56] работ. Как видно в табл. 1, все расчеты показывают, что первичная двойная С–С-связь молекулы (1) при образовании циклобутанового кольца удлиняется, причем настолько, что ее длина выходит за верхний предел, характерный для одиночной связи С–С. Первичные одиночные

Таблица 1. Длины С–С-связей, образующих циклобутановое кольцо



Олигомер	Источник данных	Номера С–С-связей			
		1	2	3	4
C ₆₀	AM1 (UHF) н.р. эксп. [67]	1.391 ± 0.032	1.464 ± 0.013	1.464 ± 0.013	–
		1.398(10)	1.455(6)	1.455(6)	–
2C ₆₀	AM1 (UHF) н.р.	1.596–1.597	1.515–1.516	1.515–1.516	1.548
	DCM PM3 (RHF) [47]	1.602	1.515	1.515	1.556
	AM1 (RHF) [48]	1.61	1.52	1.52	1.55
	LDA-VWN/STO [49]	1.582	1.508	1.508	1.586
	LDA/3-21G [50]	1.575	1.506	1.506	1.585
	BLYP/3-21G [51] эксп. [52]	1.593 1.575(7)	1.525 1.530(8)	1.525 1.530(8)	1.606 1.581(6)
3C ₆₀ (L)	AM1 (UHF) н.р.	1.596–1.597	1.515–1.516	1.515–1.516	1.548
	DCM AM1 (RHF) [47] ¹⁾	1.606	1.509	1.509	1.555
	DCM PM3 (RHF) [47] ¹⁾	1.597	1.510	1.510	1.560
4C ₆₀ (L)	AM1 (UHF) н.р.	1.603	1.515	1.515	1.546
	DCM AM1 (RHF) [47] ²⁾	1.603–1.604	1.507–1.515	1.507–1.515	1.554–1.556
	DCM PM3 (RHF) [47] ²⁾	1.596–1.597	1.511–1.516	1.511–1.516	1.558–1.559
5 C ₆₀ (L)	AM1 (UHF) н.р.	1.596–1.597	1.514–1.516	1.514–1.516	1.546–1.552
5C ₇₀ (L)	AM1 (UHF) н.р.	1.593–1.600	1.510–1.518	1.510–1.518	1.541–1.552
9C ₆₀ (Tg)	AM1 (UHF) н.р.	1.598–1.599	1.512–1.516	1.512–1.514	1.546–1.547
		1.605–1.606			1.56–1.58
	эксп. [53]			1.60–1.62	
10C ₆₀ (Hg)	AM1 (UHF) н.р.	1.598–1.599	1.504–1.505	1.512–1.514	1.548–1.549
9C ₆₀ (Hg)	AM1 (UHF) н.р.	1.597–1.599	1.503–1.505	1.512–1.514	1.548–1.551
	DCM AM1 (RHF) [47] ³⁾	1.596–1.598	1.509–1.514	1.509–1.514	1.560–1.562
	DCM PM3 (RHF) [47] ³⁾	1.596–1.598	1.509–1.514	1.509–1.514	1.560–1.562

Примечание. 1) Тример образует правильный треугольник.

2) Тетрамер образует ромб.

3) Гептамер образует гексагональную конфигурацию.

связи молекулы (2 и 3), примыкающие к атому углерода, входящему в состав кольца, также удлиняются и принимают значение, обычное для таких связей. Две образующиеся межмолекулярные связи

С–С (4) имеют длины, либо отвечающие верхнему пределу длин одиночных С–С-связей (все полуэмпирические расчеты), либо превышающие на 20–30 % этот предел (все расчеты с использованием различ-

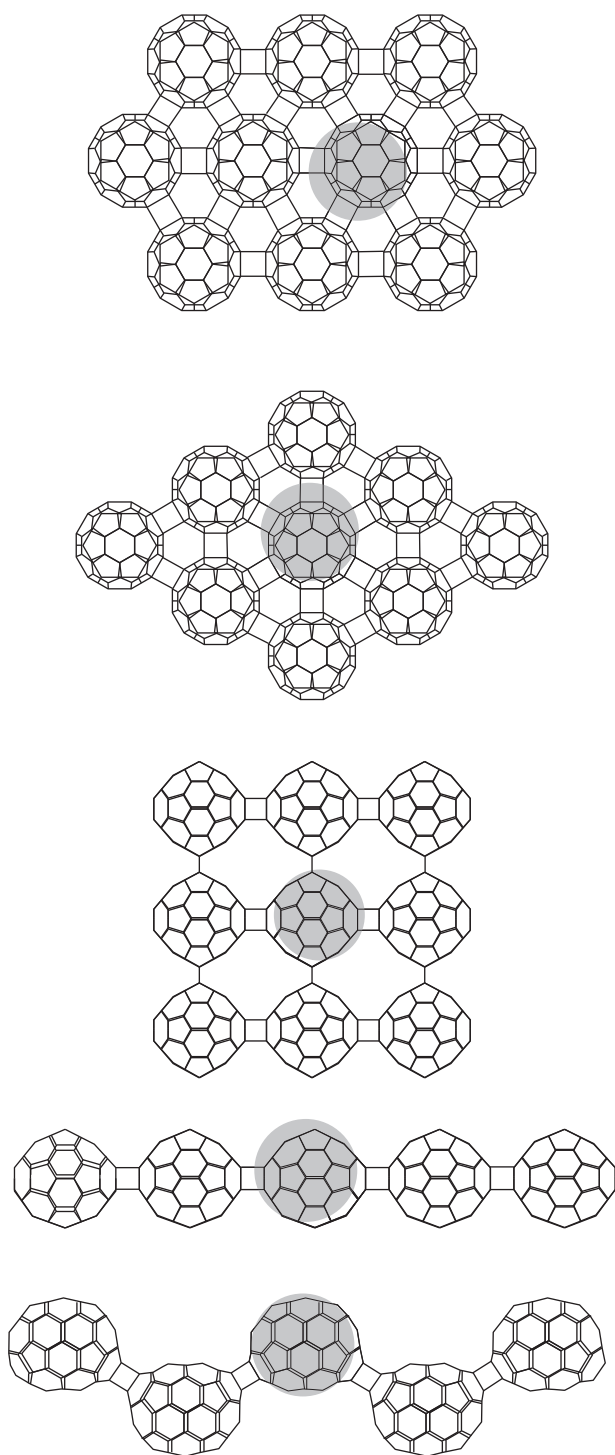


Рис. 1. Равновесные структуры олигомеров (сверху вниз) $10C_{60}$ (*Hg*), $9C_{60}$ (*Hg*), $9C_{60}$ (*Tg*), $5C_{60}$ (*L*) и $5C_{70}$ (*L*); синглетное UHF-состояние

ных методов DFT). Единственные экспериментальные данные [52], полученные в результате рентгеноструктурного анализа сольватированного кристалла $(C_{60})_2$, удовлетворительно согласуются со всеми расчетными данными для длин связей 1–3 и находятся в бóльшем согласии с DFT-данными, указывая на практически равные по длинам связи 1 и 4.

При переходе к линейным тримерам, тетрамерам и пентамерам, общий характер превращения связей 1–3 свободной молекулы в циклобутановом кольце полностью сохраняется. Практически такой же является структура циклобутанового кольца и в ковровых полимерах. В табл. 1 приведены данные, относящиеся к центральным мономерным молекулам, затененным на рис. 1, свойства которых, можно полагать, наиболее близки к свойствам мономерных молекул в кристаллах. Экспериментальные данные о величинах связей имеются только для полимерных кристаллов C_{60} тетрагональной [53] модификации. Как видно в табл. 1, величины связей 4 согласуются с экспериментальными данными, полученными в результате анализа структуры. Следует отметить, что тщательный анализ структурных данных привел авторов работы [53] к заключению о наличии в кристаллической структуре двух циклобутановых колец, расположенных в перпендикулярных плоскостях, с различными межмолекулярными связями. Факт наличия таких двух циклов подтверждается проведенным расчетом. Однако различие между последними касается внутримолекулярной связи 1, а не межмолекулярной связи 4.

Расстояния между центрами мономерных молекул в исследованных олигомерах представлены в табл. 2, откуда видно, что расчетные данные находятся в полном соответствии с экспериментальными, представляющими собой средние расстояния между соседними молекулами. Следует вновь обратить внимание на экспериментальное исследование структуры димеров. Несомненно, что в ряду экспериментальных наиболее точными являются данные, полученные в результате рентгеноструктурного исследования кристалла $(C_{60})_2$ [52]. Последующие шаги наращивания линейного олигомера сопровождаются простым тиражированием межмолекулярных расстояний димера, что хорошо согласуется с экспериментальными данными [40, 54, 55]. Аналогичная картина наблюдается и при олигомеризации C_{70} .

В ковровых олигомерах межмолекулярные расстояния были определены по отношению к центральным молекулам, затененным на рис. 1. Полученные расчетные данные хорошо согласуются с экспериментально определенными величинами

Таблица 2. Расстояние между центрами мономерных молекул в олигомерах

Олигомер	Источник данных	Расстояние между центрами молекул, Å					
		1	2	3	4	5	6
2C ₆₀	AM1 (UHF) н.р.	9.08					
	эксп. [54]	8.8(0.4)					
	эксп. [55]	9(0.4)					
	эксп. [52]	9.1					
3C ₆₀ (L)	AM1 (UHF) н.р.	9.08	9.08				
	эксп. [55]	9.2(0.4)					
4C ₆₀ (L)	AM1 (UHF) н.р.	9.08	9.06	9.08			
5C ₆₀ (L)	AM1 (UHF) н.р.	9.08	9.07	9.09	9.08		
	эксп. [40]			9.1			
	эксп. [54]			9.2(0.4)			
9C ₆₀ (Tg)	AM1 (UHF) н.р.	9.04	9.04	9.09	9.09		
	эксп. [33]			9.09			
10C ₆₀ (Hg)	AM1 (UHF) н.р.	9.11	9.11	9.12	9.11	9.11	9.12
9C ₆₀ (Hg)	AM1 (UHF) н.р.	9.11	9.11	9.11	9.11	9.11	9.11
	эксп. [33]			9.17			

в результате рентгеноструктурного анализа *T*- и *R*-модификаций полимерных кристаллов [33, 41]. В частности, правильно передается тенденция увеличения межмолекулярного расстояния при переходе от *T*- к *R*-конфигурации, что отражается в увеличении линейного параметра соответствующей ячейки.

Таким образом, совокупность полученных структурных данных для исследованных олигомеров находится в хорошем согласии с имеющимися экспериментальными данными, что позволяет сделать заключение об удовлетворительной точности и достоверности полученных расчетных характеристик.

4.2. Энергии связи в олигомерах

Энергии связи в исследованных олигомерах в расчете на одно циклобутановое кольцо представлены в табл. 3, откуда видно, что величины лежат в достаточно широком интервале 30–42 ккал/моль, несмотря на значительную структурную идентичность циклобутановых колец в исследованных олигомерах. Количественные экспериментальные данные малочисленны и относятся к димерам и кристаллам ковровых полимеров.

Как известно, фотодимеры C₆₀ легко распадаются обратимым образом. Как следует из представленных данных, энергия активации распада должна превышать энергию связи 1.8 эВ на энергию барьера, величина которой по оценке составляет 1.5 эВ [48]. Экспериментально значение энергии активации составляет около 1.3 эВ [56], что, хотя и меньше ожидаемой величины, по порядку величины согласуется с расчетными данными.

На основе данных, представленных в табл. 3, можно ожидать, что термодинамическая устойчивость кристаллов *O*-, *T*- и *R*-конфигураций должна быть различной, при этом наибольшей в фазе *O* и наименьшей в фазе *R*. Равновесная фазовая диаграмма полимеризованных фаз C₆₀, построенная на основе термодинамических экспериментальных данных, показывает, что *R*-модификация действительно является наименее устойчивой, в то время как *O*- и *T*-модификации близки по своим характеристикам с небольшим предпочтением в пользу *O*-модификации [57]. На основе данных по дифференциальной сканирующей калориметрии установлено [58], что средние энергии, приходящиеся на циклобутановое кольцо, располагаются в последовательности (*O*) ≥ (*T*) > (*R*) и составляют соответственно

Таблица 3. Энергия связи на одно циклобутановое кольцо, число неспаренных электронов на одну мономерную молекулу и обменный интеграл в олигомерах молекул C_{60} и C_{70} (AM1 (UHF), синглет)

Олигомер	$E_{coupl}^{1)}$ ккал/моль	N_D		J, ккал/моль	
		nC_{60}	ММ ²⁾	nC_{60}	ММ ²⁾
C_{60}	—	9.84	—	—	−1.86
$2C_{60}$	−40.86	10.96	—	—	—
$3C_{60}$	−40.60	11.26	—	—	—
$4C_{60}$	−39.51	11.45	—	—	—
$5C_{60}$	−39.75	12.02	12.04	−0.38	−2.10
$9C_{60}$ (Tg)	−34.43	13.41	11.50	−0.23	−2.10
$9C_{60}$ (Hg)	−31.05	9.23	9.41	−0.21	−2.17
$10C_{60}$ (Hg)	−30.93	—	—	—	—
C_{70}	—	14.39	—	—	−1.64
$5C_{70}$	−41.93	16.02	13.95	−0.39	−1.84

Примечание. ¹⁾ $E_{coupl} = (\Delta H_{olig} - n\Delta H_{mol})/n$, где n — число мономерных молекул в олигомере. Теплота образования ΔH определяется как $\Delta H = E_{tot} - \sum_A E_{elec}^A + EHEAT^A$. Здесь $E_{tot} = E_{elec} + E_{nuc}$, а E_{elec} и E_{nuc} — энергии электронов и ядер; E_{elec}^A и $EHEAT^A$ — соответственно электронная энергия и теплота образования изолированного атома A .

²⁾ Данные для терминированных мономерных молекул, см. разд. 5.

9.99, 9.96 и 7.38 ккал/моль. Как и в случае энергии активации димеров, эмпирические величины, определенные на основании экспериментальных данных, меньше расчетных. Следует, однако, иметь в виду, что эмпирические величины получаются в результате достаточно сложной математической обработки, включающей определение и/или оценку ряда неизвестных термодинамических величин [58]. Так что важным следствием сравнения расчетных и эмпирических характеристик является не их совпадение по абсолютной величине, а та тенденция, или корреляция, которая следует из сравнения данных для разных упаковок. С этой точки зрения расчетные данные полностью согласуются с экспериментальными наблюдениями, подтверждая факт наименьшей устойчивости R -модификации в ряду исследованных олигомеров.

5. ЭФФЕКТИВНО НЕ СПАРЕННЫЕ ЭЛЕКТРОНЫ МОНОМЕРНЫХ МОЛЕКУЛ

Свойства эффективно не связанных электронов и их влияния на магнитную восприимчивость кристаллов рассмотрим применительно к мономерной молекуле как основному строительному блоку полимерных кристаллов. Полагаем, что центральные мо-

номерные молекулы всех олигомеров, затемненные на рис. 1, находятся в положениях, близких к положениям в идеальных кристаллах. Нас будут интересовать в данном случае такие характеристики мономерных молекул, как величины обменных интегралов, полное число эффективно не связанных электронов карты N_D и N_{DA} , их распределения по атомам молекул. Если данные о двух последних величинах легко вычлняются из совокупности данных для соответствующих олигомеров, то определение обменного интеграла представляет определенные трудности. Казалось бы, что, вынув указанные мономерные молекулы из полной структуры и рассчитав их энергии в синглетном состоянии и в состоянии с максимальным спином ($S_{max} = 30$) при фиксированной геометрии, можно было бы найти величину искомого интеграла с помощью соотношения (3). Однако вследствие практического разрыва двойных C—C-связей в местах образования циклобутанового кольца электронная структура мономерной молекулы возмущена, и поэтому определенные таким образом значения интегралов [59] могут несколько отличаться от действительных. Определенным выходом из создавшегося положения может быть выемка из оптимизированной структуры олигомера мономерных молекул вместе с прилегающими к ней цик-

лобутановыми кольцами. Соответствующие структуры приведены на рис. 2. Чтобы не вносить дополнительного возмущения в электронную систему и ограничить сферу существования лишних электронов фуллереновым ядром, каждый из внешних углеродных атомов циклобутанового кольца терминирован двумя атомами водорода. Расчет образованных таким образом терминированных мономерных молекул выполнен при фиксированных положениях всех атомов углерода, отвечающих их положению в олигомерах, с полной оптимизацией положения терминирующих водородных атомов. Полученные величины N_D и J приведены в табл. 3.

Величины N_D . Значения величин N_D для мономерных молекул олигомеров $2C_{60}$ (L), $3C_{60}$ (L) и $4C_{60}$ (L), приведенные в табл. 3 (в столбце nC_{60}), являются усредненными, определенными как $N_D = 2\langle S_{olig}^2 \rangle^{(1)}/n$, где $\langle S_{olig}^2 \rangle^{(1)}$ — полученный при УНФ-решении квадрат полного спина олигомера в синглетном состоянии. Для мономерных молекул олигомеров $5C_{60}$ (L), $9C_{60}$ (Tg), $9C_{60}$ (Hg) и $5C_{70}$ (L) величины N_D определялись, следуя соотношению $N_D = \sum_A N_{DA}$, вычлениением из массы N_{DA} данных для атомов олигомеров только той ее части, которая относится к атомам выделенных молекул. В следующем столбце таблицы приведены значения N_D для терминированных мономерных молекул, оказавшиеся идентичными при определении из соотношений (4) и (6).

Согласно табл. 3, полимеризация вызывает значительное изменение электронной структуры мономерных молекул. Во всех олигомерах, кроме $9C_{60}$ (Hg), для которого характерно слабое уменьшение величины N_D , наблюдается заметный рост N_D , что говорит, с одной стороны, об ослаблении ковалентного спаривания в мономерных молекулах, а с другой, об общем усилении химической активности мономерных молекул по сравнению со свободными молекулами. Следует также отметить, что даже столь максимально приближенные к действительности терминированные мономерные молекулы не воспроизводят в точности данные по значениям N_D этих же молекул в олигомере. Выстраивая ряд активности олигомеров по этому параметру, получаем последовательность $(L) > (Tg) > (Hg)$ или для кристаллов $(O) > (T) > (R)$.

Изменение общего числа эффективно не спаренных электронов сопровождается значительным изменением карт N_{DA} мономерных молекул (см. рис. 3). На рис. 3 карты N_{DA} свободных молекул, показанные сплошными кривыми, выстроены по убыванию. Как показано в работе [31], такое представ-

ление величин N_{DA} позволило увидеть своеобразный химический портрет молекулы, позволяющий понять многие структурные особенности производных молекулы. Если бы электронная структура молекул при олигомеризации не менялась, карты N_{DA} мономерных молекул должны были бы иметь такой же вид. Однако, как следует из рис. 3, при полимеризации эти карты меняются заметным образом, так что химические портреты мономерных молекул претерпевают существенные изменения. В соответствии с этим должно измениться и протекание химических реакций для мономерных молекул. Если полное число N_D эффективно не спаренных электронов свидетельствует об общей потенциальной возможности осуществления реакций, то эффективность последних определяется не самой величиной N_D , а ее максимальным значением $(N_{DA})_{max}$ на выделенных таким образом атомах [31]. С другой стороны, должны быть приняты во внимание условия релаксации напряжений, обусловленных изменением структуры молекулы при образовании нового аддукта и вызванных этим энергетических затрат. С точки зрения $(N_{DA})_{max}$, как следует из рис. 3, последовательность олигомеров выглядит как $(Hg) > (Tg) > (L)$. Если иметь в виду реакции, протекающие в твердой фазе, то такой же будет и соответствующая последовательность кристаллических модификаций, учитывающая релаксацию структурных напряжений, протекающая более эффективно в менее термодинамически устойчивой системе. Таким образом, с учетом обоих факторов эффективность химических реакций, по крайней мере, их начальных стадий, в кристаллах полимеров C_{60} должна определяться последовательностью $(R) > (T) > (O)$. В полном соответствии со сказанным именно такая последовательность была зафиксирована экспериментально при исследовании реакций фторирования полимерных кристаллов C_{60} [60].

Обменные интегралы J . Что касается обменного взаимодействия между лишними электронами, то о нем приходится судить по значению интегралов J для терминированных мономерных молекул. Как следует из табл. 3, при полимеризации молекул взаимодействие явно усиливается, так что полимеризация сама по себе не может способствовать увеличению магнитной восприимчивости образцов. Однако, если взглянуть на характеристики олигомера как целого, следует отметить существенное изменение их обменных интегралов примерно в $1/n$ раз, где n — число мономерных звеньев полимера. Уменьшение обменного интеграла с ростом n свидетельствует об ослаблении взаимодействия лишних электронов в

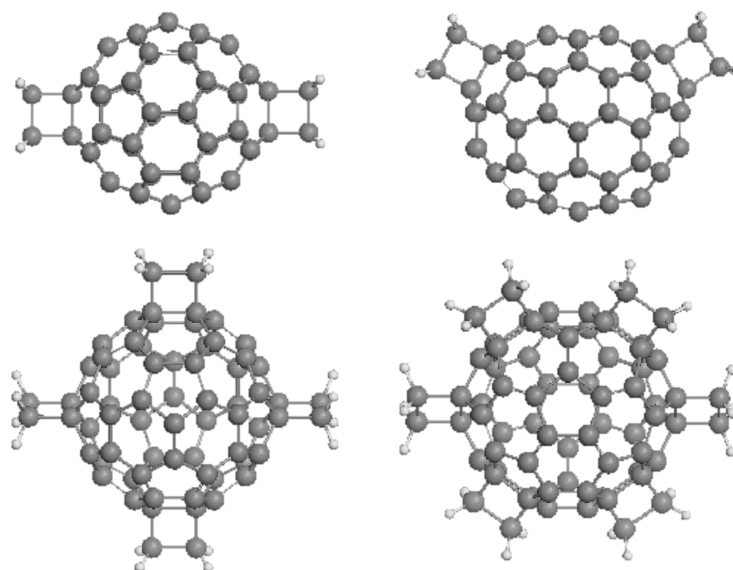


Рис. 2. Терминированные мономерные молекулы, соответствующие выделенным цветом молекулам в структуре олигомеров $5C_{60} (L)$, $5C_{70} (L)$, $9C_{60} (Tg)$ и $9C_{60} (Hg)$ на рис. 1. Синглетное UHF-состояние

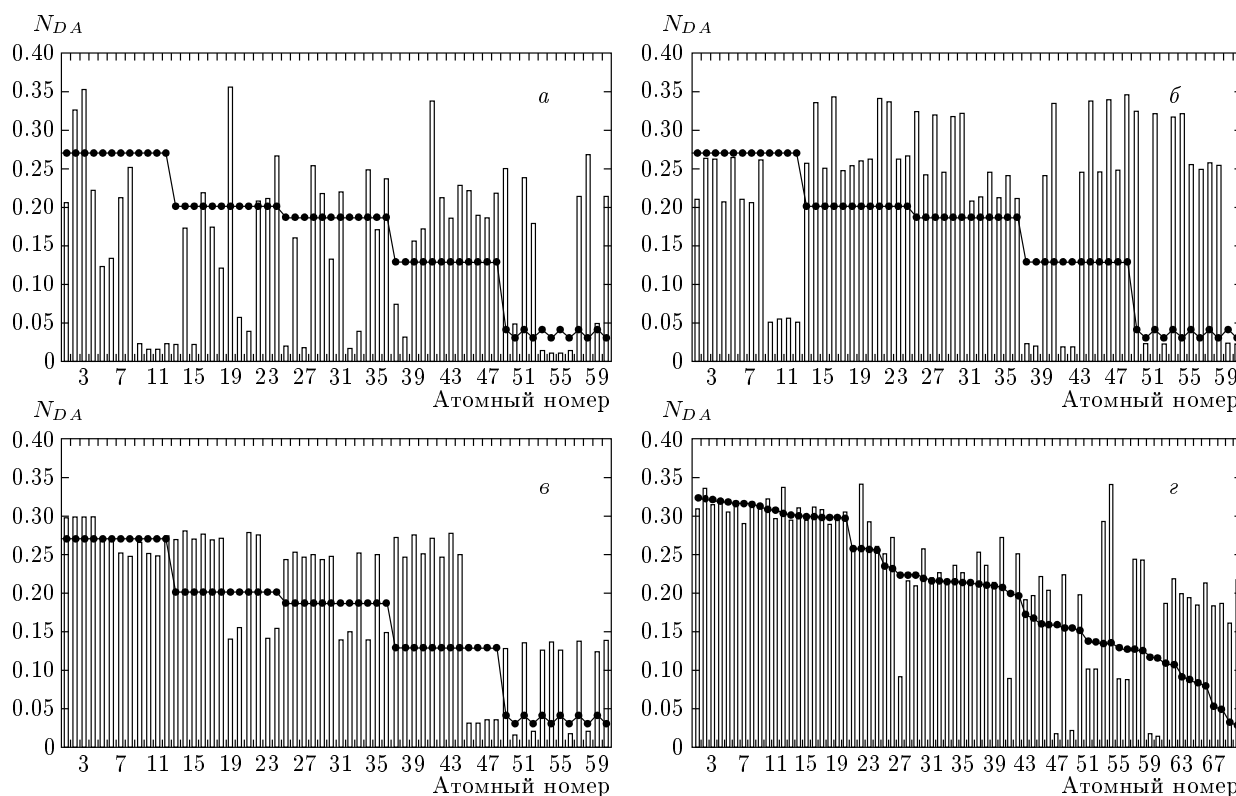


Рис. 3. Карты N_{DA} мономерных молекул в синглетном UHF-состоянии: *a* — $9C_{60} (Hg)$, *б* — $9C_{60} (Tg)$, *в* — $5C_{60} (L)$, *г* — $5C_{70} (L)$. Карты N_{DA} свободной молекулы, построенные по принципу от высшего к низшему, представлены кривыми с точками. Нумерации атомов свободных и мономерных молекул совпадают

олигомере конечного размера, что благоприятствует росту его магнитной восприимчивости. Действительно, становясь малыми, интегралы, первично отрицательные вследствие преобладания кулоновского взаимодействия, могут изменить знак вследствие, например, взаимодействия между различными олигомерами и тем самым изменить мультиплетность основного состояния. Среди механизмов, которые описывают индуцирование магнитного порядка в системах с синглетным основным состоянием [15], вполне обещающей является ван-Флековская поляризация. Как уже упоминалось в разд. 1, в этом случае магнитная восприимчивость системы электронов может быть увеличена за счет примешивания к синглетному состоянию состояний с высшей мультиплетностью, вследствие чего становится важным энергетическое расстояние $\Delta E_S = JS(S + 1)$ этих состояний от синглетного. Так, по отношению к примешиванию триплетного состояния уменьшение величин J при переходе, например, от свободной молекулы C_{60} к ковровому олигомеру $9C_{60}$ (Hg) означает уменьшение синглет-триплетной щели, равной $2J$, примерно в 9 раз. В свою очередь, уменьшение щели до 0.018 эВ позволяет считать реальным образование смешанного по спину основного состояния при приложении магнитного поля.

6. НАНОСТРУКТУРЫ И МАГНЕТИЗМ В ПОЛИМЕРИЗОВАННЫХ КРИСТАЛЛАХ C_{60}

Уменьшение величины обменного интеграла в олигомерах конечного размера наводит на мысль о том, что в углеродных материалах могут быть магнитными только наноструктурированные образцы. Этому в действительности имеется много экспериментальных свидетельств. Так, показано, что при фотоолигомеризации молекул C_{60} в исходном кристалле в нем обнаруживается значительная магнитная восприимчивость при образовании олигомеров со средней длиной линейной цепочки $n = 20$ [61]. Наноструктурирование, следует полагать, ответственно также и за магнетизм ковровых полимеров. Так, магнетизм в кристаллах R -модификации наблюдается в образцах, полученных при температурах и давлениях, близких критическим значениям этих величин по отношению к устойчивости кристалла [12]. Оказалось при этом, что незначительные изменения технологических параметров приводят к образованию магнитных углеродов с различным вкладом ферромагнитной составляющей.

Магнитные R -образцы обладают высокой мозаичностью [13] и неоднородностью магнитной структуры, которая составляет не более 30% образца [11]. На основе этих результатов можно предложить модель «чешуйчатого» механизма R -магнетизма. Очевидно, что графитоподобная упаковка слоев полимеров в кристалле благоприятствует образованию в жестких условиях «чешуйчатых» нанокластеров-олигомеров, состоящих из десятков молекул и характеризующихся малыми обменными интегралами. Число и размер этих чешуек несомненно зависит от технологических условий получения образца. Однако подобные особенности структуры не характерны для тетрагональных кристаллов, в которых, как известно, магнетизм не наблюдается.

Предположение о наноструктурном происхождении магнитных углеродов хорошо подтверждается наблюдениями магнитных свойств наноструктурного графита, полученного при облучении протонным пучком [62], локального ферромагнетизма в микропористом углероде со структурным упорядочением, подобным цеолиту Y с наноразмерными порами [63], а также магнетизма углеродной наноструктурной пены [64]. Несомненный структурный отпечаток несет на себе обнаруженное усиление диамагнетизма шунгитовых пород, в структуре которых наблюдаются наноразмерные изогнутые графеновые листы [65].

7. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В поисках разрешения вопроса о происхождении высокотемпературного магнетизма углеродных кристаллов, образованных полимеризованными нитями или слоями ковалентно связанных молекул C_{60} , мы попытались ответить на два вопроса: 1) может ли быть получена значительная магнитная восприимчивость в бездефектных фуллереновых системах, находящихся в синглетном основном состоянии и 2) каким образом магнитное поведение этих систем связано с реальной структурой кристаллических образцов.

Проблема рассматривалась с помощью вычислений. Расчеты были проведены в неограниченном SCF-приближении Хартри–Фока при использовании как последовательных, так и параллельных кодов программ, основанных на полуэмпирическом методе AM1.

Традиционно предполагается, что межэлектронное взаимодействие в молекуле C_{60} является сильным, что обуславливает, с одной стороны, полное

ковалентное спаривание ее электронов, а с другой, приводит к исчезающе малой величине магнитной восприимчивости. Однако недавние теоретические исследования показали [16–18], что применительно к лишним электронам, равным числу атомов, можно говорить о сравнительной слабости этого взаимодействия. Этот вывод явился следствием обнаруженной неустойчивости однодетерминантных решений как в ограниченном, так и в неограниченном приближении Хартри–Фока, проявляющейся в следующей последовательности энергий основного синглетного состояния $E^{RHF} > E^{UHF} > E^{PS}$, где E^{RHF} , E^{UHF} и E^{PS} являются соответственно энергиями RHF-, UHF-состояний и чисто спинового PS-состояния. Поскольку нахождение точного решения, относящегося к чисто спиновому состоянию, в настоящее время затруднено, в работе предложено использовать приближение нарушенной симметрии [24], позволяющее проводить достаточно корректный расчет энергий PS-состояния и обменных интегралов на основе UHF-решений. Как показал расчет, величины J составляют -1.86 ккал/моль и -1.64 ккал/моль соответственно для молекул C_{60} и C_{70} . Таким образом, в обменном взаимодействии между лишними электронами преобладает кулоновский вклад, а его значительная величина препятствует эффективно смешиванию синглетного состояния с состояниями высшей мультиплетности, в связи с чем магнитная восприимчивость рассмотренных свободных молекул мала. Для выяснения того, что происходит с величинами J при полимеризации молекул, были проведены расчеты набора олигомеров, отвечающих гексагональной ($10C_{60}$ (Hg) и $9C_{60}$ (Hg)), тетрагональной ($9C_{60}$ (Tg) и линейной (nC_{60} (L) и nC_{70} (L), $n = 2, 3, 4, 5$) упаковкам молекул, соответствующих, в свою очередь, R -, T - и O -модификациям кристаллических полимеров. Достоверность полученных результатов подтверждена сравнением большого набора рассчитанных и экспериментальных структурных данных, относящихся к структуре свободных молекул, а также к местам межмолекулярных сочленений и расстояний.

В то же время обменные интегралы для мономерных молекул становятся больше. Таким образом, установлено, что полимеризация сама по себе не способствует увеличению магнитной восприимчивости полимеризованных объектов. Вместе с тем было показано, что у исследованных олигомеров в целом обменные интегралы уменьшаются пропорционально $1/n$, где n — число мономерных молекул в олигомере. Таким образом, олигомеры, составленные из нескольких десятков

мономерных молекул, могут характеризоваться ослабленным обменным взаимодействием и иметь значительную магнитную восприимчивость. Это предположение находит свое подтверждение в эксперименте. Так, при фотогенерации линейных олигомеров в кристаллах C_{60} магнетизм образцов явно обнаруживается при $n \sim 20$. Имеются серьезные основания утверждать, что наноструктурирование вещества следует считать ответственным и за магнетизм кристаллов ковровых полимеров C_{60} . В статье предлагается модель «чешуйчатого» механизма ромбоэдрических кристаллов. Очевидно, что графитоподобная структура этих кристаллов благоприятствует образованию наноразмерных чешуек в условиях высокого давления и высоких температур. Очевидно также, что число и размеры таких структур будут зависеть от технологических условий, что позволяет объяснить большой разброс данных по магнитной восприимчивости образцов различного происхождения. В свою очередь, чешуйки, состоящие из десятков мономерных молекул, характеризуются малой величиной обменных интегралов, что может способствовать индуцированию магнитной восприимчивости вследствие, например, ван-Флековской поляризации в магнитном поле. Как известно, этот эффект зависит от смешивания синглетного и высокоспиновых состояний вещества, что, в свою очередь, определяется расстоянием по энергии между этими состояниями, которое уменьшается с уменьшением J . При этом тип магнитного поведения будет зависеть от взаимной упаковки этих чешуек, которая, с одной стороны, варьируется в пределах каждого образца, а с другой, — существенно меняется при изменении технологических условий его получения. Этим можно объяснить сложный композиционный состав фиксируемой экспериментально магнитной восприимчивости, включающий диамагнитную, парамагнитную и ферромагнитную составляющие [66]. Поскольку поведение линейных олигомеров C_{70} подобно таковому для молекул C_{60} , следует ожидать проявления заметной магнитной восприимчивости у наноструктурированного орторомбического кристалла C_{70} .

Авторы выражают глубокую признательность и благодарность Т. Л. Макаровой, А. К. Звездину, В. А. Давыдову, А. В. Дзябченко, Р. Fulde и М. Аono за многочисленные и плодотворные дискуссии. Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (грант № 03-07-90197).

ЛИТЕРАТУРА

1. T. L. Makarova, B. Sundqvist, R. Höhne et al., *Nature* **413**, 716 (2001).
2. *Carbon Based Magnetism: An Overview of the Magnetism of Metal Free Carbon-Based Compounds and Materials*, ed. by T. L. Makarova and F. Palacio, Elsevier, Amsterdam (2006).
3. S. Okada and S. Saito, *Phys. Rev. B* **55**, 4039 (1997); *B* **59**, 1930 (1999).
4. S. Okada and A. Oshiyama, *Phys. Rev. B* **68**, 235402 (2003).
5. T. Miyake and S. Saito, *Chem. Phys. Lett.* **380**, 589 (2003).
6. A. N. Andriotis, M. Menon, R. M. Sheetz et al., *Phys. Rev. Lett.* **90**, 026801 (2003).
7. J. Ribas-Ariño and J. J. Novoa, *J. Phys. Chem. Sol.* **65**, 787 (2004).
8. V. V. Belavin, L. G. Bulusheva, A. V. Okotrub et al., *Phys. Rev. B* **70**, 15402 (2004).
9. N. Park, M. Yoon, S. Berber et al., *Phys. Rev. Lett.* **91**, 237204 (2003).
10. Y.-H. Kim, J. Choi, K. J. Chang et al., *Phys. Rev. B* **68**, 125420 (2003).
11. K.-H. Han, D. Spemann, R. Höhne et al., *Carbon* **41**, 785 (2003).
12. R. A. Wood, M. H. Lewis, M. R. Lees et al., *J. Phys.: Condens. Matter* **14**, L385 (2002).
13. M. Tokumoto, B. Narymbetov, H. Kobayashi et al., *Proc. AIP Conf.*, Melville, New York, USA (2002), p. 73.
14. V. N. Narozhnyi, K.-H. Müller, D. Eckert et al., *Physica B* **329–333**, 1217 (2003).
15. А. К. Звездин, В. М. Матвеев, А. А. Мухин и др., *Редкоземельные ионы в магнито-упорядоченных кристаллах*, Наука, Москва (1985).
16. E. F. Sheka, *Int. J. Quant. Chem.* **100**, 375 (2004).
17. E. F. Sheka, *Centr. Eur. J. Phys.* **2**, 160 (2004).
18. E. F. Sheka, in *Lecture Notes in Computer Science, Computational Science ICCS2003*, ed. by P. M. A. Sloot, D. Abramson, A. V. Bogdanov, J. Dongarra, A. Y. Zomaya, Y. E. Gorbachev, Springer, Berlin (2003), Part II, p. 386.
19. L. Salem and C. Rowland, *Angew. Chem. Intern. Edit.* **11**, 92 (1972).
20. R. Hoffman, *Accounts Chem. Res.* **4**, 1 (1971).
21. J. W. Harrison, *Carbene Chemistry*, ed. by W. Kirmse, 2nd, Academic Press, New York (1971), p. 159.
22. Н. В. Каманина, Е. Ф. Шека, *Опт. и спектр.* **96**, 659 (2004).
23. A. I. Krylov, *Acc. Chem. Res.* **39**, 83 (2006).
24. L. Noodleman, *J. Chem. Phys.* **74**, 5737 (1981).
25. K. Takatsuka, T. Fueno, and K. Yamaguchi, *Theor. Chim. Acta.* **48**, 175 (1978).
26. C. A. Daul, I. Ciofini, and A. Bencini, *Review of Modern Quantum Chemistry*, ed. by K. D. Sen, World Scientific, Singapore, **2**, 1247 (2002).
27. Е. Ф. Шека, В. А. Заец, *ЖФХ* **79**, 2250 (2005).
28. J. Graefenstein, A. M. Hjerpe, E. Kraka, and D. Cremer, *J. Phys. Chem.* **104A**, 1748 (2000).
29. R. S. Ruoff, D. Beach, J. Cuomo et al., *J. Phys. Chem.* **95**, 3457 (1991).
30. J. Heremans, C. H. Olk, and D. T. Morelli, *Phys. Rev. B* **49**, 15122 (1994).
31. Е. Ф. Шека, *Ж. структ. хим.* **47**, 613 (2006).
32. E. F. Sheka, 7th *Biennial International Workshop «Fullerenes and Atomic Clusters»*, June 27-July 1, St. Petersburg (2005), p. 65.
33. M. Núñez-Regueiro, L. Marques, J.-L. Hodeau et al., *Phys. Rev. Lett.* **74**, 278 (1995).
34. V. N. Staroverov and E. R. Davidson, *Chem. Phys. Lett.* **161**, 330 (2000).
35. Д. А. Жоголев, В. В. Волков, *Методы, алгоритмы и программы для квантово-химических расчетов молекул*, Наукова думка, Киев (1976).
36. В. А. Заец, *CLUSTER-Z1: Квантово-химическая программа для вычислений в s,p-базисе*, Институт химии поверхности НАН Украины, Киев (1990).
37. P. K. Berzigiyarov, V. A. Zayets, I. Ya. Ginzburg et al., *Int. J. Quant. Chem.* **88**, 449 (2002).
38. <http://www.jscc.ru/cgi-bin/show.cgi?/about.html%203#hardresb> MBC-1000M (1999).
39. A. M. Rao, P. Zhou, K. A. Wang et al., *Science* **259**, 955 (1993).
40. В. А. Давыдов, Л. С. Кашеварова, А. В. Рахманина и др., *Письма ЖЭТФ* **66**, 110 (1997).
41. А. В. Дзябченко, В. Н. Агафонов, В. А. Давыдов, *Кристаллография* **44**, 17 (1999).

42. S. van Smaalen, V. Petricek, J. L. de Boer et al., *Chem. Phys. Lett.* **223**, 323 (1994).
43. A. V. Soldatov, G. Roth, A. V. Dzyabchenko et al., *Science* **293**, 680 (2001).
44. A. M. Rao, M. Menon, K. Wang et al., *Chem. Phys. Lett.* **224**, 106 (1994).
45. P. C. Eklund, A. M. Rao, P. Zhou et al., *Thin Sol. Films* **257**, 185 (1995).
46. Y. Iwasa, T. Furudate, T. Fukawa et al., *Appl. Phys. A* **64**, 251 (1997).
47. J. M. Cabrera-Trujillo and J. Robles, *Phys. Rev. B* **64**, 165408 (2001).
48. J. Fagerström and S. Stafström, *Phys. Rev. B* **53**, 13150 (1996).
49. J. Onoe, T. Nakayama, M. Aono et al., *J. Appl. Phys.* **96**, 443 (2004).
50. D. L. Straut et al., *Chem. Phys. Lett.* **214**, 576 (1993).
51. C. H. Choi and M. Kertesz, *Chem. Phys. Lett.* **282**, 318 (1998).
52. G. Wang, K. Komatsu, Y. Murata et al., *Nature* **387**, 583 (1997).
53. V. A. Davydov, L. S. Kashevarova, A. V. Rakhmanina et al., *Fuller. Nanotubes Carbon Nanostr.* **12**, 275 (2004).
54. A. Hassanien, G. Gasperič, J. Demsar et al., *Appl. Phys. Lett.* **70**, 417 (1997).
55. T. Nakayama, J. Onoe, K. Nakatsuji et al., *Surf. Rev. Lett.* **6**, 1073 (1999).
56. Y. Wang, J. M. Holden, X.-X. Bi et al., *Chem. Phys. Lett.* **217**, 413 (1994).
57. M. V. Korobov, A. G. Bogachev, V. M. Sengavin et al., *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostr.* **14**, 401 (2006).
- V. M. Senyavin, A. A. Popov et al., *7th Biennial International Workshop «Fullerenes and Atomic Clusters»*, June 27–July 1, St. Petersburg (2005), p. 40.
58. M. V. Korobov, A. G. Bogachev, A. A. Popov et al., *Carbon* **43**, 954 (2005).
59. E. F. Sheka, V. A. Zayets, and I. Ya. Ginzburg, *7th Biennial International Workshop «Fullerenes and Atomic Clusters»*, June 27–July 1, St. Petersburg (2005), p. 29.
60. Z. Gu, L. Zhang, V. N. Khabashesku et al., *7th Biennial International Workshop, «Fullerenes and Atomic Clusters»*, June 27–July 1, St. Petersburg (2005), p. 134.
61. F. J. Owens, Z. Iqbal, L. Belova et al., *Phys. Rev. B* **69**, 033403 (2004).
62. P. Esquinazi, D. Spemann, R. Höhne et al., *Phys. Rev. Lett.* **91**, 227201 (2003).
63. Y. Kopelevich, R. R. da Silva, J. H. S. Torres et al., *Phys. Rev. B* **68**, 092408 (2003).
64. A. V. Rode, E. G. Gamaly, A. G. Christy et al., *Phys. Rev. B* **70**, 054407 (2004).
65. V. V. Kovalevski, A. V. Prikhodko, and P. R. Buseck, *Carbon* **43**, 401 (2005).
66. V. N. Narozhnyi, K.-H. Müller, D. Eckert et al., *Physica B* **329–333**, 1217 (2003).
67. K. Hedberg, L. Hedberg, D. S. Bethune et al., *Science* **254**, 410 (1991).