

Г.А. ДОЛГОНОС,¹ Є.С. КРЯЧКО,² Т.Ю. НИКОЛАЄНКО³¹ Institute of Chemistry, University of Graz

(Heinrichstraße 28/IV, 8010 Graz, Austria; e-mail: dolgonos@gmail.com)

² Інститут теоретичної фізики ім. М.М. Боголюбова НАН України

(Вул. Метрологічна, 14b, Київ 03143; e-mail: eugene.kryachko@ulg.ac.be)

³ Київський національний університет ім. Тараса Шевченка, фізичний факультет

(Вул. Володимирська, 64/13, Київ 01601; e-mail: tim_mail@ukr.net)

**ДО ПИТАННЯ He–He ЗВ’ЯЗКУ
У ЕНДОЕДРАЛЬНОМУ ФУЛЕРЕНІ He₂@C₆₀¹**

УДК 539

Вже минуло двадцять років відтоді як порожнина ендоедрального фулерену безперервно привертає увагу експериментаторів та теоретиків, хіміків і фізиків, що обчислюють та спрямовують свої зусилля на комп’ютерне моделювання інкапсульованих атомів і молекул у порожнину фулеренів та розгадують явища зв’язування атомів, які при цьому виникають. Ми подаємо огляд останніх досягнень, які стосуються ендоедральних фулеренів He₂@C₆₀, їх експериментальних спостережень та пов’язаних обчислювальних робіт. Два останні аспекти становлять головну проблему, що розглядається в даній роботі: з одного боку, дигелійум He₂, вбудований в порожнину C₆₀, спостерігається експериментально, а, з іншого (обчислювального) боку, кожен із атомів He в порожнині характеризується незначним перенесенням заряду на C₆₀, внаслідок чого дигелійум існує як частково заряджений (He^{+δ})₂. Чи існує зв’язок між двома атомами гелію є ключовим питанням даної роботи. Оскільки зв’язок є двочастинковим утворенням, ми стверджуємо, що достатньо означити зв’язок на основі постулату Льовдіна щодо молекули, і використати його для вивчення згаданого дигелійуму у порожнині C₆₀ в термінах потенціальної ями взаємодії He–He. Аналітично показано, що ця потенціально яма дозволяє вмістити щонайменше один зв’язаний (основний) стан, і тому, згідно з постулатом Льовдіна, який природно передбачається у квантовій теорії, ми приходимо до висновку, що (He^{+δ})₂ є молекулою, а саме двоатомною, у якій два атоми гелію зв’язані один з другим. Використовуючи ці аргументи, ми також пропонуємо розширити поняття стабільності ендоедральних фулеренів.

Ключові слова: фулерен, ендоедральний фулерен, He@C₆₀, He₂@C₆₀, зв’язок, молекула, постулат Льовдіна.

1. Спогади

Один зі співавторів даної роботи, Е.С.К., пригадує, що він познайомився з Г. Пучковською завдяки проф. Терезе Зігерс-Х’юскенс із Католицького університету Левена (Бельгія). У ті роки всі троє займалися вивченням теорії водневого зв’язування². Тоді в теорії водневого зв’язку відбувалася зміна парадигми, яка зачіпала фундамент самої науки хімії, про значення якого писав Т. Кун в своїй відомій роботі “Структура наукових революцій” [4]. Суть зміни парадигм полягала в такому: як відомо, характерною особливістю утворення водневого зв’язку H···Y у комплексі X–H···Y є ви-

довження зв’язку X–H, яке супроводжується так званим “червоним зсувом”

$$\Delta\nu(X-H) = \nu(X-H\cdots Y) - \nu(X-H) < 0, \quad (1)$$

де $\nu(X-H\cdots Y)$ та $\nu(X-H)$ – частоти валентного коливання X–H у комплексі X–H···Y та в X–H, відповідно. Однак, наприкінці 1990-х – на початку 2000-х років було виявлено, як експериментально, так і методами комп’ютерного експерименту, ряд незвичних, “неправильних” (“improper”) або “зсунутих у синю область” (“sinix”) водневих зв’яз-

© Г.А. ДОЛГОНОС, Є.С. КРЯЧКО,
Т.Ю. НИКОЛАЄНКО, 2018

¹ Присвячується пам’яті Галини Олександрівни Пучковської (1934–2010).

² Роботи Г. Пучковської того періоду цитуються в [1–3].

ків³, у яких зв'язок X–H скорочувався і частоти валентного X–H-коливання зсувалася в синю частину спектра, тобто $\Delta\nu(X-H) > 0$ (див. [5–7] та цитовані там посилання).

На нашу думку, дана “зміна парадигми” була до певної міри штучною і викликаною протирічливим фундаментом самої хімії [8, 9]. Розкриємо нашу точку зору на прикладі водневого зв'язування. Концепція класичного водневого зв'язку була запропонована Муром та Вінміллом [10], Хаггінсом [11, 12], Латимером і Родебушем [13], і Полінгом [14] на початку 20-го століття⁴. Однак, лише сторіччя потому, у 2014 г., Міжнародним союзом фундаментальної та прикладної хімії (IUPAC) було запропоноване означення водневого зв'язку⁵ та опубліковане у так званій “Золотій книзі” IUPAC [17, 18]. Означення сформульоване таким чином⁶: водневий зв'язок “являє собою притягувальну взаємодію між атомом водню молекули або молекулярного фрагмента X–H, в якому X є більш електронегативним, ніж H, та атомом або групою атомів у тій самій чи в іншій молекулі, для якої спостерігаються ознаки формування зв'язку. Типовий водневий зв'язок може бути представлений як X–H...Y–Z, де трьома крапками позначено зв'язок. X–H являє собою донор водневого зв'язку. Акцептором може бути атом чи аніон Y, або фрагмент чи молекула Y–Z, де Y зв'язаний з Z.” Що означає “є свідчення формування зв'язку”? Саме тут лежить та грань у філософії хімії, про яку пише Г. Дезираджі ([9], стор. 2489) і який вважає,

що “практично неможливо описати водневий зв'язок в термінах того, чим він є, та, можливо, більш практичний вихід – це описати його з точки зору того, що він дає”⁷. По суті, це зведення означення водневого зв'язку до тих, що були згадані у зносі⁵: а саме, до величини червоного (або синього) зсуву; до зміщення протона і т.п. Як далі зазначає Г. Дезираджі, саме тут відбувається конфлікт у хімії між редуціонізмом та холізмом, та концепцією реалізму (тобто нашою здатністю уявити цю реальність, див., наприклад, [21]). І, більш того, “тлумачення та інтерпретації у складній області хімії неоднозначні. Різні тлумачення можуть усі бути логічно послідовними”, як нещодавно відзначили Е. Шварц зі співавторами [22]. Автори цієї роботи “зіштовхнулися” з такою дилемою при вивченні “свідчень існування зв'язку” між атомами He в так званому ендоедральному фулерені He₂@C₆₀, спираючись на означення з уже згаданої “Золотої книги” IUPAC [23]: “Коли сили, що діють між двома атомами чи групами атомів призводять до утворення стабільних незалежних молекулярних утворень, кажуть, що існує хімічний зв'язок між цими атомами або групами атомів. Основною характеристикою зв'язку в молекулі є існування області між ядрами з лініями постійного потенціалу, яка дозволяє потенціальній енергії стати значно більш вигідною шляхом зближення атомів ціною лише помірного збільшення кінетичної енергії. До хімічних зв'язків мають відноситися не лише направлені ковалентні зв'язки, притаманні органічним сполукам, але також і такі зв'язки, що існують між катіонами натрію та аніонами хлору у кристалі хлориду натрію або зв'язки, що зв'язують алюміній з шістьма молекулами води у його оточенні, та навіть слабкі зв'язки, що зв'язують дві молекули O₂ в O₄.” (“When forces acting between two atoms or groups of atoms lead to the formation of a stable independent molecular entity, a chemical bond is considered to exist between these atoms or groups. The principal characteristic of a bond in a molecule is the existence of a region between the nuclei of constant potential contours that allows the potential energy to improve substantially by atomic contraction at the expense of only a

³ Щоправда, багато років тривала полеміка щодо того, наскільки коректним є віднесення таких зв'язків до водневих.

⁴ Точніше кажучи, ідею слабкої неспецифічної взаємодії, до якої безпосередньо залучений атом водню, можна знайти ще у Нернста та інших (див. огляди [15]). Напевне, водневий зв'язок був уперше цитований Льюїсом [16] у 1923 р.

⁵ Це аж ніяк не означає, що таких означень не було раніше (див., наприклад, [18, 19]).

⁶ В оригіналі: the hydrogen bond “is an attractive interaction between a hydrogen atom from a molecule or a molecular fragment X–H in which X is more electronegative than H, and an atom or a group of be depicted as Y–Z, where the three dots denote the bond. X–H represents the hydrogen bond atoms in the same or a different molecule, in which there is evidence of bond formation. A typical hydrogen bond may donor. The acceptor may be an atom or an anion Y, or a fragment or a molecule Y–Z, where Y is bonded to Z”.

⁷ “... it is practically impossible to describe a hydrogen bond in terms of what it is, perhaps a more practical way out is to describe it in terms of what it does.”

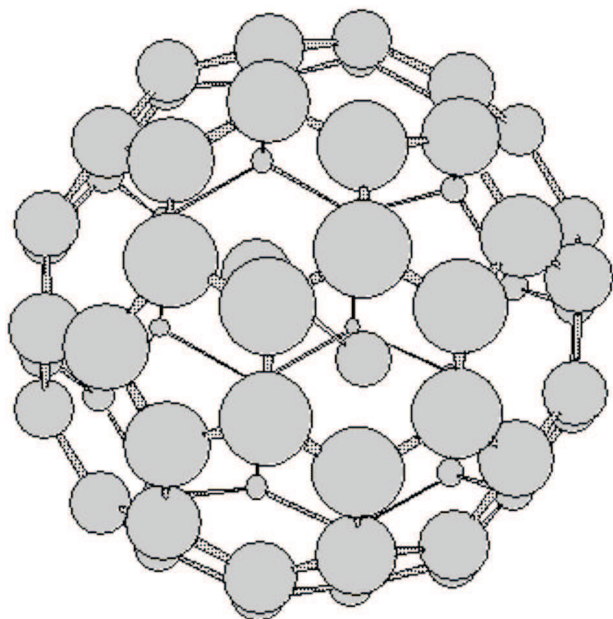


Рис. 1. Структура $C_{60}(I_h)$ (взято з *Acc. Chem. Res.*, **25**, No. 3, 1992 [30–39]). Згідно з рентгеноструктурним експериментом, середній діаметр d_{60} порожнини C_{60} дорівнює 0,714 нм (7,14 Å) [43–45]. Це багатогранник з 20 гексагональними (6-кутними) поверхнями (гексагонами) та 12 пентагональними (п'ятикутними) поверхнями

small increase in kinetic energy. Not only directed covalent bonds characteristic of organic compounds, but also bonds such as those existing between sodium cations and chloride anions in a crystal of sodium chloride or the bonds binding aluminium to six molecules of water in its environment, and even weak bonds that link two molecules of O_2 into O_4 , are to be attributed to chemical bonds.”). Про це мова піде нижче.

2. Вступ: Ендофулерени

Природа не терпить пустоти.
АРИСТОТЕЛЬ

У 1985 р. Крото, Керл, Смоллі та ін. [24–26] експериментально виявили кластер C_{60} із шістдесяти атомів вуглецю, який вони назвали buckminsterfullerene, або buckyball, скорочено фулереном (fullerene), зважаючи на подібність структури до футбольного м'яча, і пізніше отримали Нобелівську премію з хімії 1996 року [27]. Історія виявлення C_{60} була доволі повчальною і не вельми ко-

роткою, особливо якщо за “точку відліку” брати 1970 рік, коли Осава [28] передбачав існування C_{60} та його високу стійкість у вигляді усіченого ікосаедру з точковою групою I_h (див. рис. 1), а через три роки Бочвар і Гальперн [29] здійснили перші квантово-хімічні розрахунки такої структури. Зрештою, фулерени були виявлені в природі, в міжзоряному просторі, проявляючись у смузі поглинання багатих вуглецем червоних гігантських зірок та хвостів комет [30–32].

Завдяки своїм властивостям, C_{60} досі лишається предметом численних досліджень [46–51], у тому числі дифузних міжзоряних смуг [52]. Одна з його властивостей впливає зі схильності утримувати “гостьовий” атом або молекулу ніби в “клітці” у порожнині фулерена, можливість чого була підтверджена протягом тижня після виявлення C_{60} шляхом синтезу так званого ендофулерену лантану⁹ $La@C_{60}$, де символ “@” означає, що атом La знаходиться всередині C_{60} [43, 53]. Згодом було синтезовано багато інших ендофулеренів, особливо місце серед яких належить тим, що інкапсулюють атомами інертних газів (noble-gas), $Ng_n@C_m$, де $n \geq 1$ та $m = 20, 28, \dots, 84, 240, \dots, 720, \dots, 1500, 2160$ і так далі.

Вочевидь, C_{60} в змозі захопити атом Ng тільки тоді, коли його порожнина має достатній об'єм – інакше взаємодія буде відштовхуваною та енергетично не вигідною. Саундерс, Шварц та співавтори, а пізніше – Тіль та ін. [54–58] показали, що всі атоми інертних газів аж до Хе можуть співіснувати всередині порожнини C_{60} . Окрім того, нещодавно було продемонстровано, що потрібно кілька атомів інертних газів для досягнення такого внутрішнього тиску, за якого C_{60} руйнується [59]. Першим експериментально спостереженим $Ng@C_{60}$ був $He@C_{60}$, який був виділений у 1993 році в достатній для реєстрації кількості¹⁰ [54–56] методом високого тиску/високої температури: фулерен нагрівався в присутності Ng газу при 650 °C і під тиском 3000 атм [60]. $He@C_{60}$ був виявлений за допомогою мас-спектроскопії [58]. У випадку 3He спостерігався сигнал ЯМР 3He [62].

⁹ Відповідно до етимології, *endo* означає “всередині, в, внутрішній” і походить від грецького слова *ενδον*, *endon*, яке означає “в, всередині”, та *εδρα*, *hedra*, що означає грань геометричної форми.

¹⁰ Приблизно одна із кожних 650000 “кліток” C_{60} тримає в собі атом гелію.

Іншою практичною методикою для виявлення таких комплексів є обертально-коливальна спектроскопія, адже вона виявляє деякі незвичні особливості в спектрах [63]. У 1997 році Саундерсом та співавторами були здійснені експериментальні спостереження за He₂@C₆₀ [64] (див. також [65, 66]), та далі – спостереження Ng_n@C₆₀ [67–70], де $n = 2$ – аби підкреслити, що ендоедральні фулери з кластерами трьох і більше атомів інертного газу ще не були виявлені, хоча їх і було передбачено обчислювальними методами.

Згадані ендоедральні фулери, Ng_n@C₆₀ ($n \geq 2$), зокрема He₂@C₆₀, складають доволі специфічну область досліджень через тривале утримання атомів інертних газів, які є високоінертними системами, що ніколи не беруть участь у хімічному зв'язку, за винятком, по-перше, ван-дер-ваальсових взаємодій, і, по-друге, як передбачається, зв'язування з порожниною фулерена. Така точка зору була змінена у 1962 році, коли Барлетт синтезував Xe⁺[PtF₆][–] [71, 72]. Починаючи з 1997 року інтерес до ендоедральних фулеренів інертних газів Ng_n@C₆₀ та He₂@C₆₀, частково, зростає, оскільки не було чітко зрозуміло, як атоми інертних газів, що знаходяться всередині фулеренів, будуть взаємодіяти один з одним, а також чи саме конфайнмент спричиняє появу зв'язку атомів з “кліткою” фулерена та між собою у таких ван-дер-ваальсових молекулах. Тут під терміном “конфайнмент” ми маємо на увазі існування бар'єра за межами певної області простору – поверхні C₆₀, тобто потенціалу “стінки”:

$$V_{\text{confinement}} = \begin{cases} 0 & r \leq R, \\ V_0 & r > R, \end{cases} \quad (2)$$

де $R = d_{60}/2$ – радіус сферичної “клітки” C₆₀. З іншого боку, якщо Ng@C₆₀ дійсно існує, то такий комплекс має бути дуже стабільним, адже атом Ng не може покинути порожнину, доки не буде зруйновано кілька ребер “клітки”. Інкапсуляція атома інертного газу всередині порожнини фулерену може виявляти радикально відмінні властивості атома, наприклад, його здатність утворювати зв'язок [53, 73–77]. Звісно, поняття зв'язків сформувало основу хімії, і саме через це в даній роботі за допомогою обчислювальної методології, коротко викладеної в наступному розділі, демонструються всі аргументи, “плюси” та “мінуси”, на

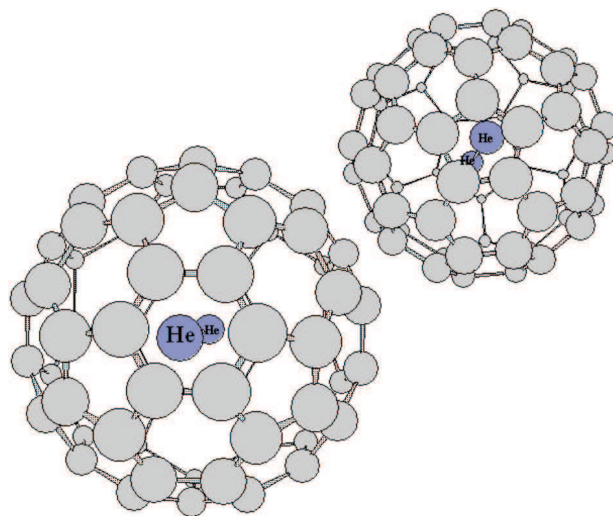


Рис. 2. Оптимізована структура ендоедрального фулерена He₂@C₆₀. Атоми вуглецю позначено світло-сірим, а атоми гелію – темно-сірим. У правій верхній вставці зображено два атоми He всередині He₂@C₆₀, зорієнтованого так, щоб глядач дивився крізь “вікно” п'ятикутної грані C₆₀

користь того, чи існує зв'язок між двома атомами гелію He₂@C₆₀ у порожнині C₆₀.

3. Методика обчислень

Рівноважні структури C₆₀(I_h) та He₂@C₆₀ були отримані аналогічно до наших попередніх робіт [78, 79] (див. також посилання у них) за допомогою оптимізації геометрії, яку виконували в пакеті програм GAUSSIAN [80], використовуючи обмінно-кореляційний мета-функціонал густини (DF) M06-2X, який враховує поправку на ван-дер-ваальсові взаємодії [81, 82]¹¹, разом з набором базисних функцій 6-31G(d) [80].

Структуру He₂@C₆₀ зображено на рис. 2. У цьому комплексі два атоми He віддалені один від одного на 1,979 Å (на відміну від 1,948 Å у [90]). Кожен атом He віддалений від зв'язку C–C пентагону C₆₀ на близько 2,507 Å (проти 2,671 Å в [90]). Заряд за Малікеном на атомі He становить $\delta = +0,011$ e. Розрахована частота $\nu(\text{He–He}) = 69,6 \text{ см}^{-1}$ описує рух гантельного типу двоатомного комплексу He–He, який раніше був також від-

¹¹ Важливість врахування дисперсійних взаємодій при вивченні фулеренів та ендоедральних фулеренів була вперше показана Dodziuk та Dolgonos [83–86], а також Grimme та співавторами [87–89].

значень¹² у роботі [90]. Розтяг He–He спостерігається на частоті 531.0 см^{-1} . Зміни діагонального квадрупольного моменту при введенні двох атомів He у C_{60} такі: $Q_{xx} = -2,5$, $Q_{yy} = -2,4$, та $Q_{zz} = -2,3 \text{ D} \cdot \text{Å}$. Ми припускаємо, що остання обставина може свідчити про слабку поляризацію атомів. Зауважимо, що рівень теорії M06-2X/6-31G(d) дає $r_5 = 1,452 \text{ Å}$ для довжини спільного ребра пентагону та гексагону (і $r_5 = 1,495 \text{ Å}$ в C_{60}) та $r_6 = 1,388 \text{ Å}$ для довжини спільного ребра двох суміжних гексагонів (і $r_6 = 1,391 \text{ Å}$ в C_{60}).

4. Історія проблеми

Розпочнімо обговорювати історію згаданої вище проблеми зі старих робіт, присвячених тому, як поводить ся інертний атом гелію при взаємодії з іншими молекулами. В цій дискусії необхідно зробити кілька зауважень щодо зв'язку [91, 92], причому відправна точка повинна безумовно бути квантово-механічною, незважаючи на тип зв'язування. Очевидно, що поява зв'язку між парою взаємодіючих атомів передбачає утворення двоатомної молекули: з одного боку, молекула є втіленням зв'язку (зв'язків), і навпаки; а, з іншого боку, молекула, якщо вона існує, є більш енергетично стабільною, аніж її атоми, що її складають. Тобто молекула має меншу енергію порівняно з цими атомами, а саме – енергія основного стану, якщо вона існує, даної молекули має порівнюватися з енергіями атомів. І навпаки, це зменшення енергії визначає енергію, яка необхідна для розриву зв'язку.

Як приклад, розглянемо систему HeH, яка є найпростішою нейтральною гетеродвоатомною молекулою. У основному електронному стані $X^2\Sigma^+$ крива потенціальної енергії (КПЕ), яка має вандер-ваальсів мінімум $D_e = 4,720 \text{ см}^{-1} = 6,79 \text{ К}$ при рівноважній міжатомній відстані H–He $R_e = 3,548 \text{ Å}$, є дуже “мілкою” (див. [93, 94] та посилення на них). Було доведено [93, 94], що через негли-

бокість цієї КПЕ вона не може забезпечити існування будь-якого зв'язаного стану, зокрема, основного. Тому основний електронний стан $X^2\Sigma^+$ HeH нестабільний.

Інший приклад – основний стан димера He₂. З 1928 р., коли Слетер здійснив перший розрахунок глибини потенціальної яким $\Delta E = -8,9 \text{ К}$ в основному стані He₂ [95], цю величину обчислював чи не кожен квантовий хімік.

Для того, щоб продовжити наше обговорення, розглянемо основний стан димера He на двох рівнях теорії: MP2/aug-cc-pV5Z (див. [96], а також [90]) і M06-2X/aug-cc-pV5Z, які є легко доступні у пакеті Gaussian [80]. Результати відповідних обчислень, зведені в табл. 1, показують, що єдине джерело ΔE походить від енергії нульових коливань, досягаючи, таким чином, значення $2,4 \text{ К}$ для He–He на відстані близько 3 Å [97]. Ця досить мала енергія, безумовно, є недостатньою для того, щоб підтримувати навіть один зв'язаний стан, необхідний для забезпечення умови існування стійкої молекули (див. [107, 108]). До майже 1994 р. не було зрозуміло, чи може взагалі існувати стабільний димер He₂ [107–109]. Однак, дифракційні експерименти, проведені в 1994 р., надали однозначні докази того, що ⁴He₂ існує і що він безумовно є стабільною двоатомною молекулою, яка характеризується середньою довжиною зв'язку $\langle R \rangle = 52 \text{ Å}$ та $\Delta E = 1,3 \text{ мК}$ [107, 108]. Вочевидь, ця усереднена довжина зв'язку значно перевищує діаметр d_{60} порожнини C_{60} , який дорівнює $7,14 \text{ Å}$ (див. підпис до рис. 1). Тому ця порожнина можливо недостатня для розміщення димера He₂, тим самим виключаючи те, що димер He₂ все ще є зв'язаним в C_{60} , як стверджувалося в [79], що зв'язування He–He у He₂@ C_{60} виникає завдяки такому механізму: відштовхувальна взаємодія між двома атомами гелію віддаляє їх від центра, таким чином наближаючись до поверхні C_{60} і встановлюючи перенесення заряду між He і C_{60} .

5. Аргументація щодо зв'язку

Розпочнімо з інтригуючого питання про те, чи існує зв'язок He–He у He₂@ C_{60} , цитуючи “... що зв'язок Ng–Ng присутній тільки в He₂@ C_{60} , тоді як He₂@ C_{60} і Ne₂@ C_{60} є слабо зв'язаними вандер-ваальсовими комплексами. В першому випадку важкого інертного газу відбувається значне пе-

¹² Відповідна цитата з роботи [90] (с. 8260–8261): “Ми доводимо висновку, що має місце майже вільна прецесія двоатомного Ng₂ навколо його середньої точки в клітці C_{60} – за можливим винятком димера He₂” (“We conclude that there is a nearly free precession movement of diatomic Ng₂ around its midpoint in the C_{60} cage, with the possible exception of He₂ dimer”). Якщо прийняти за рух гантельного типу “прецесію двоатомного Ng₂ навколо його середньої точки в клітці C_{60} ”, то що ж буде тоді “ручкою” цієї гантелі? Зв'язок?

Таблиця 1. Результати розрахунків для димера He₂ на рівнях MP2/aug-cc-pV5Z та M06-2X/aug-cc-pV5Z з використанням програм MOLPRO 2010.1 (M) [98, 99] та Gaussian09 (G09) [80]. Отримані значення $\Delta_{\text{ZPE}}E(\text{He}_2)$ добре узгоджуються із результатами Luo та ін. [100–102], Gdanitz [103], Zhao та Truhlar [104], Szalewicz та ін. [105, 106], наприклад: $\Delta_{\text{ZPE}}E(\text{He}_2) = -10,980 \pm 0,004$ К при $R(\text{He–He}) = 2,9634$ Å [103] та $\Delta_{\text{ZPE}}E(\text{He}_2) = -11,0006(2)$ К при $R(\text{He–He}) = 2,9634$ Å [105], що відображено у табл. 2

Рівні	$R(\text{He–He}), \text{Å}$	$\Delta E(\text{He}_2), \text{ккал/моль}$	ZPE, ккал/моль	$\Delta_{\text{ZPE}}E(\text{He}_2), \text{К}$
MP2/aug-cc-pV5Z M	3,0496	–0,01402	0,04048	–13,3
MP2/aug-cc-pV5Z G09	3,0682	–0,01406	0,03815	–12,2
CCSD(T)/aug-cc-pV5Z M	2,9801	–0,02041	0,04695	–13,4
M06-2X/aug-cc-pV5Z G09	2,8880	–0,11440	0,11900	–2,3

ренесення заряду між “гостем” та приймаючою порожниною. Цей ефект, який, як вважається, відповідає за зв'язування в ендоедральних комплексах металів, вважається відповідальним за зв'язування Хе–Хе у комплексах з C₆₀. З огляду на порівняно близьку відстань між атомами He і Ne всередині C₆₀ та на зміну властивостей приймаючої порожнини та “гостей” після комплексоутворення, часто говорять про комплекси He₂@C₆₀ ([59]) та Ne₂@C₇₀ ([110]), в яких інертні гази утворюють слабо зв'язані ван-дер-ваальсівські молекули. В будь-якому випадку, останні комплекси ілюструють вплив, який може інкапсуляція мати на “гостя”¹⁴ [111].

Розглянемо спочатку механізм утворення комплексів Ng_n@C₆₀ з $n = 1, 2$ на прикладі He. Можна розрізнити три наступні його етапи. На етапі I атом He, який наближається до C₆₀ з $+\infty$, бере участь у формуванні екзоедрального комплексу He–C₆₀ [112]. Далі, на етапі II, атом He проникає всередину “клітки” C₆₀ [119] через так званий “механізм вікна” [11, 113, 114, 116–118], дола-

¹⁴ Мовою оригіналу: “... that Ng–Ng bond is present only in Xe₂@C₆₀ while He₂@C₆₀ and Ne₂@C₆₀ are weakly bonded van der Waals complexes. In the former case of the heavy noble gas, there is a considerable charge transfer between the guest and the host cavity. This effect, which is thought to be responsible for the bonding in endohedral metal complexes, is considered to be responsible for the Xe–Xe bonding in the complex with C₆₀. In view of a relatively close distance between He and Ne atoms inside C₆₀ and changes in properties of the host and guests after complexation one often speaks about the He₂@C₆₀ ([59]) and Ne₂@C₇₀ ([87]) complexes in which the noble gases form weakly bound van der Waals molecules. In any case, the latter complexes illustrate the impact the encapsulation can have on a guest” [111].

Таблиця 2. Експериментальні та комп'ютерні результати для димера гелія: $\langle R \rangle$ – усереднена довжина зв'язку, D_o – енергія дисоціації

Джерело	$\langle R \rangle, \text{Å}$	D_o
Дифракційні експерименти [107, 108]	52	151,9 ± 13,3 neV
Luo та ін. [100–102]	62 ± 10	0,65–1,30 К
Gdanitz [103], (r ₁₂)MR-CI	46,4 ± 1,4	1,67 ± 0,11 К
Szalewicz та ін. [106], чотириелектронний зкорельований набір базисних функцій ^a	47,50 ± 0,46	136,6 ± 2,9 neV

^a В даній роботі було також показано, що димер ⁴He₂ має лише один слабо зв'язаний коливальний стан, що є прикладом квантового “halo” стану, у якому атоми переважно рухаються у класично забороненій тунельній області конфігураційного простору.

ючи відповідний “віконний бар'єр”. Експериментально визначена висота цього бар'єра становить приблизно 90 ккал·моль^{–1} [120], тоді як оцінки, отримані розрахунковим шляхом на рівні теорії V3LYP//MNDO [121, 122], є більшими удвічі: 229–262 ккал·моль^{–1}. В даній роботі висота “віконного бар'єра” для проникнення атома He всередину C₆₀ становить близько 240,2 ккал·моль^{–1}.

Стадія III завершує формування He@C₆₀. Цей комплекс є стабільним, оскільки енергія його комплексоутворення або зв'язування, яку можна означити як

$$\Delta E[\text{He}@C_{60}] := E[\text{He}@C_{60}] - E[C_{60}] - E[\text{He}],$$

де $E[X]$ є повною енергією заданої системи X у її рівноважній геометрії ($X = \text{He}@C_{60}, C_{60}$ і He), є від'ємною, та змінюється за абсолютною величи-

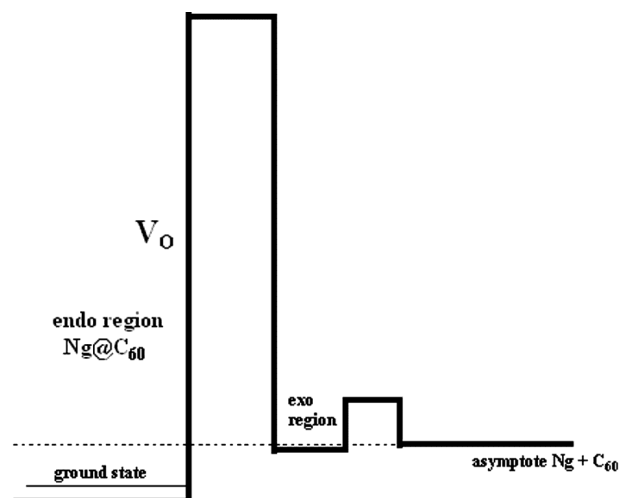


Рис. 3. Ескіз профілю потенціальної енергії, що описує утворення $\text{He}@C_{60}$, за якого атом He наближається до C_{60} з $+\infty$. Різниця енергій між нижніми лівою та правою лініями становить $\Delta E[\text{He}@C_{60}]$. Суцільна лінія, позначена “основний стан” в цьому інтервалі, вказує положення рівня основного стану, який є квантово-механічною ознакою стабільності $\text{He}@C_{60}$. Іншими словами, $\text{He}@C_{60}$ є стабільним тоді і лише тоді, коли існує такий основний стан між згаданими двома асимптотами (див. обговорення у розділі 6)

ною від 0,1 до 2,1 ккал/моль, залежно від використаного для обчислень рівня теорії [121, 123, 124]. $\Delta E[\text{He}@C_{60}]$ зображена на рис. 3, який підкреслює той факт, що з точки зору квантової теорії стабільність $\text{He}@C_{60}$ походить з того, що інтервал $\Delta E[\text{He}@C_{60}]$ містить принаймні один зв’язаний стан. Аналогічним чином можна визначити енергію $\Delta_{\text{ZPE}} E[\text{He}@C_{60}]$, яка враховує поправку на енергію нульових коливань. Зауважимо, що заряд атома He , вміщеного всередині $\text{He}@C_{60}$, дорівнює нулю, як впливає з результатів обчислень на рівні теорії MP2/6-31G//HF/6-31G в [125] (див. [126]), що свідчить про відсутність переносу заряду при утворенні $\text{He}@C_{60}$.

Ендоедральний фулерен $\text{He}_2@C_{60}$ являє собою зовсім інший випадок. Він дійсно спостерігається експериментально. Безумовно, він існує *in silico*: робота [90], нещодавно виконана Крарр та Френкінг на рівні теорії SCS-MP2/TZVPP//BP86/TZVPP, передбачає основний стан комплексу $\text{He}_2@C_{60}$ з симетрією D_{3d} та енергією зв’язування $\Delta E[\text{He}_2@C_{60}] = -1,25$ ккал/моль та рівноважною відстанню $r(\text{He}-\text{He}) = 1,953$ та $\inf_{\forall C \in C_{60}} r(\text{He}-C) = 2,696$ Å.

В даній роботі ми надаємо свої міркування щодо існування зв’язку $\text{He}-\text{He}$ всередині C_{60} . Наша ключова ідея полягає в наступному. Те, що завжди стверджується про $\text{He}_2@C_{60}$, стосується нейтральних атомів He . Однак, як було показано в підрозділі 3, інкапсуляція He всередину фулерену C_{60} виявляє цікаву квантову поведінку: всі атоми, що належать до поверхні фулерену моноатомної товщини, частково іонізують атоми He , що дає їм змогу бути димеризованими в димер $(\text{He}^\delta)_2$ ($\delta = +0,01|e|$). Цей димер має такі особливості: відстань $\text{He}-\text{He}$ становить 1,979 Å, а частота коливання розтягу $\text{He}-\text{He}$ припадає на $531,0 \text{ cm}^{-1}$. Підхід, який ми пропонуємо в даній роботі, поділяється на дві частини. У першій частині (підрозділ 5.1) використовується модель для опису невеликого перенесення заряду, що відбувається між He та C_{60} .

Перед тим, як звернутися до другої частини, ми маємо прийняти строге і загальне, скажімо “робоче”, визначення зв’язку. Наше сприйняття хімічного зв’язку спирається на таку філософію: зв’язок – це двочастинкове утворення між двома атомами, яке ми можемо визначити як (двоатомну) молекулу. Вочевидь, якщо ми строго означимо двоатомну молекулу, то означення буде справедливим і для зв’язку в ній. Таким чином, аби розпочати працювати зі зв’язком, ми повинні вибрати “робоче” означення молекули, за яке ми вибираємо *постулат Льовдіна* [127–133]:

*“Кажуть, що система електронів та атомних ядер утворює молекулу, якщо кулонівський гамільтоніан H , із якого виключено рух центра мас, має дискретне значення енергії основного стану E_o ”*¹⁵.

Вочевидь, означення (чи постулат) Льовдіна узгоджується з означенням, що прийнято the IUPAC Gold Book [23]: “Молекула. Електрично нейтральне утворення, яке складається з більш ніж одного атома ($n > 1$). Строго кажучи, молекула, в якій $n > 1$, повинна відповідати такій ямі на поверхні потенціальної енергії, яка є досить глибокою, щоб містити принаймні один коливальний стан”. Ми завжди розглядаємо молекулу як сукупність чи набір із n ($n > 1$) атомів, у якому па-

¹⁵ Мовою оригіналу: “A system of electrons and atomic nuclei is said to form a molecule if the Coulombic Hamiltonian H – with the centre of mass motion removed – has a discrete ground state energy E_o ” [127–133].

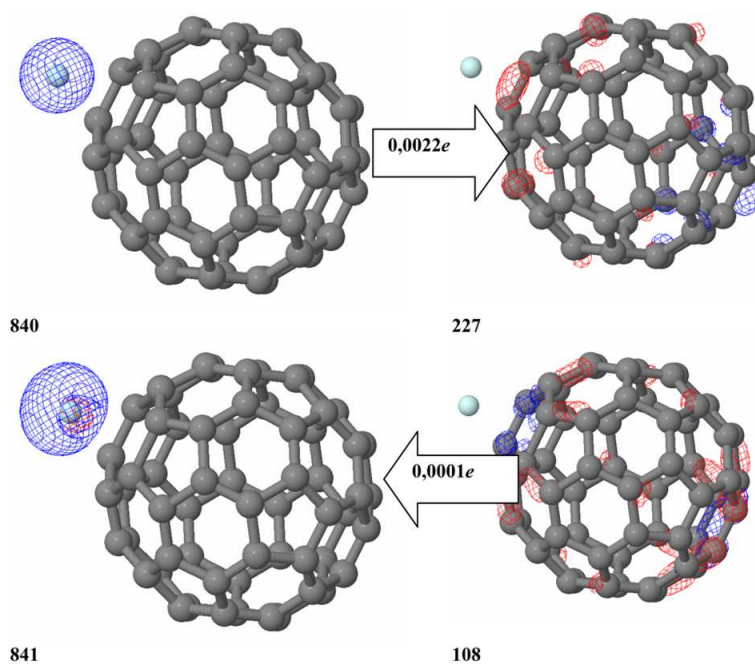


Рис. 4. Ізоповерхні орбіталей, що дають найбільший перенос заряду. Підписи під рисунками відповідають нумерації орбіталей, використаній в таблицях 2 і 3: 840-а та 227-ма орбіталі наведені в табл. 3, а 108-а та 841-а – в табл. 4

ри атомів з'єднані зв'язками. У підрозділі 5.2 ми показуємо, що крива потенціалу He–He, яка відповідає розтягуванню двох атомів He всередині C₆₀, принаймні має зв'язаний стан. В розумінні постулату Льовдіна це означає, що існує зв'язок між атомами гелію в He₂@C₆₀. Звісно ж, логіка тут досить прозора.

5.1. Обґрунтування 1: Перенос заряду між He та C₆₀

Для того, щоб оцінити величину перенесу заряду між атомами гелію та C₆₀ в ендоедральному фулерені He₂@C₆₀, використаємо модель, описану в Додатку 1. Згідно з нею, загальний перенос заряду з гелію дорівнює 0,01134 e (табл. 3), а перенос заряду від фуллерену до гелію становить 0,00116 e (табл. 4). Таким чином, загалом атом гелію втрачає 0,01018 e, що добре узгоджується з NPA-зарядом атома гелію, який дорівнює +0,01014 e. Ізоповерхні орбіталей, які дають найбільший внесок (близько 20% від загального переносу заряду у випадку його перенесення від He до C₆₀ та приблизно 11% від загального переносу заряду у випадку

його переносу від C₆₀ до He) у переносі заряду між компонентами комплексу, показані на рис. 4.

Підсумовуючи, зазначимо, що говорячи про перенесення заряду з атома гелію на фуллерен, не можна виділити жодної окремої орбіталі фуллерену (в розумінні означення таких орбіталей, використаного в нашій моделі – див. Додаток 1), перенос заряду до якої є домінуючим. Іншими словами, заряд з гелію переноситься в співмірних кількостях на багато орбіталей фуллерена.

5.2. Обґрунтування 2: Основний стан He–He в He₂@C₆₀

Для того, щоб задовольнити постулат Льовдіна для зв'язку He–He у He₂@C₆₀, апроксимуємо спершу криву потенційної енергії (КПЕ) димера He···He, розміщеного всередині C₆₀, аналітичною функцією, а після цього розв'яжемо рівняння Шредингера за допомогою теорії збурень. Усі подробиці даного підходу наведені в Додатку 2. КПЕ He–He в інтервалі відстаней He–He від 1,45 Å до 2,89 Å показана на рис. 5. На границях діапазону енергія набуває значень близько 15 ккал/моль.

Таблиця 3. Орбіталі, які беруть участь у перенесенні заряду від He до C₆₀, і дають внесок у загальний перенос заряду не менший від 0,5%. У 4-му, 6-му та 7-му стовпчиках наведено оцінки зміни енергій орбіталі при даному переносі заряду

Перенесений заряд $Q_{i \rightarrow j}$	Внесок (у %) даної пари орбіталей у загальну величину перенесеного заряду	Порядковий номер орбіталі-донора	Енергія орбіталі-донора ϵ_i^{He} (в ат. од.)	Порядковий номер орбіталі-акцептора	Енергія орбіталі-акцептора $\epsilon_j^{\text{C}_{60}}$ (в ат. од.)	Зміна енергії орбіталі, пов'язана із переносом заряду (ккал/моль)
0,00037	3,30	840	-0,64559	182	-0,12898	-0,12
0,00043	3,80	840	-0,64559	188	-0,0459	-0,16
0,0001	0,90	840	-0,64559	191	-0,04195	-0,04
0,00008	0,70	840	-0,64559	202	0,03975	-0,04
0,00006	0,50	840	-0,64559	206	0,075	-0,03
0,00021	1,90	840	-0,64559	212	0,12441	-0,1
0,00103	9,10	840	-0,64559	217	0,16106	-0,52
0,00221	19,50	840	-0,64559	227	0,20223	-1,18
0,00025	2,20	840	-0,64559	230	0,22539	-0,13
0,00103	9,10	840	-0,64559	236	0,25462	-0,58
0,0003	2,60	840	-0,64559	240	0,25833	-0,17
0,00057	5,00	840	-0,64559	241	0,26798	-0,33
0,00046	4,00	840	-0,64559	248	0,29236	-0,27
0,00025	2,20	840	-0,64559	253	0,3168	-0,15
0,00007	0,60	840	-0,64559	264	0,35369	-0,04
0,00021	1,90	840	-0,64559	282	0,39112	-0,14
0,00049	4,30	840	-0,64559	284	0,39274	-0,32
0,00039	3,50	840	-0,64559	285	0,39474	-0,26
0,00072	6,30	840	-0,64559	287	0,39753	-0,47
0,0005	4,40	840	-0,64559	293	0,42719	-0,34
0,0001	0,80	840	-0,64559	301	0,463	-0,07
0,00022	2,00	840	-0,64559	315	0,49353	-0,16
0,00042	3,70	840	-0,64559	328	0,53598	-0,32
0,00007	0,60	840	-0,64559	330	0,5386	-0,05
0,00012	1,00	840	-0,64559	341	0,56555	-0,09
Разом: 0,01134 e						

Табл. 5, в якій узагальнено власні стани – розв'язки відповідного рівняння Шредінгера, показує, що розглянутий інтервал відстаней He–He вміщує принаймні 10 зв'язаних станів. Таким чином, ми приходимо до висновку, що, згідно з постулатом Льовдіна, існує зв'язок He–He у He₂@C₆₀, що і треба було довести.

Насамкінець зауважимо, що відповідно до табл. 5, залежність енергії переходу між коливальними станами, у яких коливальне квантове число n відрізняються на одиницю, для переходу $n = 0 \rightarrow n = 1$ становить 1,52 ккал/моль в гармонічному наближенні (що відповідає 531,0 см⁻¹) та

1,49 ккал/моль (521,8 см⁻¹), якщо взяти до уваги ангармонічність. Остання енергія переходу зменшується до 1,25 ккал/моль (437,7 см⁻¹) для переходу $n = 9 \rightarrow n = 10$.

6. Заключні коментарі та висновки

Нічого не існує, окрім атомів та пусого простору; усе інше – точка зору.

ДЕМОКРИТ

Після усіх викладених вище результатів даної роботи, перейдемо до формулювання наших ключо-

Таблиця 4. Орбіталі, які беруть участь у перенесенні заряду від C₆₀ до He, і дають внесок у загальний перенос заряду не менший від 0,5%. У 4-му, 6-му та 7-му стовпчиках наведено оцінки зміни енергій орбіталі при даному переносі заряду

Перенесений заряд $Q_{i \rightarrow j}$	Внесок (у %) даної пари орбіталей у загальну величину перенесеного заряду	Порядковий номер орбіталі-донора	Енергія орбіталі-донора ϵ_i^{He} (в ат. од.)	Порядковий номер орбіталі-акцептора	Енергія орбіталі-акцептора $\epsilon_j^{\text{C}_{60}}$ (в ат. од.)	Зміна енергії орбіталі, пов'язана із переносом заряду (ккал/моль)
0,00001	0,70	68	-0,90317	841	1,30114	-0,01
0,00001	1,20	75	-0,83122	841	1,30114	-0,02
0,00004	3,30	84	-0,76233	841	1,30114	-0,05
0,00002	1,30	92	-0,70333	841	1,30114	-0,02
0,00006	5,40	95	-0,65985	841	1,30114	-0,08
0,00002	1,30	98	-0,63012	841	1,30114	-0,02
0,00002	2,00	104	-0,60441	841	1,30114	-0,03
0,00013	10,80	108	-0,55479	841	1,30114	-0,15
0,00003	2,70	116	-0,51876	841	1,30114	-0,04
0,00008	6,70	119	-0,49599	841	1,30114	-0,09
0,00001	0,60	120	-0,49072	841	1,30114	-0,01
0,00008	7,10	122	-0,47099	841	1,30114	-0,09
0,00007	5,60	127	-0,46154	841	1,30114	-0,07
0,00001	1,10	132	-0,45011	841	1,30114	-0,01
0,00007	6,30	136	-0,43375	841	1,30114	-0,08
0,00007	5,70	146	-0,41434	841	1,30114	-0,07
0,00002	1,90	148	-0,39496	841	1,30114	-0,02
0,00007	6,40	151	-0,36924	841	1,30114	-0,08
0,0001	8,50	165	-0,33964	841	1,30114	-0,1
0,00001	0,70	172	-0,27836	842	1,84189	-0,01
0,00001	0,70	173	-0,27832	843	1,85778	-0,01
0,00009	7,90	174	-0,27172	841	1,30114	-0,09
0,00001	0,90	178	-0,22934	842	1,84189	-0,01
0,00001	0,80	179	-0,22932	843	1,85778	-0,01
Разом: 0,00116 e						

вих міркувань та положень. Рання хімія ендоедральних фулеренів He@C₆₀ та He₂@C₆₀, — ми зараз виключаємо He₃@C₆₀, існування якого in-silico було показано в [121], адже в іншому разі це призвело б до утворення станів Єфімова [134] (щоправда, тример He оточений навколишніми атомами вуглецю C₆₀), якщо припустити, що димер He₂ незв'язаний, — спирається на два положення: зв'язок і молекула. Тож, два відповідні означення були необхідними для опису фізично спостережуваного He₂@C₆₀, хоча існуючі роботи, в яких розглядався He@C₆₀, були зосереджені або на зв'язку He-C₆₀, або на такому ж зв'язку у He@adamantane (див., наприклад, [135–137]).

Втім, можна погодитися з однією із згаданих вище робіт ([136], стор. 9107) у тому, що “Щоб зрозуміти хімічне зв'язування, ми повинні спочатку визначити поняття “стабільності”, тобто повинні порівняти стабільну або метастабільну систему з раціонально вибраною “відправною точкою” з більшою енергією”. Тому, природно і логічно — хоча ми усвідомлюємо, що це радше справа смаку — припустити, що якщо існує дана молекула, існують і всі її зв'язки. Або, еквівалентно, природно запропонувати єдине означення — означення молекули як такого основного положення, на основі якого ендоедральні фулерени з атомами інертних газів достатньо розглядати “хімічно”,

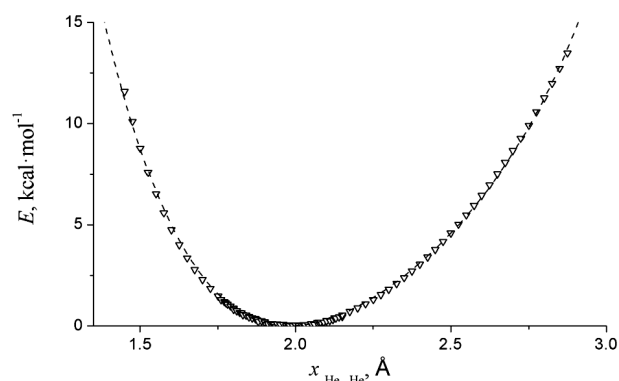


Рис. 5. Залежність енергії E (у ккал/моль) димера гелію $\text{He} \dots \text{He}$, вміщеного всередину фулерену C_{60} , від відстані між атомами гелію. Трикутниками позначено точки, отримані на рівні теорії M06-2X/6-31G(d), а пунктирна крива $U(x)$ відповідає апроксимації цих значень енергії поліномом 4-го ступеня (18) з параметрами, наведеними у (19)

Таблиця 5. Енергія основного стану та десяти перших збуджених коливальних станів, знайдена з та без врахування ангармонічних поправок

Коливальний стан	Енергія (в гармонічному наближенні), ккал/моль	Енергія (в ангармонічному наближенні), ккал/моль
0 (основний стан)	0,76	0,76
1	2,28	2,25
2	3,80	3,71
3	5,32	5,15
4	6,83	6,57
5	8,35	7,95
6	9,87	9,31
7	11,39	10,64
8	12,91	11,95
9	14,43	13,22
10	15,95	14,48

з точки зору зв'язків, переносу заряду та споріднених категорій. Дана робота є прикладом такого дослідження. Саме спираючись на експериментальне спостереження $\text{He}_2@C_{60}$ ми показали шляхом розв'язання відповідного рівняння Шредингера, що димер He_2 , який в подальшому називатимемо, відповідно до загальноновживаної термінології, дигелієм (dihelium), всередині C_{60} , як існу-

ючий у формі $(\text{He}^\delta)_2$ ($\delta = +0,011 e$)¹⁷ є стабільним (тобто має принаймні один зв'язаний стан), і ми отримали гарне узгодження частоти коливання розтягу $\text{He}-\text{He}$ як індикатора зв'язування зі значенням, отриманим чисельно. Взагалі ми виходимо з того, що необхідно і достатньо вибрати лише одне визначення, скажімо, визначення молекули, в дусі згаданого вище постулату Льовдіна (див. розділ 5), заснованого на існуванні одного зв'язаного стану. Тоді тривіальним стає те, що якщо даний He_2 всередині C_{60} є молекулою, то за цим постулатом атоми He є також і зв'язаними за допомогою зв'язку як "чогось", що вже було виявлено в попередніх роботах як прояв "гантельної ручки", що дозволяє одному атомові He "бачити" інший завдяки "майже вільному прецесійному руху He_2 навколо своєї середини в клітці C_{60} " [90, 124, 138], до висновку про існування якого автори [90] приходять на підставі дуже невеликих різниць енергій між різними орієнтаціями He_2 . Вочевидь, існування одного (основного) стану в межах потенціальної ями є доречним квантово-механічним елементом у постулаті Льовдіна щодо молекули як стабільного утворення. Цілковито зрозуміло, що деякі гіпотетичні уявлення про природу зв'язування в He_2 , вміщеного всередині $\text{He}_2@C_{60}$, є дуже очікуваними для завершення поточної роботи. Гіпотезуючи з цього приводу, ми хотіли б згадати або так званій дігелій [139, 140], або частковий аналог дикатиону He_2^{2+} [141], стійкість якого, незважаючи на явне відштовхування, було спрогнозовано Л. Полінгом [142], або, нарешті, різні поляризаційні ефекти в ендоедральних фулеренах (див., наприклад, [143] та цитовані в цій роботі посилання, а також обговорення квадрупольного моменту $\text{He}_2@C_{60}$ в розділі 4).

На нашу думку, означення стабільності ендофулеренів, наведених на рис. 3, на основі самого факту існування одного зв'язаного стану, добре узго-

¹⁷ Ми згодні з тим, що з хімічної точки зору така величина переносу заряду є досить незначною для того, аби забезпечити реалістичного перенесення заряду та подальшого формування зв'язку. Однак, слід зауважити, що малість цієї величини є прямим наслідком добре відомої "жорсткості" (або "інертності" в деякому сенсі) атома He , яка характеризується найбільшим з-поміж усієї періодичної таблиці елементів енергією іонізації (24,5874 eV), його малої поляризованості $\alpha = 0,67 \text{ \AA}^3$, та достатньо високої спорідненості C_{60} до електрона, рівної 2,66 eV.

джується зі строгою інтерпретацією ендоедральних фулеренів, запропонованою в даній роботі. Таким чином, це обґрунтовує весь підхід, дещо є гносеологічним у певному сенсі, який ми пропонуємо в цій роботі.

Проте ми вважаємо, що останнє слово про існування зв'язку He–He у He₂@C₆₀ все-таки залишається за квантовою кристалографією [144], яка може “покращити інформацію ... отриману з кристалографічного експерименту [щоб показати] природу зв'язування”.

Один із авторів, Є.С.К., вдячний Alexander V. Humboldt Foundation за грант на дослідження. Ця робота була частково підтримана Програмою “Структура та динаміка статистичних та квантово-польових систем” Відділення Фізики та Астрономії НАН України (проект № 0117U000240).

ДОДАТОК 1.

Модель переносу заряду між He та C₆₀ у He₂@C₆₀

Густину електронного заряду системи He₂@C₆₀ було розраховано в пакеті ORCA 3.0.2 [145], використовуючи функціонал B3LYP/G та набір базисних функцій Def2-svp [146, 147]. У методі теорії функціонала густини (DFT) електронна густина системи з замкненими електронними оболонками може бути представлена у вигляді суми

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N_{\text{occ}}} 2 |\psi_i(\mathbf{r})|^2, \quad (3)$$

де $\psi_i(\mathbf{r})$ – орбіталі Кона–Шема, яким відповідають енергіям власних станів ϵ_i , та які можуть бути представлені у вигляді розвинення за базисними функціями $b_\mu(\mathbf{r})$:

$$\psi_i(\mathbf{r}) = \sum_{\mu} c_{i\mu} b_{\mu}(\mathbf{r}). \quad (4)$$

Коефіцієнти $c_{i\mu}$ у рівності (4) отримуються як розв'язки такої задачі на власні значення:

$$\mathbf{F} \mathbf{c}_i = \epsilon_i \mathbf{S} \mathbf{c}_i, \quad (5)$$

де \mathbf{F} та \mathbf{S} є матрицями, матричні елементи яких (в системі атомних одиниць) можуть бути записані у вигляді:

$$F_{\mu\nu} = \left(b_{\mu}, \left(-\frac{1}{2} \Delta + \hat{v}_{\text{KS}}(\mathbf{r}) \right) b_{\nu} \right), \quad (6)$$

$$S_{\mu\nu} = (b_{\mu}, b_{\nu}), \quad (7)$$

де $\hat{v}_{\text{KS}}(\mathbf{r})$ – потенціал Кона–Шема.

Аналогічні до (3) та (5) вирази для підсистем, а саме – атома He та фулерена C₆₀ – мають такий вигляд: для He

$$\rho^{\text{He}}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N_{\text{occ}}} 2 \left(\sum_{\mu \in \text{He}} c_{i\mu}^{\text{He}} b_{\mu}(\mathbf{r}) \right)^2, \quad (8)$$

$$\mathbf{F}^{\text{He}} \mathbf{c}_i^{\text{He}} = \epsilon_i^{\text{He}} \mathbf{S}^{\text{He}} \mathbf{c}_i^{\text{He}}, \quad (9)$$

і аналогічно для C₆₀. В (9), \mathbf{S}^{He} є діагональною субматрицею матриці перекриття \mathbf{S} , у якій залишені тільки ті стовпці та рядки, які відповідають індексам базисних функцій $b_{\mu}(\mathbf{r})$, які є центрованими на атомі He. Якщо ж ми розглянемо ізольований атом He в газовій фазі, то елементи матриці \mathbf{F}^{He} матимуть вигляд:

$$F_{\mu\nu}^{\text{He}} = \left(b_{\mu}, \left(-\frac{1}{2} \Delta + \hat{v}_{\text{KS}}^{\text{He}}(\mathbf{r}) \right) b_{\nu} \right).$$

Однак, при розгляді перенесення заряду між He та C₆₀, доцільно за “точку відліку” вибрати не атом He з потенціалом Кона–Шема $\hat{v}_{\text{KS}}^{\text{He}}(\mathbf{r})$, а з тим потенціалом Кона–Шема $\hat{v}_{\text{KS}}(\mathbf{r})$, який реалізується у комплексу з фулереном. За такого наближення як матриця \mathbf{S}^{He} , так і матриця \mathbf{F}^{He} стануть діагональними суб-блоками відповідних матриць в виразах (6) та (7). Цей момент є ключовим наближенням для моделі, запропонованої в цьому Додатку. Таке наближення є досить схожим до наближення, яке використовується у методі NBO [148–151] при оцінці переносу заряду (або делокалізації електронів) у справжній системі порівняно з ідеалізованою структурою Льюїса. Варто, однак, зауважити, що в рамках методу NBO перенос заряду зазвичай розглядають між орбіталами, локалізованими на одному та/або двох атомах. Натомість, для розв'язку розглядуваної в цій роботі задачі, необхідно дослідити перенос заряду між одно- та 60-атомною системами в межах досліджуваного комплексу. Тому нижче ми подаємо викладки, що приводять до виразу для переносу заряду, який виявляється подібним до виразу, що використовується в методі NBO, але, в той же час, є адаптованим саме до досліджуваної системи. Ці викладки можуть мати також певну методичну цінність, адже нам невідомі інші літературні джерела, які б містили достатньо детальне послідовне виведення виразу, який використовується для обчислення величини переносу заряду в методі NBO.

Для зручності ми розпочинаємо із деяких виразів, які необхідні для вивчення переносу заряду між He та C₆₀. Елементи усіх матриць будуть розглядатися в базисі з ортонормованих функцій $((b_{\mu}, b_{\nu}) = \delta_{\mu\nu})$, а саме – так званих NAO, які для досліджуваної системи були отримані за допомогою методу NAO [152, 153] з використанням програмного пакета JANPA [153, 154]. В цьому базисі матриця перекриття \mathbf{S} є одиничною матрицею і тому в подальших виразах ми її опускатимемо.

Таким чином, подібно до підходу, що використовується у методі NBO, ми представляємо матрицю \mathbf{F} у вигляді

$$\mathbf{F} = \begin{pmatrix} \mathbf{F}^{\text{He}} & 0 \\ 0 & \mathbf{F}^{\text{C}_{60}} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & \mathbf{F}_{12} \\ \mathbf{F}_{12}^T & 0 \end{pmatrix} \equiv \mathbf{F}_0 + \mathbf{V}, \quad (10)$$

де \mathbf{V} є малою добавкою. Далі, власні вектори матриці \mathbf{F} будуються з власних векторів матриць \mathbf{F}^{He} та $\mathbf{F}^{\text{C}_{60}}$ з використанням теорії збурень.

Позначимо через $c_{j\mu}^{\text{He}}$ та $c_{j\mu}^{\text{C}_{60}}$, відповідно, μ -ті компоненти j -го власного вектора матриць $\begin{pmatrix} \mathbf{F}^{\text{He}} & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}$ та $\begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & \mathbf{F}^{\text{C}_{60}} \end{pmatrix}$; а

відповідні цим векторам власні значення — через $\varepsilon_i^{\text{He}}$ та $\varepsilon_j^{\text{C}_{60}}$. В цих позначеннях має місце така рівність для будь-яких i та j :

$$c_{i\mu}^{\text{He}} c_{j\mu}^{\text{C}_{60}} = 0, \quad (11)$$

адже μ -та компонента може ненульовою або у вектора $c_{i\mu}^{\text{He}}$ (якщо μ -та базисна функція належить атому He), або у вектора $c_{j\mu}^{\text{C}_{60}}$ (якщо μ -та базисна функція належить атому вуглецю фулерена C_{60}), але аж ніяк не у обох векторів одночасно.

Окрім того, із набору векторів \mathbf{c}_i^{He} та $\mathbf{c}_j^{\text{C}_{60}}$ можна утворити унітарну матрицю, яка перетворює матрицю \mathbf{F} до вигляду, у якому її суб-блоки \mathbf{F}^{He} та $\mathbf{F}^{\text{C}_{60}}$ стають діагональними. Надалі ми вважаємо, що матрицю \mathbf{F} записано саме в такому базисі.

Застосовуючи теорію збурень, в її першому наближенні для коефіцієнтів розкладу орбіталей можна отримати

$$\mathbf{c}_i \approx \begin{bmatrix} \mathbf{c}_i^{\text{He}} + \sum_{j \neq i} \frac{V_{ij}}{\varepsilon_i^{\text{He}} - \varepsilon_j^{\text{C}_{60}}} \mathbf{c}_j^{\text{C}_{60}}, \\ \mathbf{c}_i^{\text{C}_{60}} + \sum_{j \neq i} \frac{V_{ij}}{\varepsilon_i^{\text{C}_{60}} - \varepsilon_j^{\text{He}}} \mathbf{c}_j^{\text{He}}. \end{bmatrix}$$

Ці вектори є нормованими на одиницю лише в першому наближенні, тож їх зручно віднормувати на одиницю точно, переписавши у вигляді

$$\mathbf{c}_i \approx \begin{bmatrix} \left(\mathbf{c}_i^{\text{He}} + \sum_{j \neq i} \frac{V_{ij}}{\varepsilon_i^{\text{He}} - \varepsilon_j^{\text{C}_{60}}} \mathbf{c}_j^{\text{C}_{60}} \right) A_i^{\text{He}}, \\ \left(\mathbf{c}_i^{\text{C}_{60}} + \sum_{j \neq i} \frac{V_{ij}}{\varepsilon_i^{\text{C}_{60}} - \varepsilon_j^{\text{He}}} \mathbf{c}_j^{\text{He}} \right) A_i^{\text{C}_{60}}, \end{bmatrix}$$

де було введено нормувальні сталі

$$A_i^{\text{He}} = \left(1 + \sum_{j \neq i} \left(\frac{V_{ij}}{\varepsilon_i^{\text{He}} - \varepsilon_j^{\text{C}_{60}}} \right)^2 \right)^{-1/2} \quad (12)$$

та

$$A_i^{\text{C}_{60}} = \left(1 + \sum_{j \neq i} \left(\frac{V_{ij}}{\varepsilon_i^{\text{C}_{60}} - \varepsilon_j^{\text{He}}} \right)^2 \right)^{-1/2}, \quad (13)$$

які є близькими до одиниці, але дещо меншими від неї. Тепер густину електронного заряду системи можна згідно з (3) можна представити в першому наближенні як

$$\begin{aligned} \rho(\mathbf{r}) &\approx 2 \sum_i \left(A_i^{\text{He}} \right)^2 \left(\sum_{\mu} c_{i\mu}^{\text{He}} b_{\mu}(\mathbf{r}) + \right. \\ &+ \left. \sum_{\mu} b_{\mu}(\mathbf{r}) \sum_{j \neq i} \frac{V_{ij}}{\varepsilon_i^{\text{He}} - \varepsilon_j^{\text{C}_{60}}} c_{j\mu}^{\text{C}_{60}} \right)^2 + \\ &+ 2 \sum_i \left(A_i^{\text{C}_{60}} \right)^2 \left(\sum_{\mu} c_{i\mu}^{\text{C}_{60}} b_{\mu}(\mathbf{r}) + \right. \\ &+ \left. \sum_{\mu} b_{\mu}(\mathbf{r}) \sum_{j \neq i} \frac{V_{ij}}{\varepsilon_i^{\text{C}_{60}} - \varepsilon_j^{\text{He}}} c_{j\mu}^{\text{He}} \right)^2 = \\ &= \left(\rho^{\text{He}}(\mathbf{r}) + \delta\rho^{\text{He}}(\mathbf{r}) \right) + \\ &+ \left(\rho^{\text{C}_{60}}(\mathbf{r}) + \delta\rho^{\text{C}_{60}}(\mathbf{r}) \right) + \delta\rho^0(\mathbf{r}), \end{aligned} \quad (14)$$

де було введено такі позначення:

$$\rho^{\text{He}}(\mathbf{r}) = \sum_i 2 \left(A_i^{\text{He}} \right)^2 \left(\sum_{\mu} c_{i\mu}^{\text{He}} b_{\mu}(\mathbf{r}) \right)^2,$$

$$\rho^{\text{C}_{60}}(\mathbf{r}) = \sum_i 2 \left(A_i^{\text{C}_{60}} \right)^2 \left(\sum_{\mu} c_{i\mu}^{\text{C}_{60}} b_{\mu}(\mathbf{r}) \right)^2$$

для електронних густин підсистем (He та C_{60}), розглядуваних як “невзаємодіючі” одна з одною, а також було виокремлено вирази

$$\delta\rho^{\text{He}} = \sum_i 2 \left(A_i^{\text{He}} \right)^2 \left(\sum_{\mu} b_{\mu}(\mathbf{r}) \sum_{j \neq i} \frac{V_{ij}}{\varepsilon_i^{\text{He}} - \varepsilon_j^{\text{C}_{60}}} c_{j\mu}^{\text{C}_{60}} \right)^2,$$

$$\delta\rho^{\text{C}_{60}} = \sum_i 2 \left(A_i^{\text{C}_{60}} \right)^2 \left(\sum_{\mu} b_{\mu}(\mathbf{r}) \sum_{j \neq i} \frac{V_{ij}}{\varepsilon_i^{\text{C}_{60}} - \varepsilon_j^{\text{He}}} c_{j\mu}^{\text{He}} \right)^2,$$

$$\begin{aligned} \delta\rho^0(\mathbf{r}) &= \sum_i 4 \left(A_i^{\text{He}} \right)^2 \sum_{\mu} c_{i\mu}^{\text{He}} b_{\mu}(\mathbf{r}) \sum_{\nu} b_{\nu}(\mathbf{r}) \sum_{j \neq i} \frac{V_{ij}}{\varepsilon_i^{\text{He}} - \varepsilon_j^{\text{C}_{60}}} c_{j\nu}^{\text{C}_{60}} + \\ &+ \sum_i 4 \left(A_i^{\text{C}_{60}} \right)^2 \sum_{\nu} c_{i\nu}^{\text{C}_{60}} b_{\nu}(\mathbf{r}) \sum_{\mu} b_{\mu}(\mathbf{r}) \sum_{j \neq i} \frac{V_{ij}}{\varepsilon_i^{\text{C}_{60}} - \varepsilon_j^{\text{He}}} c_{j\mu}^{\text{He}} \end{aligned}$$

для поправок, які характеризують різницю між сумою $\rho^{\text{He}}(\mathbf{r}) + \rho^{\text{C}_{60}}(\mathbf{r})$ та густиною $\rho(\mathbf{r})$ досліджуваної системи. Необхідно зауважити, що оскільки ми використовуємо ортонормовані базисні функції $((b_{\mu}, b_{\nu}) = \delta_{\mu\nu})$, то

$$\begin{aligned} \int \delta\rho^0(\mathbf{r}) d\mathbf{r} &= \\ &= 4 \sum_i \left(A_i^{\text{He}} \right)^2 \sum_{\mu} c_{i\mu}^{\text{He}} \sum_{j \neq i} \frac{V_{ij}}{\varepsilon_i^{\text{He}} - \varepsilon_j^{\text{C}_{60}}} c_{j\mu}^{\text{C}_{60}} + \\ &+ 4 \sum_i \left(A_i^{\text{C}_{60}} \right)^2 \sum_{\nu} c_{i\nu}^{\text{C}_{60}} \sum_{j \neq i} \frac{V_{ij}}{\varepsilon_i^{\text{C}_{60}} - \varepsilon_j^{\text{He}}} c_{j\nu}^{\text{He}} = 0, \end{aligned}$$

де було також використано згадану вище властивість $c_{i\mu}^{\text{He}} c_{j\mu}^{\text{C}_{60}} = 0$. Таким чином, суми $\rho^{\text{He}}(\mathbf{r}) + \delta\rho^{\text{He}}(\mathbf{r})$ та $\rho^{\text{C}_{60}}(\mathbf{r}) + \delta\rho^{\text{C}_{60}}(\mathbf{r})$, які (в першому наближенні) виявляють таку властивість, що

$$\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \int \left(\rho^{\text{He}}(\mathbf{r}) + \delta\rho^{\text{He}}(\mathbf{r}) \right) d\mathbf{r} +$$

$$+ \int \left(\rho^{\text{C}_{60}}(\mathbf{r}) + \delta\rho^{\text{C}_{60}}(\mathbf{r}) \right) d\mathbf{r}$$

можна інтерпретувати, відповідно, як електронні густини He та C_{60} , які взаємодіють один з одним як складові частини ендоедрального фулерену $\text{He}_2@\text{C}_{60}$. Окрім того, густини $\rho^{\text{He}}(\mathbf{r})$ та $\rho^{\text{C}_{60}}(\mathbf{r})$ можна розглядати (в цьому ж наближенні) як густини невзаємодіючих He та C_{60} у складі $\text{He}_2@\text{C}_{60}$.

Таким чином, $\delta\rho^{\text{He}}(\mathbf{r})$ та $\delta\rho^{\text{C}_{60}}(\mathbf{r})$ мають зміст густини електронного заряду, який переноситься, відповідно, від фулерену до атома He, та від атома He до фулерену в результаті їхньої взаємодії у складі $\text{He}_2@\text{C}_{60}$. З урахуванням цієї інтерпретації отримуємо для сумарного перенесеного електронного заряду

$$\int \rho^{\text{He}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \sum_i 2 \left(A_i^{\text{He}} \right)^2 \sum_{\mu} \left(c_{i\mu}^{\text{He}} \right)^2,$$

де $(A_i^{\text{He}})^2 < 1$, та $\sum_{\mu} (c_{i\mu}^{\text{He}})^2 = 1$ якщо i -та орбіталь належить атому He та $\sum_{\mu} (c_{i\mu}^{\text{He}})^2 = 0$ в іншому випадку. Таким чином, $\int \rho^{\text{He}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$ виявляється меншим від загальної кількості електронів атома He. Аналогічно, $\int \rho^{C_{60}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$ є меншим від загальної кількості електронів фулерену. Разом з тим, потрібно зазначити, що вирази для $\delta\rho^{\text{He}}(\mathbf{r})$ та $\delta\rho^{C_{60}}(\mathbf{r})$ є пропорційними як до $(A_i^{\text{He}})^2$ і $(A_i^{C_{60}})^2$, так і до квадратів матричних елементів V_{ij} , які, за зробленим вище припущенням, уже є величинами першого порядку малості. Тому для того, щоб визначити члени першого порядку у розвиненні $\delta\rho^{\text{He}}(\mathbf{r})$ та $\delta\rho^{C_{60}}(\mathbf{r})$ за V_{ij} , потрібно знехтувати залежністю $(A_i^{\text{He}})^2$ і $(A_i^{C_{60}})^2$ від V_{ij} (див. (12), (13)) і покласти $(A_i^{\text{He}})^2$ і $(A_i^{C_{60}})^2$ рівними одиниці.

Тоді з урахуванням ортонормованості базисних функцій для величини повного переносу заряду отримуємо

$$\begin{aligned} \int \delta\rho^{\text{He}} d\mathbf{r} &= \\ &= \sum_i 2 \sum_{j \neq i} \frac{V_{ij}}{\varepsilon_i^{\text{He}} - \varepsilon_j^{C_{60}}} \sum_{\mu} c_{j\mu}^{C_{60}} c_{k\mu}^{C_{60}} \sum_{j \neq i} \frac{V_{ik}}{\varepsilon_i^{\text{He}} - \varepsilon_j^{C_{60}}} = \\ &= \sum_i 2 \sum_{j \neq i} \left(\frac{V_{ij}}{\varepsilon_i^{\text{He}} - \varepsilon_j^{C_{60}}} \right)^2. \end{aligned}$$

Тут ми також скористалися ортогональністю власних векторів, а саме

$$\sum_{\mu} c_{j\mu}^{C_{60}} c_{k\mu}^{C_{60}} = (\mathbf{c}_j^{C_{60}}, \mathbf{c}_k^{C_{60}}) = \delta_{jk}.$$

Аналогічно до цього можна отримати, що

$$\int \delta\rho^{C_{60}} d\mathbf{r} = 2 \sum_i \sum_{j \neq i} \left(\frac{V_{ij}}{\varepsilon_i^{C_{60}} - \varepsilon_j^{\text{He}}} \right)^2 = \int \delta\rho^{\text{He}} d\mathbf{r}.$$

Отже, величина електронного заряду, перенесеного між підсистемами, є сумою таких складових:

$$Q_{i \rightarrow j} = 2 \left(\frac{V_{ij}}{\varepsilon_i^{\text{He}} - \varepsilon_j^{C_{60}}} \right)^2, \quad (15)$$

які можна інтерпретувати як електронний заряд, що переноситься з i -ї орбіталі He на j -ту орбіталь фулерена в досліджуваному комплексі. Як було зазначено вище, одержаний вираз є ідентичним до виразу, що використовується у стандартному методі NBO [148–151], а саме:

$$Q_{i \rightarrow j}^{\text{CT}} = n_i^0 \cdot \frac{|\langle \varphi_i | \mathbf{F} | \varphi_j \rangle|^2}{(\varepsilon_j^0 - \varepsilon_i^0)^2}, \quad (16)$$

де $n_i^0 = 2,0$ – заселеність орбіталі φ_i , з якої переноситься заряд, у молекулі-донорі, $\varepsilon_i^0 = \langle \varphi_i | \mathbf{F} | \varphi_i \rangle$ – її енергія в комплексі за умови, що взаємодія з рештою компонентів комплексу відсутня, φ_j – орбіталь-акцептор заряду, $\varepsilon_j^0 = \langle \varphi_j | \mathbf{F} | \varphi_j \rangle$ – її енергія в комплексі за умови, що взаємодія з рештою компонентів комплексу відсутня. Щодо останнього виразу для $Q_{i \rightarrow j}^{\text{CT}}$, варто зазначити, що елементи діагональних суб-блоків матриці не дають внеску до матричних елементів

\mathbf{F} , адже i -та та j -та орбіталі гарантовано належать різним молекулам досліджуваного комплексу. Відзначимо також вираз

$$\Delta E^{(2)} = n_i^0 \cdot \frac{|\langle \varphi_i | \mathbf{F} | \varphi_j \rangle|^2}{\varepsilon_j^0 - \varepsilon_i^0} = Q_{i \rightarrow j}^{\text{CT}} \cdot (\varepsilon_j^0 - \varepsilon_i^0), \quad (17)$$

який використовується у згаданому вище методі NBO для оцінки зниження енергії орбіталі-донора, пов'язаного із переносом заряду на орбіталь-акцептор, яка була повністю незаселеною у незбуреній системі.

Для оцінки переносу заряду з використанням виразу (15), була розроблена програма на мові програмування Python, яка представлена у статті [155]. Вхідними даними для обчислень у цій програмі є лише матриця \mathbf{F} в базисі NAO-орбіталей комплексу. Із цієї матриці програма виділяє діагональні суб-блоки \mathbf{F}^{He} та $\mathbf{F}^{C_{60}}$, а також – добавку \mathbf{V} відповідно до (10). Також використовується інформація про те, на якому з атомів локалізована та чи інша із базисних NAO-орбіталей: на атомі He, або на фулерені. Далі, матриці \mathbf{F}^{He} та $\mathbf{F}^{C_{60}}$ діагоналізуються, в результаті чого отримуються компоненти $c_{j\mu}^{\text{He}}$ та $c_{j\mu}^{C_{60}}$ їхніх власних векторів, а також – відповідні власні значення $\varepsilon_j^{\text{He}}$ та $\varepsilon_j^{C_{60}}$. Зауважимо, що нумерація власних векторів та власних значень відповідає їхньому впорядкуванню в порядку зростання енергій $\varepsilon_j^{\text{He}}$ та $\varepsilon_j^{C_{60}}$. Ці власні вектори далі використовуються для конструювання унітарної матриці, яка перетворює матрицю \mathbf{F} до вигляду, за якого її діагональні суб-блоки \mathbf{F}^{He} та $\mathbf{F}^{C_{60}}$ стають діагональними. Насамкінець, вираз (15) застосовується для знаходження величини перенесеного електронного заряду. При виведенні результатів окрім величини переносу заряду обчислюється та відображається зміна енергії орбіталей, розрахована за формулою (17). Решта програми створює вихідні файли MOLDEN-сумісного формату, у які записуються компоненти векторів $c_{j\mu}^{\text{He}}$ та $c_{j\mu}^{C_{60}}$ відповідних орбіталей атома He та фулерена C₆₀. Ці файли були використані для візуалізації орбіталей, що беруть участь у перенесенні заряду, за допомогою програми JMOl [156, 157].

ДОДАТОК 2.

Знаходження основного коливального стану димера He всередині He₂@C₆₀ з використанням теорії збурень

Використовуючи пакет Gaussian 09 [80], було проведено релаксоване сканування кривої потенціальної енергії He-He на рівні теорії M06-2X/6-31G* в інтервалі відстаней He-He, $R_{\text{He-He}}$ від 1,45 Å до 2,89 Å. Загалом, було отримано 101 пару значень $x = R_{\text{He-He}}$ та відповідних енергій $E_{\text{PE}} = E_{\text{PE}}(x)$. Ця крива потенціальної енергії $E_{\text{PE}}(x)$ була апроксимована аналітичною функцією – поліномом 4 степеня:

$$U(x) = V_0 + \frac{k}{2}(x - x_0)^2 + \alpha(x - x_0)^3 + \beta(x - x_0)^4, \quad (18)$$

де параметри, x_0 , k , α , β , були отримані методом найменших квадратів і їхні значення становили:

$$\begin{aligned} x_0 &= 1,98 \text{ \AA}, \\ k &= 47,9 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{\AA}^{-2}, \\ \alpha &= -21,7 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{\AA}^{-3}, \\ \beta &= 15,7 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{\AA}^{-4}. \end{aligned} \quad (19)$$

Обидві криві потенціальної енергії $E_{PE}(x)$ та $U(x)$ зображені на рис. 5. Середньоквадратичне відхилення апроксимації функцією $U(x)$ становить лише 0,1 ккал/моль і надалі вважатимемо, що відмінністю між $E_{PE}(x)$ та $U(x)$ можна знехтувати.

Розглянемо тепер систему $\text{He}_2@C_{60}$, у якій фулерен створює зовнішній потенціал, який описується поліномом (18) та в якому розміщено димер гелію. Дослідимо рух димера в цьому полі. Ді-геліум складається з двох атомів і, отже, має лише 6 ступенів свободи, які можуть бути вибраними наступним чином: координата центра мас димера (3 ступені свободи), орієнтація димера в просторі (2 ступені свободи) та відстань між атомами димера (змінна x , що була введена вище). Нехтуючи рухом димера як цілого і припускаючи, що його центр мас збігається з центром мас фулерену, а також зважаючи на майже сферичну симетрію молекули фулерену, вважатимемо, що енергія системи фактично не залежить від орієнтації димера. В межах цього наближення стаціонарні стани димера в полі фулерену відповідають стаціонарним станам одномірного осцилятора в ангармонічному потенціалі $U(x)$. Розглянемо ці стани за допомогою теорії збурень. Виберемо вісь Ox вздовж осі димера та позначимо координати його атомів через x_1 та x_2 . Уводячи тепер координати центра мас $x_c = \frac{x_1+x_2}{2}$ та відносну координату $x = x_2 - x_1$, або обертаючи ці рівності, $x_1 = x_c - x/2$ і $x_2 = x_c + x/2$, стає можливим звести класичний вираз для кінетичної енергії димера:

$$T_x = \frac{m_{\text{He}}}{2} \left(\left(\frac{dx_1}{dt} \right)^2 + \left(\frac{dx_2}{dt} \right)^2 \right),$$

де m_{He} — маса атома гелію, до вигляду

$$T_x = \frac{2m_{\text{He}}}{2} \left(\left(\frac{dx_c}{dt} \right)^2 \right) + \frac{\mu}{2} \left(\left(\frac{dx}{dt} \right)^2 \right),$$

де $\mu = m_{\text{He}}/2$ є зведеною масою, яка відповідає рухові вздовж відносної координати x , уведеної вище.

Отже, в наближенні стаціонарного центра маси та сферичної симетрії поля потенціалу атомів фулерену гамільтоніан димера He набуває вигляду

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + U(x) + \hat{T}_{\text{rot}}, \quad (20)$$

де \hat{T}_{rot} — оператор кінетичної енергії обертання димера (ми вважаємо обертальний та коливальний рухи незалежними). Стаціонарні стани обертання димера є відомими як з квантово-механічної задачі обертання симетричної дзиги (див., наприклад, [158], стор. 103).

Звернімося тепер до розв'язування задачі знаходження енергій коливальних станів димера. Для цього зручно використовувати квантово-механічну теорію збурень, приймаючи за незбурену систему з гамільтоніаном

$$\hat{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V_0 + \frac{k}{2} (x - x_0)^2, \quad (21)$$

а решту доданків

$$\nu(x) = \alpha(x - x_0)^3 + \beta(x - x_0)^4$$

потенціалу (18) розглянувши як обурення. У цьому випадку обчислення поправок теорії збурень двох перших порядків призводить до наступної формули для енергії стаціонарних станів (відповідні викладки можна знайти у розв'язку задачі 3 в § 38 книги [158]):

$$\begin{aligned} E_n &= \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right) - \\ &- \frac{15}{4} \frac{\alpha^2}{\hbar\omega} \left(\frac{\hbar}{m\omega} \right)^3 \left(n^2 + n + \frac{11}{30} \right) + \\ &+ \frac{3}{2} \beta \left(\frac{\hbar}{m\omega} \right)^2 \left(n^2 + n + \frac{1}{2} \right), \end{aligned} \quad (22)$$

де $\omega = \sqrt{\frac{k}{\mu}} = \sqrt{\frac{2k}{m_{\text{He}}}}$ є частотою коливань димера в гармонійному наближенні. Відзначимо, що аналогічний підхід застосовується в спектроскопії для визначення впливу ангармонізму на частоти коливань багатоатомних молекул [159, 160]. Для заданих значень параметрів потенціалу легко отримати, що частота коливань димера в гармонійному наближенні становить 531 (точніше 531,177) см^{-1} , що дорівнює також частоті 531 см^{-1} , розрахованій шляхом квантово-хімічних розрахунків коливального спектра $\text{He}_2@C_{60}$ (див. підрозділ 2). Перегрупуваючи доданки в (22), отримуємо нарешті

$$E_n = \varepsilon_0 + \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right) - \hbar\omega x_e \left(n + \frac{1}{2} \right)^2, \quad (23)$$

де $n = 0, 1, 2, \dots$ (номер коливального стану) пробігає номери станів і де, зважаючи на згадані вище значення параметрів потенціалу (19),

$$\varepsilon_0 = V_0 + \frac{3}{2}\beta b^4 - \frac{7}{2} \frac{\alpha^2 b^6}{\hbar\omega} = 0,002 \text{ ккал/моль},$$

де $b = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} = 0,126 \text{ \AA}$ — амплітуда нульових коливань, $\hbar\omega = 1,52 \text{ ккал/моль}$, та $x_e = \frac{1}{\hbar\omega} \left(30 \frac{\alpha^2 b^6}{\hbar\omega} - 6\beta b^4 \right) = 0,0088$ — стала ангармонізму. Її мале у порівнянні з одиницею значення вказує на те, що ангармонічна поправка (18) є істотною лише тоді, коли $x_e(n + 1/2)^2$ є співвимірним з одиницею, тобто починаючи з 10-го збудженого коливального стану. Для унаочнення цих результатів в табл. 5 наведено енергію основного стану та енергії 10 перших збуджених коливальних станів, розрахованих за формулою

$E_n = V_0 + \hbar\omega(n + \frac{1}{2})$ (тобто в межах гармонічного наближення) та за формулою (22) (тобто, беручи до уваги ангармонізм).

- V.V. Krasnogolovets, G.A. Puchkovska, A.A. Yakubov. Thermoinduced rearrangement of the hydrogen bond systems in liquid crystalline carboxylic acids. *Mol. Cryst. & Liq. Cryst.* **265**, 143 (1995).
- L.M. Babkov, E.S. Vedyayeva, S.I. Tatarinov, G.A. Puchkovska, A.A. Yakubov. Modeling of infrared spectra and structural aspects of polymorphism of mesogenes with hydrogen bonds. *Mol. Cryst. & Liq. Cryst.* **482–483**, 457 (1999).
- A. Barabash, T. Gavrilko, K. Eshimov, G. Puchkovska, A. Shanchuk. Vibrational spectra and lattice dynamics of hydrogen-bonded NH₄IO₃ crystal in the pretransition region. *J. Mol. Struct.* **511–512**, 145 (1999).
- T.S. Kuhn. *The Structure of Scientific Revolutions* (University of Chicago Press, 1970), P. 210.
- P. Hobza, V. Špirko, Z. Havlas, K. Buchhold, B. Reimann, H.-D. Barth, B. Brutschy. Anti-hydrogen bond between chloroform and fluorobenzene. *Chem. Phys. Lett.* **299**, 180 (1999).
- B. Reimann, K. Buchhold, S. Vaupel, B. Brutschy, Z. Havlas, P. Hobza. Improper, blue-shifting hydrogen bond between fluorobenzene and fluoroform, *J. Phys. Chem. A* **105**, 5560 (2001).
- S.N. Delanoye, W.A. Herrebout, B.J. van der Veken. Blue shifting hydrogen bonding in the complexes of chlorofluoro haloforms with acetone-*d*₆ and oxirane-*d*₄, *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 11854 (2002).
- H. Primas. *Chemistry, Quantum Mechanics and Reductionism. Perspectives in Theoretical Chemistry* (Springer, 1983).
- G.R. Desiraju. The book review “Essays in the philosophy of chemistry. Edited by E. Scerri and G. Fisher (Oxford University Press, 2016)”. *Curr. Sci.* **112**, 2488 (2017).
- T.S. Moore, T.F. Winmill. CLXXVII. – The state of amines in aqueous solution, *J. Chem. Soc.* **101**, 1635 (1912).
- M. L. Huggins. Thesis in *Advanced Inorganic Chemistry Course* (University of California, 1919).
- M.L. Huggins. 50 years of hydrogen bond theory. *Angew. Chem. Internat. Edit.* **10**, 147 (1917).
- W.M. Latimer, W.H. Rodebush. Polarity and ionization from the standpoint of the theory of valence, *J. Am. Chem. Soc.* **42**, 1419 (1920).
- L. Pauling. The shared-electron chemical bond. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **14**, 359 (1928).
- E.S. Kryachko. Neutral blue-shifting and blue-shifted hydrogen bonds. In: *Hydrogen Bonding – New Insights*. Edited by S. Grabowski (Springer, 2006), P. 293.
- G.N. Lewis. *Valence and Structure of Atoms and Molecules* (Chemical Catalog, 1923), Ch. 12.
- IUPAC, Compendium of Chemical Terminology, Gold Book, Version 2.3.3, 2014.
- E. Arunan, G. R. Desiraju, R. A. Klein, J. Sadlej, S. Scheiner, I. Alkorta, D.C. Clary, R.H. Crabtree, J.J. Dannenberg, P. Hobza, H.G. Kjaergaard, A.C. Legon, B. Menicucci, D.J. Nesbitt. Defining the hydrogen bond: An account (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* **83**, 1619 (2011).
- Дж. Пинментел, О. Мак-Клеллан. *Водородная связь* (Мир, 1964), § 6.1.
- P. Schuster, G. Zundel, C. Sandorfy (eds.). *The Hydrogen Bond. Recent Developments in Theory and Experiments. Vol. II. Structure and Spectroscopy* (North-Holland, 1976), Ch. 12.
- Д. Дойч. *Структура реальности* (РХД, 2001).
- S.-G. Wang, Y.-X. Qiu, W.H.E. Schwarz. Bonding or nonbonding? Description or explanation? “Confinement bonding” of He@adamantane. *Chem. Eur. J.* **15**, 6032 (2009).
- A.D. McNaught, A. Wilkinson. IUPAC Compendium of Chemical Terminology (the “Gold Book”). On-line corrected version <http://goldbook.iupac.org> created by M. Nic, J. Jirat, B. Kosata; updates compiled by A. Jenkins (Blackwell Scientific Publications, 1997).
- H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O’Brien, R.F. Curl, R.E. Smalley. C₆₀ – buckminsterfullerene. *Nature* **318**, 162 (1985).
- H.W. Kroto. C₆₀ – buckminsterfullerene, the celestial sphere that fell to Earth. *Angew. Chem. Int. Edit.* **31**, 111 (1992).
- H.W. Kroto, A.W. Allafand, S.P. Balm. C₆₀: Buckminsterfullerene. *Chem. Rev.* **91**, 1213 (1991).
- https://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1996/press.html.
- E Osawa. (1970) Superaromaticity. *Kagaku (Chemistry)* **25**, 854 (in Jap.). Translated into English: *Phil. Trans. Roy. Soc. London A* **343**, 1 (1993).
- Д.А. Бочвар, Е.Г. Гальперн. О гипотетических системах: карбододекаэдр, s-икосаэдрон и карбо-с-икосаэдрон. *ДАН СССР* **209**, 610 (1973).
- R.E. Curl. Dawn of the fullerenes: Experiment and conjecture. *Rev. Mod. Phys.* **69**, 691 (1997).
- H.W. Kroto. Symmetry, space, stars, and C₆₀. *Rev. Mod. Phys.* **69**, 703 (1997).
- R. Smalley. Discovering the fullerenes. *Rev. Mod. Phys.* **69**, 723 (1997).
- J.P. Hare, H.W. Kroto. A postbuckminsterfullerene view of carbon in the galaxy. *Acc. Chem. Res.* **25**, 106 (1992).
- F. Diederich, R.L. Whetten. Beyond C₆₀: The higher fullerenes. *Acc. Chem. Res.* **25**, 119 (1992).
- P.J. Fagan, J.C. Calabrese, B. Malone. Metal complexes of buckminsterfullerene (C₆₀). *Acc. Chem. Res.* **25**, 134 (1992).

36. R.C. Haddon. (1992) Electronic structure, conductivity, and superconductivity of alkali-metal doped C_{60} . *Acc. Chem. Res.* **25**, 127 (1992).
37. J.M. Hawkins. Osmylation of C_{60} : Proof and characterization of the soccer-ball framework. *Acc. Chem. Res.* **25**, 150 (1992).
38. R.D. Johnson, D.S. Bethune, C.S. Yannoni. Fullerene structure and dynamics: A magnetic-resonance potpourri. *Acc. Chem. Res.* **25**, 169 (1992).
39. S.W. McElvany, M.M. Ross, J.H. Callahan. Characterization of fullerenes by mass spectrometry. *Acc. Chem. Res.* **25**, 162 (1992).
40. R.E. Smalley. Self-assembly of the fullerenes. *Acc. Chem. Res.* **25**, 98 (1992).
41. J.H. Weaver. Fullerenes and fullerides: Photoemission and scanning tunneling microscopy studies. *Acc. Chem. Res.* **25**, 143 (1992).
42. F. Wudl. The chemical properties of buckminsterfullerene (C_{60}) and the birth and infancy of fullerooids. *Acc. Chem. Res.* **25**, 157 (1992).
43. J. Cioslowski. *Electronic Structure Calculations of Fullerenes and Their Derivatives* (Oxford University Press, 1995).
44. А.В. Елецкий, Б.М. Смирнов. Фуллерены и структуры углерода. *УФХ* **165**, 977 (1995).
45. K. Hedberg, L. Hedberg, D.S. Bethune, C.A. Brown, H.C. Dorn, R.D. Johnson, M. Devries. Bond lengths in free molecules of buckminsterfullerene, C_{60} , from gas-phase electron diffraction. *Science* **254**, 410 (1991).
46. M. Arndt, O. Nairz, J. Vos-Andreae, C. Keller, G. van der Zouw, A. Zeilinger. Wave-particle duality of C_{60} molecules. *Nature* **401**, 680 (1999).
47. A.I.M. Rae. Quantum physics – Waves, particles and fullerenes. *Nature* **401**, 651 (1999).
48. D.A. García-Hernández, A. Manchado, P. García-Lario, L. Stanghellini, E. Villaver, R.A. Shaw, R. Szczerba, J.V. Perea-Calderón. Formation of fullerenes in H-containing planetary nebulae. *Astrophys. J. Lett.* **724**, L39 (2010).
49. R.C. Haddon, A.F. Hebard, M.J. Rosseinsky, D.W. Murphy, S.J. Duclos, K.B. Lyons, B. Miller, J.M. Rosamilia, R.M. Fleming, A.R. Kortan, S.H. Glarum, A.V. Makhija, A.J. Muller, R.H. Eick, S.M. Zahurak, R. Tycko, G. Dabagh, F.A. Thiel. Conducting films of C_{60} and C_{70} by alkali-metal doping. *Nature* **350**, 320 (1991).
50. M. Kuhn *et al.* Atomically resolved phase transition of fullerene cations solvated in helium droplets. *Nature Comm.* **7**, 13550 (2016).
51. D. Xu, Y. Gao, W. Jiang. Unusual spin-polarized electron state in fullerene induced by carbon adatom defect. *Nanoscale* **9**, 7875 (2017).
52. E.K. Campbell, J.P. Maier. Perspective: C_{60}^+ and laboratory spectroscopy related to diffuse intrastellar bands. *J. Chem. Phys.* **146**, 160901 (2017).
53. J. Cioslowski, E.D. Fleischmann. (1991) Endohedral complexes: atoms and ions inside the C_{60} cage. *J. Chem. Phys.* **94**, 3730.
54. Див. на youtube “He atom trapped inside C_{60} ”: <https://www.youtube.com/watch?v=Cm6vXNPki-o>.
55. M. Saunders, H.A. Jiménez-Vázquez, R.J. Cross, S. Mroczkowski, M.L. Gross, D.E. Giblin, R.J. Poreda. Incorporation of helium, neon, argon, krypton, and xenon into fullerenes using high-pressure. *J. Am. Chem. Soc.* **116**, 2193 (1994).
56. M. Saunders, H.A. Jiménez-Vázquez, R.J. Cross, R.J. Poreda. Stable compounds of helium and neon: $He@C_{60}$ and $Ne@C_{60}$. *Science* **259**, 1428 (1993).
57. T. Weiske, H. Schwarz, D.E. Giblin, M.L. Gross. High-energy collisions of $Kr@C_{60}^+$ with helium. Evidence for the formation of $HeKr@C_{60}^+$. *Chem. Phys. Lett.* **227**, 87 (1994).
58. M. Bühl, W. Thiel. Ab initio helium NMR chemical shifts of endohedral fullerene compounds $He@C_n$ ($n = 32-180$). *Chem. Phys. Lett.* **233**, 585 (1995).
59. R. Tonner, G. Frenking, M. Lein, P. Schwerdtfeger. Packed to the rafters: filling up C_{60} with rare gas atoms. *Chem. Phys. Chem.* **12**, 2081 (2011).
60. H.J. Cooper, C.L. Hendrickson, A.G. Marshall. Direct detection and quantitation of $He@C_{60}$ by ultrahigh-resolution Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. *J. Am. Soc. Mass. Spectr.* **13**, 1349 (2002).
61. A.A. Popov, S.F. Yang, L. Dunsch. Endohedral fullerenes. *Chem. Rev.* **113**, 5989 (2013).
62. R.J. Cross. Vibration-rotation spectroscopy of molecules trapped inside C_{60} . *J. Phys. Chem. A* **112**, 7152 (2008).
63. M.Z. Xu, M. Jiménez-Ruiz, M.R. Johnson, S. Rols, S.F. Ye, M. Carravetta, M.S. Denning, X.G. Lei, Z. Bačić, A.J. Horsewill. Confirming a predicted selection rule in inelastic neutron scattering spectroscopy: The quantum translator-rotator H_2 entrapped inside C_{60} . *Phys. Rev. Lett.* **113**, 123001 (2014) and references therein.
64. T. Sternfeld, R.E. Hoffman, M. Saunders, R.J. Cross, M.S. Syamala, M. Rabinovitz. Two helium atoms inside fullerenes: Probing the internal magnetic field in C_{60}^{6-} and C_{70}^{6-} . *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 8786 (2002).
65. S. Osuna, M. Swart, M. Solà. The chemical reactivity of fullerenes and endohedral fullerenes: A theoretical perspective. In: *Carbon Bonding and Structures: Advances in Physics and Chemistry*. Edited by M.V. Putz (Springer, 2011), P. 57.
66. R.F. Peng, S.J. Chu, Y.M. Huang, H.J. Yu, T.S. Wang, B. Jin, Y.B. Fu, C.R. Wang. Preparation of $He@C_{60}$ and $He_2@C_{60}$ by an explosive method. *J. Mater. Chem.* **19**, 3602 (2009).
67. M. Bühl, S. Patchkovskii, W. Thiel. Interaction energies and NMR chemical shifts of noble gases in C_{60} . *Chem. Phys. Lett.* **275**, 14 (1997).

68. A. Khong, H.A. Jiménez-Vázquez, M. Saunders, R.J. Cross, J. Laskin, T. Peres, C. Lifshitz, R. Strongin, A.B. Smith. An NMR study of He₂ inside C₇₀. *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 6380 (1998).
69. M.S. Syamala, R.J. Cross, M. Saunders. ¹²⁹Xe NMR spectrum of xenon inside C₆₀. *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 6216 (2002).
70. M. Saunders, R.J. Cross. Putting nonmetals into fullerenes. In: *Endofullerenes: A New Family of Carbon Clusters*. Edited by T. Akasaka, Sh. Nagase (Kluwer, Dordrecht, 2002), Ch. 1, p. 1.
71. N. Bartlett. Xenon hexafluoroplatinate(V) Xe+[PtF₆]⁻. *Proc. Chem. Soc.* 218 (1962).
72. L. Graham, O. Graudejus, N.K. Jha, N. Bartlett. Concerning the nature of XePtF₆. *Coord. Chem. Rev.* **197**, 321 (2000).
73. J. Cioslowski, K. Raghavachari. Electrostatic potential, polarization, shielding, and charge transfer in endohedral complexes of the C₆₀, C₇₀, C₇₆, C₇₈, C₈₂, and C₈₄ clusters. *J. Chem. Phys.* **98**, 8734 (1993).
74. J. Cioslowski. Endohedral chemistry: Electronic structures of molecules trapped inside the C₆₀ cage. *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 4139 (1991).
75. Y. Wang, D. Tomanek, R.S. Ruoff. Stability of M@C₆₀ endohedral complexes. *Chem. Phys. Lett.* **208**, 79 (1993).
76. S.C. Erwin. Electronic structure of the alkali-intercalated fullerides, endohedral fullerenes, and metal-adsorbed fullerenes. In *Buckminsterfullerene*. Edited by W.E. Billups, M.A. Ciofolini (VCH, 1993), P. 217.
77. K. Jackson, E. Kaxiras, M.R. Pederson. Bonding of endohedral atoms in small carbon fullerenes. *J. Phys. Chem.* **98**, 7805 (1994).
78. E.S. Kryachko, T.Y. Nikolaienko. He₂@C₆₀: Thoughts of the concept of a molecule and of the concept of a bond in quantum chemistry. *Int. J. Quantum Chem.* **115**, 859 (2015).
79. T.Y. Nikolaienko, E.S. Kryachko. Formation of dimers of light noble atoms under encapsulation within fullerene's voids. *Nanoscale Res. Lett.* **10**, 185 (2015).
80. M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H.P. Hratchian, A.F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J.L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, Jr. J.A. Montgomery, J.E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J.J. Heyd, E. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, N.J. Millam, M. Klene, J.E. Knox, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, V.G. Zakrzewski, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, S. Dapprich, A.D. Daniels, Ö. Farkas, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, J. Cioslowski, D.J. Fox. *Gaussian 09. Revision A.02. Gaussian Inc.* (Wallingford CT, 2009).
81. Y. Zhao, D.G. Truhlar. The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: Two new functionals and systematic testing of our M06-class functionals and 12 other functionals. *Theor. Chem. Acc.* **120**, 15 (2008).
82. Y. Zhao, D.G. Truhlar. Density functionals with broad applicability in chemistry. *Acc. Chem. Res.* **41**, 157 (2008).
83. H. Dodziuk, G. Dolgonos, O. Lukin. Molecular mechanics study of endohedral fullerene complexes with small molecules. *Carbon* **39**, 1907 (2001).
84. H. Dodziuk. Modeling complexes of H₂ molecules in fullerenes. *Chem. Phys. Lett.* **410**, 39 (2005).
85. G. Dolgonos. How many hydrogen molecules can be inserted into C₆₀? Comments on the paper 'AM1 treatment of endohedrally hydrogen doped fullerene, nH₂@C₆₀' by L. Türker and S. Erkoç [J. Mol. Struct. (Theochem) **638**, 37 (2003)]. *J. Mol. Struct. (Theochem)* **732**, 239 (2005).
86. G. Dolgonos. A commentary on "Density functional calculation of hydrogen-filled C₆₀ molecules" by C.-K. Yang [Carbon **45**, 2451 (2007)]. *Carbon* **46**, 704 (2008).
87. S. Grimme, C. Mück-Lichtenfeld, J. Antony. Noncovalent interactions between graphene sheets and in multi-shell (hyper)fullerenes. *J. Phys. Chem. C* **111**, 11199 (2007).
88. H. Kruse, S. Grimme. Accurate quantum chemical description of non-covalent interactions in hydrogen filled endohedral fullerene complexes. *J. Phys. Chem. C* **113**, 17006 (2009).
89. C. Mück-Lichtenfeld, S. Grimme, L. Kobryn, A. Sygula. Inclusion complexes of buckycatcher with C₆₀ and C₇₀. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12**, 7091 (2010).
90. A. Krapp, G. Frenking. Is this a chemical bond? A theoretical study of Ng₂@C₆₀ (Ng = He, Ne, Ar, Kr, Xe). *Chem. Eur. J.* **13**, 8256 (2007).
91. J.F. Ogilvie. The nature of the chemical bond. *J. Chem. Ed.* **67**, 280 (1990).
92. G.B. Bacskay, J.R. Reimers, S. Nordholm. The mechanism of covalent bonding. *J. Chem. Ed.* **74**, 1494 (1997).
93. J.N. Murrell, T.G. Wright, D. Bosanac. A search for bound levels of the van der waals molecules: H₂(a³Σ_u⁺), HeH(X²Σ⁺), LiH(a³Σ⁺) and LiHe(X²Σ⁺). *J. Mol. Struct. (Theochem)* **591**, 1 (2002).
94. H. Olivares-Pilón, A.V. Turbiner. H₂⁺ and HeH: Approximating potential curves, rovibrational states. ArXIV: 1705.03608v1 (2017).
95. J.C. Slater. The normal state of helium. *Phys. Rev.* **32**, 349 (1928).

96. T.J. Giese, D.M. York. High-level ab initio methods for calculation of potential energy surfaces of van der Waals complexes. *Int. J. Quantum. Chem.* **98**, 388 (2004).
97. I.G. Kaplan. *Intermolecular Interactions: Physical Picture, Computational Methods and Model Potentials* (Wiley, 2006).
98. H.-J. Werner, P.J. Knowles, R. Lindh, F.R. Manby, M. Schütz, P. Celani, G. Knizia, T. Korona, R. Lindh, A. Mitrushenkov, G. Rauhut, T.B. Adler, R.D. Amos, A. Bernhardsson, A. Berning, D.L. Cooper, M.J.O. Deegan, A.J. Dobyn, Eckert F, E. Goll, C. Hampel, A. Hesselmann, G. Hetzer, T. Hrenar, G. Jansen, C. Köppl, Y. Liu, A.W. Lloyd, R.A. Mata, A.J. May, S.J. McNicholas, W. Meyer, M.E. Mura, A. Nicklass, P. Palmieri, K. Pflüger, R. Pitzer, M. Reiher, T. Shiozaki, H. Stoll, A.J. Stone, R. Tarroni, T. Thorsteinsson, M. Wang, A. Wolf. MOLPRO, version 2010.1, a package of ab initio programs. See <http://www.molpro.net>.
99. H.J. Werner, P.J. Knowles, G. Knizia, F.R. Manby, M. Schütz. Molpro: A general – purpose quantum chemistry program package. *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* **2**, 242 (2012).
100. F. Luo, G.C. McBane, G. Kim, C.F. Giese, W.R. Gentry. The weakest bond: Experimental observation of helium dimer. *J. Chem. Phys.* **98**, 3564 (1993).
101. E.S. Meyer, J.C. Mester, I.F. Silvera. Comment on “The weakest bond: Experimental observation of helium dimer” [J. Chem. Phys. **98**, 3564 (1993)]. *J. Chem. Phys.* **100**, 4021 (1994).
102. F. Luo, G.C. McBane, G. Kim, C.F. Giese, W.R. Gentry. Response to “Comment on ‘The weakest bond: Experimental observation of helium dimer’ ” [J. Chem. Phys. **100**, 4021 (1994)] *J. Chem. Phys.* **100**, 4023 (1994).
103. R.J. Gdanitz. Accurately solving the electronic Schrödinger equation of atoms and molecules using explicitly correlated (r_{12}^-) MR-CI. The helium dimer (He_2) revisited. *Mol. Phys.* **99**, 923 (2001).
104. Y. Zhao, D.G. Truhlar. Comparative DFT study of van der Waals complexes: Rare-gas dimers, alkaline-earth dimers, zinc dimer, and zinc-rare-gas dimers. *J. Phys. Chem. A* **110** (15), 5121 (2006).
105. W. Cencek, K. Szalewicz. Ultra-high accuracy calculations for hydrogen molecule and helium dimer. *Int. J. Quantum Chem.* **108**, 2191 (2008).
106. M. Przybytek, W. Cencek, B. Jeziorski, K. Szalewicz. Pair potential with submillikelvin uncertainties and nonadiabatic treatment of the halo state of helium dimer. *Phys. Rev. Lett.* **119**, 123401 (2017).
107. J.P. Toennies, Helium clusters and droplets: Microscopic superfluidity and other quantum effects. *Mol. Phys.* **111**, 1879 (2013).
108. T. Havermeier, T. Jahnke, K. Kreidi, R. Wallauer, S. Voss, M. Schoffler, S. Schossler, L. Foucar, N. Neumann, J. Titze, H. Sann, M. Kuhnel, J. Voigtsberger, A. Malakzadeh, N. Sisourat, W. Schollkopf, H. Schmidt-Bocking, R.E. Grisenti, R. Dörner. Single photon double ionization of the helium dimer. *Phys. Rev. Lett.* **104**, 153401 (2010).
109. W. Schöllkopf, J.P. Toennies. Nondestructive mass selection of small van der Waals clusters. *Science* **266**, 1345 (1994).
110. J. Laskin, T. Peres, C. Lifshitz, M. Saunders, R.J. Cross, A. Khong. An artificial molecule of Ne_2 inside C_{70} . *Chem. Phys. Lett.* **285**, 7 (1998).
111. H. Dodziuk. Endohedral fullerene complexes and in-out isomerism in perhydrogenated fullerenes. In: *The Mathematics and Topology of Fullerenes*. Edited by F. Cataldo, A. Graovac, O. Ori (Springer, 2011), P. 117.
112. S. Iglesias-Groth, J. Breton, C. Girardet. Structure of the Van der Waals rare gas- C_{60} exohedral complexes $[(\text{C}_{60})(\text{RG})_n; n = 1, 2]$. *Chem. Phys.* **237**, 285 (1998).
113. A. Hirsch. The chemistry of the fullerenes. Thieme, Stuttgart (1994).
114. M.J. Arce, A.L. Viado, Y.Z. An, S.I. Khan, Y. Rubin. Triple scission of a six-membered ring on the surface of C_{60} via consecutive pericyclic reactions and oxidative cobalt insertion. *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 3775 (1996).
115. L. Becker, R.J. Poreda, J.L. Bada. Extraterrestrial helium trapped in fullerenes in the sudbury impact structure. *Science* **272**, 249 (1996).
116. J.C. Hummelen, M. Prato, F. Wudl. There is a hole in my bucky. *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 7003 (1995).
117. R.L. Murry, G.E. Scuseria. Theoretical evidence for a C_{60} window mechanism. *Science* **263**, 791 (1994).
118. C.M. Stanisky, J. Cross, R.J. Cross, M. Saunders, M. Murata, Y. Murata, K. Komatsu. Helium entry and escape through a chemically opened window in a fullerene. *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 299 (2005).
119. R. Murry, D.L. Strout, G.K. Odom, G.E. Scuseria. Role of sp^3 carbon and 7-membered rings in fullerene annealing and fragmentation. *Nature* **366**, 665 (1993).
120. R. Shimshi, A. Khong, H.A. Jiménez-Vázquez, R.J. Cross, M. Saunders. Release of noble gas atoms from inside fullerenes. *Tetrahedron* **52**, 5143 (1996).
121. R.B. Darzynkiewicz, G.E. Scuseria. Noble gas endohedral complexes of C_{60} buckminsterfullerene. *J. Phys. Chem. A* **101**, 7141 (1997).
122. S. Patchkovskii, W. Thiel. How does helium get into buckminsterfullerene? *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 7164 (1996).
123. S. Maheshwari, D. Chakraborty, N. Sathyamurthy. Possibility of proton motion through buckminsterfullerene. *Chem. Phys. Lett.* **315**, 181 (1999).
124. S. Osuna, M. Swart, M. Solà. Reactivity and regioselectivity of noble gas endohedral fullerenes $\text{Ng}@\text{C}_{60}$ and $\text{Ng}_2@\text{C}_{60}$ ($\text{Ng} = \text{He-Xe}$). *Chem. Eur. J.* **15**, 13111 (2009).

125. C.N. Ramachandran, D. Roy, N. Sathyamurthy. Host-guest interaction in endohedral fullerenes. *Chem. Phys. Lett.* **461**, 87 (2008).
126. T. Weiske, D.K. Böhme, J. Hrušák, W. Krätschmer, H. Schwarz. Endohedral cluster compounds – inclusion of helium within C₆₀⁺ and C₇₀⁺ through collision experiments. *Angew. Chem. Int. Edit. Engl.* **30**, 884 (1991).
127. P.-O. Löwdin. In: *Molecules in Physics, Chemistry, and Biology. Vol II.* Edited by J. Maruani (Kluwer, 1988), P. 3.
128. P.-O. Löwdin. On nuclear motion and the definition of molecular structure. *J. Mol. Struct. (Theochem)* **76**, 13 (1991).
129. E.S. Kryachko. The force field picture of molecular shape response. *Int. J. Quantum. Chem.* **108**, 1930 (2008).
130. E.S. Kryachko. Stability and protonation of multielectron systems: The concept of proton affinity. I. Vague limits. *Int. J. Quantum Chem.* **111**, 1792 (2011) and references therein.
131. G. Leroy. Stability of chemical species. *Int. J. Quantum Chem.* **23**, 271 (1983).
132. B. Sutcliffe. Some observations on P.-O. Löwdin's definition of a molecule. *Int. J. Quantum Chem.* **90**, 66 (2002).
133. R.G. Woolley, B.T. Sutcliffe. P.-O. Löwdin and the quantum mechanics of molecules. In: *Fundamental World of Quantum Chemistry. A Tribute to the Memory of Per-Olov Löwdin. Vol. 1.* Edited by E.J. Brändas, E.S. Kryachko (Kluwer, 2003), P. 21.
134. J. Miller. Efimov trimers imaged for the first time. *Phys Today* **68**, 10 (2015) and references therein.
135. E. Cerpa, A. Krapp, R. Flores-Moreno, K.J. Donald, G. Merino. Influence of Endohedral Confinement on the Electronic Interaction between He atoms: A He₂@C₂₀H₂₀ case study. *Chem. Eur. J.* **15**, 1985 (2009).
136. S.G. Wang, Y.X. Qiu, W.H.E. Schwarz. Antibond breaking – the formation and decomposition of He@Adamantane: Descriptions, explanations, and meaning of concepts. *Chem. Eur. J.* **16**, 9107 (2010).
137. W.L. Zou, Y. Liu, W.J. Liu, T. Wang, J.E. Boggs. He@Mo₆Cl₈F₆: A stable complex of helium. *J. Phys. Chem. A* **114**, 646 (2010).
138. M. Khatua, S. Pan, P.K. Chattaraj. Movement of Ng₂ molecules confined in a C₆₀ cage: An ab initio molecular dynamics study. *Chem. Phys. Lett.* **610**, 351 (2014).
139. W.E. Curtis. A new band spectrum associated with helium. *Proc. Roy. Soc. London Ser. A* **89**, 146 (1913).
140. N. Bonifaci, Z. Li, J. Eloranta, S.L. Fiedler. Interaction of helium Rydberg state molecules with dense helium. *J. Phys. Chem. A* **120**, 9019 (2016).
141. G.A. Olah, D.A. Klumpp. *Superelectrophiles and Their Chemistry* (Wiley, 2008).
142. L. Pauling. The normal state of the helium molecule – ions He₂⁺ and He₂²⁺. *J. Chem. Phys.* **1**, 56 (1933).
143. J. Hernández-Rojas, J. Bretón, J.M.G. Llorente. On polarization effects in endohedral fullerene complexes. *Chem. Phys. Lett.* **235**, 160 (1995).
144. L. Huang, L. Massa, J. Karle. Quantum kernels and quantum crystallography: Applications in biochemistry. In: *Quantum Biochemistry.* Edited by C.F. Matta (Wiley-VCH, 2010), Vol. I, P. 1.
145. F. Neese. The ORCA program system. *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* **2**, 73 (2012).
146. A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs. Fully optimized contracted Gaussian-basis sets for atoms Li to Kr. *J. Chem. Phys.* **97**, 2571 (1992).
147. A. Schäfer, C. Huber, R. Ahlrichs. Fully optimized contracted Gaussian-basis sets of triple zeta valence quality for atoms Li to Kr. *J. Chem. Phys.* **100**, 5829 (1994).
148. E.D. Glendening, C.R. Landis, F. Weinhold. Natural bond orbital methods. *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* **2**, 1 (2012).
149. A.E. Reed, L.A. Curtiss, F. Weinhold. Intermolecular interactions from a natural bond orbital, donor-acceptor viewpoint. *Chem. Rev.* **88**, 899 (1988).
150. F. Weinhold. Natural bond orbital methods. In: *Encyclopedia of Computational Chemistry, Vol. 3.* Edited by P. von R. Schleyer, N.L. Allinger, T. Clark et al. (Wiley, 1998), p. 1792.
151. F. Weinhold, C.R. Landis. *Valency and Bonding: A Natural Bond Orbital Donor-Acceptor Perspective* (Cambridge University Press, 2005).
152. A.E. Reed, R.B. Weinstock, F. Weinhold. Natural population analysis. *J. Chem. Phys.* **83**, 735 (1985).
153. T.Y. Nikolaienko, L.A. Bulavin, D.M. Hovorun. JANPA: An open source cross-platform implementation of the natural population analysis on the Java platform. *Comput. Theor. Chem.* **1050**, 15 (2014).
154. JANPA: A cross-platform open-source implementation of NPA with Java. Version:1.03 [<http://janpa.sourceforge.net>].
155. T.Yu. Nikolaenko, E.S. Kryachko, G.A. Dolgonos. On the existence of He-He bond in the endohedral fullerene He₂@C₆₀. *J. Comput. Chem.* in press (2018).
156. A. Herráez. Biomolecules in the computer: Jmol to the rescue. *Biochem. Mol. Biol. Educ.* **34**, 255 (2006).
157. R.M. Hanson. Jmol – a paradigm shift in crystallographic visualization. *J. Appl. Crystallogr.* **43**, 1250 (2010).
158. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. *Квантовая механика. Нерелятивистская теория* (ГИФМЛ, 1963), С. 703.
159. V. Barone. Anharmonic vibrational properties by a fully automated second-order perturbative approach. *J. Chem. Phys.* **122**, 014108 (2005).
160. T.Y. Nikolaienko, L.A. Bulavin, D.M. Hovorun. Analysis of 2-deoxy-D-ribofuranose molecule conformational capacity with the quantum-mechanical density functional method. *Biopolym. Cell* **27** (1), 74 (2011).

Одержано 26.01.18

G.A. Dolgonos, E.S. Kryachko, T.Yu. Nikolaienko

ON THE PROBLEM OF He–He BOND
IN THE ENDOHEDRAL FULLERENE He₂@C₆₀

S u m m a r y

For more than twenty years, the endohedral fullerene cavity is attracting a permanent attention of experimenters and theorists, computational chemists and physicists, who apply their efforts to simulate encapsulated atoms and molecules in the fullerene cavity on computers and analyze the arising phenomena of atomic bonding. In this work, recent developments concerning the endohedral fullerene He₂@C₆₀, in particular, its experimental observation and relevant computational works, are reviewed. On the one hand, the dihelium He₂ embedded into the C₆₀ cavity is observed experimentally. On the other hand,

the computer simulation shows that each of the He atoms is characterized by an insignificant charge transfer to C₆₀, so that the He dimer exists as a partially charged (He^{+δ})₂ entity. The key issue of the work concerns the existence of a bond between those two helium atoms. Since the bond is created between two particles, we assert that it suffices to define the bond on the basis of the molecular Löwdin's postulate and use it to study the He dimer in the C₆₀ cavity in terms of the He–He potential energy well. It was analytically demonstrated that this well can contain at least one bound (ground) state. Therefore, according to Löwdin's postulate, which is naturally anticipated in quantum theory, the conclusion is drawn that the (He^{+δ})₂ entity is a diatomic molecule, in which two heliums are bound with each other. On the basis of those arguments, the concept of endohedral fullerene stability is proposed to be extended.