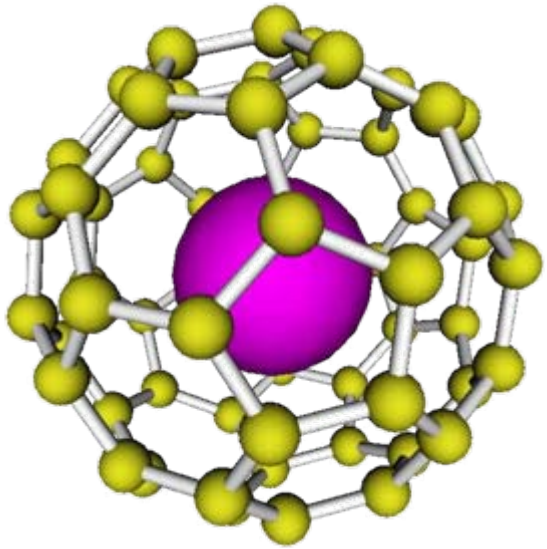
A_nC_m - экзоэдральные соединения

$A_n@C_m$ – эндоэдральные соединения

Диаметр C_{60} порядка $7A^0$,

диаметр его внутренней свободной сферы порядка 5 A^0, атомные «радиусы» металлов порядка 1-3 A^0 (0,1 - 0,3 нм). (1 A^0 = 0,1 нм)

КВАНТОВЫЕ ПОГРЕМУШКИ – ЭНДОЭДРАЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ



- Медицина
- Микроэлектроника
- Производство материалов

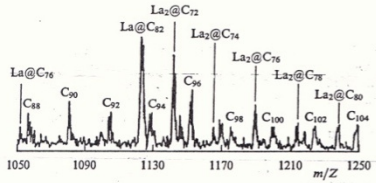
Радиусы эндоэдралов порядка 0,4 нм

- ✓Самые высокотемпературные сверхпроводники (T~100K)
- ✓Полупроводники с регулируемой зоной запрета
- ✓Химическая изоляция инкапсулированного элемента

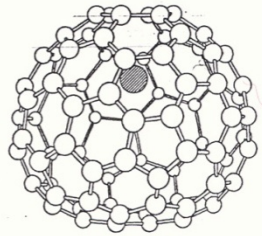
ЭЛЕМЕНТЫ, С КОТОРЫМИ ПОЛУЧЕНЫ ЭНДОЭДРАЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

I	II	IIIb	IVb	Vb	VIb	VIIb	VIIIb			Ib	IIb	III	IV	V	VI	VII	0
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac**	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Uun	Uuu	Uub		Uuq		Uuh		
Lanthanides *			Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
Actinides **			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	

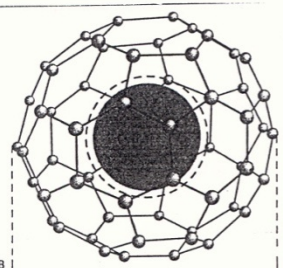
.. Rep. Prog. Phys. **63**, 843 (2000).
.. Phys. Rev. B **64**, 125402 (2001).
.. J. Phys. Chem. B **105**, 5839 (2001).
.. Adv. Mater. Proc. Mater. Sci. Forum **282**, 115 (1998).
.. Chem. Phys. Lett. **317**, 490 (2000).
.. J. Chem. Phys. **117**, 3484 (2002).
.. J. Chem. Phys. **112**, 2834 (2000).
.. Chem. Commun. (2004) 1206.
.. Phys. Rev. B. **72**, 153411 (2005).
.. Chem. Mater. **9** 1773 (1997).
.. M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P.C. Eklund, "Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes, Academic Press, San Diego, 1996, pp. 132-133.
.. J. Am. Chem. Soc **123** 181-182 (2001).
.. Nucl. Instruments and Methods in Physic Research B **243** 277-281 (2006).
.. J. Radioanal. Nuclear Chem. **255**(1) 155-158 (2003)
.. J. Phys. Chem. A **104** 3940-3942 (2000)
.. J. Am. Chem. Soc. **129** 5131-5138 (2007)

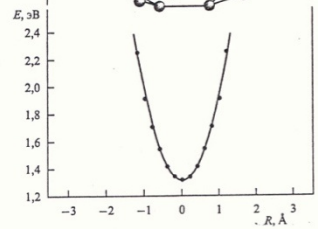


Полученный методом лазерной десорбции времяпролетный масс-спектр растворимого экстракта сажи, образованной в результате электродугового термического распыления графитового стержня, внутренняя полость которого заполнена смесью порошка La_2O_3 с аморфным углеродом

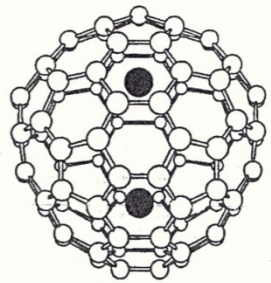


Структура молекулы $Ca@C_{82}$ (изомер III), полученная путем согласования ЯМР-спектров ^{13}C с результатами последовательных квантовомеханических расчетов

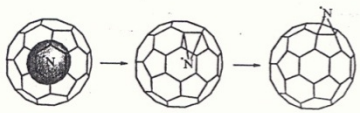




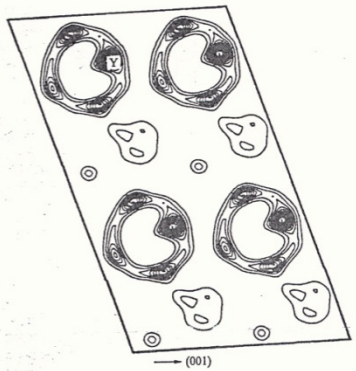
Положение атома азота в эндоэдральной молекуле $N@C_{60}$, вычисленное в работах на основании обработки спектров ЭПР этого соединения.



Структура молекулы $Sc_2@C_{82}$, восстановленная на основа-из спектров ЯМР этих молекул, растворенных в CS_2

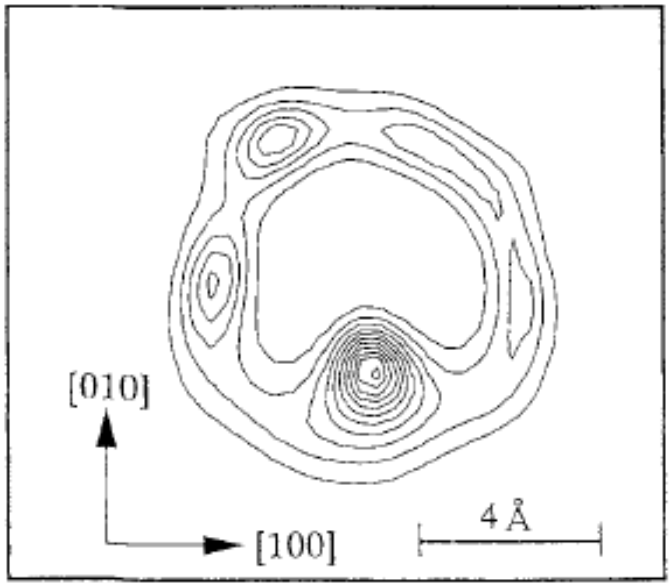


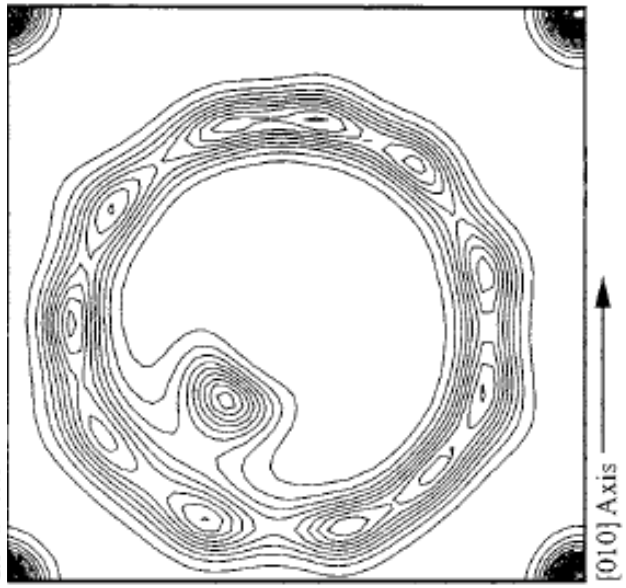
Модель термического распада молекулы $N@C_{60}$

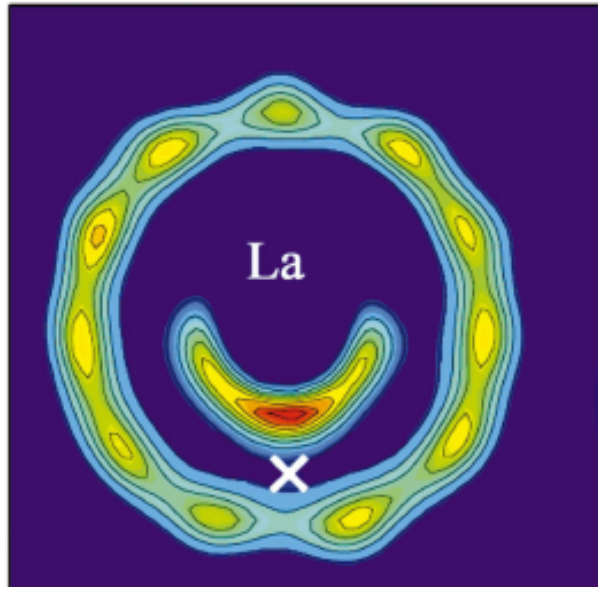


Восстановленные на основании рентгеноструктурных измерений карты электронной плотности молекул в кристалле $Y@C_{82}$. Контурными линиями показаны молекулы растворителя, внедренные в кристаллическую структуру.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТРУКТУРЫ ЭНДОЭДРАЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ (I)







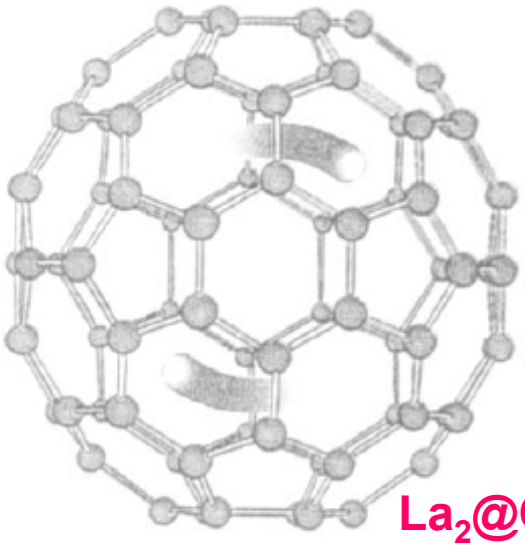
✓$Y@C_{82}$, $Sc@C_{82}$ имеют сходную структуру, и атом металла остается неподвижным. Упорядочивание допированных фуллеренов открыто для $Y@C_{82}$

✓$La@C_{82}$ металл не прилипает к поверхности и совершает движение вдоль ближайшего шестиугольника

Информация об электрических и магнитных полях

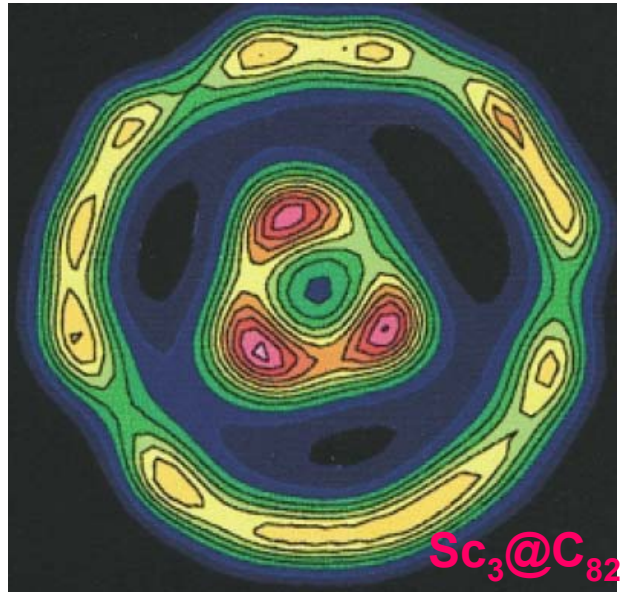
Chem. Phys. Lett. **298,** 79 (1998)
J. Phys. Chem. **95,** 7564 (1991)

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТРУКТУРЫ ЭНДОЭДРАЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ (II)



$La_2@C_{80}$

$Sc_2@C_{84}$



$Sc_3@C_{82}$

$La_2@C_{80}$ очень устойчивая структура с конфигурацией $(La^{3+})_2@C_{80}^{6-}$
Получены также $Sc_2@C_{84}$, $Sc_3@C_{82}$ (**первый инкапсулированный кластер**), $Sc_4@C_{82}$

Phys. Rev. B **69**, 113412 (2004)
Phys. Rev. Lett. **83,** 2214 (1999)

ГЕТЕРОФУЛЛЕРЕНЫ
ГЕТЕРОЭНДОЭДРАЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

$La_2@C_{79}N$ **$La_2@C_{79}N^+$**

Расстояние между La – La:

0.3585 nm **0.3622 nm**

дополнительный электрон мешает расталкиванию

Эндоэдральные металлофуллерены (ЭМФ)

23.10.2013

Некоторые ЭМФ позволяют создавать новые металлические кластеры, которые не существуют вне фуллеренового каркаса.

Эндоэдральные металлофуллерены с триметаллическим азотным кластером

($A_3N@C_{2n}$ n=34-55, A=Sc, Y или лантаноиды)

имеют несколько потенциальных применений.

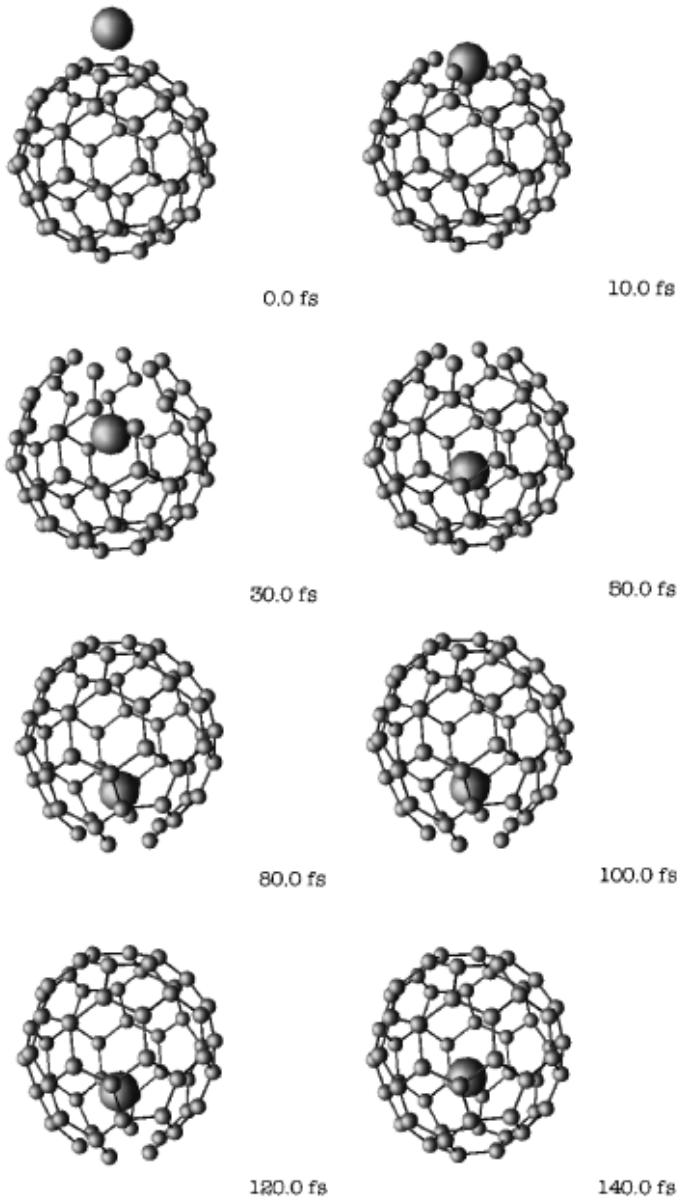
Например, для биомедицинского применения ЭМФ с триметаллическим азотным кластером обладают высокой химической и термической стабильностью и сопротивляемостью любым биологическим метаболическим процессам, которые позволяют изолировать токсичные ионы лантанидов без риска для биологических компонент.

Ряд таких ЭМФ может значительно повысить чувствительность к магнитному резонансу по сравнению с коммерческим контрастным веществом.

Компьютерное моделирование

Моделирование на суперкомпьютере университета в Токио процесса попадания атома Xe с энергией

160 эВ в центр шестиугольника фуллерена



Образование радиоактивных эндоэдральных фуллеренов

Синтез $^{7}Be@C_{60}$ I.

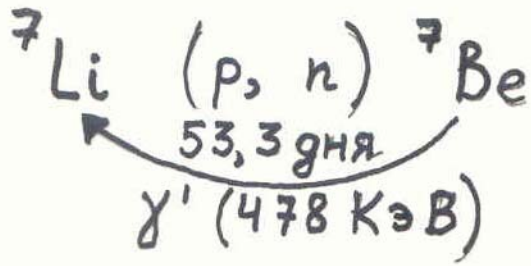
Порошок Li_2CO_3, фуллерены C_{60} смешивают по весу 1:1, завертывают в Al фольгу

Cyclotron Radio-Isotope Center, Tohoku University

Энергия протонов 16 МэВ, ток 3 мА, 8 часов

$^{7}Li\ (p,n)\ ^{7}Be$

Кинетическая энергия Be падает, Be проникает в фуллерены, растворяют в CS_2, фильтруют, масс-спектроскопия, определение эмиссии фотонов с энергией 478 КэВ из-за распада радиоактивного бериллия:



Синтез $^{7}Be@C_{60}$ II.

Обогащенный до 99,5% C_{60} в Al фольге

Тормозное излучение с энергией 50 МэВ

12 часов

(тормозятся электроны с энергией 300 МэВ)

$^{12}C\ (\gamma, \alpha n)\ ^{7}Be$

Ядра ^{7}Be попадают внутрь C_{60}, что фиксируется по спектру масс и по эмиссии фотонов с энергией 478 КэВ из-за распада радиоактивного бериллия.

СЖАТЫЙ АТОМ
Изменение скорости К – захвата электрона

$^{7}Li(p,n)^{7}Be \rightarrow$

$Be@C_{60} + e = Li@C_{60} + \nu$

T. Ohtsuki, H. Yuki, M. Muto, J. Kasagi, and K. Ohno

Enhanced Electron-Capture Decay Rate of 7Be Encapsulated in C60 Cages

Phys. Rev. Lett. **93**, 112501 (2004)

Определяют период полураспада ^{7}Be, инкапсулированного в фуллерен, и ^{7}Be в металле:

в $^{7}Be@C_{60}$	**52, 68 + 0,05 дня,**
в металле	**53, 12 + 0,05 дня**

Разница 0,83%

Использование ядерных методов для изменения инкапсулированного атома

Нейтронная активация, стимулирующий β- распад

2 часа тепловые нейтроны, $10^{12} – 10^{14}$ см$^{-2}$ с$^{-1}$:

$Gd@C_{82} + n$;

$^{161}Gd \rightarrow (\beta) \rightarrow {}^{161}Tb \rightarrow (\beta) \rightarrow {}^{161}Dy$; $Dy@C_{82}$

$Sm@C_{82} + n$;

$^{155}Sm \rightarrow (\beta) \rightarrow {}^{155}Eu \rightarrow (\beta) \rightarrow {}^{155}Gd$; $Gd@C_{82}$

10 часов тепловые нейтроны, 10^{14} см$^{-2}$ с$^{-1}$:

$^{139}La@C_{82} + n \rightarrow {}^{140}La@C_{82} \rightarrow (\beta) \rightarrow {}^{140}Ce@C_{82}$

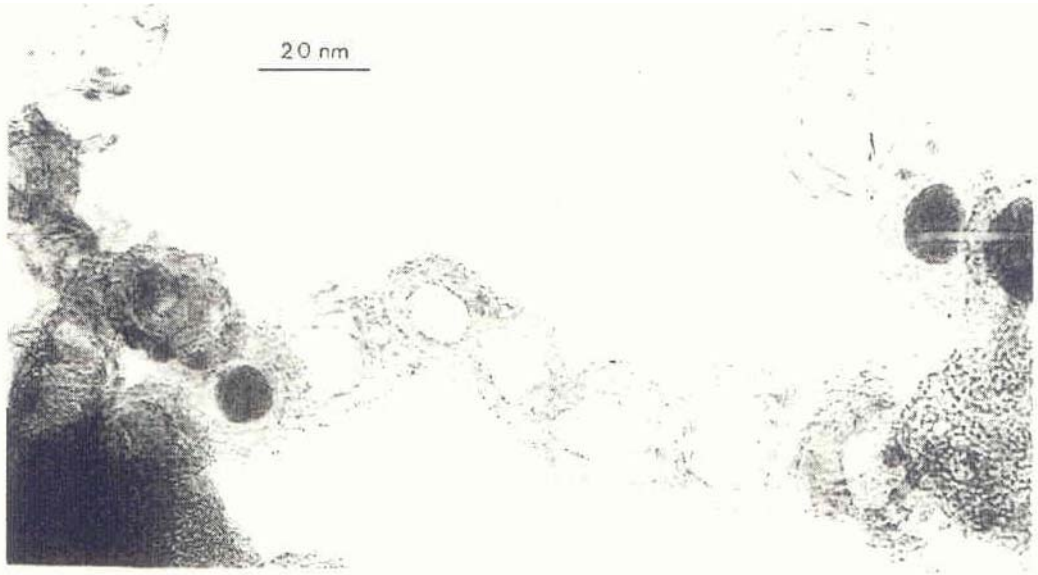
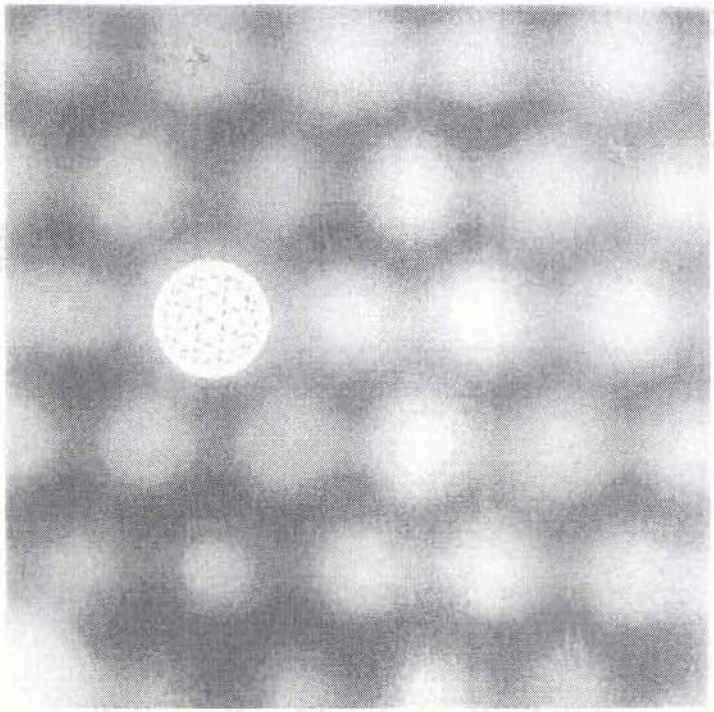


Fig. 11. TEM picture of nanochains.

Fig. 3. Three small buckyfootballs appear to grow inside a large buckyfootball.

СПОСОБЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭНДОЭДРАЛЬНОСТИ СТРУКТУРЫ ФУЛЛЕРЕНА

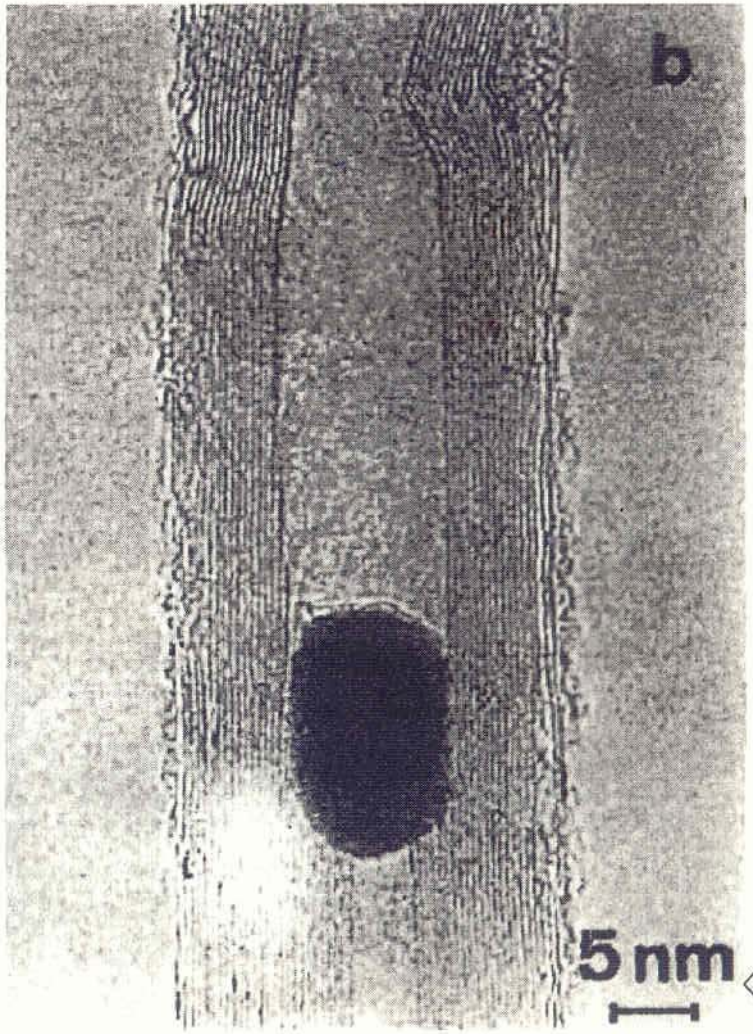
- Фрагментация, лазерная и столкновительная
- Сканирование туннельным микроскопом фуллеренов, осевших на кремниевой или медной поверхности (UHV-STM - Ultra high vacuum scanning tunneling microscope)
- Эксперименты по дифракции рентгеновских лучей, с последующей процедурой восстановления структуры
- Исследование спектров электронного парамагнитного резонанса
- Расчеты динамики образования фуллеренов



Результат сканирования третьего слоя $Sc_2@C_{84}$, осевшего на кремниевой поверхности

Shinohara H, Hayashi N, Sato H, Saito Y, Wang X D, Hashizume T and Sakurai T// *J. Phys. Chem.* **97** 13 438 (1993)

КВАНТОВЫЕ ПРОВОЛОКИ И БОЛЕЕ СЛОЖНЫЕ КОНСТРУКЦИИ (I)

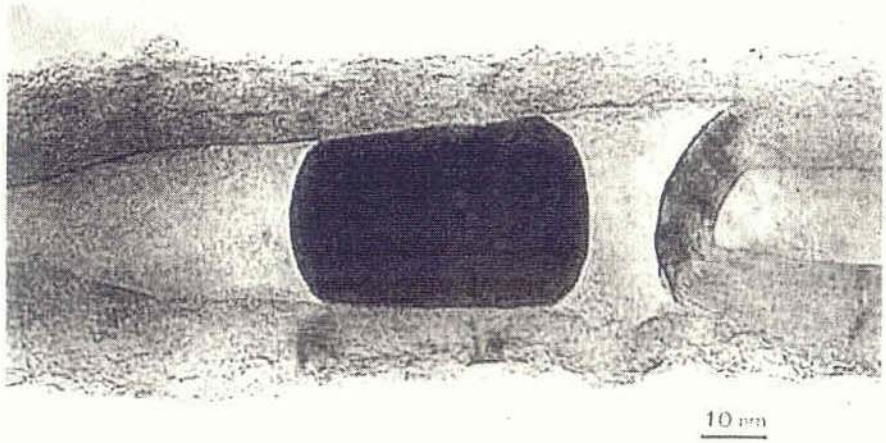


$CoSiO_2$

YC_2

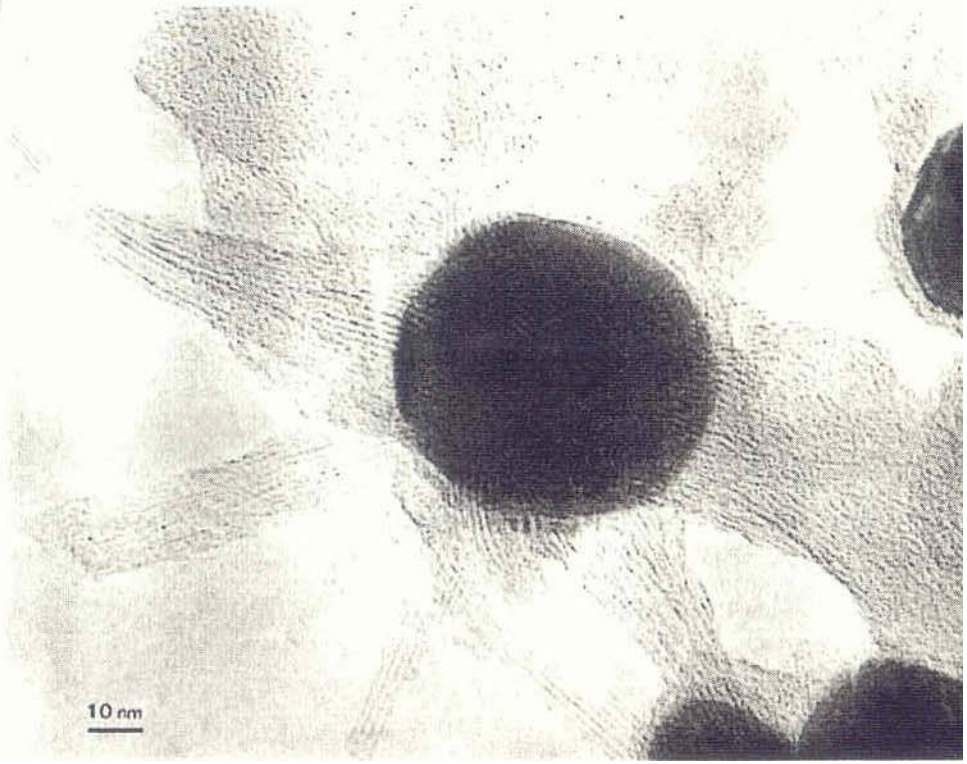
V. Ivanov et al p.15;
Y. Saito p.153 in
Carbon nanotubes
Edited by M. Endo
PERGAMON

КВАНТОВЫЕ ПРОВОЛОКИ И БОЛЕЕ СЛОЖНЫЕ КОНСТРУКЦИИ (II)



Ni

Ni-carbid

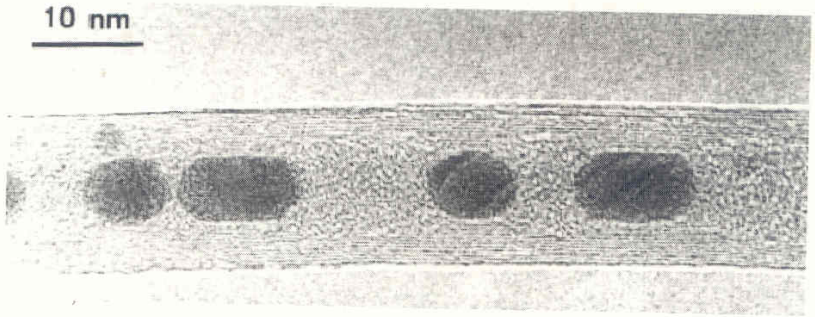


Перспективные направления

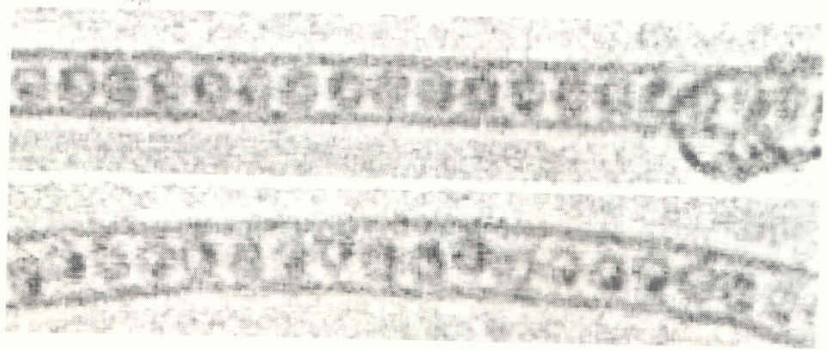
✓Инкапсулирование водорода

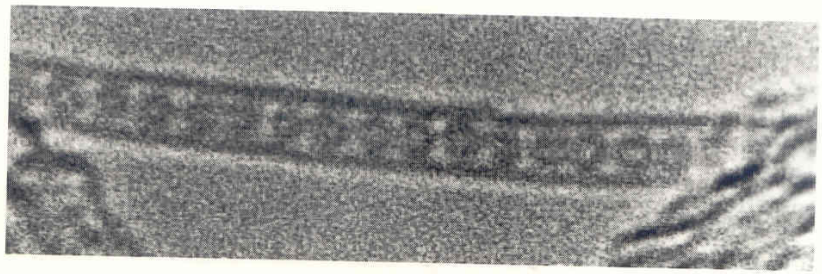
✓Инкапсулирование металлов

Y. Saito p.153 in
Carbon nanotubes
Edited by M. Endo
PERGAMON



Электронно-микроскопическое изображение многослойной углеродной нанотрубки, содержащей частицы серебра, полученное на трансмиссионном электронном микроскопе высокого разрешения.





Электронно-микроскопические изображения пиподов (т.е. углеродных нанотрубок содержащих фуллерены), полученные при помощи трансмиссионного электронного микроскопа высокого разрешения

УНИКАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ЭНДОЭДРАЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ: «КОМУ ЭТО НУЖНО»

- Сканирование поверхностей
  - ✓ Сбор радиоактивных элементов с поверхности

- Медицина
  - ✓ Химически изолируемый элемент

- Микроэлектроника
  - ✓ Регулируемая зона запрета
  - ✓ Квантовые проволоки

- Создание материалов с заданными свойствами
  - ✓ Высокотемпературные сверхпроводники
  - ✓ Возможность упорядоченной кристаллизации

- Хранение водорода