

ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА И ЯН-ТЕЛЛЕРОВСКИЕ ДЕФОРМАЦИИ В ФУЛЛЕРЕНОВОМ КОМПЛЕКСЕ $C_{60}^{\bullet-}$ –MDABCO⁺–TPC-I

А. В. Кузьмин^{a*}, С. С. Хасанов^a, Д. В. Конарев^b

^a Институт физики твердого тела им. Ю. А. Осипьяна
Российской академии наук
142432, Черноголовка, Московская обл., Россия

^b Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии
Российской академии наук
142432, Черноголовка, Московская обл., Россия

Поступила в редакцию 20 октября 2023 г.,
после переработки 28 ноября 2023 г.
Принята к публикации 28 ноября 2023 г.

Методами рентгеноструктурного анализа и квантово-химического моделирования рассмотрен кристалл слоистого органического проводника на основе анион-радикалов фуллерена, $C_{60}^{\bullet-}$ –MDABCO⁺–TPC-I. Изучена квазидвумерная электронная структура его проводящих фуллереновых слоев, типы деформации моноанионов $C_{60}^{\bullet-}$ и причины их возникновения с точки зрения ян-теллеровских взаимодействий. Показано, что кристаллографически неэквивалентные $C_{60}^{\bullet-}$ характеризуются разными искажениями каркасов, которые являются причиной существенных различий в электронных зонных диаграммах соответствующих фуллереновых слоев.

DOI: 10.31857/S0044451024040072

1. ВВЕДЕНИЕ

Полиароматические анионы с высокой симметрией могут быть основой для создания материалов с необычными физико-химическими свойствами [1]. Например, согласно теоретическим оценкам, основное состояние дианионов может быть триплетным, что перспективно для создания молекулярных магнетиков [2]. Одними из таких полиароматических анионов являются восстановленные формы фуллеренов C_{60}^{n-} . Получение ионных соединений фуллерена C_{60} в кристаллической форме позволило изучать структуру и свойства таких высокосимметричных молекул и комплексов на их основе экспериментально. Например, кристаллы соли M_3C_{60} (M — металл) с трианионами C_{60}^{3-} имеют кубическую симметрию и обладают металлической проводимостью. Более того, в этих соединениях наблюдается

переход в сверхпроводящее состояние при температурах 17–33 К [3]. Нейтральный C_{60} имеет высокую I_h симметрию и трехкратно вырожденную низшую свободную молекулярную орбиталь (НСМО). При образовании анионов C_{60}^{n-} в составе сложного ионного соединения НСМО орбиталь фуллерена заселяется дополнительными n электронами. Возможны случаи, когда аниону становится энергетически выгодно определенным образом деформироваться, понизив свою симметрию, и тем самым снять вырождение в своей электронной подсистеме. Такие взаимодействия называются ян-теллеровскими. Они часто наблюдаются в растворах с ионами высокосимметричных молекул, однако могут иметь место и в кристаллических формах ионных соединений, в том числе и в фуллереновых [4].

Представляют интерес слоистые анион-радикальные соли C_{60} с гексагональной или тригональной симметрией кристаллов. Кристаллы таких соединений проявляют металлические свойства в широком интервале температур и необычные магнитные состояния с сильной фрустрацией спинов из-за треугольного расположения

* E-mail: kuzminav@issp.ac.ru

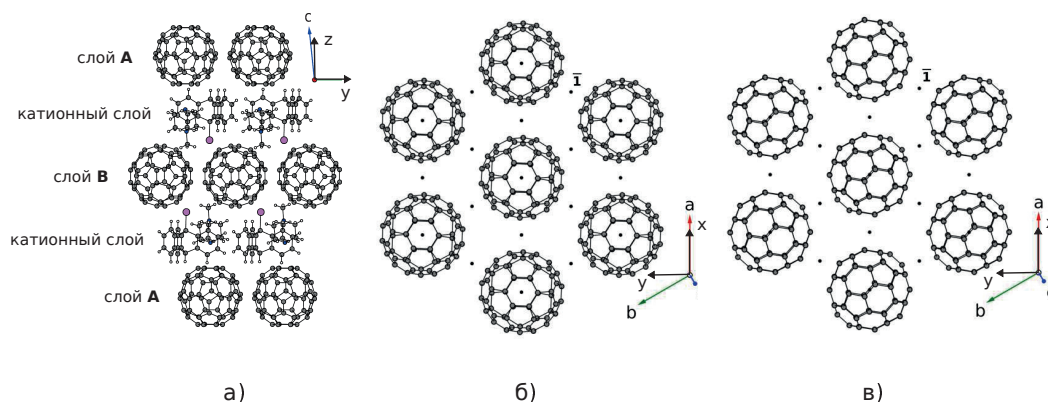


Рис. 1. а — Слоистая структура кристаллов $C_{60}^{\bullet-}$ -MDABCO⁺-TPC-I; б — вид слоя А вдоль направления c^* ; в — вид слоя В вдоль направления c^* ; а, b, c — направления кристаллографических осей координат, x, y, z — декартова система координат, соответствующая кристаллографической

$C_{60}^{\bullet-}$ [5–10]. В данной работе детально рассматривается молекулярная и электронная зонная структура фуллеренового анионного комплекса $C_{60}^{\bullet-}$ -MDABCO⁺-TPC-I с треугольной подрешеткой $C_{60}^{\bullet-}$. Уникальной особенностью комплекса является то, что в своем составе помимо фуллерена он имеет только C_3 -симметричные молекулы: катион MDABCO⁺ — N-метилдизазибициклооктана и TPC-I — триптицен-йодида. Использование высокосимметричных противоионов и молекул-спейсеров позволило сохранить высокую симметрию фуллереновых слоев, тем самым открывая возможность формирования нетривиальных коллективных состояний электронов в них. Комплекс изоструктурен ранее изученному кристаллу $C_{60}^{\bullet-}$ -MDABCO⁺-TPC-H [10], за исключением замены одного апикального водорода в молекуле триптицена на атом йода. Было показано, что в случае $C_{60}^{\bullet-}$ -MDABCO⁺-TPC-H фуллереновые слои имеют металлическую проводимость при азотных температурах, диэлектризуются при гелиевых, а при высоких испытывают фазовый переход типа «порядок-беспорядок» с потерей проводимости в одном из слоев [10]. Одной из гипотетических причин особенностей низкотемпературного поведения комплекса могут быть нетривиальные ян-теллеровские взаимодействия, которые возникают в подрешетках анион-радикалов $C_{60}^{\bullet-}$. Однако на тот момент качество монокристалльных структурных данных по $C_{60}^{\bullet-}$ -MDABCO⁺-TPC-H не позволило надежно оценить параметры искажений каркасов $C_{60}^{\bullet-}$ в интересующих температурных диапазонах и учесть их вклад в электронную зонную структуру кристаллов. В новом же комплексе $C_{60}^{\bullet-}$ -MDABCO⁺-TPC-I

с модифицированным триптиценом удалось получить надежные структурные данные с факторами расходимости $R_1 < 5\%$. На их основе мы провели сравнительный анализ геометрических искажений каркасов $C_{60}^{\bullet-}$ и результатов квантово-химических расчетов электронного спектра функциональных фуллереновых слоев.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Кристаллы $C_{60}^{\bullet-}$ -MDABCO⁺-TPC-I были приготовлены, следуя описанным ранее условиям синтеза [10]. Структурные данные были получены при температуре 120 K на $K\alpha$ -излучении Mo с использованием лабораторного CCD дифрактометра Rigaku-Oxford Diffraction GeminiR с четырехкружным k -гонометром в полной сфере ограничения по вектору рассеяния $q = 4\pi \sin \theta / \lambda = 8.377 \text{ \AA}^{-1}$, что позволило в дальнейшем анализировать структуру в низкосимметричном приближении. Электронная структура анионов $C_{60}^{\bullet-}$ рассчитывалась расширенным методом Хюккеля (PMX или ЕНТ — Extended Hückel Method) с использованием программного пакета YAeHMOP [11] в базисе атомных s -, p -орбиталей слейтеровского типа, STO-SZ для атомов C, H, N и STO-DZ для атомов йода I [12]. В качестве входных параметров использовались координаты атомов, полученные из рентгеноструктурного анализа без предварительной оптимизации геометрии. Параметры слейтеровских функций взяты оптимизированными как результат подгонки к расчетам в рамках теории функционала плотности по серии однотипных соединений [13]. Для расчетов зонной структуры, плотности состояний и поверх-

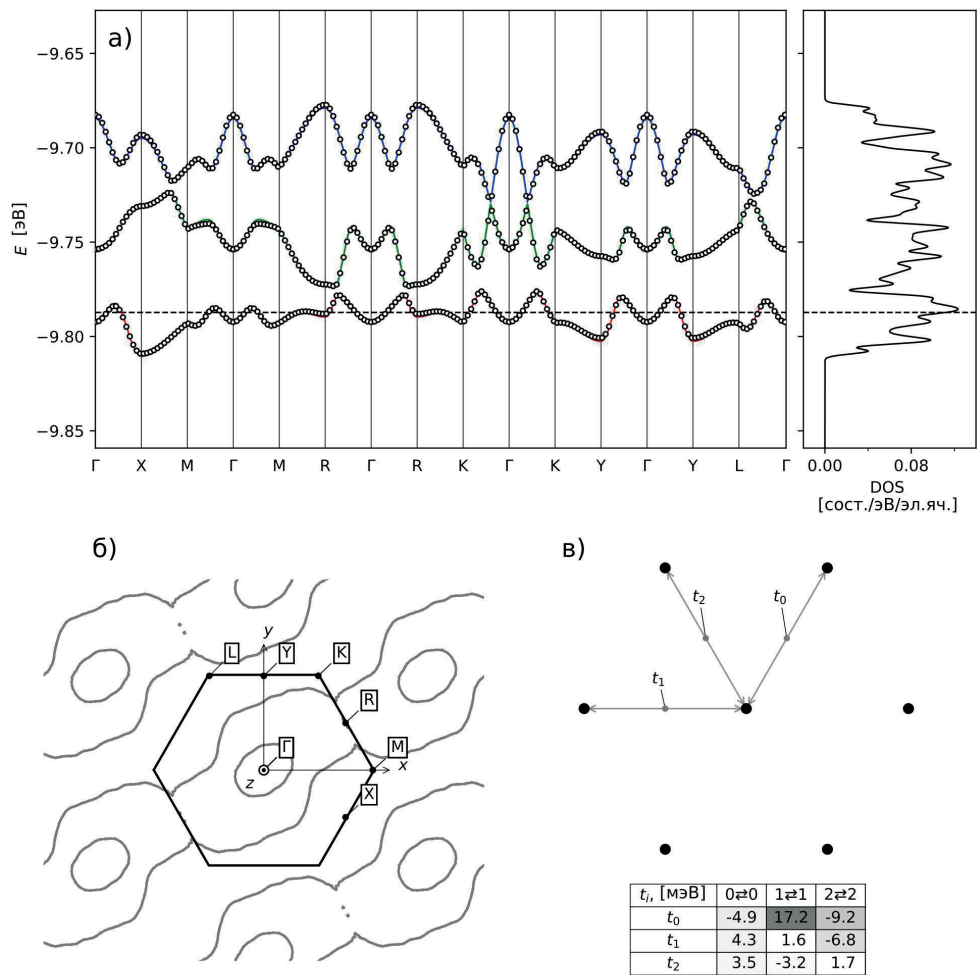


Рис. 2. Зонная структура, плотность состояний (а), поверхность Ферми (б) и интегралы переноса t_i (в) для слоя А кристалла $C_{60}^{\bullet-}$ -MDABCO $^+$ -TPC-I

ности потенциальной энергии применялся комбинированный метод — РМХ + метод сильной связи с несмещенной сеткой специальных k -точек плотностью $11 \times 11 \times 11$, построенной по схеме Монкхорста–Пака [14].

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Кристаллическая структура $C_{60}^{\bullet-}$ -MDABCO $^+$ -TPC-I

При комнатной температуре комплекс $C_{60}^{\bullet-}$ -MDABCO $^+$ -TPC-I кристаллизуется в тригональной группе симметрии $R\bar{3}$ (симметрия позиции фуллерена в кристалле — C_{3v}) [10]. В первом приближении указанная тригональная симметрия сохраняется и при низких температурах. Для исключения влияния общей высокой симметрии

при анализе молекулярной структуры фуллерена и искажений его каркаса уточнение структуры кристалла в целом проводилось в триклинной установке в приближении симметрии $P\bar{1}$. При понижении температуры ниже 200 К наблюдаются слабые искажения решетки, приводящие к понижению симметрии позиции фуллерена до C_i . При температуре $T = 120$ К параметры решетки равны $a = 9.956(1) \text{ \AA}$, $b = 9.961(1) \text{ \AA}$, $c = 28.437(3) \text{ \AA}$, $\alpha = 90.23(1)^\circ$, $\beta = 99.65(1)^\circ$, $\gamma = 119.95(1)^\circ$, $V = 2396.8(1) \text{ \AA}^3$, что соответствует примитивной ячейке исходной тригональной решетки. Выбор такой установки обусловлен тем, что в этом случае оси a и b лежат в плоскости фуллереновых плотноупакованных слоев. Структура комплекса аналогична ранее описанной структуре [10] и представляет собой слоистую упаковку анионных фуллереновых $C_{60}^{\bullet-}$ и катионных MDABCO $^+$ -TPC-I

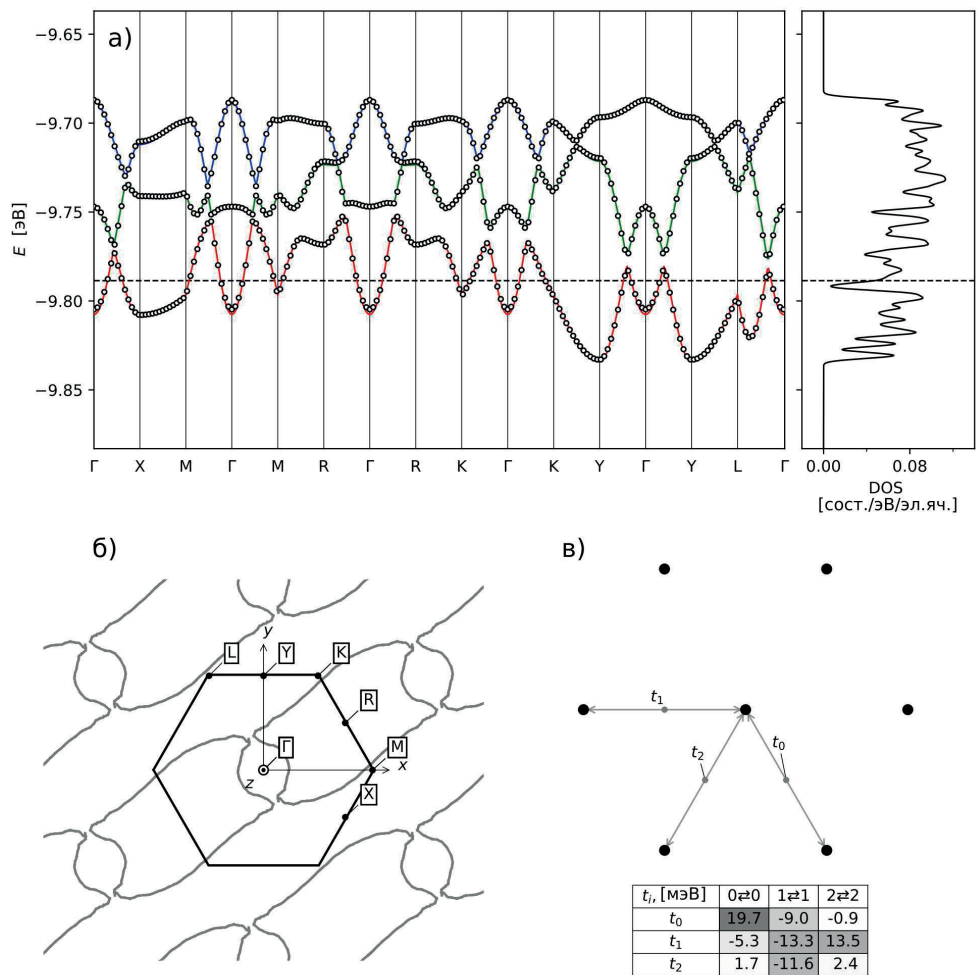


Рис. 3. Зонная структура, плотность состояний (а), поверхность Ферми (б) и интегралы переноса t_i (в) для слоя В кристалла $C_{60}^{•-}$ -MDABCO⁺-TPC-I

слоев (см. рис. 1 б, в). Различие в слоях заключается во взаимной ориентации фуллеренов в слое и их катионном окружении. Фуллерены типа **A** упаковываются таким образом, что локально в анионном слое сохраняется ось третьего порядка, а катион MDABCO⁺ и TPC-I смотрят апикальными заместителями в противоположные относительно плоскости слоя стороны. Фуллерены типа **B** сориентированы двойной C = C связью в сторону катионного слоя, а метильная группа MDABCO⁺ и I смотрят внутрь междоузельного пространства подрешетки фуллеренового слоя.

3.2. Электронная структура фуллереновых слоев

Для расчетов зонной структуры слоев **A** и **B** в качестве входных параметров использовались координаты атомов целевого слоя и двух катионных

слоев, окружающих этот фуллереновый слой. Такой подход позволяет учесть электростатическое влияние катионов и наиболее корректно оценить распределение заряда в $C_{60}^{•-}$.

На рисунках 2 и 3 изображены результаты расчетов зонных структур слоев **A** и **B**. Точками на рис. 2 а и рис. 3 а показаны дисперсионные кривые, полученные методом РМХ и проходящие через симметричные точки зоны Бриллюэна: $\Gamma = (0, 0, 0)$, $X = (1/2, 0, 0)$, $M = (2/3, 1/3, 0)$, $R = (1/2, 1/2, 0)$, $K = (1/3, 2/3, 0)$, $Y = (0, 1/2, 0)$, $L = (-1/3, 1/3, 0)$. Рисунки 2б и 3б содержат сечения поверхности Ферми в плоскости слоя.

Первичный анализ зонных диаграмм показывает, что для слоя **A** характерны относительно неширокие зоны — 33 мэВ, 50 мэВ и 52 мэВ, низшая, самая узкая из них, является частично заполненной. Плотность состояний на уровне Ферми относительно высока и равна 0.112 эВ^{-1} на элементарную

ячейку. Узость зоны говорит о слабом электронном взаимодействии между узлами треугольной подрешетки $C_{60}^{\bullet-}$.

В слое **B**, наоборот, наблюдается значительное искривление нижней зоны, через которую проходит уровень Ферми (см. рис. 3). Особенно это заметно в направлениях Γ -K-Y, чем и определяются достаточно большие ширины нижней зоны проводимости и двух верхних валентных подзон (81 мэВ, 64 мэВ и 48 мэВ). Плотность состояний на уровне Ферми для слоя **B** почти в два раза ниже таковой для слоя **A** и составляет 0.047 эВ^{-1} на элементарную ячейку.

Сплошными линиями на зонных диаграммах (рис. 2 а и рис. 3 а) показаны результаты подгонки дисперсионных кривых, полученных из РМХ, кривыми $E(\mathbf{k})$, полученными методом теории сильной связи, где в качестве базиса выступают три орбитали фуллерена $\phi_0^{\text{НСМО}}$, $\phi_1^{\text{НСМО}}$, $\phi_2^{\text{НСМО}}$. Видно, что метод сильной связи хорошо описывает расчетные кривые РМХ. В нейтральном фуллерене они являются низшими свободными молекулярными орбиталями (НСМО) и трехкратно вырождены в силу икосаэдрической симметрии каркаса C_{60} . В анионе $C_{60}^{\bullet-}$ один из уровней НСМО заселяется дополнительным электроном, однако для сохранения аналогии будут использованы те же названия орбиталей. В таком базисе одноэлектронная волновая функция в периодическом потенциале будет представлять собой блоховскую сумму

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \propto \sum_{n=0}^2 c_n(\mathbf{k}) \sum_{\tau} e^{i(\mathbf{k} \cdot \tau)} \phi_i^{\text{НСМО}}(\mathbf{r} - \tau)$$

по базисным функциям n и ближайшим соседям τ . Полученные таким образом интегралы переноса между НСМО:

$$t_{\tau}(i \rightleftharpoons j) = \int (\phi_i^{\text{НСМО}}(\mathbf{r}))^* \hat{H} \phi_j^{\text{НСМО}}(\mathbf{r} - \tau) d\mathbf{r},$$

где

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(\mathbf{r})$$

— гамильтониан электрона в периодическом потенциале $U(\mathbf{r})$, показаны на рис. 2 в.

Видно, что значения $|t_{\tau}(0 \rightleftharpoons j)|$ между низшими по энергии орбиталями $\phi_0^{\text{НСМО}}$ не превышают 5 мэВ и близки друг к другу по величине. Это говорит о том, что электроны на фронтальных орбиталях $C_{60}^{\bullet-}$ слабо взаимодействуют друг с другом, поэтому электронная подсистема фуллеренового слоя **A** больше похожа на систему слабовзаимодействующих спинов $S = 1/2$ в треугольной подрешетке.

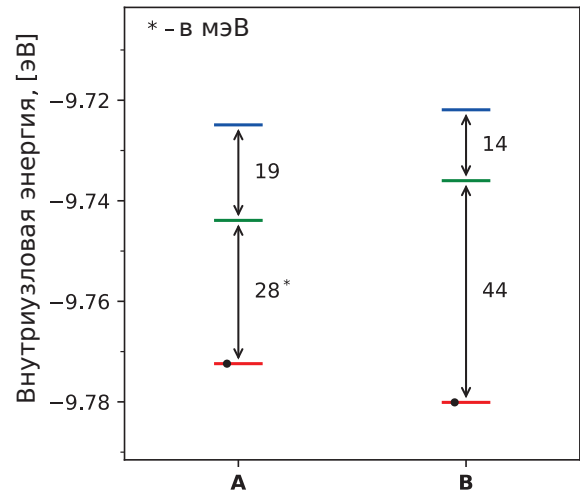


Рис. 4. Значения энергии e_{ii} трех уровней НСМО анионов типа **A** и **B** в кристалле $C_{60}^{\bullet-}$ -MDABCO⁺-TPC-I, нижний заселенный уровень аниона отмечен точкой

Энергетическую структуру трех молекулярных орбиталей слоя **A** можно оценить по величине

$$e_{ii} = \int (\phi_i^{\text{НСМО}}(\mathbf{r})) \cdot \hat{H} \phi_i^{\text{НСМО}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}.$$

На рис. 4 отображены значения e_{ii} для трех уровней $\phi_i^{\text{НСМО}}$ и энергии зон в точке Γ . Как показывает диаграмма уровней e_{ii} , в каждом типе анионов три уровня НСМО расщеплены по схеме 2 + 1, когда заселенный электроном уровень понижается по энергии относительно других: $e_{00} = -9.7724 \text{ эВ}$, $e_{11} = -9.7439 \text{ эВ}$, $e_{22} = -9.7249 \text{ эВ}$ для слоя **A** и $e_{00} = -9.7801 \text{ эВ}$, $e_{11} = -9.7360 \text{ эВ}$, $e_{22} = -9.7219 \text{ эВ}$ для слоя **B**. Данная схема вырождения является типичной для моноанионов $C_{60}^{\bullet-}$ [15].

3.3. Деформации в каркасах $C_{60}^{\bullet-}$

Сравнивая электронные структуры двух слоев **A** и **B** (в частности, функционально значимой нижней полужаполненной подзоны), можно сделать вывод, что они существенно отличны друг от друга. Причины такого различия могут заключаться в нетривиальных искажениях каркасов базовых анионов $C_{60}^{\bullet-}$, имеющих ян-теллеровскую природу. Известно, что связанная с ян-теллеровскими искажениями энергетическая поправка к внутриузельной энергии (на анионе фуллерена) может вызывать смену междоузельных электронных взаимодействий во всем слое [16].

Для характеристики искажения в анионах фуллерена, в том числе и ян-теллеровских, удобно поль-

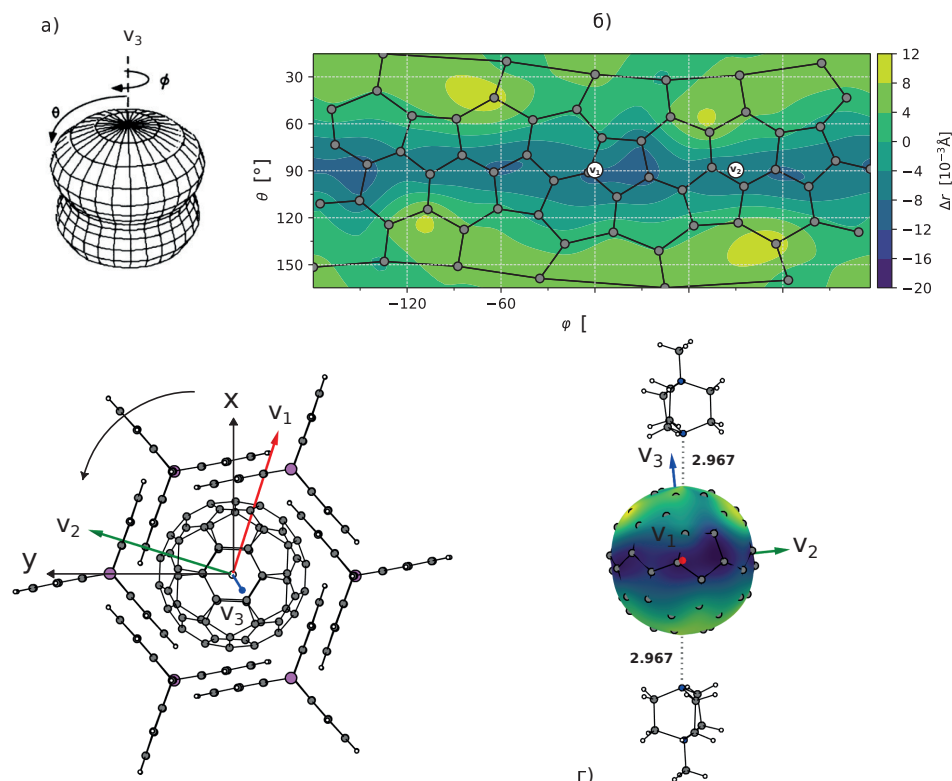


Рис. 5. Структура деформаций в анионах слоя **A**: система сферических координат и теоретическая форма одномодовых деформаций анион-радикала относительно сферы [18] (а), карта деформаций фуллеренов слоя **A**, отображающая смещения атомов углерода относительно поверхности сферы Δr (б), упаковка анионов **A** и молекул катионного слоя (в), цепочка MDABCO⁺ ... C₆₀⁻ ... MDABCO⁺ (все расстояния указаны в Å) (г); ν_1 , ν_2 и ν_3 — направления осей аппроксимирующего эллипсоида

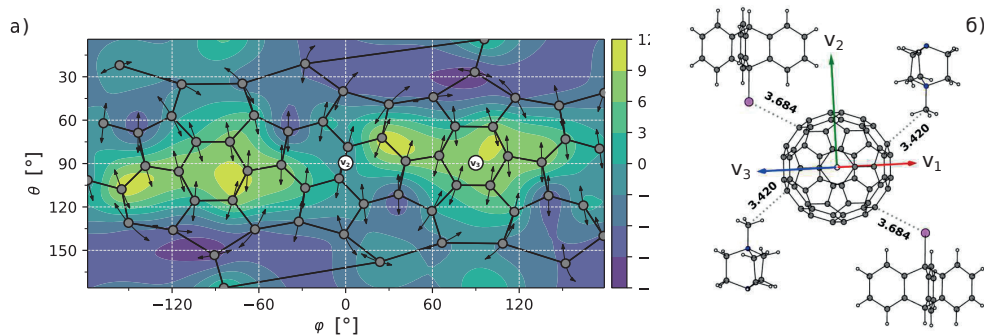


Рис. 6. Карта деформаций фуллеренов слоя **B**, стрелками показаны максимальные оси эллипсоидов анизотропных смещений атомов углерода (а), ближайшее окружение фуллерена **B** в кристалле (все расстояния указаны в Å) (б); ν_1 , ν_2 и ν_3 — направления осей аппроксимирующего эллипсоида

зоваться методом аппроксимации его деформированного каркаса эллипсоидом. Полученные таким образом длины осей эллипсоида ν_1 , ν_2 и ν_3 позволяют установить основное направление искажений, а разница в длинах осей может быть надежной оценкой степени деформации. Более того, такой подход

позволяет описать тонкую структуру деформаций, для чего можно воспользоваться картами деформаций, построенными по отклонению атомов C₆₀⁻ от поверхности эквивалентной сферы.

Результаты деформационного анализа каркасов фуллеренов **A** представлены на рис. 5. Средний ра-

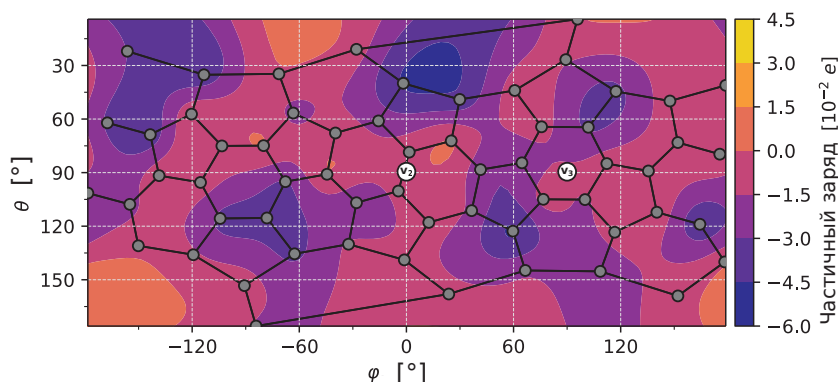


Рис. 7. Карта распределения заряда по поверхности фуллерена слоя В

диус ионного фуллеренового каркаса близок к радиусу нейтрального C_{60} с оптимизированной геометрией [17] и равен $3.549 \text{ \AA}$. Длины осей аппроксимирующего эллипсоида фуллерена из слоя **A** составляют $\nu_1 = 3.542 \text{ \AA}$, $\nu_2 = 3.546 \text{ \AA}$, $\nu_3 = 3.558 \text{ \AA}$. Таким образом, в первом приближении каркас описывается эллипсоидом вращения. Максимальная по длине ось эллипсоида фуллеренов слоя **A** («выделенная» ось деформации) — ось ν_3 , ориентирована вдоль кристаллографического направления $[001]$ и перпендикулярна плоскости фуллеренового слоя (a, b) (рис. 5 в). Кроме того, в структуре деформаций аниона **A** выделяется узкая экваториальная область сжатия (рис. 5 б), наличие которой было предсказано теоретически [18] (рис. 5 а) и свидетельствует о явном ян-теллеровском характере искажения его каркаса.

Как правило, ян-теллеровские искажения радикалов фуллерена $C_{60}^{\bullet-}$ имеют относительно небольшую в ряду анионов C_{60}^{n-} величину [16] и плохо распознаются по монокристалльным структурным данным, так как часто оказываются подавленными внешними факторами — кристаллическим полем, сильными тепловыми колебаниями и т.д. Однако в случае анионов слоя **A** они имеют ярко выраженный характер, причиной чему может быть уникальное расположение аниона в структуре. Каждый анион типа **A** находится в сотах, образованных сеткой молекул ТРС-I (рис. 5 в), причем сверху и снизу его окружают катионы MDABCO⁺ (см. рис. 5 г). В этом случае электростатическое поле катионов не препятствует, а усиливает одноосные ян-теллеровские деформации растяжения $C_{60}^{\bullet-}$. Такие одноосные деформации не запрещены симметрией слоя (см. рис. 1 б) и допускают свободное вращение фуллерена относительно нормали к плоскости слоя. Однако в нашем случае фуллерен жестко фиксиру-

ется в своей ориентации как относительно направлений в плоскости слоев, так и нормали к слоям.

Для полноты картины искажений каркаса фуллерена следует отметить следующие его особенности. Из структурного анализа следует, что атомы углерода фуллерена **A** характеризуются относительно небольшими по величине параметрами анизотропных смещений, при этом атомы колеблются преимущественно на поверхности фуллеренового каркаса. Тангенциальные оси тепловых эллипсоидов (направления, параллельные поверхности) в два раза превышают радиальную компоненту (направления вдоль радиуса): $U_{||,1} = 0.163 \text{ \AA}^2$, $U_{||,2} = 0.153 \text{ \AA}^2$, $U_{\perp} = 0.086 \text{ \AA}^2$. По своей сути радиальные составляющие атомных смещений вносят определяющий вклад в распределение деформированных областей сжатия-растяжения каркаса фуллерена, поэтому их подавление может говорить о статическом сформированном характере каркаса и об отсутствии неучтенных в анализе «скрытых» искажений аниона фуллерена.

Форма фуллерена слоя **B** — общего вида, если сравнивать с фуллереном из слоя **A**. Средний радиус заряженного фуллерена равен $3.545 \text{ \AA}$, а длины осей аппроксимирующего эллипсоида составляют $\nu_1 = 3.538 \text{ \AA}$, $\nu_2 = 3.546 \text{ \AA}$, $\nu_3 = 3.552 \text{ \AA}$ и равноудалены друг от друга по длине (разницы между длинами осей эллипсоида составляют $0.008 \text{ \AA}$ и $0.006 \text{ \AA}$).

На деформационных картах каркаса фуллерена слоя **B** (см. рис. 6 а) присутствуют две симметричные выпуклые области около оси ν_3 , которые напрямую не связаны со статическими ян-теллеровскими взаимодействиями, так как не описываются в рамках модели одноосных деформаций (см. рис. 5 а). Сложная форма аниона **B** и наличие сильно деформированных областей около оси

ν_3 , по-видимому, является результатом взаимодействия различных факторов: эффекта кристаллического поля, сформированного компонентами катионных слоев — электростатическим и стерическим влиянием MDABCO⁺ и атомов йода (см. рис. 6 б), а также собственными напряжениями в каркасе аниона в виде ян-теллеровских взаимодействий.

О первом факторе — влиянии катионов MDABCO⁺ как одной из причин неоднородностей деформированного каркаса — говорит неравномерное распределение заряда на анионе (см. рис. 7). По карте поверхностного заряда видно, что отрицательный заряд фуллерена **В** концентрируется в изолированных областях. Эти области каркаса $C_{60}^{\bullet-}$ отвечают направлениям на катионы MDABCO⁺ и молекулы ТРС-I из соседних слоев (см. рис. 6 б).

Рассматривая второй фактор, следует отметить, что возможна ситуация, когда ян-теллеровские искажения имеют динамическую природу. Такие деформации крайне сложно детектировать по структурным данным, однако, динамически искаженные ян-теллеровские анионы, как правило, выделяются из своего кристаллического окружения повышенной степенью структурного беспорядка и подвержены сильным либрациям вследствие так называемого псевдотворения. Следствием псевдотворения каркасов может быть то, что внутри деформированных областей наблюдаются значительные амплитуды колебаний атомов. В этом плане можно отметить, что среднее, эквивалентное изотропному, квадратичное смещение углеродов фуллерена **В** заметно выше, чем у фуллерена типа **А**, а атомы аниона **В** также, как и в случае аниона **А**, претерпевают сильные смещения вдоль поверхности фуллерена, однако форма их тепловых эллипсоидов сильно вытянута вдоль одного из тангенциальных направлений: $U_{||,1} = 0.236 \text{ \AA}^2$, $U_{||,2} = 0.176 \text{ \AA}^2$, $U_{\perp} = 0.088 \text{ \AA}^2$ (см. рис. 6), указывая на либрационные колебания молекулы.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе на основе анализа деформаций в каркасах двух кристаллографически независимых анионов фуллерена **А** и **В** в кристаллах соединения $C_{60}^{\bullet-}$ -MDABCO⁺-ТРС-I было выявлено, что одноосные искажения анионов первого типа имеют ян-теллеровскую природу, в то время как анионы второго типа не имеют выраженного направления искажений, хотя на их каркасах присутствуют области значительных деформаций. Сложная гофриров-

ка каркаса анионов **В** не позволяет классифицировать эти деформации как одноосные статические ян-теллеровские. Наблюдаемая картина искажений каркаса **В** может быть следствием наложения множества факторов: псевдотворения каркаса из-за так называемого динамического эффекта Яна-Теллера, нетривиального кристаллического поля и др.

Иная ситуация наблюдается с анионами типа **А**, которые подвержены статическому эффекту Яна-Теллера. Одноосные сонаправленные в слое ян-теллеровские деформации $C_{60}^{\bullet-}$ в **А** препятствуют междоузельной проводимости в фуллереновой подрешетке и могут приводить к частичной диэлектризации слоя. Действительно, анализ зонной структуры слоя **А** показывает, что анионы слабо связаны друг с другом и скорее ведут себя как ансамбль изолированных спинов $S = 1/2$. В этом заключается принципиальное различие поведения кристаллов модифицированного ($C_{60}^{\bullet-}$ -MDABCO⁺-ТРС-I) и исходного составов. Кристаллы исходного состава с незамещенным триптиценом ($C_{60}^{\bullet-}$ -MDABCO⁺-ТРС-Н) демонстрировали металлический характер спектра электронов соответствующего слоя фуллеренов [10]. Локализованные спины слоя в **А** проявляют антиферромагнитное взаимодействие, что рождает предпосылки для нетривиальных магнитных эффектов, в частности, может привести к формированию коллективного состояния спиновой жидкости в фрустрированной треугольной подрешетке.

Финансирование. Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 22-23-01158).

ЛИТЕРАТУРА

1. Д.В. Конарев, Р.Н. Любовская, *Молекулярный дизайн, исследование структуры и свойств ионных соединений фуллеренов*, Успехи химии **4**, 336 (2012).
2. M. Baumgarten, in: *EPR of Free Radicals in Solids II, Trends in Methods and Applications*, Prog. T. Chem. (2012), p. 205.
3. M. J. Rosseinsky, *Fullerene Intercalation Chemistry*, J. Mater. Chem. **5**, 1497 (1995).
4. D. V. Konarev, A.V. Kuzmin, S. V. Simonov et al., *Experimental Observation of C_{60} LUMO Splitting in the C_{60}^{2-} Dianions Due to the Jahn-Teller Effect. Comparison with the $C_{60}^{\bullet-}$ Radical Anions*, Phys. Chem. Chem. Phys. **15**, 9136 (2013).

5. D. V. Konarev, S. S. Khasanov, A. Otsuka et al., *Metallic and Mott Insulating Spin-Frustrated Antiferromagnetic States in Ionic Fullerene Complexes with a Two-Dimensional Hexagonal $C_{60}^{\bullet-}$ Packing Motif*, Chem. European. J. **20**, 7268 (2014).
6. D. V. Konarev, S. S. Khasanov, Y. Shimizu et al., *Fullerene and Endometallofullerene Kagome Lattices with Symmetry-Forced Spin Frustration*, Phys. Chem. Chem. Phys. **21**, 1645 (2018).
7. D. V. Konarev, S. S. Khasanov, H. Yamochi, and A. Otsuka, *Synthesis, Structure, and Properties of the Fullerene C_{60} Salt of Crystal Violet, $(CV^+)(C_{60}^{\bullet-}) \cdot 0.5C_6H_4Cl_2$, which Contained Closely Packed Zigzagged $C_{60}^{\bullet-}$ Chains*, Chem. Asian J. **11**, 1705 (2016).
8. D. V. Konarev, S. S. Khasanov, A. V. Kuzmin et al., *Effective Magnetic Coupling with Strong Spin Frustration in $(Ph_3MeP^+)(C_{60}^{\bullet-})$ and Reversible $(C_{60}^{\bullet-})$ Dimerization in $(Ph_3MeP^+) \cdot (C_{60}^{\bullet-}) \cdot C_6H_5CN$. Effect of Solvent on Structure and Properties*, New J. Chem. **40**, 2792 (2016).
9. A. Otsuka, D. Konarev, R. Lyubovskaya et al., *Design of Spin-Frustrated Monomer-Type $C_{60}^{\bullet-}$ Mott Insulator*, Crystals. **8**, 115 (2018).
10. D. V. Konarev, S. S. Khasanov, A. Otsuka et al., *A Two-Dimensional Organic Metal Based on Fullerene*, Angew. Chem. Int. Ed. **49**, 4829 (2010).
11. G. Landrum, YAEHMOP 3.0 (2023).
12. J. C. Slater, *Atomic Shielding Constants*, Phys. Rev. **36**, 57 (1930).
13. E. V. Lenthe and E. J. Baerends, *Optimized Slater-Type Basis Sets for the Elements 1–118*, J. Comput. Chem. **24**, 1142 (2003).
14. H. J. Monkhorst and J. D. Pack, *Special Points for Brillouin-Zone Integrations*, Phys. Rev. B. **13**, 5188 (1976).
15. *Fullerene-Based Materials: Structures and Properties*, ed. by K. Prassides, Springer (2009).
16. O. Gunnarsson, *Alkali-Doped Fullerenes: Narrow-Band Solids with Unusual Properties*, World Scientific Publishing Company (2004).
17. B. I. Dunlap and R. R. Zope, *Efficient Quantum-Chemical Geometry Optimization and the Structure of Large Icosahedral Fullerenes*, Chem. Phys. Lett. **422**, 451 (2006).
18. A. Auerbach, N. Manini, and E. Tosatti, *Electron-Vibron Interactions in Charged Fullerenes. I. Berry Phases*, Phys. Rev. B **49**, 12998 (1994).