

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Марийский государственный университет»

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«Национальный исследовательский Томский государственный университет»

На правах рукописи



Лобанов Борис Владимирович

ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ СПЕКТР И СПЕКТРЫ ОПТИЧЕСКОГО ПОГЛОЩЕНИЯ
ФУЛЛЕРЕНОВ И ЭНДОЭДРАЛЬНЫХ НАНОЧАСТИЦ НА ИХ ОСНОВЕ

01.04.07 – Физика конденсированного состояния

Диссертация

на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Научные руководители:

кандидат физико-математических наук,
доцент Мурзашев Аркадий Ислибаевич

доктор физико-математических наук

Мельникова Наталия Васильевна

Томск – 2018

Оглавление

Введение.....	3
Глава 1. Структура и электронное строение фуллеренов.....	14
1.1. История открытия и структура фуллеренов.....	14
1.2. Электронная структура фуллеренов.....	22
1.3. Модель Хаббарда в приближении статических флуктуаций.....	32
Глава 2. Энергетический спектр и спектры оптического поглощения фуллеренов C_{60} и C_{70}	41
2.1. Строение и особенности синтеза.....	41
2.2. Электронная структура. Энергетический спектр.....	45
2.3. Спектры оптического поглощения: теория и эксперимент.....	51
2.3.1. Спектры оптического поглощения фуллерена C_{60}	53
2.3.2. Спектры оптического поглощения фуллерена C_{70}	57
Глава 3. Энергетический спектр и спектры оптического поглощения изомеров фуллерена C_{80}	61
3.1. Изомерный состав и особенности синтеза.....	61
3.2. Электронная структура. Энергетический спектр.....	65
3.3. Спектры оптического поглощения: теория и эксперимент.....	72
Глава 4. Энергетический спектр и спектры оптического поглощения изомеров фуллерена C_{82}	82
4.1. Изомерный состав и особенности синтеза.....	82
4.2. Изомер № 3 (C_2).....	85
4.3. Эндоэдральный фуллерен $Gd_2C_2@C_{82}$	97
4.4. Эндоэдральные металлофуллерены $Gd@C_{82}$ и $Ho@C_{82}$	104
Заключение.....	114
Список литературы.....	117

ВВЕДЕНИЕ

Открытая в середине 90-х годов новая аллотропная форма углерода – фуллерены – привлекла к себе значительное внимание исследователей. Изучение фуллеренов привело к обнаружению у них необычных механических, электрохимических и оптических свойств, которые сделали фуллерены не только интересным объектом для фундаментальных исследований, но и перспективным материалом для практического использования. Фуллерены и материалы на их основе могут найти применение в самых различных отраслях. Например, в области энергетики ведутся работы по созданию накопителей водорода на основе фуллеренов. Рассматривается перспектива использования фуллереносодержащих материалов для преобразования солнечной энергии. В медицине предполагается использование фуллеренов для транспортировки лекарств непосредственно к месту их применения. Вследствие уникальности оптических и электропроводящих свойств фуллерены могут послужить для создания элементной базы для микроэлектроники.

В настоящее время особое внимание уделяется изучению эндоэдральных фуллеренов. Эндоэдральные фуллерены представляют собой углеродный каркас, внутрь которого внедрен инородный атом либо группа атомов. Внедрение атомов внутрь углеродной сферы приводит к изменению свойств фуллерена. В частности, инкапсулированные внутрь фуллерена атомы передают валентные электроны на углеродный каркас; в ряде случаев такой перенос электронов приводит к стабилизации структур фуллеренов, неустойчивых в чистом виде. Помимо эндоэдральных структур, также изучаются экзоэдральные соединения, которые получают присоединением атомов к углеродному каркасу с внешней стороны.

Характерной особенностью высших фуллеренов является их сложный изомерный состав. Изомерами называются структурные модификации фуллерена, составленные из одинакового количества атомов углерода, но различающиеся их взаимным расположением. Ввиду большого числа возможных изомеров возникает

вопрос их идентификации, разделения. Достаточно простым и широко употребляемым экспериментальным методом, используемым при идентификации фуллеренов, является измерение спектра оптического поглощения. Спектр оптического поглощения довольно чувствителен к структурным различиям изомеров. Следовательно, расчет спектров оптического поглощения на основе данных о геометрической структуре изомеров для последующего сравнения с экспериментально наблюдаемым спектром является актуальной задачей.

Помимо структурной чувствительности, спектр оптического поглощения также оказывается зависимым от заряда молекулы фуллерена. В случае эндоэдральных фуллеренов, содержащих внутри углеродного каркаса группу атомов, встает вопрос о величине переноса заряда от инкапсулированного кластера на внешнюю оболочку. Внедрение различного числа электронов в углеродный каркас оказывает неодинаковое влияние на его электронную структуру. В связи с этим очевидно, что моделирование спектров оптического поглощения при различном числе избыточных электронов на оболочке фуллерена является полезным для определения заряда экспериментально синтезированных эндоэдральных соединений. Полученный спектр оптического поглощения, помимо сказанного, интересен еще и в том плане, что отклонения расчетных кривых от экспериментальных спектров могут выявить новые, не проявляемые явно, свойства изучаемой системы. Таким образом, расхождения между теоретическими и экспериментальными данными всегда представляют интерес, и очень часто являются предпосылкой для более углубленного изучения.

Электронное строение любой конденсированной системы определяет основные ее физические свойства. Электронное строение фуллеренов определяется тем, что их молекулярная структура составлена из трижды координированных атомов углерода. Такое строение обусловлено тем, что атомы углерода в фуллеренах находятся в sp^2 -гибридизированном состоянии. Три гибридные орбитали формируют жесткие σ -связи с тремя соседними атомами, образуя тем самым остов углеродного каркаса фуллерена. Четвертая негибридная

орбиталь формирует частично делокализованные электронные состояния. Граница между занятыми и вакантными энергетическими уровнями формируется именно состояниями π -электронов. Поэтому π -электроны дают основной вклад в электронные свойства фуллеренов. Вследствие этого при изучении фуллеренов актуальным является изучение электронной структуры подсистемы их π -электронов.

Считается, что электронное строение фуллеренов исследовано достаточно хорошо. Например, энергетический спектр самого стабильного фуллерена C_{60} был рассчитан еще до его экспериментального открытия [1]. Электронная подсистема описывалась гамильтонианом Хюккеля, учитывающим только один процесс – перескок электронов между соседними атомами. По результатам хюккелевских расчетов электронной структуры был сделан ряд выводов и предсказаний, однако последующий опыт экспериментального исследования фуллеренов не смог подтвердить их. Результаты, впоследствии полученные другими, более продвинутыми методами, как, например, усовершенствованный метод Хюккеля [2] или функционал электронной плотности [3, 4], дают заметную ошибку в определении положений максимумов поглощения (~ 0.5 эВ) и достигают качественного согласия с экспериментальными спектрами оптического поглощения только после соответствующей подгонки.

На наш взгляд, отсутствие согласия экспериментальных данных с теоретическими предсказаниями, сделанными на основе расчетов методом Хюккеля, связано с тем, что при таком подходе к изучению электронных спектров игнорировалось кулоновское взаимодействие электронов на одном узле. Дело в том, что при движении π -электронов по каркасу фуллерена может возникнуть ситуация, когда на одном узле одновременно находятся два электрона с противоположными спинами. Еще А.А. Левиным было показано, что в углеродных системах с sp^2 -гибридизацией параметр кулоновского отталкивания на одном узле может достигать значений ~ 10 эВ [5]. Более поздние расчеты [6], выполненные из первых принципов, подтвердили результаты А.А. Левина. В

системах с большим кулоновским взаимодействием, как известно, возникают так называемые сильные корреляции, которые корректно могут быть учтены в рамках модели Хаббарда [7].

Актуальность избранной темы диссертации, исходя из вышесказанного, определяется тем, что изучение электронного строения фуллеренов C_{60} , C_{70} и изомеров фуллерена C_{80} , C_{82} , а также эндоэдральных комплексов на их основе с учетом имеющегося в них место сильного одноузельного кулоновского взаимодействия в настоящее время является все еще не решенной задачей. В связи с этим в диссертационной работе проведено теоретическое исследование влияния учета сильного кулоновского взаимодействия π -электронов на формирование энергетических уровней подсистемы этих электронов. Так, в диссертации исследовано влияние этого взаимодействия на оптические свойства как самих фуллеренов, так и эндоэдральных комплексов на их основе.

Степень разработанности темы определяется наличием экспериментальных данных по структуре и свойствам углеродных наносистем, которые требуют объяснения их физической природы, а также хорошо апробированного метода – приближения статических флуктуаций для модели Хаббарда, с помощью которого можно исследовать физическую природу особенностей электронной структуры и оптических свойств фуллеренов и их эндоэдральных производных. В рамках этого метода при построении энергетического спектра фуллеренов с достаточной точностью можно учесть одноузельное кулоновское взаимодействие π -электронов на одном узле, что должно существенным образом повлиять на конечный результат исследования. Поэтому **целью настоящей работы** является теоретическое исследование электронной структуры и спектров оптического поглощения фуллеренов C_{60} , C_{70} , изомеров фуллеренов C_{80} и C_{82} и эндоэдральных комплексов на их основе с учетом сильного внутриузельного кулоновского взаимодействия.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие **задачи**:

1. В рамках модифицированной для описания π -электронной подсистемы фуллеренов модели Хаббарда, учитывающей межузельные перескоки и сильное кулоновское взаимодействие π -электронов на одном узле, в приближении статических флуктуаций получить энергетический спектр исследуемых фуллеренов.

2. Определить характер влияния сильного кулоновского взаимодействия π -электронов на одном узле на энергетический спектр фуллеренов C_{60} и C_{70} . На основе полученного энергетического спектра построить их спектры оптического поглощения в нейтральном и анионном состояниях, дать интерпретацию экспериментально измеренным спектрам оптического поглощения.

3. Определить характер влияния сильного кулоновского взаимодействия π -электронов на одном узле на энергетический спектр изомеров фуллерена C_{80} . Построить спектры оптического поглощения исследуемых изомеров в зависимости от того, в какой форме (чистой или эндоэдральной) экспериментально синтезируется каждый конкретный изомер. Провести анализ изменений в спектре оптического поглощения, обусловленных ростом величины переноса заряда в эндоэдральных комплексах на базе изомеров рассматриваемого фуллерена.

4. Определить характер влияния сильного кулоновского взаимодействия π -электронов на одном узле на энергетический спектр изомеров фуллерена C_{82} . Построить спектры оптического поглощения экспериментально полученных изомеров с учетом наличия или отсутствия избыточного заряда на углеродной оболочке. Проанализировать зависимость спектров оптического поглощения от величины переноса заряда для исследуемых эндоэдральных металлокомплексов.

Методология и методы

При проведении диссертационного исследования использовались методы квантовой теории поля в статистической физике и приближение статических флуктуаций для модели Хаббарда, наиболее последовательно описывающей системы с сильным кулоновским взаимодействием электронов на одном узле. Для

описания спектров оптического поглощения фуллеренов использовалось приближение молекулярных орбиталей.

Теоретическая и практическая значимость

Результаты диссертационного исследования подтверждают тот факт, что в фуллеренах кулоновское взаимодействие электронов на одном узле достаточно велико, и его необходимо учитывать при изучении их электронной структуры. Учет кулоновского отталкивания ведет к кардинальной перестройке энергетического спектра системы, что, в свою очередь, сказывается на экспериментально наблюдаемых свойствах, таких как спектр оптического поглощения. Таким образом, полученные в рамках диссертационной работы результаты вносят вклад в развитие физических представлений об электронном строении фуллеренов.

Кроме того, хорошее качественное согласие результатов работы с имеющимися экспериментальными данными позволяет объяснить наблюдаемые спектры оптического поглощения за счет переходов в спектре π -электронной подсистемы. Тот факт, что вид спектра оптического поглощения зависит от структуры исследуемой системы, позволяет использовать смоделированные спектры для идентификации различных изомеров исследуемых фуллеренов. Поскольку спектры оптического поглощения чувствительны к зарядовому состоянию фуллеренов, полученные в диссертационной работе расчетные спектры оптического поглощения также могут быть использованы для определения величины переноса заряда в эндоэдральных металлокомплексах.

Научная новизна диссертационной работы заключается в том, что в ней впервые получены энергетические спектры различных изомеров фуллеренов C_{80} и C_{82} с учетом сильно коррелированных электронных состояний. Показано, что при наличии сильного кулоновского взаимодействия электронов на одном узле энергетический спектр расщепляется на две зоны, разделенные энергетической щелью величиной около 1–2 эВ. Также впервые показано влияние перестройки электронной структуры на оптическое поглощение упомянутых фуллеренов. В

приближении молекулярных орбиталей смоделированы спектры оптического поглощения изучаемых фуллеренов в нейтральном состоянии. Учет переноса дополнительных электронов в рамках простого ионного приближения позволил смоделировать спектры оптического поглощения эндоэдральных соединений $M@C_{80}$ ($M=Ca, Ba, Sr$), $M@C_{82}$ ($M=Gd, Ho$) и $Gd_2C_2@C_{82}$. Кроме того, в работе с использованием анализа симметрии были уточнены правила отбора для оптического поглощения фуллеренов C_{60} и C_{70} , ранее исследованных в работах [8, 9]. Показано, что в формировании спектров оптического поглощения фуллеренов участвуют переходы двух типов: разрешенные по симметрии оптические переходы, формирующие полосы поглощения в коротковолновой области (менее 400 нм), и запрещенные переходы, определяющие форму спектра в видимом и ближнем инфракрасном диапазоне длин волн (~400–1200 нм). Полученные в работе спектры оптического поглощения на качественном уровне хорошо согласуются с экспериментальными данными, представленными в литературных источниках.

Положения, выносимые на защиту

На защиту выносятся следующие результаты исследования:

1. Обоснована необходимость учета сильного внутриузельного кулоновского взаимодействия π -электронов при теоретическом исследовании электронной структуры фуллеренов и эндоэдральных комплексов на их основе, результаты которого используются для интерпретации экспериментально наблюдаемых спектров оптического поглощения фуллеренов C_{60} , C_{70} , C_{80} и C_{82} и их эндоэдральных соединений.

2. Показано, что полосы поглощения в ультрафиолетовом диапазоне в экспериментально наблюдаемых спектрах формируются переходами, разрешенными правилами отбора, а в видимой и ближней инфракрасной области определяющим является вклад запрещенных переходов.

3. Теоретически установлен механизм изменения спектров оптического поглощения изомеров фуллеренов C_{80} и C_{82} и их эндоэдральных соединений в

зависимости от величины переноса заряда, состоящий в том, что дополнительные электроны, занимая нижние состояния в верхней хаббардовской подзоне, формируют полосы в длинноволновой части спектра оптического поглощения. Установлена величина переноса заряда в эндоэдральных комплексах $M@C_{80}$ ($M=Ca, Ba, Sr$), $Gd_2C_2@C_{82}$, составляющая почти два электрона.

Апробация работы. Материалы диссертационной работы докладывались на Международной зимней школе физиков-теоретиков «Коуровка-XXXIV» (Новоуральск, 26 февраля – 03 марта 2012 г.), 13-й Всероссийской школе-семинаре по проблемам физики конденсированного состояния «СПФКС-13» (Екатеринбург, 07–14 ноября 2013 г.), 49-й и 50-й Школе ПИЯФ по физике конденсированного состояния (Санкт-Петербург, 16–21 марта 2015 г., 14–19 марта 2016 г.), XI Всероссийской молодежной научно-инновационной школе «Математика и математическое моделирование» (Саров, 11–13 апреля 2017 г.).

Публикации. Материалы диссертации опубликованы в 11 печатных работах, из них: 6 статей в рецензируемых научных журналах [45, 69, 72, 125, 126, 134] и 5 тезисов докладов на конференциях всероссийского и международного уровня [136–140].

Достоверность полученных результатов определяется корректным физическим обоснованием предлагаемых методик и разработанных моделей, применением строгого математического инструментария, сопоставлением полученных результатов с данными отечественных и зарубежных исследований. Корректность выбора модели подтверждается также успешным ее применением для интерпретации оптических свойств других фуллеренов и родственных фуллеренам наноструктур – углеродных нанотрубок.

Структура диссертации

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и списка литературы.

В первой главе диссертации «Структура и электронное строение фуллеренов», которая посвящена обзору сведений о структурном и электронном

строении исследуемых фуллеренов, изложены основные сведения о молекулярной структуре и электронном строении фуллеренов. Исходя из результатов работ [5, 6], делается вывод о необходимости учета сильного кулоновского взаимодействия электронов на одном узле при вычислении энергетического спектра. В качестве модели для построения энергетического спектра исследуемых систем выбирается модель Хаббарда [7], в рамках которой одноузельное кулоновское взаимодействие электронов может быть вычислено последовательно, а в качестве оптимального приближения в рамках этой модели берется приближение статических флуктуаций [10]. Данное приближение обобщает метод среднего поля и, сохраняя операторную структуру оператора локального поля, позволяет произвести расщепление бесконечной системы уравнений движения. При этом получение расчетных результатов в рамках данного приближения является относительно простым. Приближение статических флуктуаций успешно применяется к модели Хаббарда; например, в [37] показано, что зависимость энергии основного состояния от отношения U/V , полученная в данном приближении, хорошо согласуется с результатом точного расчета [35].

Во второй главе «Энергетический спектр и спектры оптического поглощения фуллеренов C_{60} и C_{70} » в модели Хаббарда в рамках приближения статических флуктуаций вычислены энергетические спектры фуллеренов C_{60} и C_{70} . В приближении молекулярных орбиталей с помощью уточненных правил отбора смоделированы спектры оптического поглощения данных фуллеренов в нейтральном состоянии. При этом мы учитывали, что интенсивность линий в области длинных волн в 100–200 раз ниже, чем обычно (интенсивности разрешенных переходов отличаются максимум в 5–10 раз), что говорит о том, что длинноволновые переходы есть запрещенные переходы. Кроме того, в энергетическом спектре фуллеренов разрешенные переходы имеют место между электронами хаббардовских подзон. Энергетические уровни подзон, участвующие в переходах, разделены энергиями ~ 5 –10 эВ. В то же время, переходы в длинноволновой области, интенсивность которых в 100–200 раз ниже,

соответствуют переходами между уровнями с разностью энергий $\sim 0.8\text{--}1.7$ эВ. Следовательно, такие переходы не являются разрешенными, но их необходимо учитывать.

Для фуллерена C_{60} был также получен спектр в моноанионном состоянии. На основе анализа экспериментальных спектров поглощения сделан вывод, что для интерпретации наблюдаемых спектров поглощения необходимо брать во внимание два типа электронных переходов – разрешенных и запрещенных по симметрии. Разрешенные переходы формируют спектр в ультрафиолетовой области длин волн, а запрещенные – в видимой и ближней инфракрасной области. При этом интенсивность запрещенных переходов должна быть заметно ниже, чем у разрешенных: для фуллерена C_{60} интенсивности различаются на два порядка.

В третьей главе «Энергетический спектр и спектры оптического поглощения изомеров фуллерена C_{80} » вычислены энергетические спектры и спектры оптического поглощения семи изомеров фуллерена C_{80} . Для изомеров, синтезированных экспериментально (изомеры № 2 (D_2) и № 7 (I_h)), проведено сравнение теоретических спектров поглощения с имеющимися экспериментальными данными. Обнаружено качественное согласие расчетных и измеренных кривых. Установлено, что при переносе заряда в $-2e$ на углеродный каркас изомера № 7 удается хорошо описать наблюдаемые спектры поглощения эндоэдральных металлокомплексов $M@C_{80}$ ($M=Ca, Ba, Sr$). Для изомеров, по которым к настоящему времени нет экспериментальных данных по поглощению, были построены предсказательные кривые. Проанализирована зависимость формы спектров оптического поглощения от величины переноса заряда от гипотетической эндоэдральной частицы для данных изомеров.

В четвертой главе «Энергетический спектр и спектры оптического поглощения изомеров фуллерена C_{82} » были получены энергетические спектры и спектры оптического поглощения трех экспериментально синтезированных изомеров фуллерена C_{82} – № 3 (C_2), № 6 (C_s) и № 9 (C_{2v}). Были сопоставлены экспериментальные и теоретические спектры оптического поглощения изомера

№ 3 (C_2) в нейтральном и анионных состояниях. Были смоделированы спектры поглощения эндодральных металлокомплексов $Gd_2C_2@C_{82}$ (№ 6 (C_s)), $Gd@C_{82}$ и $Ho@C_{82}$ и их моноанионов (№ 9 (C_{2v})). Определена величина переноса заряда в случае каждого эндодрального комплекса. Проанализированы изменения в спектре оптического поглощения при изменении переноса заряда.

Глава 1. Структура и электронное строение фуллеренов

1.1. История открытия и структура фуллеренов

Фуллерены, являющиеся одной из аллотропных форм углерода, представляют собой замкнутые поверхностные структуры, составленные из трижды координированных атомов углерода. Происхождение термина «фуллерен» связано с именем американского архитектора Бакминстера Фуллера, который применял при строительстве геодезических куполов структуры, содержащие пятиугольные и шестиугольные элементы. Геометрическая структура фуллеренов, которые были экспериментально обнаружены в 1985 году [11], оказалась схожей с куполами Фуллера. Следует отметить, что возможность их существования теоретически рассматривалась задолго до их открытия. Так, еще в 1970 году Э. Осава [12] предположил высокую стабильность молекулы, состоящей из 60 атомов углерода и имеющей форму усеченного икосаэдра. В 1973 году советскими химиками Бочваром и Гальперн [1] были проведены первые квантово-химические расчеты данной гипотетической структуры.

Фуллерены в первых экспериментах были получены путем лазерного испарения атомов углерода с поверхности графита. В настоящее же время основным является электродуговой метод, суть которого заключается в сжигании графитового электрода в электрической дуге. В обоих методах происходит термическое разложение графита на отдельные фрагменты, из которых образуются замкнутые молекулы фуллеренов. Как горение графитового электрода, так и лазерное испарение осуществляются в атмосфере буферного газа, как правило, гелия. Основная роль буферного газа заключается в охлаждении производимых углеродных фрагментов, которые вследствие высокой степени колебательного возбуждения не могут образовывать устойчивые структуры. Преимущество использования в качестве буферного газа гелия связано именно с

высокой эффективностью погашения колебательных возбуждений молекул, характерной для этого элемента.

В результате термического разложения графита образуется фуллеренсодержащая сажа, представляющая собой смесь различных фуллеренов и прочих углеродных частиц. Наиболее широко распространенный метод экстракции фуллеренов из сажи основан на применении растворителей. Данный метод включает в себя несколько стадий. На первой стадии фуллеренсодержащая сажа обрабатывается неполярным растворителем (например, бензолом или толуолом). Фуллерены, обладающие высокой растворимостью, отделяются таким образом от нерастворимой фракции, которая может составлять значительную долю от общей массы синтезированной сажи (порядка 70–80 %). Следующей стадией является разделение растворенных фуллеренов с помощью жидкостной хроматографии. Для выделения фуллеренов, синтезируемых в малых количествах (такowymi являются почти все высшие фуллерены), используется многостадийная очистка. Для получения экстракта фуллеренов выпаривается растворитель, и в результате остается порошкообразная смесь фуллеренов различного сорта.

Нужно отметить, что сложность и дороговизна получения высших фуллеренов не только затрудняет их экспериментальное исследование, но и является главным сдерживающим фактором, мешающим их практическому использованию. Поэтому совершенствование методов синтеза и очистки фуллеренов, поиск более выгодных путей их получения является, бесспорно, очень актуальной задачей. Так, обнадеживающими выглядят результаты работы [13], где предпринята попытка соединить электродуговую и жидкостную стадию синтеза высших фуллеренов. Фуллеренсодержащий раствор получался при пропускании постоянного тока в дуге с графитовыми электродами, погруженными в растворитель. Масс-спектрометрический анализ показал, что раствор заполняется кластерами с числом атомов углерода от 4 до 76. Примечательно, что в этом масс-спектре основной фуллерен C_{60} , получение которого не вызывает сложностей, не является преобладающим. Фуллерены с

большим числом атомов углерода, обычно производимые в малых количествах, в данном случае образуются примерно в таком же объеме, что и фуллерен C_{60} . Данный факт указывает на потенциальную возможность снижения трудоемкости синтеза высших фуллеренов до соответствующего фуллерену C_{60} уровня.

Геометрической моделью фуллерена является замкнутый многогранник, составленный из шести- и пятиугольных граней. Вершины такого многогранника соответствуют положениям атомов углерода в молекуле фуллерена. Из теоремы Эйлера следует [14], что в подобных многогранниках число пятиугольных граней всегда должно быть равно двенадцати. Еще в 1785 году Эйлером была разработана теория выпуклых многогранников. Им была сформулирована и доказана теорема, в соответствии с которой для всякого выпуклого многогранника верно следующее равенство:

$$V - E + F = 2 \quad (1.1)$$

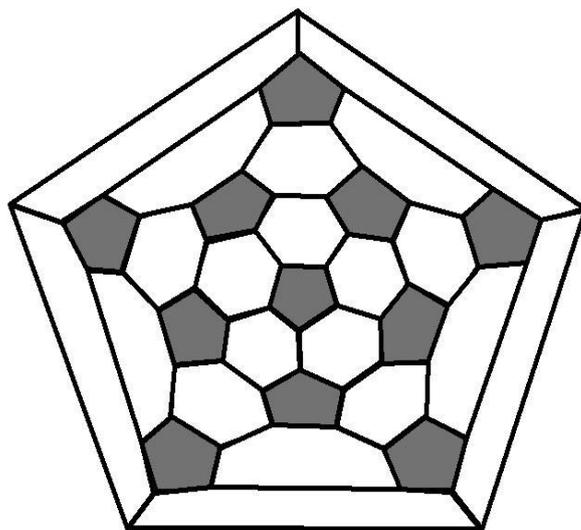
Здесь V – число вершин, E – число ребер и F – число граней. Если рассматривать выпуклый многогранник, состоящий только из пятиугольных и шестиугольных граней, нетрудно показать, что число пятиугольных граней будет равно двенадцати, а количество шестиугольных граней H связано с числом вершин V следующим соотношением:

$$H = \frac{V}{2} - 10 \quad (1.2)$$

Если равенство (1.2) переписать в иной форме, выразив из него количество вершин V :

$$V = 2(H + 10) \quad (1.3)$$

можно заметить, что оно всегда должно быть четным. Отсюда следует, что все фуллерены состоят из четного числа атомов углерода.

Рисунок 1 – Модель фуллерена C_{60} Рисунок 2 – Диаграмма Шлегеля фуллерена C_{60}

Среди фуллеренов, как уже говорилось выше, первым был открыт фуллерен C_{60} . Изображение его геометрической модели приведено на рисунке 1. Особенность данного фуллерена – высокая симметрия, которая описывается группой икосаэдра I_h . Для наглядного изображения топологии фуллеренов обычно пользуются диаграммами Шлегеля – проекциями объемного многогранника, изображающего молекулу фуллерена, на плоскость. Такая диаграмма для данного фуллерена представлена на рисунке 2. Вследствие высокой симметрии форма фуллерена C_{60} весьма близка к сферической, и все атомы в его структуре являются эквивалентными. Однако, вследствие незначительного различия длин связей между соседними атомами, структура данного фуллерена не является строго правильным многогранником. Длина связи, общей для двух соседних шестиугольных граней (ребра смежных шестиугольников), равна 1.45 \AA , а длина связи, разделяющей пятиугольную и шестиугольную грани, составляет 1.39 \AA [15]. Подобное различие в длинах связей имеет место и в других фуллеренах. Так, например, в фуллерене C_{70} длины связей варьируются в диапазоне $1.37 \div 1.47 \text{ \AA}$ [16].

Фуллерен C_{70} был открыт одновременно с фуллереном C_{60} и является вторым по распространенности в семействе фуллеренов. Его структура может быть получена из молекулы C_{60} добавлением в экваториальную область углеродного каркаса пояса из 5 шестиугольных граней. Данный

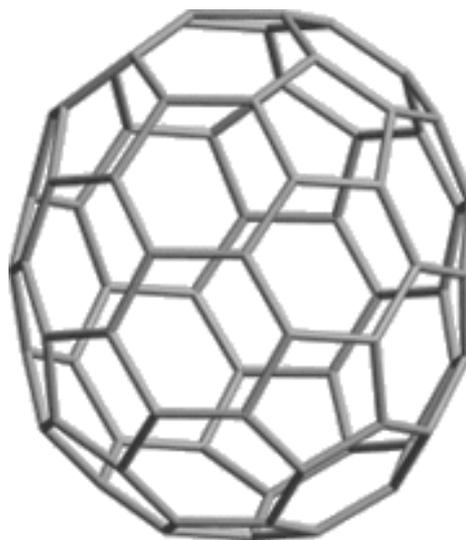


Рисунок 3 – Модель фуллерена C_{70}

фуллерен имеет вытянутую форму и напоминает мяч для регби (рисунок 3). Его структура описывается симметрией группы D_{5h} . Такое представление о строении данного фуллерена подтверждается данными по ЯМР спектроскопии. Согласно данным ЯМР, в фуллерене C_{70} имеется 5 типов неэквивалентных узлов. Геометрические параметры для фуллерена C_{70} получены исходя из измерений спектра потерь энергии электронов; в указанном фуллерене существует в общей сложности 105 химических связей между соседними атомами. Среди них выделяется восемь типов различных связей, несколько различающихся по длине.

Несколько позднее были открыты высшие фуллерены – фуллерены, состоящие из большего, чем 70, числа атомов углерода. Оказалось, что такие фуллерены имеют множество изомеров – структурных модификаций одного и того же фуллерена, отличающихся взаимным расположением граней. Однако не все изомеры являются устойчивыми. Лишь сравнительно небольшое число изомеров различных фуллеренов удалось обнаружить в эксперименте. Существует полуэмпирическое правило, сформулированное на основе анализа экспериментальных данных и результатах ранних расчетов электронной структуры фуллеренов. Данное правило, названное правилом изолированных пентагонов [17], гласит, что наиболее устойчивыми являются те изомеры, в которых отсутствуют смежные пятиугольные грани. Например, фуллерен C_{60}

гипотетически может иметь 1812 различных изомеров с произвольным расположением граней. Однако экспериментально синтезируется лишь один изомер, имеющий симметрию икосаэдра и удовлетворяющий правилу изолированных пентагонов. Фуллерен C_{70} имеет в общей сложности 8149 изомеров, но из них только один подчиняется правилу изолированных пентагонов. Этот изомер имеет симметрию группы D_{5h} и является единственным наблюдаемым в эксперименте. Фуллерены с числом атомов 72 и 74 также имеют только один изомер, подчиняющийся правилу изолированных пентагонов. В случае фуллеренов, состоящих из большего числа атомов, существует несколько подчиняющихся данному правилу изомеров.

Необходимо отметить, что выполнение правила изолированных пентагонов для изомера еще не означает, что он обязательно является устойчивым и может быть получен экспериментально. Например, в случае фуллерена C_{84} , который имеет 24 изомера, отвечающие правилу изолированных пентагонов, экспериментально обнаружены лишь восемь. Существуют и обратное исключение, когда изомер, не подчиняющийся правилу изолированных пятиугольников, оказывается более устойчивым, чем изомер, в котором отсутствуют смежные пентагоны. Таким исключением является фуллерен C_{72} , имеющий единственный изомер симметрии D_{6h} , подчиняющийся правилу изолированных пентагонов. Данный изомер, согласно расчетам [18], оказывается менее стабильным, нежели изомер симметрии C_{2v} , имеющий пару смежных пятиугольных граней.

Устойчивость того или иного изомера фуллерена зависит от двух аспектов – термодинамической и кинетической стабильности [19]. Термодинамическая стабильность связана главным образом со стерическими напряжениями, которые возникают вследствие кривизны углеродного каркаса молекулы фуллерена. Поскольку фуллерены имеют замкнутую поверхность вследствие присутствия в их структуре пятиугольных граней, естественно, что именно пятиугольные грани являются центрами кривизны поверхности. Чем более равномерно пятиугольные

границы распределены по поверхности фуллерена, тем менее напряженной будет его структура; следовательно, выше будет устойчивость такой структуры. Напротив, близко расположенные и особенно смежные пятиугольные грани будут создавать избыточные напряжения, делающие изомер менее устойчивым. По всей видимости, полуэмпирическое правило изолированных пятиугольников, требующее отсутствия смежных пятиугольных граней, является формулировкой требования термодинамической стабильности. Кинетическая же стабильность фуллеренов связана с их реакционной способностью и определяется главным образом величиной энергетической щели между верхней занятой молекулярной орбиталью и нижней свободной молекулярной орбиталью (ВЗМО-НСМО). Чем больше щель ВЗМО-НСМО, тем более устойчивым химически должен быть фуллерен.

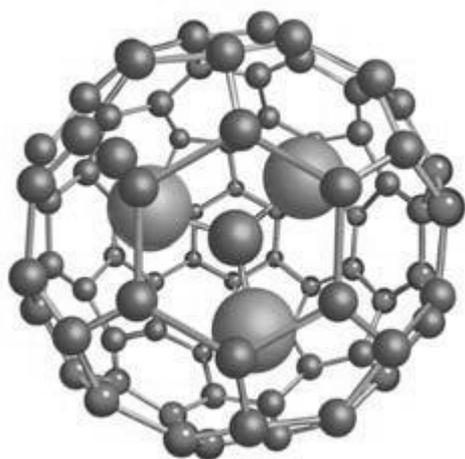


Рисунок 4 – Пример эндоэдрального соединения – $M_3N@C_{80}$

В настоящее время внимание исследователей направлено не столько на исследование чистых фуллеренов, сколько на изучение различных их производных. Обширным классом соединений на основе фуллеренов являются эндоэдральные комплексы, представляющие собой молекулы фуллеренов с внедренными внутрь (инкапсулированными) атомами других элементов. Пример такого эндоэдрального комплекса – нитридный эндоэдральный комплекс $M_3N@C_{80}$ (M – атом металла) на основе изомера симметрии I_h – показан на рисунке 4. Внедрение внутрь углеродного каркаса фуллерена атома или группы атомов приводит к изменению свойств молекулы фуллерена.

К настоящему времени синтезировано множество эндоэдральных комплексов, содержащих частицы различного сорта [20]. Многочисленным

классом эндоэдральных соединений являются металлофуллерены, содержащие внутри углеродной оболочки от одного до трех атомов того или иного металла. Не менее богатым разнообразием представлены более сложные эндоэдральные комплексы, содержащие наряду с атомами металлов атомы других веществ. Пример соединений такого типа – нитридные металлофуллерены, в которых внутрь углеродного каркаса вводится частица вида M_3N , а также карбидные комплексы с общей формулой для инкапсулированной частицы M_2C_2 , где M – атом металла. Также имеются данные о синтезе эндоэдральных комплексов с частицами иных типов; например, в [21] был синтезирован комплекс $Sc_3CN@C_{80}$. Основой для эндоэдральных комплексов, как правило, служат высшие фуллерены. Во внутренней полости фуллеренов, состоящих из небольшого числа атомов, частица из нескольких атомов попросту не сможет поместиться. Так, например, на основе фуллерена C_{60} синтезировано лишь несколько эндоэдральных комплексов, содержащих лишь один инкапсулированный атом: $N@C_{60}$ [22], $La@C_{60}$ [23], $Li@C_{60}$ [24], а также эндоэдральные комплексы, содержащие атом благородного газа [25, 26].

Интересным является тот факт, что многие из изомеров высших фуллеренов, нестабильные в чистом виде, являются устойчивыми в виде эндоэдральных соединений. Например, наиболее высокосимметричный из семи подчиняющихся правилу изолированных пентагонов изомеров фуллерена C_{80} , вопреки ожиданиям, не может существовать в чистом виде. Данный изомер, имеющий симметрию икосаэдра (такую же, как и у наиболее распространенного фуллерена C_{60}), кинетически нестабилен и синтезируется только в виде эндоэдральных соединений [27]. В чистом виде фуллерен C_{80} наблюдается в виде изомера, имеющего низкую симметрию группы D_2 [3]. Три изомера фуллерена C_{82} , обнаруженные экспериментально, представлены исключительно различными эндоэдральными комплексами; в [28], например, сообщается о синтезе комплексов с эрбием на базе данного фуллерена. В виде пустой молекулы фуллерен C_{82} не был получен. Примечательно, что инкапсулированные частицы

также могут стабилизировать структуры, нарушающие правило изолированных пятиугольников. Примерами таких структур являются эндоэдральные комплексы на базе фуллерена C_{72} , а также фуллерен C_{68} , который вообще не имеет подчиняющихся правилу изолированных пентагонов изомеров. Данную особенность обычно связывают с заполнением незакрытой электронной оболочки избыточными электронами, перешедшими на углеродный каркас с инкапсулированной частицы, что приводит к понижению энергии системы и к ее кинетической стабилизации. Решающую роль для такой стабилизации играет расположение электронных орбиталей; только при определенном приемлемом расположении возможна стабилизация молекулы за счет переноса заряда. Следовательно, для рассмотрения вопроса об устойчивости эндоэдральных комплексов необходимо изучение электронной структуры углеродных каркасов, лежащих в их основе.

1.2. Электронное строение фуллеренов

Электронная структура фуллеренов определяется, в первую очередь, строением электронной оболочки атомов углерода, образующих молекулу фуллерена. Кроме того, она оказывается зависящей от геометрического строения, то есть от взаимного расположения атомов в углеродном каркасе. В фуллеренах, как известно, каждый атом связан с тремя соседними; говорят, что атомы углерода находятся в трижды координированном состоянии. На внешней электронной оболочке атома углерода находятся четыре электрона; электронная структура этой оболочки атома может быть записана как $2s^2 2p^2$. Так как главное квантовое число для внешних электронов одинаково – равно двум, их энергия одинакова. Следовательно, энергетические состояния являются вырожденными, что приводит к гибридизации волновых функций этих электронов. Состояния двух s - и одного p -электрона перемешиваются. Эти электроны образуют σ -связи

с тремя соседними атомами в каркасе фуллеренов; энергии этих состояний лежат глубоко ниже уровня Ферми (порядка 20 эВ) [5]. Такая гибридизация электронных состояний называется sp^2 -гибридизацией. Электроны этих состояний образуют остов системы, определяя структуру фуллерена. Описанное электронное строение атомов углерода, образующих молекулу фуллерена, проиллюстрировано на рисунке 5.

Один оставшийся p -электрон на внешней оболочке атома оказывается несвязанным. Волновые функции соседних атомов перекрываются, и состояния данного электрона формируют так называемые блуждающие π -связи. Вследствие ненасыщенности этих связей их энергии лежат выше энергий σ -состояний. Среди состояний π -электронов есть как занятые, так и свободные состояния, поэтому именно они дают наибольший вклад в электрохимические и оптические свойства фуллеренов. Таким образом, исследование энергетического спектра π -электронной подсистемы играет определяющую роль в объяснении их свойств, представляющих практический интерес.

Энергетический спектр первого экспериментально обнаруженного фуллерена C_{60} , как отмечалось ранее, был рассчитан методом Хюккеля еще до его открытия [1]. Полученная в рамках хюккелевского расчета диаграмма энергетических уровней приведена на рисунке 6. Этот результат был уточнен впоследствии уже после открытия фуллеренов [29, 30], однако качественно новых особенностей электронной структуры повторное рассмотрение не выявило. Метод Хюккеля является простейшим одночастичным методом расчета электронной структуры. Единственным параметром в данном методе является интеграл

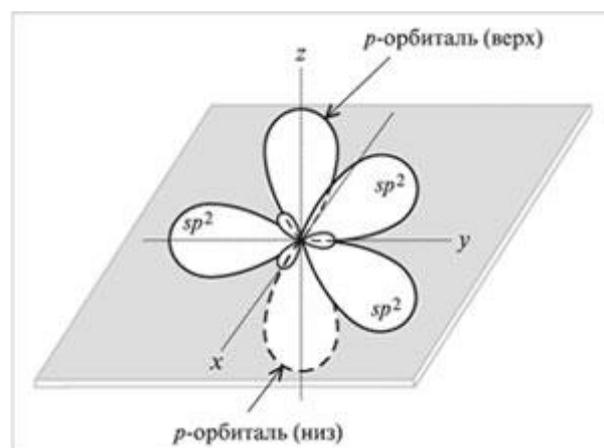


Рисунок 5 – sp^2 -гибридизация

перекрытия волновых функций соседних атомов V . Если в фуллерене имеется различие в длинах связей, то и интегралов перекрытия будет несколько. Однако учет различия длин связей обычно дает несущественный эффект. Так, при расчете энергетического спектра фуллерена C_{60} учет двух типов связей привел к тому, что один энергетический уровень, девятикратно вырожденный при предположении одинаковости длин связи, расщепляется на два уровня. Эти два уровня, четырех- и пятикратно вырожденные, отстоят друг от друга по энергии на величину порядка $0.01 V$. Такое снятие вырождения не отражается существенным образом на экспериментально наблюдаемых свойствах фуллерена.

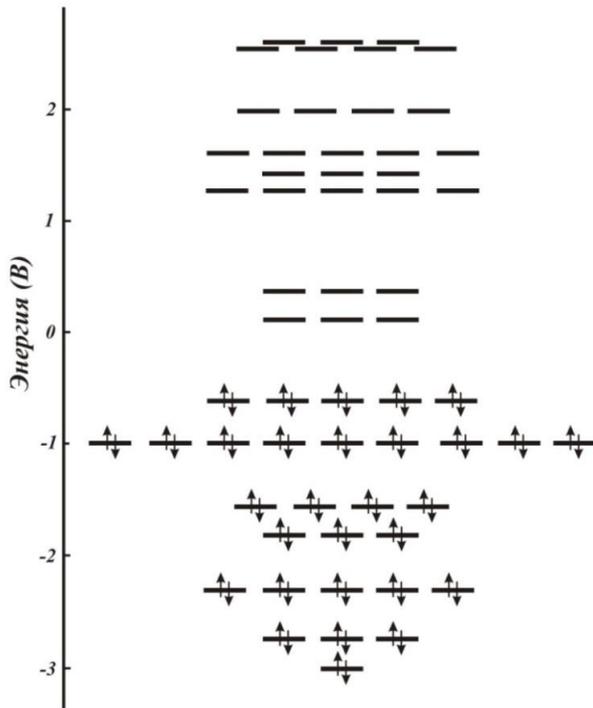


Рисунок 6 – Энергетический спектр фуллерена C_{60} в модели Хюккеля

Естественно ожидать, что электронная структура эндоэдральных фуллеренов будет отличаться от структуры чистых фуллеренов. Такое отличие обусловлено тем, что инкапсулированные атомы передают свои валентные электроны на углеродный каркас. Таким образом, углеродная сфера эндоэдрального соединения приобретает формальный заряд $q = k\nu$, где k – число инкапсулированных атомов, ν – их валентность. При этом происходит перестройка электронной структуры, однако в настоящее время полной

ясности в данном вопросе нет. Поэтому рассматривать структуру эндоэдральных соединений приходится в рамках некоторых приближений. Наиболее простым является ионное приближение. Его суть состоит в том, что при относительно небольшом переносе заряда перестройкой электронной структуры можно пренебречь. Считается, что избыточные электроны занимают самые нижние

вакантные состояния в π -электронной подсистеме углеродного каркаса. Такое приближение, разумеется, является довольно грубым, поскольку практически не учитывает природу инкапсулированных атомов и их взаимодействие с углеродным каркасом. В действительности же, в соответствии с квантовым поведением химических систем, которыми являются эндоэдральные комплексы, при образовании химической связи в зависимости от энергии связи электрона в атоме, его орбитального момента и других факторов возможен его неполный переход на углеродную оболочку. Однако в пользу ионного приближения говорят экспериментальные данные по оптическому поглощению, свидетельствующие, что спектры оптического поглощения, полученные для одного и того же фуллерена, содержащего атомы различных металлов одинаковой валентности, имеют схожую форму.

Хорошей иллюстрацией того, что оптическое поглощение определяется главным образом величиной переноса заряда и малочувствительно к природе инкапсулированной частицы, являются спектры поглощения эндоэдральных комплексов $M@C_{80}(I_h)$, где $M=Ca, Ba, Sr$ [27]. Экспериментальные спектры оптического поглощения указанных эндоэдральных комплексов приведены на рисунке 7. Разумеется, для более точного описания явлений, связанных с переносом заряда в

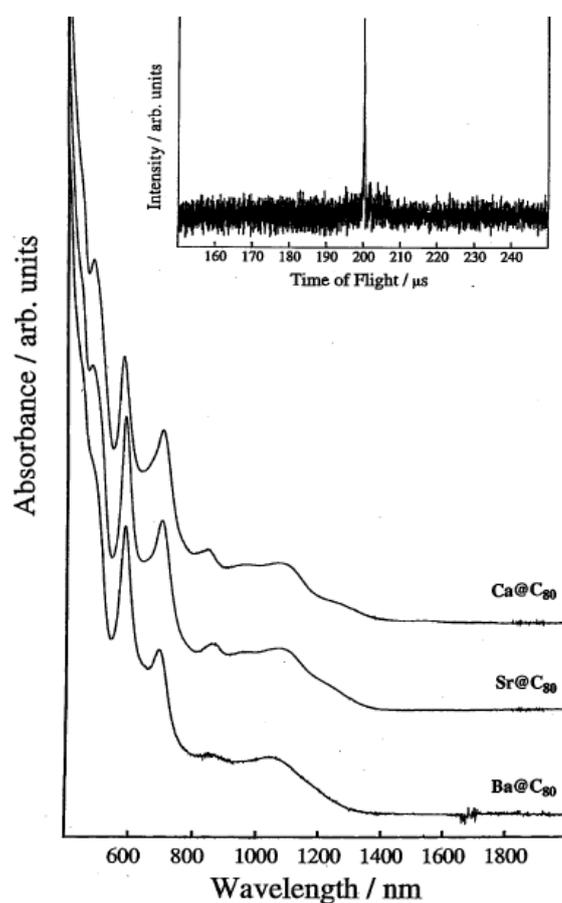


Рисунок 7 – Спектры оптического поглощения эндоэдральных металлофуллеренов на основе фуллерена $C_{80}(I_h)$ [27]

эндоэдральных комплексах, нужен учет взаимодействия между инкапсулированной частицей и углеродной оболочкой фуллерена.

Необходимо отметить, что перенос заряда на углеродную оболочку характерен не для всех эндоэдральных соединений. Исключениями, для которых не происходит передача электронов, являются комплексы, содержащие инертные газы, а также соединения с атомами, имеющими высокий потенциал ионизации. Примером может служить эндоэдральный фуллерен $N@C_{60}$. ЭПР исследование данного комплекса показало, что электронное состояние инкапсулированного атома азота отвечает основной конфигурации. Это указывает на то, что атом азота не претерпевает никаких существенных изменений после внедрения его внутрь углеродной оболочки. Аналогичная ситуация имеет место, когда внутрь фуллерена внедрен атом фосфора.

Оптическое поглощение является одним из экспериментально наблюдаемых свойств фуллеренов, которые напрямую зависят от их электронного строения. Спектр оптического поглощения характеризует интенсивность поглощения электромагнитного излучения в ультрафиолетовом, видимом и ближнем инфракрасном диапазонах и представляет собой зависимость интенсивности поглощения электромагнитного излучения от длины волны данного излучения. Основной вклад в поглощение в ультрафиолетовой, видимой и ближней инфракрасной области длин волн дает π -электронная подсистема. В длинноволновой области в спектр поглощения может также вносить вклад колебательная структура, а именно – оптические фононные ветви. Поскольку σ -состояния образуют заполненную глубоколежащую зону, они не влияют заметным образом на спектр оптического поглощения. Если известна структура энергетического спектра и правила отбора, то моделирование спектра оптического поглощения является чисто технической задачей. Для определения правил отбора можно использовать приближение молекулярных орбиталей [29]. В рамках данного приближения энергетические уровни рассматриваемой системы группируются по молекулярным орбиталям. Каждая молекулярная орбиталь

содержит $2L + 1$ электронных состояний, где L – номер орбитали. Разрешенными переходами считаются такие электронные переходы, при которых изменение L равно единице. Такие правила отбора применяются по аналогии с правилами отбора для многоэлектронных атомов.

Как видно из рисунка 7, спектр оптического поглощения малочувствителен к типу инкапсулированного атома; определяющим является только его валентность. Примечательным является тот факт, что электронное состояние атомов, внедренных внутрь углеродной оболочке, почти не зависит от ее изомерии. Таким образом, валентность инкапсулированного атома металла в комплексах на основе различных изомеров одного и того же фуллерена одинакова; следовательно, перенос заряда не меняется. Однако спектры оптического поглощения, как уже упоминалось выше, оказываются чувствительны к геометрическому строению углеродного каркаса. Зависимость спектра оптического поглощения от топологии углеродного каркаса позволяет идентифицировать изомеры по их спектрам поглощения. Подобным образом, например, были установлена изомерия эндоэдральных комплексов на основе эрбия [28] путем сопоставления их спектров поглощения с результатами, полученными для комплексов, структура которых была ранее известна. Но, несмотря на достоинства измерения оптического поглощения, для надежной идентификации изомеров требуется привлечение других методов, например, жидкостной хроматографии.

Спектр оптического поглощения фуллерена C_{60} был измерен в работах [30, 31]. В эксперименте [30] были обнаружены характерные полосы поглощения в ультрафиолетовом диапазоне. Очевидно, что они имеют чисто электронную природу. В [31] спектр оптического поглощения был измерен в видимом и ближнем инфракрасном диапазоне. Интересен тот факт, что сравнение полос поглощения в ультрафиолетовом и длинноволновых диапазонах показывает, что интенсивность поглощения в первом оказывается примерно на два порядка

больше. Данный факт указывает на то, что полосы поглощения в названных диапазонах, вероятно, различны по природе своего происхождения.

Попытка объяснить спектр оптического поглощения фуллерена C_{60} с использованием результатов хюккелевских расчетов [1, 29, 30] не увенчалась успехом. Такая же ситуация возникает при попытках дать объяснение экспериментально наблюдаемым спектрам поглощения высших фуллеренов. Для описания электронной структуры и спектров оптического поглощения применялись также и более продвинутые методы. Так, например, теоретическая интерпретация электронных спектров фуллеренов C_{60} и C_{70} проводилась с использованием расширенного метода Хюккеля [2]. Однако, предсказанные в [2] положения полос поглощения расходятся с экспериментальными значениями (величина отклонения достигает ~ 0.5 эВ). Метод функционала электронной плотности, широко применяемый для описания электронных свойств фуллеренов, также не лишен этого недостатка. Например, в ранней работе [3], в которой рассматривается ряд фуллеренов, удовлетворительного качественного согласия с экспериментальными спектрами оптического поглощения удается достичь только путем искусственного изменения энергии разрешенных электронных переходов. Согласие предсказываемых теоретически полос поглощения и экспериментально наблюдаемого спектра фуллерена C_{60} достигается в [3] при смещении теоретических полос на 0.35 эВ (рисунок 8). В более поздней работе [4], посвященной спектру фуллерена C_{60} , сохраняется аналогичная ситуация, так что уместно говорить лишь о качественном согласии расчетов методом функционала плотности и экспериментально наблюдаемых спектров оптического поглощения фуллеренов.

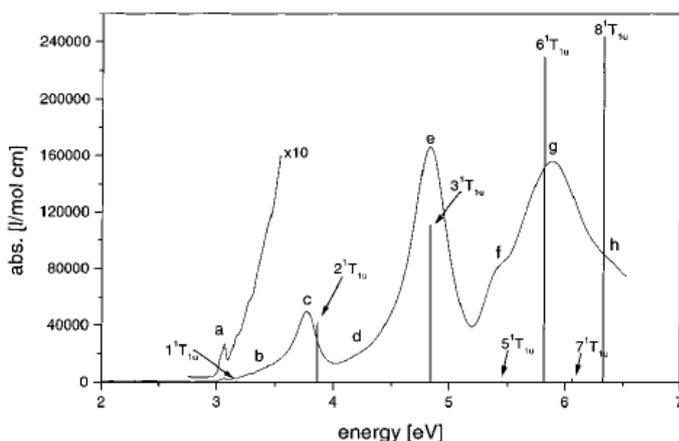


Рисунок 8 – Интерпретация спектра оптического поглощения фуллерена C_{60} методом функционала электронной плотности [3].

На наш взгляд, трудности с интерпретацией экспериментальных спектров оптического поглощения при помощи расчетных спектров связаны с тем, что используемые методы расчета не учитывают многочастичные эффекты. Этот недостаток характерен не только для модели Хюккеля, но и для более продвинутых методов расчета, применяемых для изучения электронной структуры фуллеренов, как, например, метод функционала электронной плотности. Конкретно, при расчетах энергетического спектра данными методами не учитывается кулоновское взаимодействие электронов на одном узле, которое, согласно [5, 6], имеет заметную величину (порядка 10 эВ). Так, в работе [6], в которой проводились первопринципные расчеты кулоновского взаимодействия в графене и графите, которые, как и фуллерены, являются системами, состоящими из трижды координированных атомов углерода, для величины локального кулоновского отталкивания даже с учетом эффектов экранировки было получены значение 9.3 эВ. Системы с сильным кулоновским взаимодействием, как известно, должны описываться в рамках модели Хаббарда [7].

Модель Хаббарда имеет достаточно простое и наглядное физическое содержание. В рамках данной модели электронные состояния рассматриваются как локализованные на узлах решетки. При этом электроны вследствие перекрытия их волновых функций могут перескакивать между соседними узлами. Вследствие таких перескоков может реализоваться ситуация, когда на одном узле

На наш взгляд, трудности с интерпретацией экспериментальных спектров оптического поглощения при помощи расчетных спектров связаны с тем, что используемые методы расчета не учитывают многочастичные эффекты. Этот недостаток характерен не только для модели Хюккеля, но и для более продвинутых методов

одновременно окажутся два электрона, имеющие, согласно принципу Паули, противоположно направленные спины. Кулоновское взаимодействие таких электронов вследствие их сильной локализации достаточно велико. Таким образом, в модели Хаббарда учитываются два явления: перескоки электронов между соседними узлами и локальное кулоновское взаимодействие двух электронов. Соответствующие данным явлениям параметры модели – интеграл перескока V и величина кулоновского отталкивания на одном узле U соответственно.

Общим методом для вычисления энергетического спектра системы, пригодным не только для модели Хаббарда, является метод функций Грина [33, 34]. В данном методе энергетический спектр и термодинамические характеристики системы вычисляются с помощью функций Грина:

$$G(i, j, \tau_1, \tau_2) = -\langle T_\tau a_{i,\sigma}(\tau_1) a_{j,\sigma}^+(\tau_2) \rangle, \quad (1.4)$$

здесь угловые скобки обозначают термодинамическое усреднение, $a_{i,\sigma}^+(\tau)$ и $a_{i,\sigma}(\tau)$ – операторы рождения и уничтожения соответственно, а T_τ – оператор временного упорядочения. Раскладывая (1.4) в ряд Фурье по разностям $\tau_1 - \tau_2$ и $\vec{r}_i - \vec{r}_j$ (где $\vec{r}_{i,j}$ – радиус-вектор i, j -го узла), и применяя методы диаграммной техники, получим:

$$G(i, j, \tau_1, \tau_2) = \frac{1}{i\omega_n + \varepsilon - E_k - \Sigma(\vec{k}, i\omega_n)} \quad (1.5)$$

В данном выражении $\omega_n = (2n + 1)\pi T$, $n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ – фермиевская мацубаровская частота, ε – химический потенциал системы, E_k – затравочная энергия электрона, а $\Sigma(\vec{k}, i\omega_n)$ – собственно-энергетическая часть. При таком подходе задача нахождения функции Грина сводится к вычислению ее собственно-энергетической части. Собственно-энергетическая часть в общем случае вычисляется путем суммирования бесконечного числа определенных слагаемых временной теории возмущения, значимых для данной конкретной

задачи. Во многих случаях это позволяет записать замкнутую систему интегральных уравнений, решение которой – задача чисто математическая. Для модели Хаббарда в случае, когда ширина зоны проводимости много меньше параметра кулоновского отталкивания, эта задача решена [34].

Несмотря на кажущуюся простоту модели Хаббарда, нахождение функции Грина (1.4) при произвольных значениях ширины запрещенной зоны и параметра кулоновского взаимодействия является достаточно сложной задачей. Точное решение данной задачи получено только в одномерном случае [35]. Более того, не существует приближенных методов, которые позволили бы с контролируемой точностью вычислять энергетический спектр системы при произвольном соотношении данных параметров. В настоящее время существует несколько подходов к решению данной проблемы, например, приближение динамического среднего поля и метод диаграммной техники для операторов Хаббарда. Не вдаваясь в подробное рассмотрение указанных подходов, отметим, что их главным результатом применительно к сильно коррелированным системам является тот факт, что в области низких температур в таких системах имеет место конкуренция между процессами спинового и зарядового упорядочения, а также процессами, приводящими к состоянию сверхпроводимости. Наличие такой конкуренции приводит к ряду интересных эффектов, имеющих место при низких температурах. Если установлено, что в области высоких температур подобные эффекты не наблюдаются, конкуренцией названных процессов можно пренебречь. Приближением, в рамках которого не учитываются такие процессы, является приближение статических флуктуаций [10, 36].

Приближение статических флуктуаций, являясь обобщением хорошо известного метода среднего поля, основывается на единственном контролируемом допущении о близости оператора к его среднему значению. В данном приближении вместо замены оператора локального поля его средним значением удается сохранить его операторную структуру [36]. Такой подход позволяет произвести расцепление системы из бесконечного числа уравнений

движения и дает сравнительно простую методику расчета. Приближение статических флуктуаций успешно применяется при исследовании модели Хаббарда; так, в работе [37], посвященной вычислению энергии основного состояния в модели Хаббарда, демонстрируется хорошее согласие приближенного решения, полученного с учетом статических флуктуаций, с точным решением Либа и Ву [35].

1.3. Модель Хаббарда в приближении статических флуктуаций

Рассмотрим метод решения модели Хаббарда в рамках приближения статических флуктуаций [10, 36]. Стандартный гамильтониан модели Хаббарда, записанный с использованием операторов вторичного квантования, имеет вид:

$$H = \varepsilon \sum_{i,\sigma} \hat{n}_{i,\sigma} + B \sum_{i \neq j, \sigma} (a_{i,\sigma}^+ a_{j,\sigma} + a_{j,\sigma}^+ a_{i,\sigma}) + U \sum_i \hat{n}_{i,\uparrow} \hat{n}_{i,\downarrow}, \quad (1.6)$$

здесь ε – энергия одночастичных состояний, B – интеграл перескока между соседними узлами, U – энергия кулоновского взаимодействия электронов на одном узле, $a_{i,\sigma}^+$ и $a_{i,\sigma}$ – операторы рождения и уничтожения электрона на i -ом узле с проекцией спина σ , $\hat{n}_{i,\sigma} = a_{i,\sigma}^+ a_{i,\sigma}$ – оператор числа частиц. Суммирование по i ведется по всем узлам системы, а суммирование по j во втором слагаемом – по узлам, соседним с i -ым.

Чтобы показать эволюцию системы во времени, необходимо знать временную зависимость оператора рождения. Зависимость оператора от времени можно ввести переходом в представление Гейзенберга:

$$a_{i,\sigma}^+(t) = e^{iHt} a_{i,\sigma}^+(0) e^{-iHt} \quad (1.7)$$

В (1.7) оператор $a_{i,\sigma}^+(0)$ – оператор рождения в момент времени $t=0$ в представлении Шредингера. Введем обозначение $\tau = it$, τ – мнимое время. Продифференцировав (1.7) по мнимому времени, получаем уравнения движения для операторов рождения:

$$\frac{d}{d\tau} a_{i,\sigma}^+(\tau) = \frac{d}{d\tau} (e^{H\tau} a_{i,\sigma}^+(0) e^{-H\tau}) = H a_{i,\sigma}^+(\tau) - a_{i,\sigma}^+(\tau) H = [H, a_{i,\sigma}^+(\tau)] \quad (1.8)$$

Квадратные скобки в данном выражении обозначают коммутатор. Для дальнейших преобразований представим оператор числа частиц в виде суммы:

$$\hat{n}_{i,\sigma} = \langle \hat{n}_{i,\sigma} \rangle + \Delta \hat{n}_{i,\sigma} \quad (1.9)$$

где $\langle \hat{n}_{i,\sigma} \rangle$ – среднее значение оператора числа частиц, а $\Delta \hat{n}_{i,\sigma}$ – оператор флуктуации числа частиц. Теперь введем следующие обозначения:

$$\varepsilon_i = \varepsilon + U \langle \hat{n}_{i,\sigma} \rangle \quad (1.10)$$

$$V = B \sum_{i \neq j} (a_{i,\sigma}^+ a_{j,\sigma} + a_{j,\sigma}^+ a_{i,\sigma}) \quad (1.11)$$

$$H_0 = \sum_i \varepsilon_i \hat{n}_{i,\sigma} + V \quad (1.12)$$

С учетом обозначений (1.10) – (1.12) гамильтониан (1.6) может быть переписан в следующем виде:

$$H = H_0 + U \sum_i \Delta \hat{n}_{i,\sigma} \hat{n}_{i,\sigma} \quad (1.13)$$

Подставляя выражение (1.13) в коммутатор, входящий в уравнения движения (1.8), и раскрывая его, находим:

$$\frac{d}{d\tau} a_{i,\sigma}^+(\tau) = [H_0, a_{i,\sigma}^+(\tau)] + U \sum_i [\Delta \hat{n}_{i,\sigma} \hat{n}_{i,\sigma}, a_{i,\sigma}^+(\tau)] \quad (1.14)$$

Первое слагаемое здесь $[H_0, a_{i,\sigma}^+(\tau)] = \varepsilon_i a_{i,\sigma}^+(\tau) + B \sum_{j \neq i} a_{j,\sigma}^+(\tau)$. Вычислив

коммутатор во втором слагаемом, получаем уравнения движения в виде:

$$\frac{d}{d\tau} a_{i,\sigma}^+(\tau) = \varepsilon_i a_{i,\sigma}^+(\tau) + B \sum_{j \neq i} a_{j,\sigma}^+(\tau) + U \Delta \hat{n}_{i,\bar{\sigma}}(\tau) a_{i,\sigma}^+(\tau) \quad (1.15)$$

Из (1.15) видно, что для отыскания $a_{i,\sigma}^+(\tau)$ необходимо написать уравнения движения для $\Delta \hat{n}_{i,\bar{\sigma}}(\tau) a_{i,\sigma}^+(\tau)$, что, в свою очередь, потребует написания уравнений более высокого порядка. В итоге получается система бесконечного числа уравнений для операторов, решение которой весьма сложно. Решить ее можно

лишь приближенно, расцепив систему исходя из тех или иных физических соображений.

Воспользуемся для решения данной задачи приближением статических флуктуаций. Введем для операторов рождения представление типа представления взаимодействия:

$$a_{i,\sigma}^+(\tau) = e^{H_0\tau} e^{-H_0\tau} a_{i,\sigma}^+(0) e^{H_0\tau} e^{-H_0\tau} = e^{H_0\tau} \tilde{a}_{i,\sigma}^+(\tau) e^{H_0\tau} \quad (1.16)$$

Взяв производную по времени от (1.3.11), находим:

$$\frac{d}{d\tau} a_{i,\sigma}^+(\tau) = [H_0, a_{i,\sigma}^+(\tau)] + e^{H_0\tau} \frac{d\tilde{a}_{i,\sigma}^+(\tau)}{d\tau} e^{-H_0\tau} \quad (1.17)$$

Приравнявая правые части уравнений (1.3.10) и (1.3.12), получаем:

$$e^{H_0\tau} \frac{d\tilde{a}_{i,\sigma}^+(\tau)}{d\tau} e^{-H_0\tau} = U \Delta \hat{n}_{i,\bar{\sigma}} a_{i,\sigma}^+(\tau) \quad (1.18)$$

Вводя представление типа представления взаимодействия для оператора флуктуации числа частиц:

$$\Delta \tilde{n}_{i,\bar{\sigma}}(\tau) = e^{-H_0\tau} \Delta \hat{n}_{i,\bar{\sigma}} e^{H_0\tau} \quad (1.19)$$

можно переписать (1.18) следующим образом:

$$\frac{d\tilde{a}_{i,\sigma}^+(\tau)}{d\tau} = U \Delta \tilde{n}_{i,\bar{\sigma}} \tilde{a}_{i,\sigma}^+(\tau) \quad (1.20)$$

Приближение статических флуктуаций заключается в том, что оператор флуктуации числа частиц полагается не зависящим от времени. Математически это выражается равенством:

$$\frac{d}{d\tau} \Delta \tilde{n}_{i,\bar{\sigma}}(\tau) = 0 \quad (1.21)$$

На основании условия (1.21) можно записать, что $\Delta \tilde{n}_{i,\bar{\sigma}}(\tau) = \Delta n_{i,\bar{\sigma}}(0)$.

Умножим (1.3.20) на $\Delta n_{i,\bar{\sigma}}(0)$ слева и справа. Получим:

$$\frac{d}{d\tau} (\Delta n_{i,\bar{\sigma}}(0) a_{i,\sigma}^+(\tau)) = U \Delta n_{i,\bar{\sigma}}^2(0) \tilde{a}_{i,\sigma}^+(\tau) \quad (1.22)$$

Учитывая точное операторное равенство $n_{i,\bar{\sigma}}^2 = n_{i,\bar{\sigma}}$, можно записать:

$$\Delta n_{i,\bar{\sigma}}^2(0) = \Delta n_{i,\bar{\sigma}}(0)(1 - 2\langle \hat{n}_{i,\bar{\sigma}} \rangle) + \langle \hat{n}_{i,\bar{\sigma}} \rangle(1 - \langle \hat{n}_{i,\bar{\sigma}} \rangle) \quad (1.23)$$

В результате получаем замкнутую систему дифференциальных уравнений для операторов $\tilde{a}_{i,\sigma}^+(\tau)$ и $\Delta n_{i,\bar{\sigma}}(0)\tilde{a}_{i,\sigma}^+(\tau)$:

$$\begin{cases} \frac{d}{d\tau} \tilde{a}_{i,\sigma}^+(\tau) = U \Delta n_{i,\bar{\sigma}}(0) \tilde{a}_{i,\sigma}^+(\tau) \\ \frac{d}{d\tau} (\Delta n_{i,\bar{\sigma}}(0) \tilde{a}_{i,\sigma}^+(\tau)) = U(1 - 2\langle \hat{n}_{i,\bar{\sigma}} \rangle) \Delta n_{i,\bar{\sigma}}(0) \tilde{a}_{i,\sigma}^+(\tau) + U \langle \hat{n}_{i,\bar{\sigma}} \rangle (1 - \langle \hat{n}_{i,\bar{\sigma}} \rangle) \tilde{a}_{i,\sigma}^+(\tau) \end{cases} \quad (1.24)$$

Данная система должна быть решена с начальными условиями:

$$\begin{cases} \tilde{a}_{i,\sigma}^+(\tau)|_{\tau=0} = a_{i,\sigma}^+(0) \\ (\Delta n_{i,\bar{\sigma}}(0) \tilde{a}_{i,\sigma}^+(\tau))|_{\tau=0} = \Delta n_{i,\bar{\sigma}}(0) a_{i,\sigma}^+(0) \end{cases} \quad (1.25)$$

Операторы в правой части даны в представлении Шредингера. Решение (1.3.19) с начальными условиями (1.3.20) имеет вид:

$$\begin{aligned} \tilde{a}_{i,\sigma}^+(\tau) = & a_{i,\sigma}^+(0) \left\{ (1 - \langle \hat{n}_{i,\bar{\sigma}} \rangle) e^{-U \langle \hat{n}_{i,\bar{\sigma}} \rangle \tau} + \langle \hat{n}_{i,\bar{\sigma}} \rangle e^{U(1 - \langle \hat{n}_{i,\bar{\sigma}} \rangle) \tau} \right\} + \\ & + \Delta n_{i,\bar{\sigma}}(0) a_{i,\sigma}^+(0) \left\{ e^{U(1 - \langle \hat{n}_{i,\bar{\sigma}} \rangle) \tau} - e^{-U \langle \hat{n}_{i,\bar{\sigma}} \rangle \tau} \right\} \end{aligned} \quad (1.26)$$

Это решение получено для операторов в представлении типа представления взаимодействия. Для того чтобы вернуться в представление Гейзенберга, нужно воспользоваться соотношением (1.16). В представлении Гейзенберга решение имеет вид:

$$\begin{aligned} a_{i,\sigma}^+(\tau) = & \bar{a}_{i,\sigma}^+(\tau) \left\{ (1 - \langle \hat{n}_{i,\bar{\sigma}} \rangle) e^{-U \langle \hat{n}_{i,\bar{\sigma}} \rangle \tau} + \langle \hat{n}_{i,\bar{\sigma}} \rangle e^{U(1 - \langle \hat{n}_{i,\bar{\sigma}} \rangle) \tau} \right\} + \\ & + \Delta n_{i,\bar{\sigma}}(0) \bar{a}_{i,\sigma}^+(\tau) \left\{ e^{U(1 - \langle \hat{n}_{i,\bar{\sigma}} \rangle) \tau} - e^{-U \langle \hat{n}_{i,\bar{\sigma}} \rangle \tau} \right\} \end{aligned} \quad (1.27)$$

где $\bar{a}_{i,\sigma}^+(\tau) = e^{H_0 \tau} a_{i,\sigma}^+(0) e^{-H_0 \tau}$ – операторы в представлении взаимодействия.

Уравнения движения для них следующие:

$$\frac{d}{d\tau} \bar{a}_{i,\sigma}^+(\tau) = \varepsilon_i \bar{a}_{i,\sigma}^+(\tau) + B \sum_{j \neq i} \bar{a}_{j,\sigma}^+(\tau), \quad i = 1..N \quad (1.28)$$

Здесь N – общее число узлов в системе. Суммирование по j во втором слагаемом осуществляется по всем узлам, соседним с i -ым узлом. Начальными условиями для системы (1.28) являются:

$$\bar{a}_{i,\sigma}^+(0) = a_{i,\sigma}^+ \quad (1.29)$$

где $a_{i,\sigma}^+$ – операторы рождения в представлении Шредингера.

Если известны аналитические выражения для операторов в представлении Гейзенберга, можно вычислить временные функции Грина:

$$G_{i,\sigma}(\tau) = \langle \langle a_{i,\sigma}^+(\tau) | a_{i,\sigma}(0) \rangle \rangle = \langle [a_{i,\sigma}^+(\tau), a_{i,\sigma}]_+ \rangle \quad (1.30)$$

Чтобы получить информацию об энергетическом спектре изучаемой системы, необходимо найти суммарную функцию Грина:

$$G(\tau) = \sum_{i,\sigma} G_{i,\sigma}(\tau) \quad (1.31)$$

Суммирование в (1.31) ведется по всем узлам. Полюса Фурье-образа данной функции дают энергетический спектр системы.

Таким образом, задача нахождения энергетического спектра системы сводится к решению системы уравнений (1.28); полученные решения позволяют вычислить суммарную функцию Грина, которая и содержит искомую информацию об энергетическом спектре. Система (1.28) представляет собой систему линейных дифференциальных уравнений первого порядка. Решение данной системы можно представить в виде суммы экспонент вида $a_{i,\sigma}^+ \exp(E_i \tau)$. При таком виде решения суммарная функция Грина будет иметь следующий вид:

$$G(\tau) = \sum_{i=1}^Q M_i e^{E_i \tau} \quad (1.32)$$

После Фурье-преобразования выражения (1.32) имеем:

$$G(\omega) = \frac{i}{2\pi} \sum_{i=1}^Q \frac{M_i}{\omega - E_i} \quad (1.33)$$

Из выражения (1.33) видно, что энергетический спектр системы есть совокупность Q энергетических уровней: E_i – значение энергии каждого уровня, а M_i – кратность его вырождения. Значения E_i и M_i содержат неизвестный энергетический параметр ε ; он может быть найден из закона сохранения числа частиц. Для его определения необходимо, используя флуктуационно-

диссипационную теорему, перейти к термодинамическим средним. Согласно флуктуационно-диссипационной теореме, в выражении (1.33) делается замена:

$$\begin{aligned} G(\omega) &\rightarrow N \\ \frac{i}{2\pi} \frac{1}{\omega - E_i} &\rightarrow f(E_i) \end{aligned} \quad (1.34)$$

Здесь $f(x) = \frac{1}{1 + e^{\frac{x}{kT}}}$ – функция распределения Ферми-Дирака, N – число

частиц в системе. Проводя замену, получаем:

$$N = \sum_{i=1}^Q M_i f(E_i) \quad (1.35)$$

Решая уравнение (1.35), можно вычислить значение параметра ε .

Таким образом, приближение статических флуктуаций применительно к модели Хаббарда дает однозначный алгоритм вычисления энергетического спектра системы.

При решении системы (1.28) на практике можно несколько упростить вычисления. Для этого используется преобразование Лапласа:

$$\frac{d\bar{a}_{i,\sigma}^+(\tau)}{d\tau} \rightarrow p\bar{a}_{i,\sigma}^+(p) - \bar{a}_{i,\sigma}^+(0) \quad (1.36)$$

которое позволяет свести систему дифференциальных уравнений первого порядка (1.28) к системе линейных алгебраических уравнений. Выполняя подстановку (1.36) в уравнения (1.28), перенося все слагаемые, содержащие $\bar{a}_{i,\sigma}^+(p)$, в левую часть уравнения и поделив на B , получаем:

$$z_i \bar{a}_{i,\sigma}^+(p) + \sum_{j \neq i} \bar{a}_{j,\sigma}^+(p) = -\bar{a}_{i,\sigma}^+(0) \quad (1.37)$$

Здесь использовано обозначение $z_i = \frac{\varepsilon_i}{B} - p$.

Систему (1.37) нетрудно решить методами линейной алгебры, например, с помощью метода Крамера. Чтобы вернуться к искомым операторам в представлении Шредингера, необходимо применить к полученным решениям

обратное преобразование Лапласа. Используя формулу (1.28), окончательно получаем для операторов рождения:

$$a_{i,\sigma}^+(\tau) = \bar{a}_{i,\sigma}^+(\tau) \left\{ (1-n)e^{-Un\tau} + ne^{U(1-n)\tau} \right\} \quad (1.38)$$

Для последующего отыскания энергетического спектра необходимо вычислить функции Грина (1.30), (1.31), используя полученные решения (1.38).

Уравнения движения (1.28), (1.37) являются общими для любых систем. Структурные отличия систем при записи данных уравнений автоматически учитываются во втором слагаемом, в котором вычисляется сумма по соседним узлам. Данное слагаемое определяет порядок соединения атомов друг с другом, и специфика топологии конкретного фуллерена отражается, таким образом, при записи системы уравнений (1.28), (1.37).

В приближении статических флуктуаций в работах [37–39] изучались сравнительно простые системы, описываемые моделью Хаббарда. Успешность применения данного приближения к этим системам позволила перейти к изучению более сложных систем, таких как фуллерены и углеродные нанотрубки. Исследование свойств фуллеренов в модели Хаббарда началось с изучения составляющих их структурных элементов – пяти- и шестиугольных граней [40]. Примерно в то же время в рамках рассматриваемого подхода было проведено исследование малого фуллерена C_{24} [41]. Позднее был рассчитан энергетический спектр фуллерена C_{60} [8]. На основе полученного энергетического спектра с использованием приближения молекулярных орбиталей были выделены оптические переходы, соответствующие поглощению. Было обнаружено согласие энергий найденных переходов с полосами поглощения, наблюдаемыми экспериментально [31]. В рамках модели Хаббарда в дальнейшем были вычислены энергетические спектры для фуллеренов, состоящих из большего числа атомов углерода – C_{70} [9], C_{72} [42], C_{74} [43] и C_{80} [44]. При получении спектров оптического поглощения для анионов фуллерена C_{70} в [9] и для эндодральных комплексов в [42, 44] использовалось ионное приближение.

Несмотря на упрощенное понимание, которое дает такое приближение, полученные теоретическим расчетом спектры поглощения качественно хорошо согласуются с имеющимися экспериментальными данными. Очевидно, такое согласие свидетельствует о правильности описания π -электронной подсистемы фуллеренов в модели Хаббарда.

Опыт расчета энергетических спектров различных фуллеренов показывает, что их структура имеет общие характерные черты. Энергетический спектр фуллерена, состоящего из N атомов углерода, содержит в общей сложности $2N$ состояний. Каждое состояние может быть занято не двумя электронами с противоположной ориентацией спина, а одним электроном, направление спина которого произвольно. Эта особенность спектра есть следствие того, что система π -электронов является сильно коррелированной системой. Количество энергетических уровней и кратности их вырождения отражают симметрию фуллерена. Энергетический спектр фуллеренов, имеющих высокую симметрию (каким, например, является фуллерен C_{60}), состоит из сравнительно небольшого числа сильно вырожденных энергетических уровней; спектры низкосимметричных фуллеренов, как правило, представлены большим количеством уровней, имеющих невысокую кратность вырождения. Все уровни по энергиям можно разделить на две группы: уровни, имеющие энергию $\varepsilon + \alpha_i V$, и уровни, энергии которых даются выражением $\varepsilon + \alpha_i V + U$. Здесь α_i – некоторые числа, а ε, V, U – параметры модели Хаббарда. Опыт работ [8, 9, 42–44] показывает, что согласие с экспериментальными данными обеспечивает выбор значений параметров модели около $U = 7$ эВ и $V = -1$ эВ. Параметр ε , как было отмечено ранее, вычисляется из закона сохранения числа частиц (1.3.30). Однако для получения спектров оптического поглощения нет необходимости вычислять конкретное значение параметра ε . Так как данный параметр входит в выражения для энергии уровней как аддитивная постоянная, его изменение вызовет лишь одновременный сдвиг всех уровней по энергетической шкале. Поскольку для

определения спектра оптического поглощения требуется знать разрешенные переходы, а энергии переходов определяются разностью энергий уровней, то численное значение ε никак не влияет на спектр оптического поглощения. Названные выше две группы уровней формируют нижнюю и верхнюю хаббардовскую подзону спектра соответственно. Все состояния, относящиеся к нижней хаббардовской подзоне, в случае чистого фуллерена заполнены электронами. Состояния верхней хаббардовской подзоны оказываются свободными. Энергии уровней, лежащих в верхней подзоне, отвечают таким состояниям, когда на одном атоме находятся два электрона с противоположно направленными спинами. Такие состояния имеют большую энергию и, следовательно, невыгодны. Взаимное расположение уровней в верхней и нижней хаббардовских подзонах идентично, и верхняя подзона может быть формально получена из нижней сдвигом уровней на величину параметра U . В случае нейтрального фуллерена, когда число электронов строго равно числу атомов, ширина запрещенной зоны может быть отождествлена с щелью ВЗМО-НСМО (энергетической щелью между верхней занятой молекулярной орбиталью и нижней свободной молекулярной орбиталью), которая, как отмечалось ранее, является одним из основных параметров, определяющих кинетическую устойчивость фуллеренов.

Глава 2. Энергетический спектр и спектры оптического поглощения фуллеренов C_{60} и C_{70}

2.1. Строение и особенности синтеза

Переходя к изложению полученных нами расчетных результатов, естественно начать с рассмотрения наиболее устойчивых и хорошо изученных фуллеренов – фуллеренов C_{60} и C_{70} . С обнаружения данных фуллеренов [10] начались исследования этой новой формы углерода. Практически сразу после экспериментального обнаружения фуллеренов C_{60} и C_{70} была установлена их молекулярная структура [45–49]. Было выяснено, что молекула C_{60} имеет форму усеченного икосаэдра – геометрической фигуры, состоящей из 20 шестиугольных и 12 пятиугольных граней, в вершинах которого располагаются атомы углерода. Поверхность усеченного икосаэдра по форме близка к сферической и обладает очень высокой симметрией, которая описывается точечной группой I_h . Вследствие такой симметричности все положения атомов в структуре C_{60} являются эквивалентными. Длина химической связи между двумя смежными шестиугольными гранями несколько отличается от длины связи между соседними пентагоном и гексагоном: первая имеет величину 0.139 нм, вторая – 0.143 нм [14]. Модель фуллерена C_{60} показана на рисунке 9. Каждая пятиугольная грань в его структуре окружена пятью гексагонами, что удовлетворяет правилу изолированных пятиугольников (ПИП). При этом данное расположение граней является единственно возможным, то есть C_{60} не имеет других удовлетворяющих ПИП изомеров. Изомеров, не подчиняющихся данному правилу, фуллерен C_{60} не образует.



Рисунок 9 – Модель фуллерена C_{60}

Второй по степени устойчивости фуллерен C_{70} имеет вытянутую структуру и напоминает мяч для регби (рисунок 10). Геометрия его молекулы может быть формально получена из усеченного икосаэдра, описывающего структуру C_{60} , если разделить его в экваториальной области на две половины и добавить между ними пояс из пяти шестиугольных граней. Полученная поверхность характеризуется более низкой симметрией, которая описывается точечной группой D_{5h} . В отличие от фуллерена C_{60} , у которого все атомные узлы являются эквивалентными, фуллерен C_{70} имеет пять различных неэквивалентных типов узлов. При этом в его структуре присутствует восемь различных длин связей между узлами каждого типа; данные связи и их длины показаны на рисунке 10. Данная структура фуллерена C_{70} также удовлетворяет ПИП и является единственным его изомером, синтезируемым в виде чистой углеродной молекулы. Однако в составе эндоэдральных комплексов углеродный каркас фуллерена C_{70} может иметь геометрию, не подчиняющуюся ПИП.

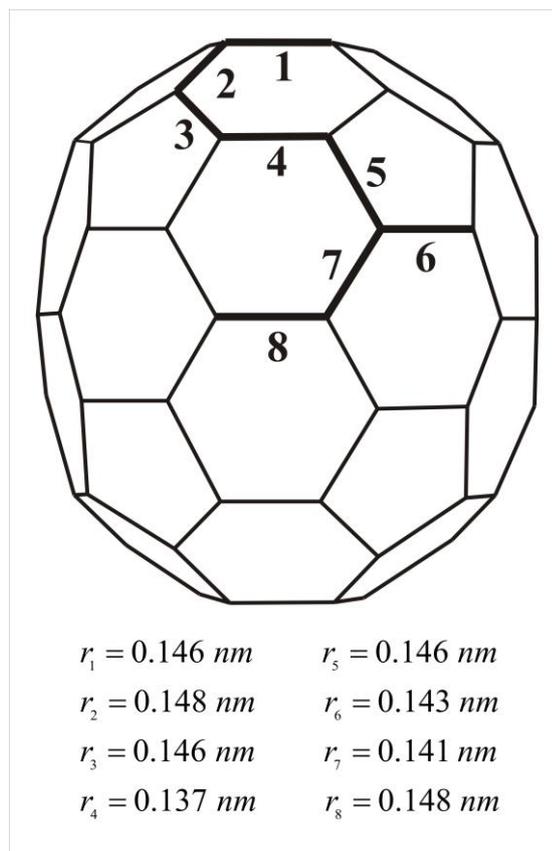


Рисунок 10 – Модель фуллера C_{70} . Показаны различные типы связей между атомами и приведены их длины

На рисунках 9, 10 были изображены объемные модели молекул C_{60} и C_{70} . Эти рисунки позволяют наглядно представить, как выглядит фуллерен, однако по ним затруднительно определить, как связаны между собой все атомы, входящие в его структуру. Для того чтобы проследить, как атомы связаны друг с другом, удобно использовать диаграммы Шлегеля, которые представляют собой проекцию объемной фигуры на плоскость. Диаграммы Шлегеля для обоих рассматриваемых фуллеренов приведены на рисунке 11. При записи системы уравнений (1.37), когда нам необходимо указывать соседние атомы в слагаемом, ответственном за перескоки электронов, мы будем пользоваться именно такими диаграммами (как для фуллеренов C_{60} и C_{70} , так и для изомеров высших фуллеренов, которые будут рассматриваться в последующих главах).

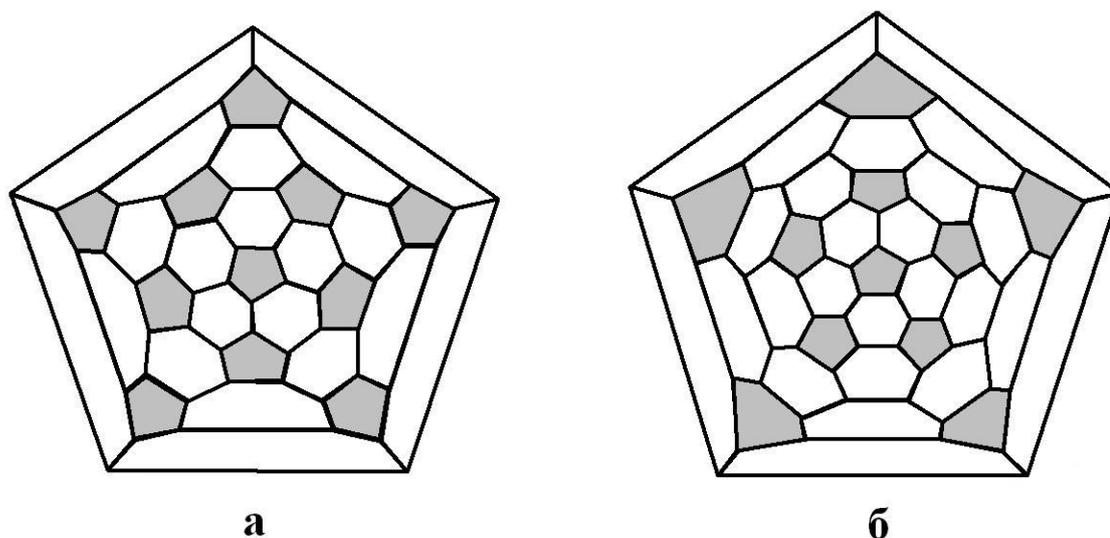


Рисунок 11 – Диаграммы Шлегеля фуллеренов C_{60} (а) и C_{70} (б)

Как следует из сказанного ранее, фуллерены C_{60} и C_{70} имеют по единственному изомеру, удовлетворяющему правилу изолированных пятиугольников. Оба этих изомера синтезируются в большом количестве в виде пустых молекул. Помимо чистой формы, данные фуллерены также могут быть получены и в виде эндоэдральных комплексов. Однако, в отличие от высших фуллеренов, на базе которых синтезировано большое разнообразие эндоэдральных соединений, основные фуллерены C_{60} и C_{70} формируют значительно меньшее количество соединений. Так, первыми были обнаружены эндоэдральные соединения фуллерена C_{60} с лантаном [22]. В работе [50] сообщается о синтезе эндоэдрального комплекса $Li@C_{60}$. Фуллерен C_{70} может служить основой для комплексов $Sc_3N@C_{70}$ [51] и $Sc_2S@C_{70}$ [52]; однако в составе данных соединений углеродный каркас фуллерена не имеет симметрию группы D_{5h} . Так, эндоэдральный комплекс $Sc_3N@C_{70}$ формируется на базе изомера симметрии C_{2v} (№ 7854 согласно атласу фуллеренов [53]), который не подчиняется ПИП. В образовании же второго эндоэдрального комплекса участвует изомер C_2 (№ 7892). Кроме комплексов, в которых присутствуют атомы металлов, фуллерены C_{60} и C_{70} могут существовать в виде неметаллических

эндоэдральных комплексов, например: $Kr@C_{60}$ [24], $Xe@C_{60}$ [25], $H_2@C_{60}$ [54], $N@C_{60}$ [21]. В таких комплексах инкапсулированная частица очень слабо взаимодействует с углеродным каркасом, в отличие от соединений с участием металлов, которые оказывают существенное влияние на фуллереновую оболочку. Отметим также, что синтез неметаллических эндоэдральных соединений является более трудоемким вследствие их малого выхода, а также сложности отделения данных соединений от пустотелых молекул C_{60} и C_{70} .

2.2. Электронная структура. Энергетический спектр

Примечательно, что энергетический спектр фуллерена C_{60} был рассчитан до его экспериментального обнаружения [1]. Позднее, уже после открытия фуллеренов, этот результат был уточнен в работе [29]. В [1, 29] при описании поведения π -электронов в фуллерене использовалась простая модель, согласно которой эти электроны, во-первых, сильно локализованы на атомных узлах, а во-вторых, могут совершать перескоки между соседними узлами. В рамках такой модели единственным параметром является интеграл перескока между соседними атомами. Расчет показал, что энергетический спектр π -электронов фуллерена C_{60} содержит 15 уровней с различной степенью вырождения. Электронная структура данного фуллерена изучалась с применением и других методов (например, в работах [30, 55–58]). Так, в [57] использовался метод функционала плотности. Подобные методы применялись и для теоретического исследования зонной структуры конденсированной фазы фуллерена C_{60} (фуллерита) [59–61]. Рассмотрение электронной структуры фуллерена C_{70} проводится в работах [58, 62–64]: в [62] расчет выполнен в рамках хюккелевского приближения, в [63] использован функционал локальной плотности, а в [64] для исследования электронного строения моноаниона C_{70}^{1-} применялся полуэмпирический метод расчета. Отмеченные исследования фуллерена C_{60} , проведенные в рамках модели Хюккеля, а также более продвинутых методов расчета, не внесли серьезных

изменений в результате, полученный в [1]. Качественным уточнением, которое привнесли более поздние вычисления, стало лишь расщепление девятикратно вырожденного энергетического уровня, присутствовавшего в спектре из [1], на два уровня, степень вырождения которых равна соответственно четырем и пяти. Это снятие вырождения происходит, если при расчете учитывать наличие в углеродном каркасе фуллерена двух типов связей, различающихся по длине. Поскольку длины связей различаются несущественно, то расстояние между уровнями, на которые расщепляется исходное девятикратно вырожденное состояние, оказывается весьма невелико (~ 0.01 эВ).

Кулоновское взаимодействие электронов на одном узле, необходимость учета которого показана в главе 1, в упомянутых работах по изучению электронного строения фуллеренов C_{60} и C_{70} не принималось во внимание, либо учитывалось не в полном объеме. Так, в [61] изучался фуллерит C_{60} с привлечением модели Хаббарда, однако в данной работе кулоновское взаимодействие электронов учитывалось не на одном атомном узле, а на молекуле фуллерена в целом, которая рассматривалась как узел в кристаллической решетке фуллерита. При интерпретации свойств рассматриваемых фуллеренов в виде отдельных молекул во всех имеющихся к настоящему времени работах основой служит картина хюккелевских молекулярных орбиталей.

Рассмотрим особенности энергетического спектра фуллеренов C_{60} и C_{70} , полученного нами в рамках модели Хаббарда. Энергетические уровни, полученные для фуллерена C_{60} , приведены в таблице 1. Представленный спектр был получен при следующих значениях параметров модели Хаббарда: $V = -0.97$ эВ, $U = 7.25$ эВ. При таких параметрах щель ВЗМО-НСМО имеет величину 1.80 эВ, что согласуется с экспериментальным значением по данным работы [65]. Спектр содержит в общей сложности 30 энергетических уровней различной степени вырождения. Степени вырождения уровней напрямую связаны с симметрией углеродного каркаса. Молекула C_{60} имеет симметрию, описываемую группой икосаэдра (I_h). Данная группа содержит 10 различных неприводимых

представлений, определяющих, как преобразуются собственные волновые функции при применении операций симметрии, образующих группу: пять неприводимых представлений различной размерности – a , t_1 , t_2 , g , h , которые могут быть как четными (нижний индекс g), так и нечетными (нижний индекс u) относительно операции инверсии. В соответствии с перечисленными неприводимыми представлениями классифицируются состояния в энергетическом спектре. Размерность представления соответствует степени вырождения уровня; таким образом, в спектре фуллерена C_{60} могут быть только уровни, имеющие кратности вырождения 1, 3, 4 и 5. Ранее упоминавшийся девятикратно вырожденный уровень, присутствующий в таблице 1, является следствием случайного вырождения, возникшего из-за игнорирования различия интегралов перескока вдоль связей неодинаковой длины. Пренебрежение различием в длинах связей оправдано тем, что упрощает решение нашей задачи, при этом практически не отражаясь на спектрах оптического поглощения (вследствие того, что количественный эффект расщепления уровней очень мал). В таблице 1 дана также классификация уровней по неприводимым представлениям, а также распределение их по электронным оболочкам с различными квантовыми числами. Поскольку мы не знаем точного вида волновых функций этих состояний, классификация по неприводимым представлениям была выполнена приближенно на основе результатов хюккелевских расчетов. Такой подход оправдан тем, что наиболее существенный эффект, который дает учет локального кулоновского взаимодействия в рамках приближения статических флуктуаций – это расщепление энергетического спектра на две хаббардовские подзоны. При этом верхняя подзона в данном приближении может быть формально получена переносом состояний нижней подзоны на величину параметра кулоновского взаимодействия U , что не нарушает внутреннюю структуру подзоны и симметрию состояний.

Таблица 1 – Энергетический спектр фуллерена C_{60} . E – энергия уровней, M – кратность вырождения, L – орбитальное число (номер оболочки)

E , эВ	M	E , эВ	M	Неприводимое представление	L
-5.449	1	1.801	1	a_g	0
-5.213	3	2.037	3	t_{1u}	1
-4.773	5	2.477	5	h_g	2
-4.305	3	2.945	3	t_{2u}	3
-4.054	4	3.196	4	g_u	3
-3.509	9	3.741	9	g_g+h_g	4
-3.319	5	4.111	5	h_u	5
-2.405	3	4.845	3	t_{1u}	5
-2.169	3	5.081	3	t_{1g}	6
-1.276	5	5.974	5	h_g	6
-1.144	3	6.106	3	t_{2u}	5
-0.970	5	6.280	5	h_u	7
-0.599	4	6.651	4	g_g	6
-0.055	4	7.195	4	g_u	7
0.000	3	7.250	3	t_{1u}	7

Энергетический спектр фуллерена C_{70} приведен в таблице 2. Данный спектр содержит всего 84 уровня, вырожденных двукратно либо невырожденных. Низкая степень вырождения обусловлена более низкой симметрией углеродного каркаса, описываемой точечной группой симметрии D_{5h} . Данная группа содержит четыре неприводимых представления: a_1 и a_2 , имеющие единичную размерность, а также двумерные e_1 и e_2 . Всего их вдвое больше, так как данные представления могут быть симметричными (снабжаются штрихом) или антисимметричными (снабжаются двумя штрихами) относительно отражения в горизонтальной плоскости. Нам не удалось выполнить строгую классификацию уровней по этим представлениям, но мы, исходя из симметрии относительно операции отражения, приближенно распределили уровни по электронным оболочкам. Случайное вырождение в энергетическом спектре фуллерена C_{70} не возникает даже в том случае, если не учитывать различие в длинах связей между неэквивалентными узлами. Однако этот учет необходим для получения корректного взаимного

расположения энергетических уровней. Параметры модели были выбраны следующими: $V=-0.75$ эВ, $U=5.81$ эВ. Щель ВЗМО-НСМО составляет 1.60 эВ, что находится в согласии с экспериментом [66].

Таблица 2 – Энергетический спектр фуллерена C_{70} . E – энергия уровней, M – кратность вырождения, L – орбитальное число (номер оболочки)

E , эВ	M	E , эВ	M	L
-5.816	1	0.000	1	0
-5.680	1	0.136	1	1
-5.655	2	0.161	2	2
-5.403	2	0.413	2	1
-5.387	1	0.429	1	2
-5.341	2	0.475	2	2
-5.094	1	0.722	1	3
-5.039	2	0.777	2	3
-4.943	2	0.873	2	4
-4.898	2	0.918	2	4
-4.660	1	1.156	1	4
-4.531	2	1.285	2	4
-4.494	2	1.322	2	3
-4.487	2	1.329	2	3
-4.409	2	1.407	2	4
-4.359	1	1.457	1	6
-4.199	2	1.617	2	5
-4.151	2	1.665	2	6
-4.141	1	1.675	1	6
-4.131	2	1.685	2	5
-4.065	2	1.751	2	5
-4.001	1	1.815	1	5
-3.569	2	2.247	2	5
-3.342	2	2.474	2	6
-3.331	1	2.485	1	6
-2.890	1	2.926	1	8
-2.885	1	2.931	1	6
-2.832	2	2.984	2	6
-2.675	2	3.141	2	5
-2.621	2	3.195	2	5
-2.599	1	3.217	1	6
-2.549	1	3.267	1	7
-2.539	2	3.277	2	7
-2.410	2	3.406	2	8
-2.363	2	3.453	2	8
-2.291	2	3.525	2	7
-2.048	2	3.768	2	7
-2.039	2	3.777	2	8
-1.732	2	4.084	2	7
-1.679	2	4.137	2	8
-1.665	2	4.151	2	8
-1.601	1	4.215	1	10

Необходимо отметить, что энергетический спектр фуллеренов C_{60} и C_{70} , полученный нами в модели Хаббарда с использованием приближения статических флуктуаций, не является абсолютно новым результатом. Впервые энергетический спектр фуллерена C_{60} в рамках данной модели был получен в работе Г.И. Миронова и А.И. Мурзашева [8] в 2011 году. В этой работе спектр вычислялся при параметрах модели Хаббарда, равных $U=7.06$ эВ, $V=-0.98$ эВ; при этом также учитывался факт различия интегралов перескока вдоль связей неодинаковой длины. В полученном энергетическом спектре были выделены оптические переходы, которые соответствовали полосам поглощения при 4.84, 5.88 и 6.3 эВ, наблюдаемым экспериментально [31]. Однако в [8] не была построена кривая оптического поглощения на возможных переходах, вследствие чего интерпретацию экспериментального спектра поглощения в данной работе нельзя назвать исчерпывающей. Кроме того, были допущены некоторые неточности при распределении уровней по электронным оболочкам, на что указано в вышедшей позднее работе [67]. В [67] осуществляется подбор параметров модели таким образом, чтобы экспериментально наблюдаемые главные полосы поглощения, максимумы которых находятся на длинах волн 210, 258 и 332 нм, формировались разрешенными по симметрии переходами. Тем не менее, во-первых, теоретическая кривая поглощения также не была построена, а во-вторых, полученные результаты не могут дать объяснение слабым полосам поглощения, которые присутствуют в спектре фуллерена C_{60} в области видимого света.

Энергетический спектр фуллерена C_{70} также был рассчитан ранее [9]. В данной работе наряду с энергетическим спектром был построен график зависимости интенсивности поглощения от энергии падающих фотонов для фуллерена в нейтральном состоянии. С полученной кривой были сопоставлены положения максимумов экспериментально наблюдаемых [68] полос поглощения. Кроме того, был выяснен механизм появления дополнительных полос поглощения в спектрах анионов фуллерена C_{70} . Возникновение добавочных полос

можно объяснить в простом приближении, согласно которому дополнительные электроны занимают низшие свободные уровни в энергетическом спектре, не видоизменяя его структуру. Несмотря на это, форма и мелкие особенности экспериментальных и теоретических кривых не были проанализированы, так что, подобно [8], результат работы [9] также нуждается в дополнении.

Исходя из сказанного, основной задачей настоящей главы является уточнение результатов, полученных в работах [8, 9], а именно – построение кривых оптического поглощения фуллеренов C_{60} и C_{70} , как в нейтральном, так и в анионном состоянии, и сравнение полученных теоретических кривых с имеющимися в литературе экспериментальными данными.

2.3. Спектры оптического поглощения: теория и эксперимент

Если известен энергетический спектр системы, моделирование на его основе спектра оптического поглощения – задача чисто техническая, для решения которой необходимо знать, какие электронные переходы участвуют в его формировании. В рамках приближения молекулярных орбиталей, которым мы будем пользоваться для вычисления спектров поглощения, нам требуется информация о заполнении энергетических уровней, а также правила отбора для разрешенных переходов.

В нейтральном состоянии фуллерена, когда число электронов равно числу атомов, в энергетическом спектре оказываются занятыми все состояния, относящиеся к нижней хаббардовской подзоне. Верхняя подзона при этом остается полностью свободной. Поэтому в нейтральной молекуле все возможные оптические переходы происходят с уровней нижней подзоны на уровни верхней. Ситуация несколько меняется, если мы имеем дело с анионом. При ионизации в углеродную оболочку фуллерена добавляются дополнительные электроны. Самый простой подход к описанию ионизированного состояния заключается в том, что дополнительные электроны помещаются на низших свободных уровнях в

верхней хаббардовской подзоне. Сам энергетический спектр при этом не претерпевает каких-либо изменений. В этом случае в спектрах поглощения анионов будут появляться дополнительные полосы, связанные с переходами в верхней хаббардовской подзоне. При этом часть переходов, которые были возможны в нейтральной молекуле фуллерена, не будут происходить вследствие заполнения нижних уровней верхней подзоны. При моделировании спектра оптического поглощения фуллерена C_{60} в ионизированном состоянии мы будем использовать именно такое приближение.

Теперь обратимся к правилам отбора, которые вытекают из анализа симметрии системы. Разрешенные переходы мы будем определять в приближении молекулярных орбиталей. Для фуллерена C_{60} правила отбора разрешают переходы между уровнями, характеризующимися различной четностью (так называемое правило Лапорта). В случае фуллерена C_{70} получается аналогичный результат. Учитывая, что для дипольного электрического перехода, происходящего при поглощении, должно выполняться условие $\Delta L = 0, \pm 1$, приходим к заключению, что в фуллеренах C_{60} и C_{70} разрешенными являются переходы между уровнями, которые относятся к соседним электронным оболочкам:

$$\Delta L = \pm 1 \quad (2.1)$$

Проанализируем этот результат. Рассматривая нейтральное состояние фуллерена (верхняя подзона полностью свободна, нижняя полностью занята), нетрудно заметить, что расстояние между уровнями, для которых разрешены переходы, имеет некоторый разброс вблизи значения интеграла кулоновского взаимодействия U . Вследствие этого энергия разрешенных переходов оказывается достаточно большой, и если смоделировать спектр оптического поглощения только на таких переходах, в нем будут наблюдаться полосы поглощения только в ультрафиолетовой области (например, при энергии перехода порядка $U \approx 7.0$ эВ длина волны составит примерно 180 нм). Но правила отбора, обусловленные симметрией, строго выполняются только для идеализированной системы. В

реальной молекуле фуллерена имеют место отклонения от идеальной симметрии; так, симметрия нарушается вследствие тепловых колебаний атомов углеродного каркаса. Понижение симметрии вследствие тепловых искажений (оно может быть обусловлено и другими причинами) приводит к тому, что изначально запрещенные правилами отбора переходы становятся возможными, но со сравнительно малой интенсивностью. Проводя расчет спектров поглощения, мы будем учитывать вклад как разрешенных, так и запрещенных оптических переходов.

2.3.1. Спектры оптического поглощения фуллерена C_{60}

Изложим результаты моделирования спектров поглощения фуллерена C_{60} , описанные в работе [69]. Спектр оптического поглощения фуллерена C_{60} в растворе *n*-гексана в ультрафиолетовом и видимом диапазоне был измерен в упоминавшейся выше работе [31]. Главные полосы поглощения в коротковолновой области в измеренном спектре расположены при 210, 260 и 330 нм. В видимой и ближней инфракрасной области (от 400 до 1300 нм) спектр поглощения измерялся в работе [32]. В данной области присутствует широкая полоса поглощения на длине волны 500–600 нм, а также сравнительно менее интенсивные особенности на больших длинах волн. В целом, интенсивность поглощения в спектре фуллерена C_{60} на коротких (<400 нм) и на длинных (>400 нм) различается приблизительно на два порядка. Такое различие наводит на мысль о том, что поглощение в длинноволновой области должно определяться запрещенными переходами, в то время как на коротких волнах основную роль играют переходы, разрешенные правилами отбора. В той же работе [32] в аналогичном диапазоне измерен спектр поглощения моноаниона C_{60}^{1-} . Характерной особенностью его спектра является присутствие двух интенсивных полос поглощения, максимумы которых расположены на 910 и 1060 нм. Спектры анионов более высоких порядков измерены в [70].

Даже с привлечением для интерпретации спектров поглощения разрешенных и запрещенных переходов, теоретическое объяснение наблюдаемых в эксперименте [31, 32] полос может быть проведено только на качественном уровне. На рисунке 12 представлены спектры поглощения нейтрального фуллерена C_{60} в коротковолновой области. На экспериментальной кривой присутствуют три ярко выраженных пика, расположенных при 210, 260 и 330 нм. Также имеется слабая особенность на кривой при 230 нм. Положения теоретически предсказываемых полос поглощения в целом удовлетворительно согласуются с экспериментом. Полоса поглощения на теоретической кривой, отвечающая экспериментальному максимуму при 210 нм, оказывается незначительно смещенной в коротковолновую область. Положения оставшихся трех теоретических полос почти совпадает с экспериментальными максимумами, однако интенсивность соответствующих переходов в теории оказывается недооцененной.

Приемлемое качественное согласие с экспериментом показывает также спектр оптического поглощения фуллерена C_{60} , измеренный в видимой и ближней инфракрасной области (рисунок 13). В данном диапазоне длин волн вклад в поглощение можно учитывать только от запрещенных переходов. На теоретической кривой полосы поглощения находятся при 410, 490, 600 и 670 нм. Пик при 410 нм согласуется с экспериментальной кривой (из-за резкого возрастания кривой в эксперименте данная полоса едва заметна). Остальные полосы, по-видимому, следует соотнести с широкой экспериментально наблюдаемой полосой в области 500–600 нм. Присутствующие на более длинных волнах особенности экспериментального спектра (при 880 нм и далее) на теоретической кривой не различаются. Скорее всего, они связаны с переходами между колебательными модами молекулы C_{60} .

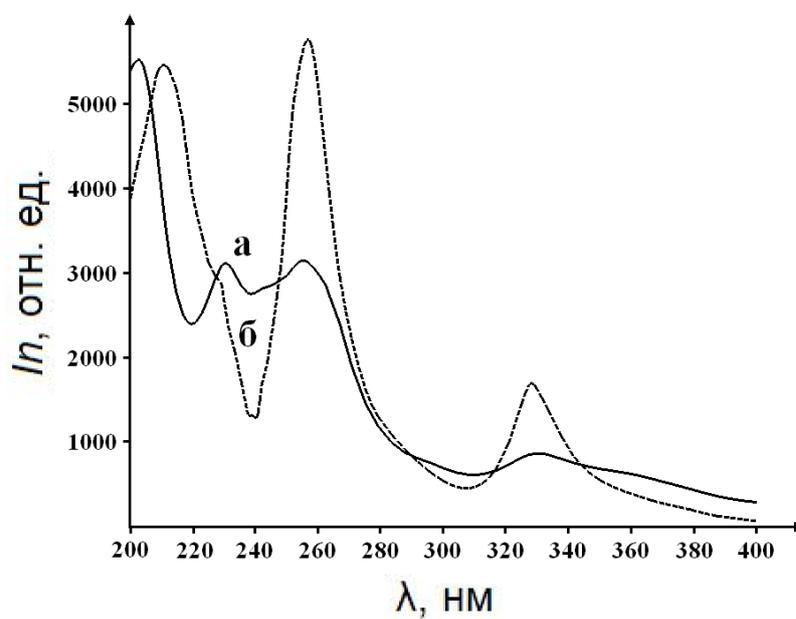


Рисунок 12 – Спектр оптического поглощения нейтрального C_{60} в ультрафиолетовой области: а – расчетный спектр, б – экспериментальная кривая

[31]

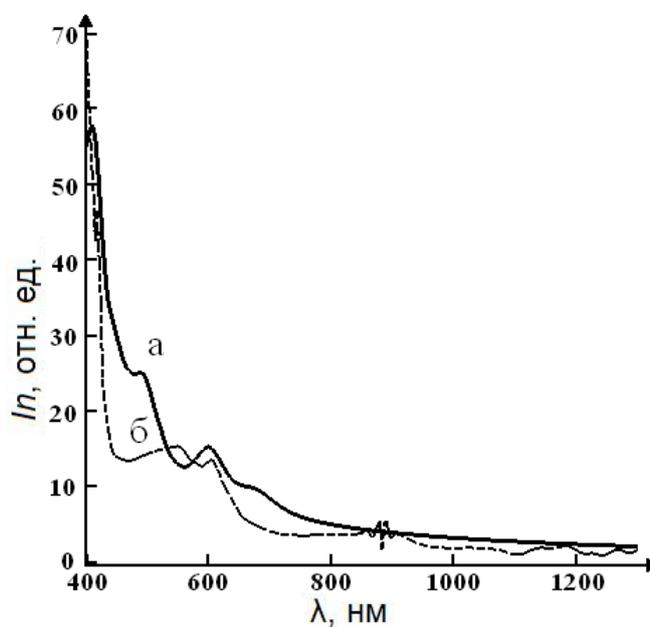


Рисунок 13 – Спектр оптического поглощения нейтрального C_{60} в длинноволновой области: а – расчетный спектр, б – экспериментальная кривая

[32]

На рисунке 14 приведены экспериментальный и теоретический спектры поглощения однократно ионизированного фуллерена C_{60} . Видно, что он заметным образом отличается от спектра нейтральной молекулы: на длинах волн 910 и 1060 нм появляются резко выраженные полосы поглощения, интенсивность которых одного порядка с максимумами поглощения, лежащими в ультрафиолетовой области. На теоретической кривой этим максимумам соответствуют пики поглощения при 890 и 1080 нм, обусловленные запрещенными переходами с уровня, занятого «избыточным» электроном. Однако сходство с экспериментом наблюдается только в положении этих полос – относительная интенсивность их ощутимо отличается. На данный момент вопрос, почему интенсивность экспериментальных пиков в области длинных волн столь высока, остается открытым. Вероятно, что на таких длинах волн в поглощение могут давать вклад оптические фононы.

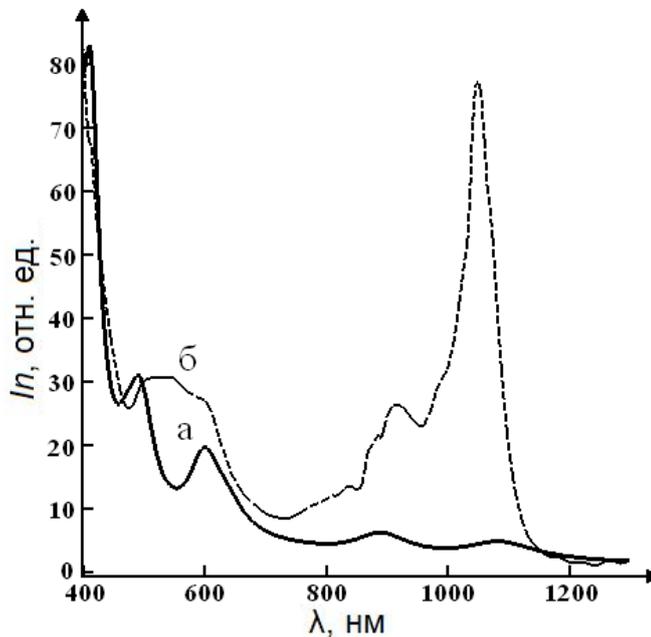


Рисунок 14 – Спектр оптического поглощения аниона C_{60}^{1-} : а – расчетный спектр, б – экспериментальная кривая [32]

На основе рассмотренных данных можно сделать вывод, что приближение статических флуктуаций на качественном уровне удовлетворительно описывает

оптическое поглощение фуллерена C_{60} в видимой области спектра. Однако в некоторые особенности экспериментальных спектров остаются без объяснений. Так, расхождения смоделированных спектров оптического с экспериментом в ближней инфракрасной области указывают на то, что в этой области недостаточно учета вклада только π -электронов, и требуется дополнительно принимать во внимание особенности колебательной структуры.

2.3.2. Спектры оптического поглощения фуллерена C_{70}

Пересчет спектра оптического поглощения нейтрального фуллерена C_{70} выполнен нами в работе [71]. Экспериментально спектры поглощения данного фуллерена были измерены в работах [72, 73]. Сравнение расчетных данных, полученных нами в приближении статических флуктуаций, будем проводить с результатом работы [72], в которой спектр оптического поглощения был измерен в диапазоне длин волн от 190 до 1100 нм. В измеренном спектре исследователи отмечали полосы поглощения с максимумами на длинах волн 211, 234, 330, 357, 376, 467 и 545 нм. Интенсивность поглощения, как и в случае нейтрального фуллерена C_{60} , возрастает с уменьшением длины волны. Экспериментальная кривая в сравнении с полученным нами теоретическим спектром представлена на рисунке 15. Видно, что на качественном уровне теоретическая кривая соответствует эксперименту. Так, первые два экспериментальные полосы поглощения, расположенные при 211 и 234 нм, могут быть объяснены теоретическими пиками вблизи 200 и 240 нм. Пик на 280 нм в расчетном спектре сильно размывается в эксперименте; его присутствие объясняет резкий подъем экспериментальной кривой в коротковолновой области. Теоретический максимум поглощения на длине волны примерно 355 нм соответствует трем экспериментальным полосам при 330, 357 и 376 нм. Отсутствие расщепления теоретической полосы, вероятно, объясняется за счет дополнительных запретов на переходы, которые не могут быть учтены в рамках нашего достаточно

простого приближения. Экспериментальный максимум, расположенный при 545 нм, с теоретической позиции может быть интерпретирован за счет переходов, дающих полосу поглощения вблизи 500 нм.

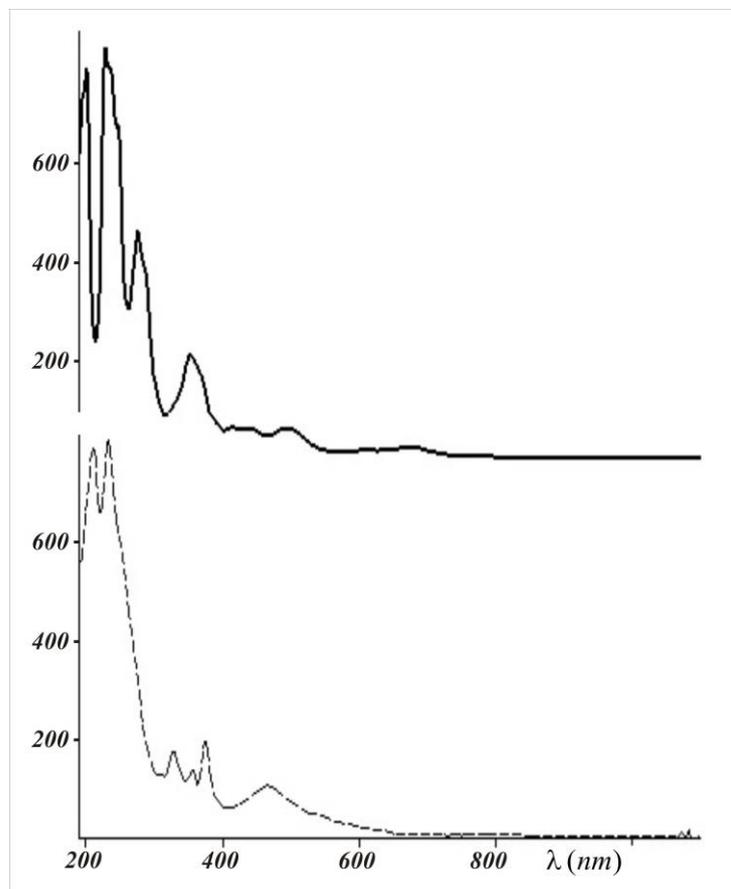


Рисунок 15 – Спектр оптического поглощения нейтрального C_{70} : сплошная кривая – теоретический спектр, пунктирная кривая – экспериментальный спектр [72]

Поскольку спектр оптического поглощения в [72] был измерен в достаточно широком диапазоне, для его интерпретации потребовалось привлечение как разрешенных, так и запрещенных переходов. На рисунке 15 была изображена суммарная теоретическая кривая, учитывающая вклад переходов обоих типов. На рисунке 16 представлены две вычисленные кривые поглощения: верхняя кривая отвечает разрешенным правилам отбора переходам, нижняя соответствует запрещенным. Из рисунка видно, что разрешенные согласно правилам отбора переходы дают четыре полосы поглощения, расположенные примерно при 200,

230, 290 и 350 нм. В диапазоне видимого и инфракрасного излучения разрешенные переходы отсутствуют. В данном диапазоне спектр поглощения формируется запрещенными оптическими переходами. Вклад этих переходов присутствует и в коротковолновой области, а в длинноволновой простирается почти до 800 нм. Как говорилось выше, интенсивность запрещенных переходов должна быть заметно ниже интенсивности разрешенных. В фуллерене C_{60} это различие имело величину приблизительно двух порядков (в 100–200 раз). Для фуллерена C_{70} различие должно быть меньшим; представленные на рисунках 15, 16 спектры поглощения смоделированы при отношении интенсивностей разрешенных и запрещенных переходов, равном 7.5.

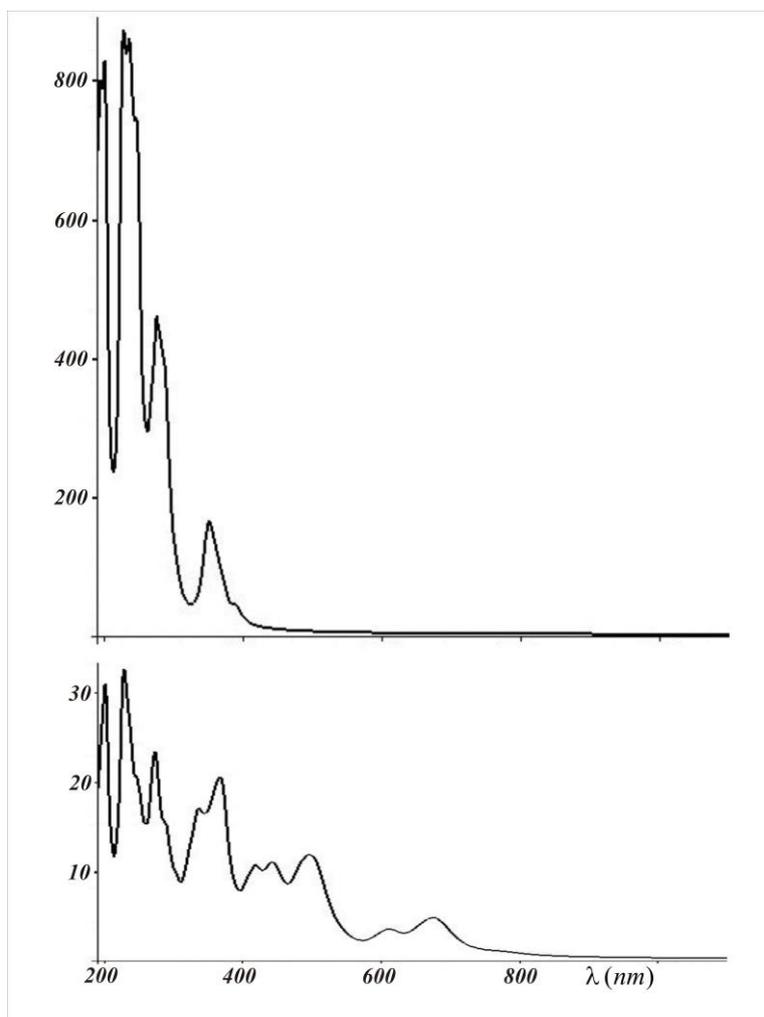


Рисунок 16 – Расчетный спектр поглощения C_{70} : верхний график – вклад разрешенных переходов, нижний график – вклад запрещенных переходов

В целом проведенный расчет для фуллерена C_{70} демонстрирует удовлетворительное качественное согласие с экспериментом. Всем наблюдаемым в экспериментальном спектре полосам поглощения удается сопоставить теоретические пики с относительно небольшим расхождением. Однако проблема в интерпретации трех близко расположенных пиков на 330, 357 и 376 нм указывает на ограниченность нашего приближения. Эта неточность, а также трудности, возникшие при интерпретации спектра поглощения фуллерена C_{60} , говорит о том, что приближение статических флуктуаций, хотя и правильно отражает наиболее существенные черты электронного строения рассмотренных фуллеренов, упускает из виду некоторые их особенности, оказывающие влияние на спектры поглощения. К таким особенностям можно отнести явления, связанные с переворотом спина или возникающие при отклонениях чисел заполнения узлов от единицы. Учет таких эффектов, очевидно, требует пересмотра задачи об электронных свойствах фуллеренов вне рамок приближения статических флуктуаций.

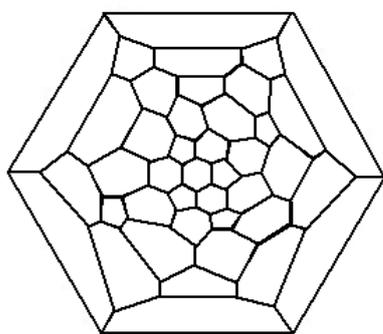
Глава 3. Энергетический спектр и спектры оптического поглощения изомеров фуллерена C_{80}

3.1. Изомерный состав и особенности синтеза

В отличие от рассмотренных в предыдущей главе фуллеренов C_{60} и C_{70} , имеющих по одному изомеру, подчиняющемуся правилу изолированных пятиугольников, фуллерен C_{80} характеризуется богатым изомерным составом. Данный фуллерен, согласно атласу фуллеренов [52], имеет семь возможных изомеров, подчиняющихся правилу изолированных пятиугольников. Изомеры принято обозначать порядковыми номерами с указанием в скобках точечной группы симметрии, характерной для каждого изомера. В таких обозначениях список изомеров фуллерена C_{80} выглядит следующим образом: № 1 (D_{5d}), № 2 (D_2), № 3 (C_{2v}), № 4 (D_3), № 5 (C_{2v}), № 6 (D_{5h}) и № 7 (I_h). Отметим, что согласно имеющимся в литературе данным, к настоящему времени не были экспериментально обнаружены изомеры фуллерена C_{80} , не подчиняющиеся правилу изолированных пятиугольников. Далее рассмотрим по порядку особенности всех перечисленных изомеров.

Изомеры № 1 и № 2 были синтезированы в виде пустотелых молекул. Диаграммы Шлегеля данных изомеров приведены на рисунке 17. Первым был получен и охарактеризован изомер № 2 (D_2) [74]. Несмотря на низкую симметрию, он является наиболее устойчивым в чистом виде изомером фуллерена C_{80} . Изомер № 1 (D_{5d}), хотя и имеет более высокую симметрию, является кинетически нестабильным. Данный изомер присутствует в фуллереновой саже наряду с изомером № 2, но его относительное содержание невелико (менее 10 %). Впоследствии и он был выделен в достаточных для изучения количествах [75]. Данный изомер имеет вытянутую форму; его структура может быть получена из молекулы фуллерена C_{70} путем добавления в ее середину пояса из пяти

Диаграмма Шлегеля четвертого изомера, имеющего симметрию группы D_3 , приведена на рисунке 19. К настоящему времени данный изомер не был обнаружен экспериментально – ни в виде пустотелой молекулы, ни в форме эндо- или экзоэдрального соединения. Хотя не имеется строгих доказательств принципиальной невозможности получения данного изомера, наиболее вероятно, что он является лишь теоретически возможной геометрией углеродного каркаса C_{80} , подчиняющейся правилу изолированных пентагонов.



№4 - D_3

Рисунок 19 – Диаграмма Шлегеля изомера № 4 (D_3) фуллерена C_{80}

Последние два изомера № 6 (D_{5h}) и № 7 (I_h), диаграммы Шлегеля которых изображены на рисунке 20, наряду с изомерами № 3 и № 5 нестабильны в чистом виде. Однако подавляющее большинство эндоэдральных соединений на базе фуллерена C_{80} представлено именно этими изомерами, причем изомер № 7 является преобладающим. Изомер № 7 (I_h) особенно примечателен: фуллерен C_{80} – первый высший фуллерен после C_{60} , для которого возможен изомер с такой высокой симметрией. Кажется, что такая правильная, симметричная структура, по аналогии с фуллереном C_{60} , должна быть устойчивой. Однако, как показывают результаты расчетов, изомер симметрии I_h – наименее устойчивый среди всех структур фуллерена C_{80} , подчиняющихся ПИП. Стабилизировать этот изомер удастся путем внедрения внутрь его углеродного каркаса атомов металлов. Первым экспериментально синтезированным эндоэдральным комплексом на основе данного изомера стал $La_2@C_{80}$ [80], однако его геометрическая структура была установлена лишь спустя некоторое время [81]. К настоящему времени на базе изомера № 7 синтезировано большое количество эндоэдральных фуллеренов различного типа. Так, был получен обширный класс металл-нитридных соединений вида $M_3N@C_{80}$,

где $M = Gd$ [82–84], Y [85], Tm [86, 87], Tb [88], Dy [89], Sc [90–92], Lu [93], Er [90, 91], Ce [94]. В таких металл-нитридных комплексах на углеродную оболочку с инкапсулированного кластера переносится шесть электронов. Вследствие этого переноса заряда комплекс стабилизируется, и его устойчивость фактически уступает только основным фуллеренам C_{60} и C_{70} . Также известны соединения с другими металлсодержащими кластерами, например $Sc_3CH@C_{80}$ [19], $Sc_3NC@C_{80}$ [95], $Sc_4O_2@C_{80}$ [96], $Sc_4O_3@C_{80}$ [97]. Наряду со сложными кластерами, составленными из разнородных атомов, возможны эндоэдральные комплексы, внутри углеродной сферы которых присутствуют исключительно атомы металлов. Например, в [27] синтезированы монометаллические эндоэдральные фуллерены $M@C_{80}$ ($M = Ca, Ba, Sr$). Были также синтезированы комплексы, содержащие два [80, 98] и три [99, 100] атома металла.

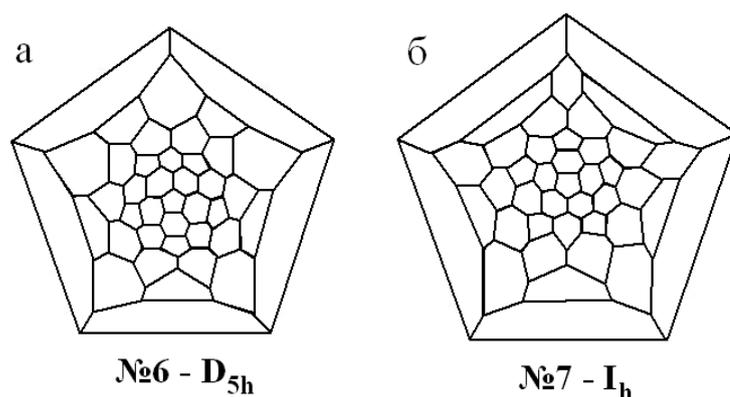


Рисунок 20 – Диаграммы Шлегеля основных изомеров фуллерена C_{80} , существующих в форме эндоэдральных соединений: а – № 6 (D_{5h}), б – № 7 (I_h)

Изомер № 6 (D_{5h}) является сопутствующим изомеру № 7 и формирует многие из упомянутых эндоэдральных соединений. Например, о выделении данного изомера в виде комплексов $M_3N@C_{80}$ ($M = Sc, Lu$) и $Ce_2@C_{80}$ сообщается в работах [101, 102]. В смеси двух изомеров эндоэдральных фуллеренов на базе C_{80} доля изомера № 6 составляет менее 10 %. Причина низкой устойчивости данного изомера – его повышенная реакционная способность; вследствие этой же

причины неустойчивым является ранее рассмотренный изомер № 1 (D_{5d}). Очевидно, что в вопросе стабильности различных изомеров фуллерена C_{80} первостепенную роль играет кинетический аспект, а не термодинамическая устойчивость, зависящая от расположения граней на поверхности углеродного каркаса.

3.2. Электронная структура. Энергетический спектр

Согласно имеющимся в литературе данным, для изучения электронных свойств фуллерена C_{80} в основном используются те же методы, что и для фуллеренов C_{60} и C_{70} . Так, расчет энергетического спектра изомера икосаэдрической симметрии № 7 (I_h) был выполнен методом Хюккеля еще в 1986 году [62]. Полученный энергетический спектр состоял из 22 уровней. На основе данного расчета было получено, что в нейтральном состоянии данный изомер имеет открытую электронную оболочку. Закрытая электронная структура может быть сформирована при добавлении шести дополнительных электронов на углеродный каркас фуллерена. С такой позиции объясняется, почему металлнитридные эндоэдральные комплексы, синтезируемые на основе икосаэдрического изомера, обладают весьма высокой стабильностью: перенос заряда от инкапсулированной частицы в них как раз равен шести. Позднее для этого и других изомеров фуллерена C_{80} были выполнены более сложные расчеты (например, [26, 103, 104]).

При расчете энергии уровней для всех изомеров фуллерена C_{80} значения параметров модели Хаббарда были выбраны следующими: $U=7.0$ эВ, $V=-1.0$ эВ. Такой выбор сделан, исходя из опыта работ [8, 9], в которых продемонстрировано, что при таких значениях достигается согласие теории с экспериментом. Далее рассмотрим результаты, которые были получены в рамках такого подхода; при их изложении будем опираться на работу [44].

Энергетический спектр, рассчитанный для изомера № 1 (D_{5d}), представлен в таблице 3. Он состоит из 92 уровней. В соответствии с симметрией данного изомера его спектр должен содержать уровни, степень вырождения которых не превышает двух. В полученном спектре, кроме невырожденных и двукратно вырожденных состояний, присутствует также пара уровней, кратность вырождения которых равна пяти. Данное случайное вырождение объясняется той же причиной, что и наличие девятикратно вырожденного уровня в спектре ранее обсуждавшегося фуллерена C_{60} ; различие в том, что число неэквивалентных по длине связей в фуллерене C_{80} больше. Ширина энергетической щели, разделяющей хаббардовские подзоны, равна 1.20 эВ.

Таблица 3 – Энергетический спектр изомера № 1 (D_{5d}) фуллерена C_{80}

E_n, eV	M_n	E_n, eV	M_n	E_n, eV	M_n
-6.337	1	-1.975	1	2.809	2
-6.191	1	-1.937	1	2.861	1
-6.133	2	-1.892	1	2.932	2
-5.863	2	-1.867	2	2.983	2
-5.846	1	-1.710	2	2.996	2
-5.719	2	-1.610	2	3.416	1
-5.470	1	-1.545	2	3.488	1
-5.390	2	-1.481	2	3.877	2
-5.367	2	-1.124	2	3.919	2
-5.111	2	-1.090	1	4.218	1
-5.017	1	-1.072	2	4.249	1
-4.911	2	-0.758	2	4.688	2
-4.785	2	-0.723	2	4.832	2
-4.654	2	-0.638	2	4.862	2
-4.491	2	-0.535	1	4.934	2
-4.337	5	0.663	1	5.025	1
-4.191	2	0.809	1	5.063	1
-4.139	1	0.866	2	5.108	1
-4.068	2	1.137	2	5.132	2
-4.017	2	1.154	1	5.289	2
-4.004	2	1.281	2	5.389	2
-3.584	1	1.529	1	5.455	2
-3.511	1	1.609	2	5.519	2
-3.123	2	1.632	2	5.876	2
-3.080	2	1.889	2	5.909	1
-2.782	1	1.983	1	5.928	2
-2.751	1	2.089	2	6.242	2
-2.311	2	2.215	2	6.277	2
-2.168	2	2.346	2	6.362	2
-2.138	2	2.509	2	6.465	1
-2.065	2	2.663	5		

Изомер № 2 (D_2), имеющий более низкую симметрию, имеет в своем спектре 148 уровней (таблица 4). Его симметрия допускает только невырожденные энергетические состояния, поэтому несколько двукратно вырожденных уровней, имеющих в таблице, являются вырожденными случайно. Щель ВЗМО-НСМО для данного изомера составляет приблизительно 1.24 эВ.

Таблица 4 – Энергетический спектр изомера № 2 (D_2) фуллерена C_{80}

E_n, eV	M_n						
-6.274	1	-3.353	2	0.726	1	3.409	2
-6.241	1	-3.127	2	0.759	1	3.647	2
-6.185	1	-2.920	2	0.815	1	3.873	1
-6.121	1	-2.889	1	0.879	1	4.079	1
-6.087	1	-2.868	1	0.913	1	4.111	1
-6.082	1	-2.833	1	0.918	1	4.132	1
-6.034	1	-2.769	1	0.966	1	4.167	1
-5.791	1	-2.712	1	1.209	1	4.231	1
-5.752	1	-2.683	1	1.248	1	4.288	1
-5.733	1	-2.629	1	1.267	1	4.317	1
-5.701	1	-2.629	1	1.299	1	4.371	1
-5.567	1	-2.616	1	1.433	1	4.371	1
-5.455	1	-2.583	1	1.545	1	4.384	1
-5.344	1	-2.535	1	1.656	1	4.417	1
-5.292	1	-2.512	1	1.708	1	4.465	1
-5.286	1	-2.500	1	1.714	1	4.488	1
-5.277	1	-2.306	1	1.723	1	4.694	1
-5.227	1	-2.143	1	1.773	1	4.857	1
-5.165	1	-2.116	1	1.835	1	4.884	1
-5.031	1	-2.066	1	1.969	1	4.934	1
-4.916	1	-1.991	1	2.000	1	5.009	1
-4.886	1	-1.923	1	2.084	1	5.077	1
-4.828	1	-1.877	1	2.114	1	5.123	1
-4.815	1	-1.706	1	2.172	1	5.294	1
-4.779	1	-1.612	1	2.185	1	5.388	1
-4.756	1	-1.578	1	2.220	1	5.422	1
-4.690	1	-1.467	1	2.244	1	5.533	1
-4.681	1	-1.395	1	2.309	1	5.605	1
-4.623	1	-1.112	1	2.319	1	5.888	1
-4.616	1	-1.093	1	2.377	1	5.907	1
-4.357	1	-1.020	1	2.384	1	5.979	1
-4.212	1	-0.997	1	2.643	1	6.003	1
-3.993	1	-0.982	1	2.788	1	6.018	1
-3.831	1	-0.728	1	3.007	2	6.272	1
-3.768	2	-0.694	1	3.169	2	6.306	1
-3.663	2	-0.661	1	3.232	2	6.339	1
-3.590	2	-0.509	1	3.337	2	6.491	1

Расчет, выполненный для изомеров № 3 и № 5, имеющих симметрию C_{2v} , дает энергетические спектры, состоящие из 148 и 152 уровней соответственно. Энергии уровней и кратности вырождения приведены в таблицах 5, 6. Величины энергетической щели для каждого из данных двух изомеров практически не различаются и составляют около 1.27 эВ. Почти все энергетические уровни в спектрах являются невырожденными, за исключением нескольких, для которых наблюдается случайное вырождение.

Таблица 5 – Энергетический спектр изомера № 3 (C_{2v}) фуллерена C_{80}

E_n, eV	M_n						
-6.522	1	-3.327	1	0.647	1	3.563	1
-6.353	1	-3.268	1	0.658	1	3.673	1
-6.342	1	-3.195	1	0.675	1	3.732	1
-6.325	1	-2.787	1	0.967	1	3.805	1
-6.033	1	-2.769	1	0.985	1	4.213	1
-6.015	1	-2.628	1	1.005	1	4.230	1
-5.995	1	-2.522	2	1.011	1	4.372	1
-5.989	1	-2.343	1	1.069	1	4.478	2
-5.930	1	-2.315	1	1.392	1	4.657	1
-5.608	1	-2.279	1	1.413	1	4.685	1
-5.587	1	-2.258	1	1.428	1	4.721	1
-5.571	1	-2.230	1	1.486	1	4.742	1
-5.514	1	-2.179	1	1.563	2	4.769	1
-5.437	2	-2.177	1	1.565	1	4.820	1
-5.435	1	-2.089	1	1.896	1	4.823	1
-5.104	1	-1.991	1	2.015	1	4.911	1
-4.985	1	-1.979	1	2.035	2	5.009	1
-4.965	1	-1.941	1	2.042	1	5.020	1
-4.965	1	-1.924	1	2.096	1	5.059	1
-4.958	1	-1.904	1	2.097	1	5.076	1
-4.903	2	-1.843	1	2.098	1	5.096	1
-4.902	1	-1.630	1	2.234	1	5.157	1
-4.766	1	-1.587	1	2.478	1	5.369	1
-4.522	1	-1.574	1	2.537	1	5.413	1
-4.463	1	-1.552	1	2.542	1	5.426	1
-4.458	1	-1.464	1	2.573	2	5.448	1
-4.427	2	-1.409	1	2.619	1	5.536	1
-4.380	1	-1.398	1	2.650	1	5.591	1
-4.349	1	-1.251	1	2.659	1	5.602	1
-4.341	1	-1.096	1	2.661	1	5.749	1
-4.339	1	-1.041	1	2.663	1	5.904	1
-4.337	1	-0.967	1	2.695	1	5.959	1
-4.305	1	-0.862	1	2.859	1	6.033	1
-4.140	1	-0.819	1	2.915	1	6.138	1
-4.085	1	-0.808	2	3.019	1	6.181	1
-3.869	1	-0.788	1	3.130	1	6.192	2
-3.437	1	0.478	1	3.164	1	6.212	1

Таблица 6 – Энергетический спектр изомера № 5 (C_{2v}) фуллерена C_{80}

E_n, eV	M_n						
-6.522	1	-3.382	1	0.652	1	3.336	1
-6.348	1	-3.232	1	0.659	1	3.618	1
-6.340	1	-2.964	1	0.667	1	3.768	1
-6.333	1	-2.788	1	0.976	1	4.036	1
-6.024	1	-2.717	1	1.003	1	4.212	1
-5.997	1	-2.689	1	1.005	2	4.283	1
-5.995	2	-2.598	1	1.039	1	4.311	1
-5.961	1	-2.522	1	1.407	1	4.402	1
-5.593	1	-2.373	1	1.408	1	4.478	1
-5.592	1	-2.309	1	1.444	1	4.627	1
-5.556	1	-2.261	1	1.505	1	4.691	1
-5.495	1	-2.254	1	1.522	1	4.739	1
-5.478	1	-2.217	1	1.565	1	4.746	1
-5.435	1	-2.202	1	1.566	1	4.783	1
-5.434	1	-2.179	1	1.961	1	4.798	1
-5.039	1	-2.172	1	2.015	1	4.821	1
-4.985	1	-1.981	1	2.034	1	4.828	1
-4.966	1	-1.972	1	2.037	1	5.019	1
-4.963	1	-1.962	1	2.045	1	5.028	1
-4.955	1	-1.904	1	2.056	1	5.038	1
-4.944	1	-1.853	1	2.098	1	5.096	1
-4.902	2	-1.789	1	2.098	1	5.147	1
-4.838	1	-1.587	2	2.161	1	5.211	1
-4.522	1	-1.565	1	2.478	1	5.413	2
-4.479	1	-1.548	1	2.521	1	5.435	1
-4.427	2	-1.532	1	2.573	2	5.452	1
-4.406	1	-1.430	1	2.594	1	5.468	1
-4.369	1	-1.337	1	2.631	1	5.569	1
-4.351	1	-1.312	1	2.649	1	5.663	1
-4.342	1	-1.157	1	2.658	1	5.688	1
-4.339	2	-1.006	1	2.660	1	5.843	1
-4.314	1	-0.894	1	2.661	1	5.994	1
-4.140	1	-0.870	1	2.686	1	6.106	1
-3.996	1	-0.839	1	2.859	1	6.129	1
-3.924	1	-0.808	1	3.004	1	6.161	1
-3.918	1	-0.807	1	3.076	1	6.192	1
-3.819	1	-0.802	1	3.082	1	6.193	1
-3.664	1	0.478	1	3.181	1	6.198	1

Энергетический спектр, рассчитанный для изомера № 4 (D_3), содержит уже 108 уровней (таблица 7). В данном спектре почти половина уровней двукратно вырождена. Щель ВЗМО-НСМО составляет 1.26 эВ.

Таблица 7 – Энергетический спектр изомера № 4 (D_3) фуллерена C_{80}

E_n, eV	M_n						
-6.465	1	-3.629	1	0.535	1	3.371	1
-6.295	2	-3.412	2	0.705	2	3.588	2
-6.256	1	-3.079	2	0.744	1	3.920	2
-5.978	2	-2.838	1	1.022	2	4.162	1
-5.925	2	-2.830	1	1.075	2	4.169	1
-5.861	1	-2.489	2	1.139	1	4.511	2
-5.589	1	-2.317	1	1.410	1	4.683	1
-5.516	2	-2.259	2	1.484	2	4.741	2
-5.481	1	-2.230	1	1.519	1	4.769	1
-5.377	1	-2.192	2	1.623	1	4.808	2
-5.338	2	-2.189	1	1.662	2	4.811	1
-5.063	1	-2.094	2	1.937	1	4.906	2
-5.013	2	-1.956	1	1.987	2	5.044	1
-4.884	2	-1.878	2	2.116	2	5.122	2
-4.851	1	-1.863	1	2.149	1	5.137	1
-4.737	2	-1.799	2	2.263	2	5.201	2
-4.729	1	-1.653	1	2.271	1	5.347	1
-4.465	2	-1.530	2	2.535	2	5.469	2
-4.401	2	-1.419	2	2.599	2	5.580	2
-4.335	1	-1.373	1	2.665	1	5.627	1
-4.334	1	-1.346	1	2.666	1	5.654	1
-4.288	2	-1.121	2	2.712	2	5.879	2
-4.279	1	-0.908	2	2.720	1	6.092	2
-4.243	2	-0.822	1	2.757	2	6.178	1
-4.152	1	-0.798	2	2.848	1	6.202	2
-4.016	2	-0.734	1	2.984	2	6.266	1
-3.764	1	-0.691	1	3.236	1	6.309	1

Спектр, отвечающий изомеру № 6 (D_{5h}), представлен в таблице 8. Он состоит из 86 уровней, большая часть которых являются вырожденными. В данном спектре также присутствуют уровни, имеющие завышенную степень вырождения вследствие того, что при расчете не были учтены неодинаковые длины связей между неэквивалентными узлами. Ширина щели между подзонами составляет около 1.28 эВ.

Наконец, энергетический спектр изомера № 7 (I_h) имеет всего 36 различных уровней (таблица 9). Высокая симметрия, описываемая точечной группой I_h , как и в случае фуллерена C_{60} , допускает наличие в спектре состояний, имеющих степени вырождения 1, 3, 4 и 5. В приведенном в таблице 9 спектре присутствуют

уровни со степенью вырождения 6 и 8; очевидно, причина завышенной кратности вырождения та же, что и в случае перечисленных выше изомеров. Энергетическая щель в спектре имеет наибольшую среди всех изомеров величину – 1.30 эВ.

Таблица 8 – Энергетический спектр изомера № 6 (D_{5h}) фуллерена C_{80}

E_n, eV	M_n	E_n, eV	M_n	E_n, eV	M_n
-6.235	1	-1.929	2	2.860	2
-6.053	3	-1.891	2	2.881	2
-5.709	2	-1.693	2	2.946	2
-5.708	1	-1.617	2	2.948	2
-5.707	2	-1.502	2	3.147	2
-5.316	1	-1.299	2	3.292	2
-5.269	2	-1.299	1	3.468	2
-5.208	2	-1.260	2	3.624	2
-5.147	2	-1.049	2	4.323	2
-4.697	1	-1.025	2	4.499	2
-4.679	2	-0.606	2	4.689	2
-4.667	2	-0.583	2	4.765	2
-4.656	2	-0.535	1	4.965	1
-4.615	2	-0.519	2	5.027	2
-4.235	2	0.765	1	5.070	2
-4.139	2	0.947	3	5.109	2
-4.119	2	1.290	2	5.307	2
-4.054	2	1.292	1	5.383	2
-4.051	2	1.293	2	5.498	2
-3.853	2	1.684	1	5.700	2
-3.708	2	1.731	2	5.701	1
-3.532	2	1.792	2	5.739	2
-3.376	2	1.853	2	5.950	2
-2.677	2	2.303	1	5.975	2
-2.500	2	2.321	2	6.394	2
-2.311	2	2.333	2	6.417	2
-2.235	2	2.344	2	6.466	1
-2.035	1	2.385	2	6.481	2
-1.973	2	2.765	2		

Таблица 9 – Энергетический спектр изомера № 7 (I_h) фуллерена C_{80}

E_n, eV	M_n	E_n, eV	M_n	E_n, eV	M_n
-6.207	1	-2.007	3	2.415	4
-6.025	3	-1.589	8	2.793	6
-5.680	5	-1.272	5	3.175	8
-5.289	3	-1.008	4	3.519	4
-5.119	4	-0.556	4	4.506	4
-4.669	5	-0.507	3	4.793	6
-4.584	4	0.793	1	4.993	3
-4.207	6	0.975	3	5.411	8
-3.825	8	1.319	5	5.728	5
-3.481	4	1.711	3	5.991	4
-2.494	4	1.880	4	6.444	4
-2.207	6	2.330	5	6.492	3

При рассмотрении двух последних изомеров нужно учитывать, что они были синтезированы не в виде пустых молекул, а в качестве эндодральных соединений. Это приводит к тому, что их электронные свойства надо рассматривать, учитывая присутствие дополнительных электронов, число которых определяется валентностью внедренных внутрь фуллерена атомов. Нами перенос заряда был учтен в упомянутом в предыдущих главах ионном приближении, согласно которому не происходит перестройки электронной структуры, а дополнительные электроны занимают низшие свободные состояния в энергетическом спектре.

3.3. Спектры оптического поглощения: теория и эксперимент

В предыдущей главе объяснялось, каким образом моделируются спектры оптического поглощения в рамках нашего подхода. Результаты, излагаемые в данном параграфе, получены исходя из тех же принципов. Следует сделать единственную оговорку: экспериментальные результаты, с которыми будет проводиться сравнение смоделированных спектров поглощения, получены в

области видимого и ближнего инфракрасного излучения. Как описывалось в параграфе 2.3, основной вклад в оптическое поглощение на данных длинах волн дают переходы, запрещенные правилами отбора, но возможные вследствие искажений симметрии. Это еще более справедливо в случае эндоэдральных комплексов, где симметрия системы нарушается не только вследствие тепловых колебаний атомов углеродного каркаса, но и из-за присутствия инкапсулированных атомов внутри него.

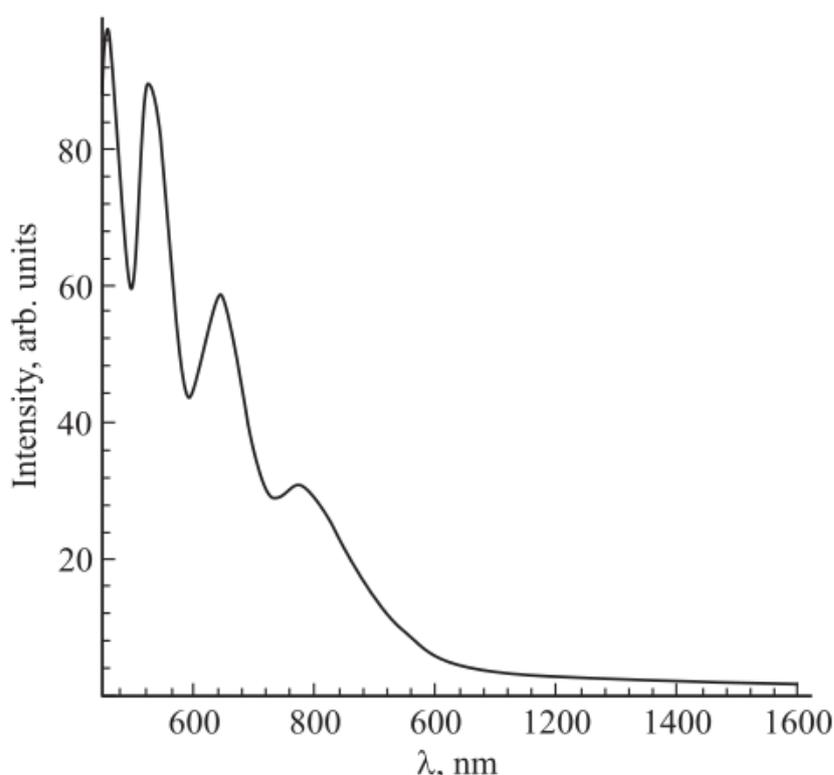


Рисунок 21 – Расчетный спектр оптического поглощения изомера № 1 (D_{5d}) фуллерена C_{80}

Расчетный спектр оптического поглощения изомера № 1 (D_{5d}) в видимом и ближнем инфракрасном диапазоне представлен на рисунке 21. Отчетливо видны четыре полосы поглощения, расположенные при 470, 520, 640 и 780 нм. Данный изомер был синтезирован в чистом виде, однако, в весьма малых количествах, поскольку он является кинетически нестабильным. В связи с этим он не был получен в достаточных для измерения спектра оптического поглощения

количествах, поэтому провести сравнение расчетного спектра с экспериментом на данный момент не представляется возможным.

Спектр оптического поглощения, смоделированный для изомера № 2 (D_2), показан на рисунке 22. Видно, что имеется четыре полосы поглощения при 440, 520, 650 и 760 нм. Также вблизи 850 и 960 нм присутствуют еще два слабых максимума.

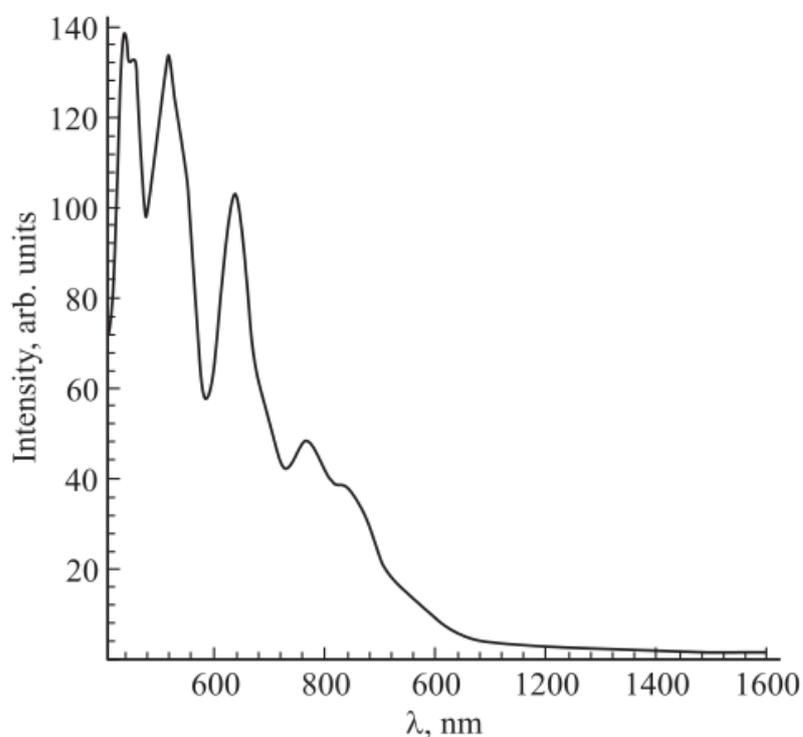


Рисунок 22 – Расчетный спектр оптического поглощения изомера № 2 (D_2) фуллерена C_{80}

Как отмечалось ранее, изомер № 2 (D_2) является основным изомером фуллерена C_{80} , получаемым в виде пустой молекулы; его спектр оптического поглощения был измерен в работе [3]. Экспериментальная кривая из [3], совмещенная с результатом наших вычислений, приведена на рисунке 23. Видно, что в рамках нашего подхода уместно говорить лишь о качественном согласии положений основных полос поглощения; однако, относительное расхождение в

положении полос поглощения не превышает 6 %, что в рамках нашей простой модели является вполне удовлетворительным.

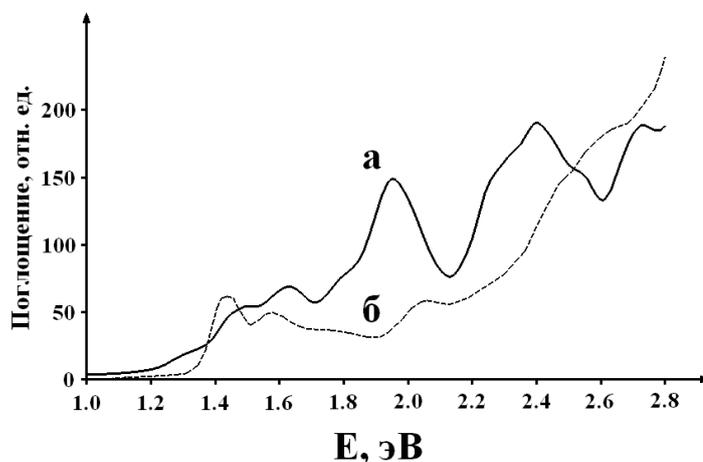


Рисунок 23 – Спектры оптического поглощения изомера № 2 (D_2) фуллерена C_{80} : верхняя кривая – экспериментальный спектр [3], нижняя кривая – расчетный спектр

Вычисленный нами спектр оптического поглощения для изомера № 3 (C_{2v}) приведен на рисунке 24. В полученном спектре имеются шесть полос поглощения: 480, 520, 560, 600, 680 и 840 нм. Первые четыре полосы, скорее всего, следует рассматривать как одну широкую полосу при 540–560 нм.

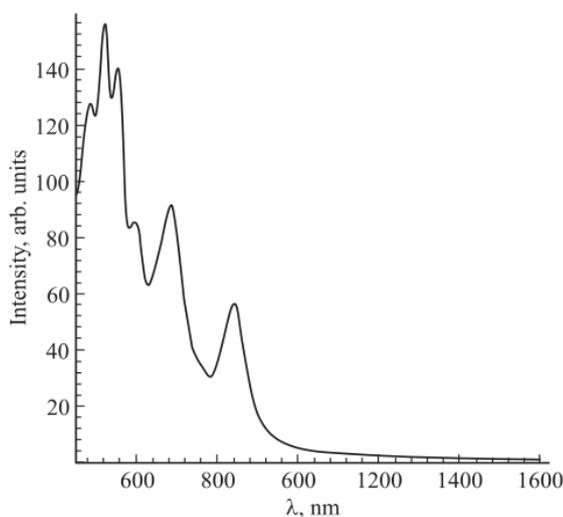


Рисунок 24 – Расчетный спектр оптического поглощения изомера № 3 (C_{2v}) фуллерена C_{80}

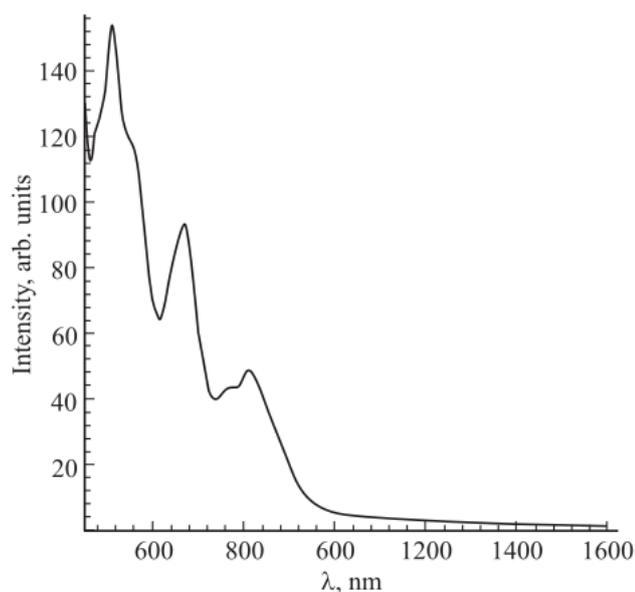


Рисунок 25 – Расчетный спектр оптического поглощения изомера № 4 (D_3) фуллерена C_{80}

Расчетный спектр оптического поглощения изомера № 4 (D_3) представлен на рисунке 25. В спектре присутствуют четыре полосы поглощения – при 540, 650, 760 и 820 нм. Две последние полосы, по всей видимости, сольются в одну при 800 нм.

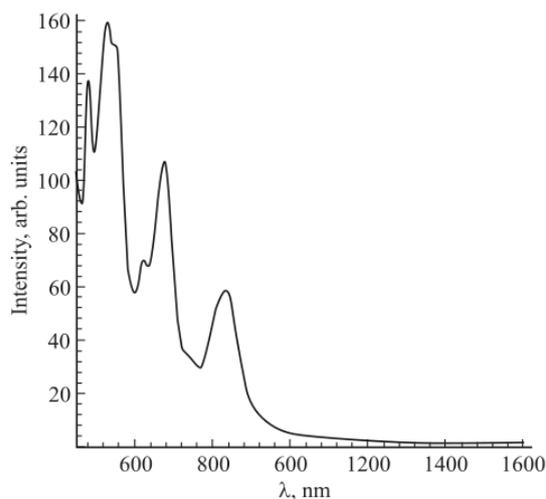


Рисунок 26 – Расчетный спектр оптического поглощения изомера № 5 (C_{2v}) фуллерена C_{80}

На рисунке 26 представлен расчетный спектр оптического поглощения, полученный для изомера № 5 (C_{2v}). В нем присутствуют пять полос поглощения, расположенных при 480, 530, 620, 680 и 830 нм. Первые четыре полосы, вероятнее всего, сольются и дадут два максимума поглощения при 500 и 680 нм.

Поскольку изомер № 6 (D_{5h}) был получен только в виде некоторых

эндоэдральных комплексов (притом не являясь основным), моделирование его спектра оптического поглощения необходимо проводить с учетом дополнительных электронов, которые передает на углеродную оболочку инкапсулированная частица. Известно, что не во всяких эндоэдральных соединениях перенос заряда подчиняется простой формуле $k\nu$, где k – число внедренных атомов, ν – их валентность. Для определения величины переноса заряда в подобных случаях представляет интерес изменение спектра оптического поглощения с ростом числа дополнительных электронов. Зависимость спектра оптического поглощения для изомера № 6 (D_{5h}) от величины переноса заряда показана на рисунке 27.

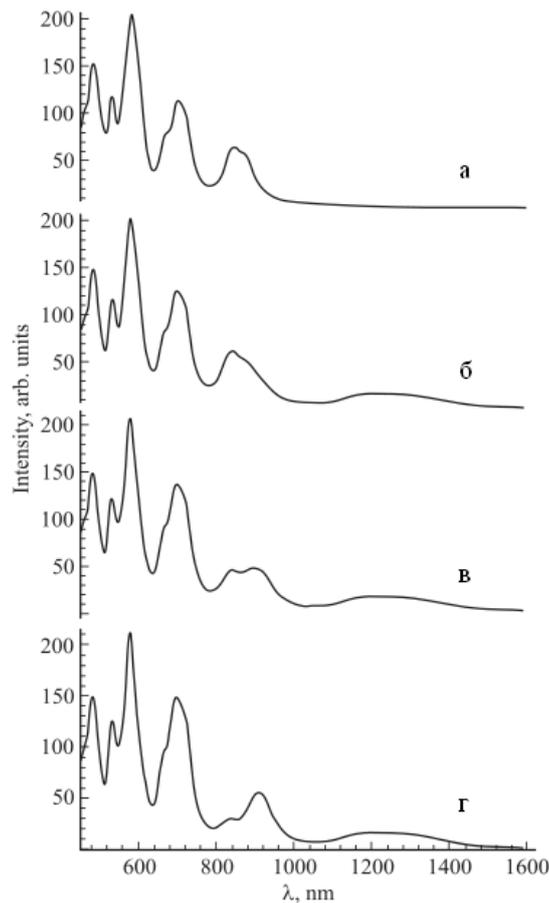


Рисунок 27 – Расчетный спектр оптического поглощения изомера № 6 (D_{5h}) фуллерена C_{80} при разной величине переноса заряда: а – нейтральная молекула, б – перенос 2 электрона, в – перенос 3 электрона, г – перенос 4 электрона

Спектр оптического поглощения чистого изомера № 6 (D_{5h}) (рисунок 27, а) содержит пять полос поглощения: 440, 480, 530, 660 и 800 нм. При добавлении в углеродный остов фуллерена дополнительных электронов появляется максимум поглощения вблизи 1200 нм, а также начинает проявляться полоса поглощения при 880 нм. Из рисунка 26 видно, что интенсивность полос поглощения при 880 и 800 нм связана между собой. Так, с ростом величины переноса заряда интенсивность полосы при 880 нм растет, в то время как максимум при 800 нм затухает. Такое поведение полос поглощения можно объяснить следующим образом. Первый энергетический уровень в верхней хаббардовской подзоне с энергией 0.765 эВ не вырожден, следующий за ним уровень с энергией 0.947 эВ вырожден трехкратно. При появлении двух электронов уровень 0.765 эВ оказывается занятым, в то время как уровень 0.947 эВ заполняется лишь на треть. При дальнейшем увеличении числа избыточных электронов происходит заполнение данного уровня, что подавляет переходы на него с нижней хаббардовской подзоны, которые формируют полосу поглощения при 800 нм. В то же время увеличивается число возможных переходов с этого уровня на вышележащие состояния верхней хаббардовской подзоны, которые, очевидно, участвуют в формировании максимума при 880 нм.

Изомер № 7 (I_h) является преобладающим углеродным каркасом в эндоэдральных комплексах, синтезируемых на основе фуллерена C_{80} . Так, в работе [27] были измерены спектры оптического поглощения эндоэдральных соединений вида $M@C_{80}$ ($M= Ca, Ba, Sr$), углеродный остов которых имеет симметрию икосаэдра. Величина переноса заряда на фуллереновую оболочку в таких комплексах составляет два электрона. Рассчитанные нами кривые оптического поглощения при данном переносе заряда в сравнении с экспериментальными данными из [27] показаны на рисунке 28. Видно, что теоретические результаты согласуются с экспериментом на качественном уровне.

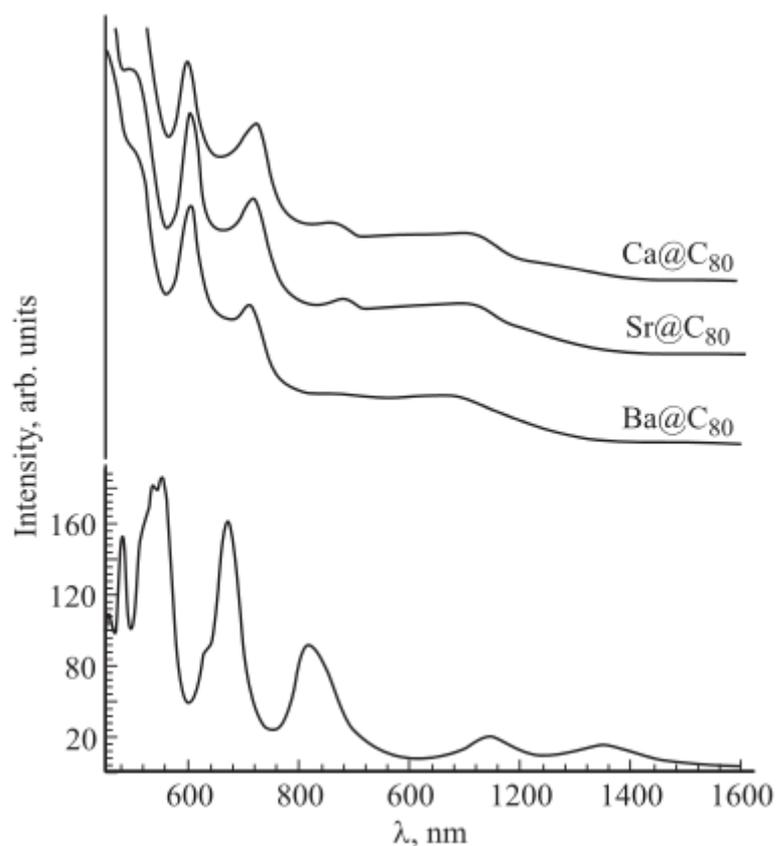


Рисунок 28 – Спектры оптического поглощения эндоэдральных комплексов $M@C_{80}$ ($M = Ca, Ba, Sr$) на базе изомера № 7 (I_h) фуллерена C_{80} : верхние кривые – экспериментальные данные [27], нижняя кривая – расчетный спектр поглощения при переносе заряда в два электрона

Помимо соединений вида $M@C_{80}$, изомер № 7 (I_h) был получен и в виде более сложных комплексов, таких как $M_2@C_{80}$, $M_2C_2@C_{80}$ и $M_3N@C_{80}$. Перенос заряда в таких комплексах имеет сложную природу; его величина не равна строго валентности инкапсулированных атомов. Как уже отмечалось, для определения величины переноса заряда можно использовать зависимость от нее спектра оптического поглощения. На рисунке 29 представлены спектры оптического поглощения изомера № 7 (I_h), рассчитанные при различном переносе заряда.

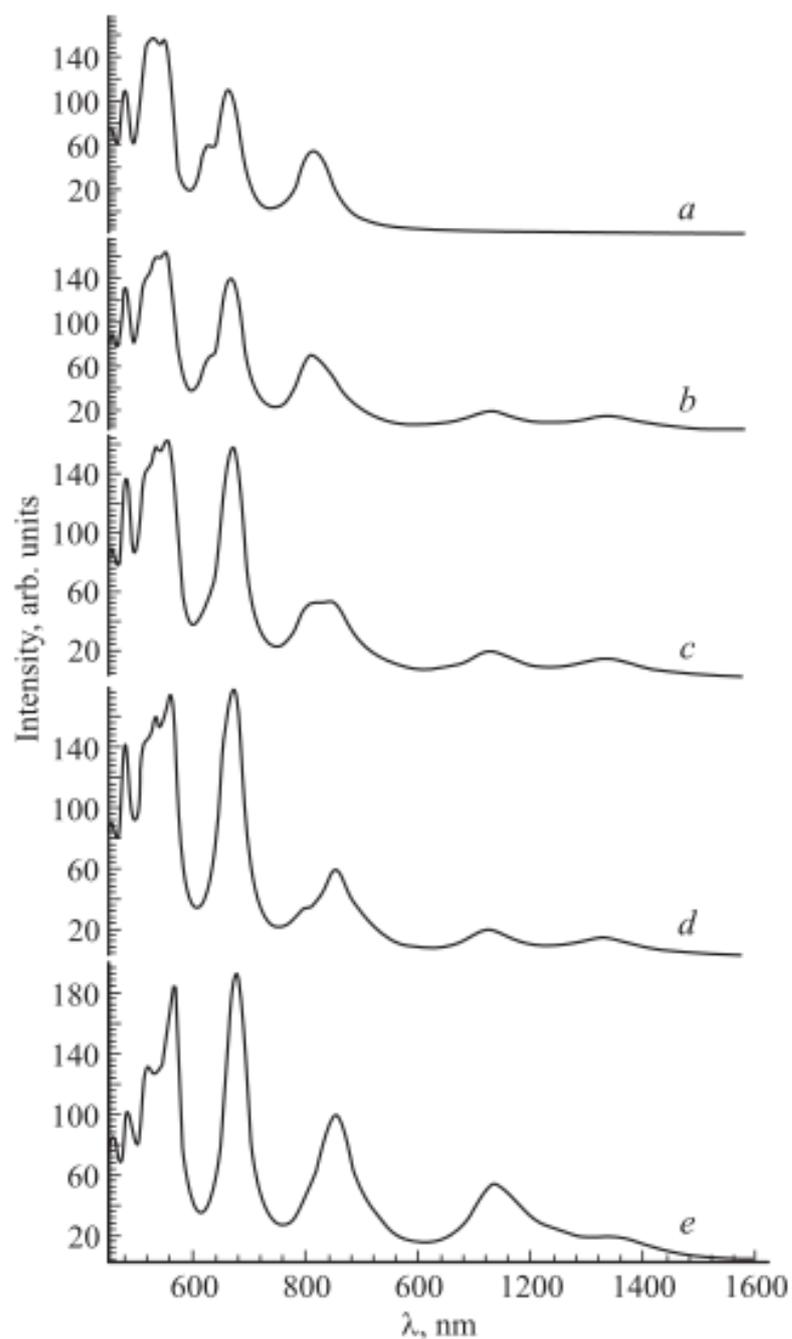


Рисунок 29 – Расчетный спектр оптического поглощения изомера № 7 (I_h) фуллерена C_{80} при разной величине переноса заряда: а – нейтральная молекула, б – перенос 2 электрона, в – перенос 3 электрона, г – перенос 4 электрона, д – перенос 6 электронов

В вычисленном нами спектре чистого изомера наблюдается пять полос поглощения – при 480, 550, 630, 660 и 820 нм (рисунок 29, а). Видно, что при

добавлении двух и более электронов в спектре оптического поглощения возникают полосы поглощения, расположенные при 1150 и 1360 нм, в то время как полоса при 630 нм при переносе заряда больше двух электронов исчезает. Дальнейшее увеличение числа «избыточных» электронов приводит к плавному перетеканию максимума при 820 нм в максимум на 860 нм; другие полосы поглощения при этом практически не претерпевают изменений. Такое поведение спектра, очевидно, объясняется точно так же, как в случае с изомером № 6 (D_{5h}).

Сравнение теоретических спектров поглощения, полученных для изомеров № 2 (D_2) и № 7 (I_h) фуллерена C_{80} , с экспериментальными данными работ [3, 27], показывает качественное согласие. Видно, что используемый подход, основанный на ионном приближении и учете вклада запрещенных переходов, позволяет установить положение основных полос поглощения с достаточной точностью.

Глава 4. Энергетический спектр и спектры оптического поглощения изомеров фуллерена C_{82}

4.1. Изомерный состав и особенности синтеза

Количество подчиняющихся правилу изолированных пятиугольников изомеров у высших фуллеренов возрастает с ростом числа атомов. Если для фуллерена C_{80} существует семь таких изомеров, то в случае фуллерена C_{82} возможны девять структурных разновидностей: № 1 (C_2), № 2 (C_s), № 3 (C_2), № 4 (C_s), № 5 (C_2), № 6 (C_s), № 7 (C_{3v}), № 8 (C_{3v}), № 9 (C_{2v}) (обозначения даны в соответствии с атласом фуллеренов [53]). Для изомеров C_{82} характерна более низкая симметрия по сравнению с рассмотренными выше изомерами C_{80} . Из перечисленных девяти изомеров к настоящему времени были экспериментально обнаружены только пять.

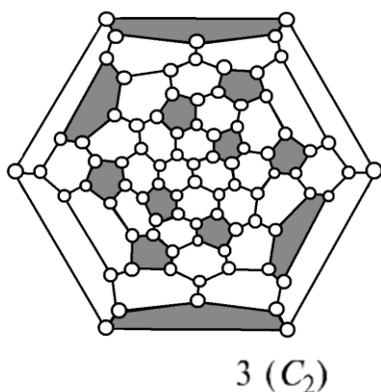


Рисунок 30 – Диаграмма Шлегеля изомера № 3 (C_2) фуллерена C_{82} , синтезированного в виде пустой молекулы

Изомер № 3 (C_2) на данный момент является единственным изомером C_{82} , полученным в чистом виде; его диаграмма приведена на рисунке 30. Данный изомер был экспериментально выделен как в нейтральном состоянии, так и в виде анионов с зарядом от $-1e$ до $-4e$ [105, 106].

Четыре изомера – № 1 (C_2), № 2 (C_s), № 4 (C_s), № 7 (C_{3v}) – к настоящему времени не были синтезированы. Диаграммы Шлегеля данных изомеров изображены на рисунке 31. Не исключено, что такие углеродные каркасы в будущем могут быть экспериментально получены в виде эндо- или экзоэдальных фуллеренсодержащих комплексов.

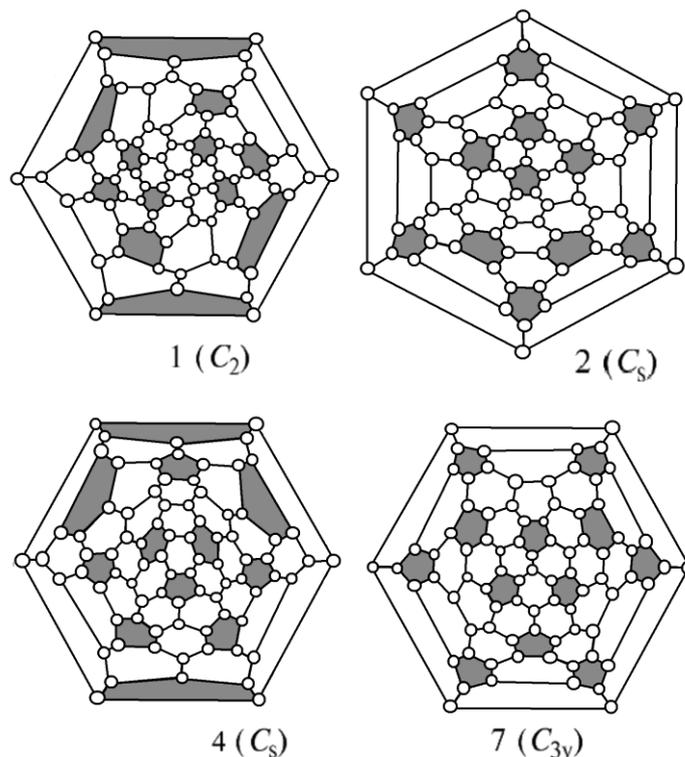


Рисунок 31 – Диаграммы Шлегеля изомеров фуллерена C_{82} , не обнаруженных экспериментально: а – № 1 (C_2), б – № 2 (C_s), в – № 4 (C_s), г – № 7 (C_{3v})

Оставшиеся четыре изомера были синтезированы в виде различных эндоэдральных комплексов. Диаграммы Шлегеля данных изомеров представлены на рисунке 32. Изомер № 5 (C_2) был экспериментально обнаружен в двух формах: $Ca@C_{82}$ [26] и $Yb@C_{82}$ [76]. Изомер № 6 (C_s) получен в виде большего числа эндоэдральных соединений: $La@C_{82}$ [107], $Dy@C_{82}$ [108], $Yb@C_{82}$ [76], $Er_2@C_{82}$ [28, 109], $Tm_2@C_{82}$, $Tm_2C_2@C_{82}$ [110, 111] и других. В форме карбидных комплексов $Sc_2C_2@C_{82}$ и $Y_2C_2@C_{82}$ [112–114], а также триметаллофуллерена $Sc_3@C_{82}$ [115] был получен изомер № 8 (C_{3v}). Изомер № 9 (C_{2v}) был также получен в виде ряда эндоэдральных соединений, в том числе: $M@C_{82}$ ($M=Sc$ [107, 116], La [117], Gd [118, 119], Tm [120], Dy [121]), $M_2C_2@C_{82}$ ($M=Er$ [30], Y [113]).

Следует упомянуть, что наряду с изомерами, подчиняющимися правилу изолированных пентагонов, эндоэдральные комплексы фуллерена C_{82} могут

образовываться на основе структур, нарушающих данное правило. Примером тому являются металл-нитридные соединения $M_3N@C_{82}$ ($M=Sc, Y$ [122], Gd [123]), углеродным каркасом которых являются изомеры № 39663 (C_s) и № 39705 (C_{2v}).

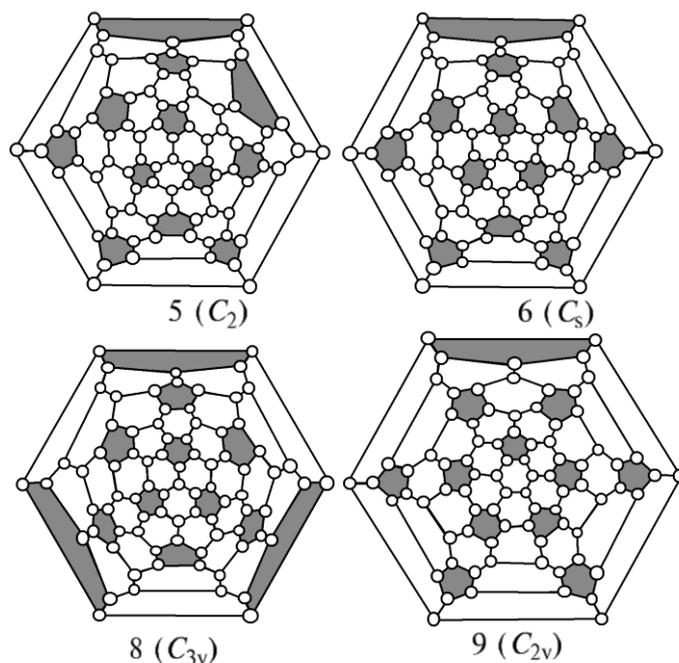


Рисунок 32 – Диаграммы Шлегеля изомеров фуллерена C_{82} , полученных в виде эндоэдральных соединений: а – № 5 (C_2), б – № 6 (C_s), в – № 8 (C_{3v}), г – № 9 (C_{2v})

Отметим, что согласно имеющимся в литературе данным, фуллерен C_{82} формирует наибольшее количество разнообразных эндоэдральных металлокомплексов. Это оказывается возможным вследствие их достаточно высокой стабильности, а хорошая растворимость во многих органических растворителях упрощает их экспериментальное получение. Однако сложность экспериментального изучения данных металлокомплексов связана с тем, что они образуются в нескольких изомерных модификациях, из-за чего возникает необходимость разделения различных изомеров. Кроме того, идентификация изомеров также вызывает определенные затруднения: так, в случае парамагнитных металлофуллеренов $M@C_{82}$ ($M= Sc, Y, La$) с помощью ЯМР спектроскопии не удастся различить изомеры, имеющие одинаковую симметрию.

Вследствие наличия таких трудностей изучение спектров оптического поглощения и влияния на них структурных особенностей углеродного каркаса может оказаться весьма полезным.

4.2. Изомер № 3 (C_2)

Как отмечено выше, данный изомер к настоящему времени является единственным изомером фуллерена C_{82} , который синтезирован в виде пустотелой молекулы. В работе [105] данный изомер был экспериментально получен в нейтральном состоянии и охарактеризован с помощью методов спектроскопии. В этой же работе химическим путем было сгенерировано моноанионное состояние: дополнительный заряд получен при взаимодействии с донором электронов тетраakis(диметиламино)этиленом. Более высокие анионные состояния (от $-1e$ до $-4e$) были получены в [106] электрохимическим способом. Для синтезированных анионов в растворе *o*-дихлорбензола были измерены спектры оптического поглощения. Однако, авторы [106] отмечают, что в силу методики синтеза в растворе могут присутствовать одновременно различные зарядовые состояния, поэтому измеренные спектры не точно изображают картину поглощения.

Наряду с экспериментальными измерениями, в [106] также сделана попытка смоделировать спектры оптического поглощения рассматриваемого изомера. Для этого был использован стандартный TD-DFT метод, в рамках которого, как известно, не учитывается сильное кулоновское взаимодействие π -электронов на одном узле. При таком подходе согласие теоретических и экспериментальных кривых поглощения было достигнуто искусственным смещением всех энергетических уровней примерно на 0.3 эВ. В связи с этим теоретическое исследование электронной структуры и моделирование спектров оптического поглощения по-прежнему является актуальной задачей.

Изложим результаты [124], полученные в рамках нашего подхода. Вычисленный с применением модели Хаббарда в приближении статических

флуктуаций энергетический спектр изомера № 3 (C_2) представлен в таблице 10. Спектр содержит в общей сложности 162 энергетических уровней. Практически все уровни, за исключением двух, не вырождены. Имеющееся вырождение двух уровней с энергией -3.394 и 2.750 эВ является случайным и связано с тем, что при расчетах не были учтены различия в длинах связей между неэквивалентными атомами. Входящие в гамильтониан интеграл перескока и параметр одноузельного кулоновского взаимодействия выбраны следующими: $V=-0.90$ эВ, $U=6.14$ эВ. В пользу такого выбора говорит то, что он обеспечивает наилучшее согласие теоретических кривых поглощения с экспериментом. При выбранных значениях модельных параметрах величина энергетической щели ВЗМО-НСМО составляет 0.95 эВ. В литературе отсутствуют прямые экспериментальные данные о величине щели ВЗМО-НСМО для рассматриваемого изомера фуллерена C_{82} , однако ее значение можно приблизительно оценить по краю спектра оптического поглощения. Приведенные в [105, 106] спектры оптического поглощения нейтрального изомера № 3 (C_2) имеют длинноволновую границу, приблизительно соответствующую энергии в 1 эВ.

Таблица 10 – Энергетический спектр изомера № 3 (C_2) фуллерена C_{82}

E , эВ	M	L									
-5.194	1	0	-2.463	1	6	0.950	1	0	3.681	1	6
-5.048	1	1	-2.386	1	7	1.095	1	1	3.758	1	7
-5.031	1	1	-2.207	1	7	1.112	1	1	3.937	1	7
-5.022	1	2	-2.137	1	6	1.121	1	2	4.007	1	6
-4.758	1	2	-2.016	1	6	1.386	1	2	4.128	1	6
-4.752	1	2	-1.804	1	7	1.392	1	2	4.339	1	7
-4.743	1	1	-1.684	1	7	1.400	1	1	4.459	1	7
-4.700	1	2	-1.594	1	6	1.443	1	2	4.550	1	6
-4.691	1	3	-1.524	1	6	1.452	1	3	4.619	1	6
-4.393	1	3	-1.475	1	7	1.750	1	3	4.668	1	7
-4.363	1	3	-1.456	1	6	1.781	1	3	4.687	1	6
-4.320	1	2	-1.391	1	7	1.824	1	2	4.753	1	7
-4.312	1	3	-1.387	1	6	1.832	1	3	4.757	1	6
-4.285	1	4	-1.317	1	7	1.858	1	4	4.827	1	7

Продолжение Таблицы 10

$E, \text{эВ}$	M	L									
-4.241	1	4	-1.266	1	8	1.903	1	4	4.878	1	8
-4.222	1	3	-1.221	1	8	1.922	1	3	4.923	1	8
-3.971	1	4	-1.213	1	7	2.173	1	4	4.931	1	7
-3.858	1	4	-1.210	1	8	2.285	1	4	4.934	1	8
-3.857	1	3	-1.208	1	7	2.286	1	3	4.936	1	7
-3.803	1	3	-1.174	1	7	2.340	1	3	4.970	1	7
-3.785	1	4	-1.017	1	8	2.359	1	4	5.127	1	8
-3.770	1	5	-0.989	1	7	2.373	1	5	5.155	1	7
-3.766	1	4	-0.956	1	8	2.377	1	4	5.187	1	8
-3.700	1	5	-0.936	1	7	2.444	1	5	5.207	1	7
-3.665	1	4	-0.884	1	7	2.479	1	4	5.260	1	7
-3.394	2	5	-0.797	1	8	2.750	2	5	5.347	1	8
-3.366	1	4	-0.699	1	8	2.778	1	4	5.445	1	8
-3.355	1	5	-0.646	1	7	2.789	1	5	5.498	1	7
-3.339	1	4	-0.608	1	8	2.805	1	4	5.536	1	8
-3.308	1	6	-0.549	1	7	2.836	1	6	5.595	1	7
-3.302	1	5	-0.536	1	8	2.842	1	5	5.607	1	8
-3.266	1	5	-0.419	1	8	2.878	1	5	5.725	1	8
-3.261	1	6	-0.395	1	9	2.883	1	6	5.748	1	9
-3.215	1	6	-0.210	1	9	2.929	1	6	5.934	1	9
-3.204	1	5	-0.156	1	8	2.940	1	5	5.987	1	8
-3.096	1	5	-0.103	1	9	3.048	1	5	6.040	1	9
-3.080	1	6	-0.102	1	8	3.063	1	6	6.041	1	8
-3.017	1	6	-0.050	1	8	3.126	1	6	6.094	1	8
-2.925	1	5	-0.045	1	9	3.218	1	5	6.099	1	9
-2.853	1	5	0.000	1	9	3.291	1	5	6.144	1	9
-2.622	1	6				3.522	1	6			

Теперь перейдем к спектрам оптического поглощения данного изомера. Как было показано на примере фуллеренов C_{60} и C_{70} , вклад в оптическое поглощение фуллеренов дают два типа переходов – разрешенных и запрещенных по симметрии. Разрешенные переходы формируют полосы поглощения в ультрафиолетовом диапазоне. Запрещенные симметрией переходы становятся возможными вследствие температурных искажений углеродного каркаса фуллерена. Они дают вклад в кривую поглощения в видимой и ближней инфракрасной части спектра. Вероятность таких переходов должна быть заметно ниже, чем разрешенных, вследствие чего интенсивность наблюдаемых полос поглощения меньше, чем в коротковолновом диапазоне. Для получения полной

картины поглощения, следовательно, необходим учет как разрешенных, так и запрещенных правилами отбора переходов.

Согласно правилам отбора, разрешенными переходами являются те, что происходят между уровнями, относящимися к соседним электронным оболочкам: $\Delta L = \pm 1$. Соответствующие номера оболочек для каждого уровня в спектре изомера № 3 (C_2) приведены в таблице 10. Запрещенные переходы становятся возможными вследствие тепловых колебаний углеродного каркаса, которые нарушают симметрию. Поскольку изомер № 3 характеризуется низкой симметрией (C_2), различие в интенсивностях разрешенных и запрещенных переходов должно быть меньшим, чем в случае высокосимметричного фуллерена C_{60} . Напомним, что для фуллерена C_{60} интенсивности переходов различались на два порядка. Для рассматриваемого сейчас изомера № 3 приемлемое согласие с экспериментом достигается при отношении интенсивностей разрешенных и запрещенных переходов как 10:1.

На рисунке 33 изображен вычисленный нами спектр оптического поглощения нейтрального фуллерена C_{82} , совмещенный с экспериментальной кривой из работы [105]. Наблюдаемые на экспериментальной кривой главные максимумы поглощения расположены при 500, 580, 740 и 880 нм. Помимо них, также имеется слабо выраженная полоса поглощения при 1100–1200 нм. В данной области длин волн расчетная кривая поглощения практически полностью сформирована переходами, запрещенными согласно правилам отбора. Сравнение кривых показывает, что смоделированный спектр достаточно хорошо описывает экспериментально наблюдаемое поглощение. Так, положения полос поглощения с максимумами при 500, 580 и 740 нм и в теории, и в эксперименте практически совпадают. Полоса поглощения, которая в эксперименте обнаруживается около 880 нм, в смоделированном спектре оказывается смещенной на 940 нм. Однако полученный нами теоретический спектр не объясняет экспериментально наблюдаемой полосы поглощения в области 1100–1200 нм.

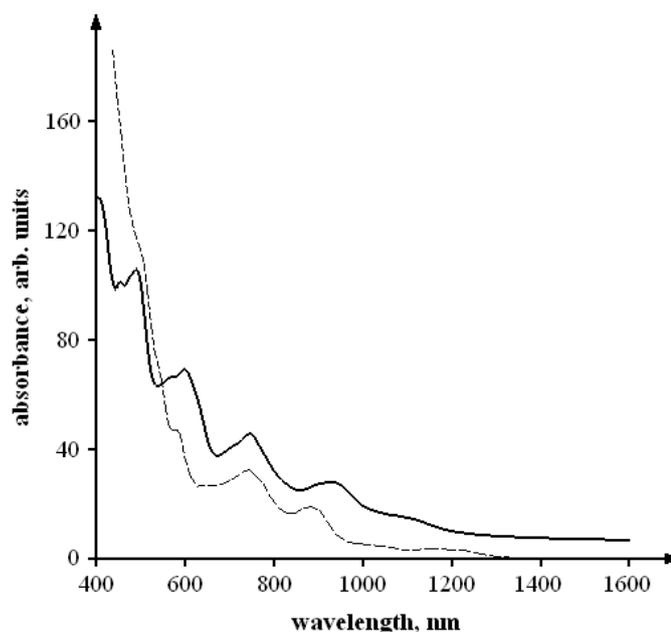


Рисунок 33 – Спектр оптического поглощения фуллерена C_{82} – № 3 (C_2) в нейтральном состоянии. Сплошная кривая – расчетный спектр, пунктирная кривая – экспериментальные данные [105]

На рисунке 33 представлен расчетный спектр, сформированный исключительно разрешенными переходами. Наиболее выраженная полоса поглощения расположена вблизи 200 нм. Менее интенсивные полосы находятся при 155, 175, 185, 210, 225, 250 и 280 нм. В формировании данных полос участвует весьма большое число оптических переходов (~ 1500), поэтому мы не будем вдаваться в детальное описание происхождения каждой из них. Поскольку на данный момент экспериментальные данные по поглощению изомера № 3 фуллерена C_{82} в ультрафиолетовой области отсутствуют, представленный на рисунке 34 спектр носит предсказательный характер.

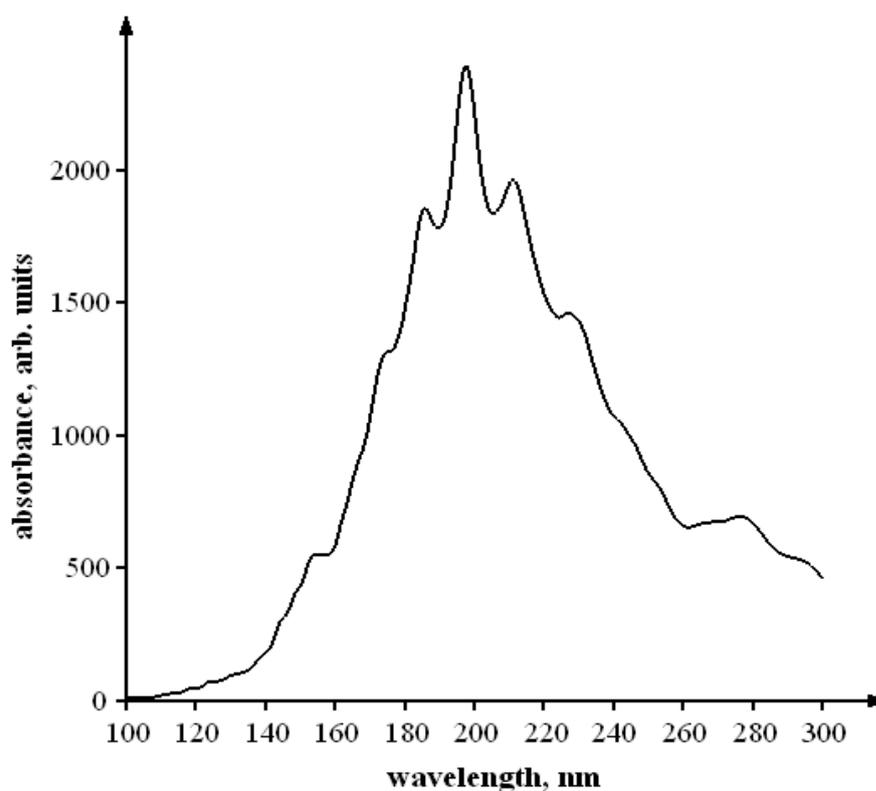


Рисунок 34 – Смоделированный спектр оптического поглощения фуллерена C_{82} – № 3 (C_2) в нейтральном состоянии в ультрафиолетовой области

Значительный интерес представляют спектры оптического поглощения изомера № 3 (C_2) в анионном состоянии. Данные спектры в зарядовом состоянии 1- были экспериментально получены в работе [105]. Зарядовое состояние 1- рассматриваемого фуллерена было создано химическим способом, и поэтому оно является стационарным и однородным в растворе. В работе [104] зарядовое состояние 1- изомера № 3 фуллерена C_{82} было получено электрохимическим путем и является нестационарным. Теоретическая кривая поглощения, рассчитанная с применением модели Хаббарда, и экспериментальный спектр поглощения моноаниона фуллерена C_{82} , полученный в работе [105], совмещены на рисунке 35 (а), а экспериментальная кривая, полученная в [106], совмещена с теоретической кривой на рисунке 35 (б). Из рисунка видно, что на кривой, полученной в [105], наблюдаются полосы поглощения с максимумами вблизи 620,

670, 810, 880 и 1440 нм. На экспериментальной кривой, полученной в [106], помимо указанных полос, также присутствует полоса при 1120 нм, а максимум полосы 1440 нм смещен к значению 1520 нм. Кроме того, на полученной в [106] кривой поглощения в области больших длин волн имеется максимум поглощения около 1850 нм. На кривой, полученной в [105], где измерения проводились в диапазоне до 1600 нм, эта полоса, если она есть, не попала в диапазон измерений. Отметим тот факт, что интенсивности полос поглощения в области от 620 до 880 нм на кривой, полученной в [105], существенно отличаются, тогда как на кривой [106] они почти совпадают. Наблюдаемые отличия связаны с нестационарными процессами рекомбинации ионов в растворе с ионами C_{82}^{1-} , получаемых в [106].

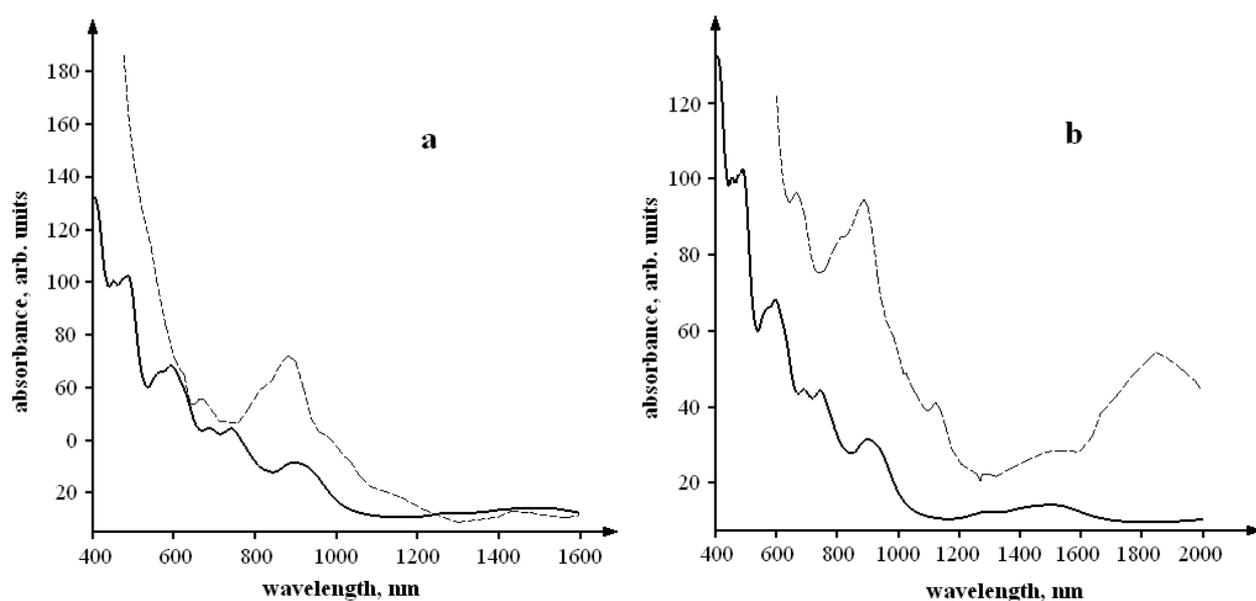


Рисунок 35 – Спектры оптического поглощения фуллерена C_{82} – № 3 (C_2) в состоянии аниона C_{82}^{1-} : а – сравнение с экспериментальными данными из работы [105], б – сравнение с кривой из [106]. Сплошная кривая – расчетный спектр, пунктирные кривые – экспериментальные спектры поглощения

Экспериментальные кривые в обоих случаях на качественном уровне совпадают с рассчитанными нами спектрами. Полосе при 620 нм на

экспериментальной кривой соответствует максимум при 600 нм в теоретическом спектре. Экспериментальный максимум при 670 нм на теоретической кривой представлен пиком при 680 нм. Имеющийся на теоретической кривой пик при 760 нм может быть соотнесен со следующим за ним экспериментальным максимумом при 810 нм. Теоретическая полоса поглощения с максимумом на 910 нм объясняет экспериментальную полосу при 880 нм. Полоса поглощения с максимумом при 1440 (согласно [105]) или при 1520 нм (согласно [106]) на теоретической кривой представлена широкой полосой в области от 1300 до 1600 нм. На теоретической кривой полоса поглощения с максимумом при 1120 нм отсутствует, что согласуется с [105] и противоречит [106]. Также на теоретической кривой отсутствует полоса поглощения с максимумом при 1850 нм. Тот факт, что она отсутствует на кривой для нейтрального состояния, говорит о том, что её природа чисто электронная, и очевидно связана с зарядовым состоянием исследуемого изомера фуллерена C_{82} .

Различие экспериментальных кривых оптического поглощения из работ [105] и [106] может быть объяснено тем, что, как отмечалось выше, в [105] зарядовое состояние C_{82}^{1-} стационарно и однородно по всему раствору, а в [106] в силу способа генерации анионов стационарность и однородность не гарантируется. Методика эксперимента в этой работе такова, что при подаче соответствующего напряжения на электроды вблизи катода возникают заряженные молекулы фуллерена C_{82} . Заряд этих молекул контролируется напряжением на электродах: например, при напряжении в 1.0 V, вблизи катода формируются частицы C_{82} с зарядом -1, при 1.35 V – ионы -2, 1.70 V – ионы -3, и при 1.85 V – ионы -4. Однако, как утверждают авторы работы [106], в объеме раствора зарядовое состояние молекул может отличаться от зарядового состояния частиц вблизи катода. Поэтому, например, при напряжении 1.35 V в объеме раствора, помимо ионов C_{82}^{2-} , будут содержаться и C_{82}^{1-} , а при напряжении 1.70 V, кроме ионов C_{82}^{3-} , будут содержаться и ионы C_{82}^{1-} и C_{82}^{2-} , а при напряжении 1.85 V,

наряду с ионами C_{82}^{4-} останется доля ионов C_{82}^{1-} , C_{82}^{2-} и C_{82}^{3-} . Это затрудняет анализ положения полос в спектре оптического поглощения. Поэтому, достоверно в рамках эксперимента в [106] может быть измерен только спектр поглощения ионов C_{82}^{1-} при напряжении на электроде 1.0 V. Но и в этом состоянии, судя по наличию «лишней» полосы поглощения с максимумом при 1120 нм, имеют место процессы рекомбинации, дающие вклад в наблюдаемый спектр оптического поглощения.

Спектры оптического поглощения для анионов более высокого порядка C_{82}^{2-} , C_{82}^{3-} и C_{82}^{4-} также были получены в работе [106], однако эти зарядовые состояния нестационарны. Тем не менее, проанализируем эти кривые и сравним их с нашими расчетными данными. На рисунке 36 пунктирной линией изображены

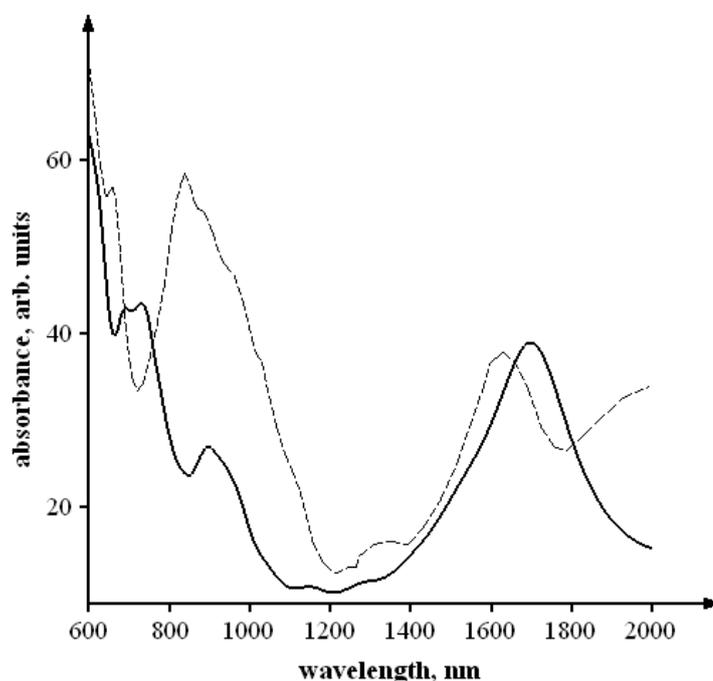


Рисунок 36 – Спектр оптического поглощения фуллерена C_{82} – № 3 (C_2) в состоянии аниона C_{82}^{-2} . Сплошная кривая – расчетный спектр, пунктирная кривая – экспериментальный спектр из [106]

кривые оптического поглощения дианиона C_{82}^{2-} , измеренные в [106], а сплошной линией – смоделированные нами спектры оптического поглощения. Из рисунка видно, что на экспериментальной кривой присутствуют полосы поглощения с максимумами при 650, 830, 1340 и 1600 нм. На теоретической кривой имеются полосы поглощения, максимумы которых расположены около 720, 900 и 1720 нм. Названные максимумы, вероятно, соответствуют полосам поглощения на экспериментальной кривой при 650, 830, и 1600. Отметим, что полоса поглощения на теоретической кривой с максимумом при 1720 нм связана с разрешенным переходом электронов с уровня 1.110 эВ, который становится занятым при переносе на углеродный каркас 2-х электронов, на уровень с энергией 1.984 эВ. Полосе поглощения при 1340 нм на экспериментальной кривой соответствует небольшое вздутие при 1280 нм на расчетной кривой. В целом, теоретическая кривая на качественном уровне достаточно хорошо описывает эксперимент.

Рассмотрим спектр поглощения трианиона C_{82}^{3-} (рисунок 37). Здесь совпадение расчетной и экспериментальной кривой хуже, чем в случае дианиона. Полосе при 630 нм на экспериментальной кривой соответствует полоса в смоделированном спектре около 720 нм. Двум полосам поглощения при 820 и 980 нм, наблюдаемым в эксперименте, по-видимому, отвечает пара теоретических максимумов, находящихся при 900 и 980 нм. Явно выраженный экспериментальный максимум при 1300 нм на теоретической кривой отсутствует; ближайшая к этому максимуму теоретическая полоса расположена при 1160 нм и имеет сравнительно малую интенсивность. Экспериментальному значению максимума при 1600 нм соответствует теоретическое значение при 1750 нм. Отметим также, что интенсивность полосы поглощения с максимумом при 1750 нм растет при переходе от иона C_{82}^{2-} к иону C_{82}^{3-} на теоретической кривой, так же, как и экспериментальной полосы с максимумом при 1600 нм. Тот факт, что максимум полосы поглощения на теоретической кривой от 1720 нм при увеличении заряда от -2 до -3 смещен в длинноволновую область к значению 1750

нм, теоретически объясняется тем, что в ионе C_{82}^{3-} становится занятым уровень 1.272 эВ, следующий за 1.255 эВ. Вследствие этого интенсивность полос поглощения, формируемых переходами с названных уровней, увеличивается примерно вдвое, а соответствующий им максимум смещается в область длинных волн. Почему это не наблюдается в эксперименте, не понятно. Можно предположить, что это связано с процессами рекомбинации ионов в растворе.

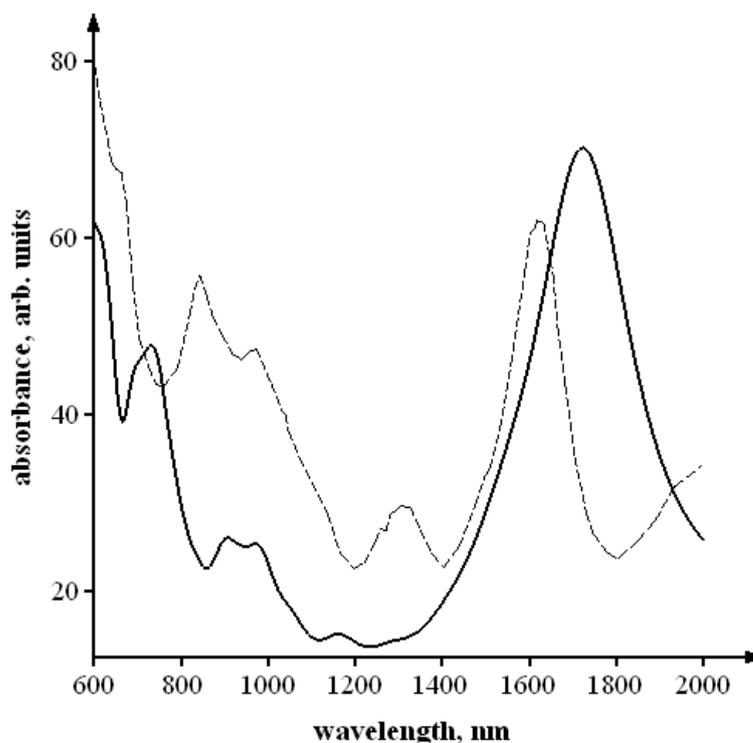


Рисунок 37 – Спектр оптического поглощения фуллерена C_{82} – № 3 (C_2) в состоянии аниона C_{82}^{3-} . Сплошная кривая – расчетный спектр, пунктирная кривая – экспериментальный спектр из [106]

Что касается тетрааниона C_{82}^{4-} , то можно сказать, что согласие теории и эксперимента практически отсутствует (рисунок 38). Единственная полоса поглощения, положение которой приблизительно сходится с экспериментом, расположена при 1760 нм. Однако, согласно эксперименту интенсивность данной

полосы при переходе от C_{82}^{3-} к C_{82}^{4-} должна уменьшаться до значения, какое имеет место в ионе C_{82}^{2-} , но на теоретической кривой наблюдается обратная ситуация. Такое сильное несогласие экспериментальной и теоретической кривых может иметь две причины. Первая может быть связана с несовершенством модели, ее несоответствием случаю переноса четырех электронов; вторая причина, на наш взгляд, наиболее вероятная, может быть следствием образования в растворе всевозможных связанных состояний анионов C_{82}^{1-} , C_{82}^{2-} , C_{82}^{3-} и C_{82}^{4-} .

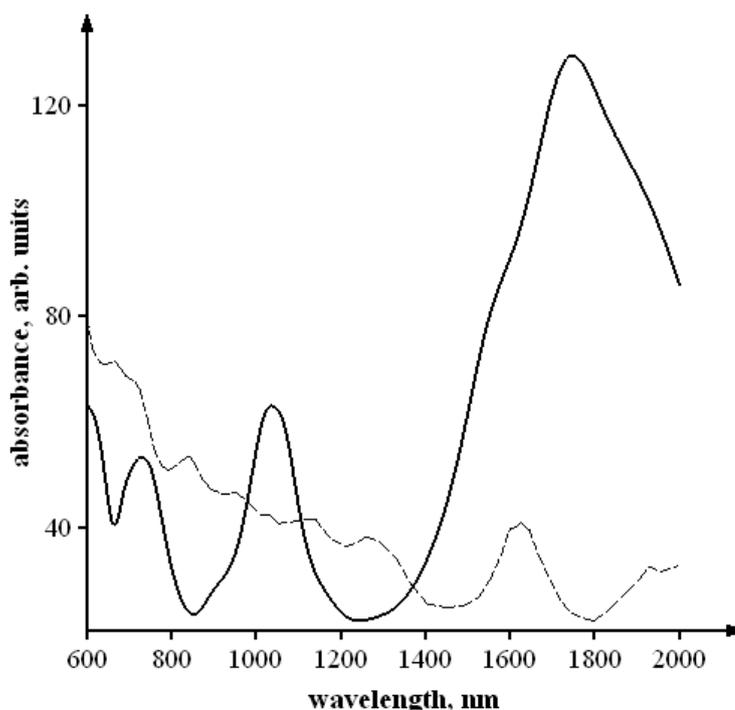


Рисунок 37 – Спектр оптического поглощения фуллерена C_{82} – № 3 (C_2) в состоянии аниона C_{82}^{4-} . Сплошная кривая – расчетный спектр, пунктирная кривая – экспериментальный спектр из [106]

Таким образом, описание пустотелого изомера № 3 (C_2) фуллерена C_{82} с привлечением модели Хаббарда в режиме сильных корреляций позволило смоделировать спектры оптического поглощения для нейтральной молекулы и ее анионов C_{82}^{1-} , C_{82}^{2-} и C_{82}^{3-} . Полученные расчетные спектры находятся в хорошем

согласии с экспериментальными спектрами [105, 106]. Однако не удалось удовлетворительно описать экспериментально наблюдаемый спектр тетрааниона C_{82}^{4-} , что, вероятнее всего, связано с особенностью техники эксперимента в [106].

4.3. Эндоэдральный фуллерен $Gd_2C_2@C_{82}$

Значительный интерес представляет изучение эндоэдральных соединений на основе различных изомеров фуллерена C_{82} . Как было сказано ранее, рассматриваемый фуллерен формирует наибольшее количество разнообразных эндоэдральных соединений. При этом, судя по литературе, обнаружение новых эндоэдральных комплексов на базе C_{82} продолжается и в настоящее время. Данная часть главы 4 посвящена результатам, полученным в работе [125]. В названной работе, выполненной нами совместно с лабораторией молекулярных проводников и магнетиков Института проблем химической физики РАН, был впервые синтезирован и охарактеризован карбидный комплекс $Gd_2C_2@C_{82}$ на базе изомера № 6 (C_s).

Прежде чем перейти к обсуждению теоретических результатов, опишем в общих чертах экспериментальную работу, выполненную в ИПХФ РАН. Эндоэдральные металлофуллерены синтезировались электродуговым методом. Получение фуллеренсодержащей сажи происходило за счет испарения композитных графитовых электродов в атмосфере гелия в специально разработанном электродуговом реакторе [126–127]. Из сажи эндоэдральные фуллерены выделяли методом экстракции с использованием *o*-дихлорбензола в атмосфере аргона при температуре кипения растворителя. Затем раствор фильтровали и концентрировали, отгоняя растворитель на роторном испарителе. Концентрированный раствор разбавляли толуолом, фильтровали и затем разделяли методом многостадийной полупрепаративной высокоэффективной жидкостной хроматографии [129], последовательно применяя колонки с двумя типами сорбента.

На первой стадии хроматографирования из сложной смеси различных фуллеренов выбирали фракцию, содержащую эндоэдральные комплексы с гадолинием и фуллерен C_{88} . На основании данных масс-спектрометрического анализа и спектрофотометрии было установлено, что данная фракция состоит из фуллеренов C_{88} , $Gd@C_{82}$ (изомеры симметрии C_s и C_{2v}) и $Gd_2C_2@C_{82}$. На второй стадии была выделена фракция в виде одиночного пика, отвечающего эндоэдральному комплексу $Gd_2C_2@C_{82}$. Масс-спектрометрический анализ, выполненный на масс-спектрометре с электроспрейным вводом пробы, показал наличие в спектре одного пика с $m/z=1322$ (рисунок 39), соответствующего молекулярному иону Gd_2C_{84} .

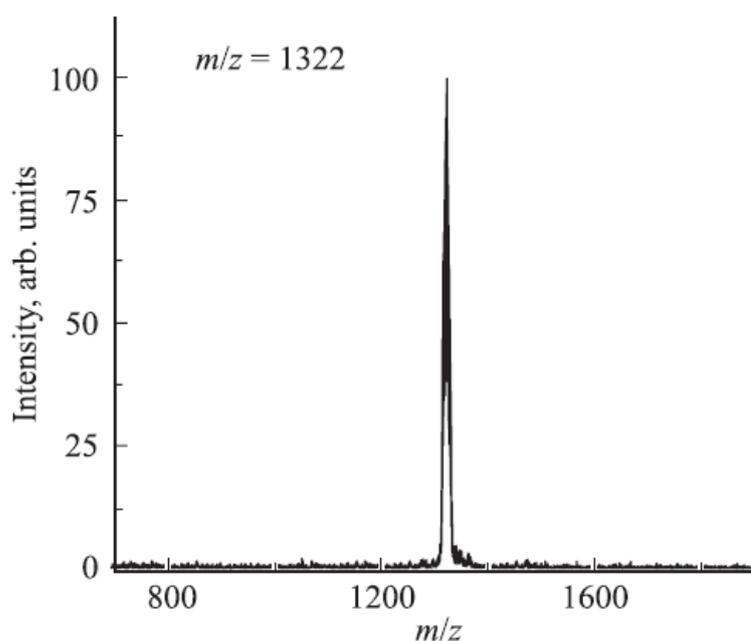


Рисунок 39 – Электроспрейный масс-спектр отрицательных ионов фракции, содержащей эндоэдральный комплекс $Gd_2C_2@C_{82}$ [125]

Выделенная фракция в толуоле была охарактеризована методом оптической спектроскопии. На рисунке 409 приведен полученный спектр оптического поглощения. Характерные полосы поглощения находятся при 628, 710, 783 и 860 нм. По измеренному спектру была выполнена идентификация изомера. Как

известно, эндоэдральные фуллерены с одинаковыми углеродными каркасами и инкапсулированными частицами схожего типа имеют похожий характер спектра поглощения. Положения полос поглощения в их спектрах отличаются весьма незначительно (~10–30 нм) [19]. Поэтому было проведено сравнение с измеренными ранее спектрами оптического поглощения эндоэдральных комплексов $M_2C_2@C_{84}$ ($M= Y, Sc, Er$) [19, 112, 130]. Анализ приведенных в литературе спектроскопических данных позволил идентифицировать выделенный изомер фуллерена C_{82} как № 6 симметрии C_s . До настоящего времени был известен только один карбидный эндоэдральный комплекс с гадолинием – на основе фуллерена C_{92} [131]. Таким образом, был впервые синтезирован, выделен и охарактеризован второй карбидный эндоэдральный фуллерен – $Gd_2C_2@C_{82}$ на базе изомера № 6 (C_s).

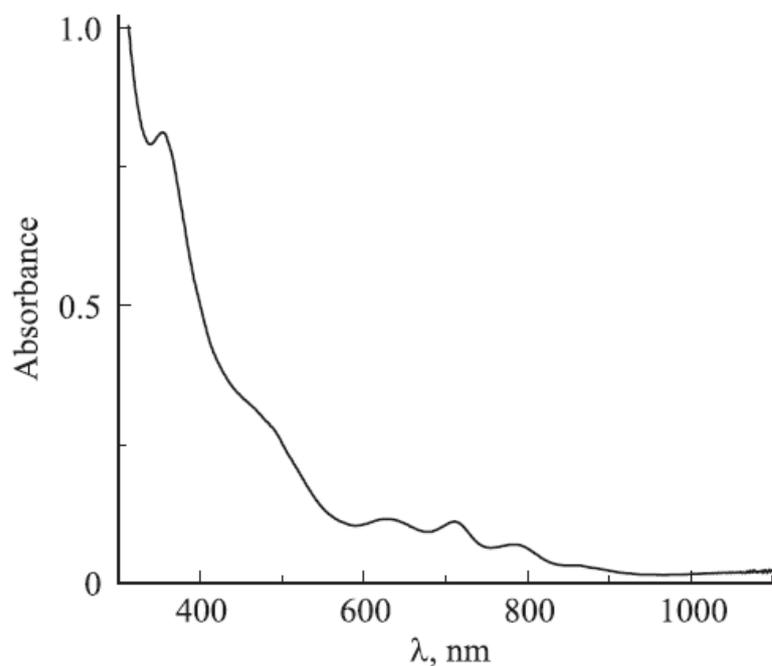


Рисунок 40 – Экспериментальный спектр оптического поглощения $Gd_2C_2@C_{82}$ в толуоле [125]

Теперь обратимся к теоретическим расчетам электронной структуры и оптического поглощения рассматриваемого эндоэдрального комплекса.

Рассчитанный нами в рамках модели Хаббарда энергетический спектр представлен в таблице 11. В спектре содержится в общей сложности 148 уровней; из них 2 уровня четырехкратно вырождены, 10 уровней – двукратно вырождены, а остальные не вырождены. При вычислении энергетического спектра значения модельных параметров были выбраны следующими: $U=7.245$ эВ, $V=-1.0$ эВ. Щель ВЗМО-НСМО при таком выборе параметров составляет 1.51 эВ.

Таблица 11 – Энергетический спектр фуллерена C_{82} – № 6 (C_s)

М	Е, eV	М	Е, eV	М	Е, eV	М	Е, eV
1	-5,735	1	-2,456	1	1,509	1	4,789
1	-5,565	1	-2,199	1	1,680	1	5,046
2	-5,555	1	-2,012	2	1,690	1	5,233
1	-5,244	1	-1,930	1	2,001	1	5,315
2	-5,231	1	-1,880	2	2,014	1	5,365
2	-5,199	1	-1,767	2	2,046	1	5,478
1	-4,833	1	-1,735	1	2,412	1	5,509
1	-4,800	1	-1,669	1	2,445	1	5,576
1	-4,794	1	-1,660	1	2,451	1	5,585
1	-4,729	1	-1,527	1	2,516	1	5,718
1	-4,709	1	-1,480	1	2,536	1	5,765
1	-4,695	1	-1,445	1	2,550	1	5,800
1	-4,683	1	-1,440	1	2,562	1	5,805
1	-4,298	2	-1,342	1	2,947	2	5,903
1	-4,260	1	-1,244	1	2,985	1	6,001
1	-4,209	1	-1,203	1	3,036	1	6,042
1	-4,173	1	-1,190	1	3,072	1	6,055
1	-4,170	1	-1,126	1	3,075	1	6,119
1	-4,167	1	-1,117	1	3,078	1	6,128
1	-4,155	1	-1,042	1	3,090	1	6,203
1	-4,133	1	-0,986	1	3,112	1	6,259
1	-4,129	1	-0,835	1	3,116	1	6,410
4	-3,735	1	-0,816	4	3,509	1	6,429
1	-3,666	1	-0,714	1	3,579	1	6,531
1	-3,628	1	-0,710	1	3,617	1	6,535
1	-3,610	1	-0,671	1	3,635	1	6,574
2	-3,594	1	-0,638	2	3,651	1	6,607
1	-3,550	1	-0,546	1	3,695	1	6,699
1	-3,349	1	-0,525	1	3,806	1	6,720
1	-3,354	1	-0,346	1	3,891	1	6,899
1	-3,345	1	-0,224	1	3,900	1	7,021
1	-3,282	1	-0,084	1	3,963	1	7,161
1	-3,157	1	-0,076	1	4,088	1	7,169
1	-3,117	1	-0,052	1	4,128	1	7,193
1	-3,049	1	-0,034	1	4,196	1	7,211
1	-2,870	1	-0,009	1	4,375	1	7,236
1	-2,591	1	0,000	1	4,654	1	7,245

Для моделирования спектра оптического поглощения рассматриваемого эндоэдрального комплекса $Gd_2C_2@C_{82}$, необходимо решить задачу об изменении спектра поглощения изомера № 6 при внедрении внутрь него карбидного кластера. Опыт показывает [20], что внедрение внутрь углеродной сферы фуллерена атомов металлов либо металлсодержащих кластеров может быть учтено в рамках ионного приближения. В таком приближении считается, что слабо связанные электроны внедренной частицы переходят в электронную подсистему фуллерена, не видоизменяя существенно при этом энергетического спектра. На первый взгляд может показаться, что число дополнительных электронов должно быть равно валентности инкапсулированной частицы, однако это не всегда так. В случае сложных комплексов, содержащих металлы переменной валентности, определение величины переноса заряда представляет немалый интерес.

В связи с вышесказанным, смоделируем спектр оптического поглощения изомера № 6 (C_s) фуллерена C_{82} при различном переносе заряда. Учитывая, что спектр поглощения изучается в видимом диапазоне, при моделировании учитывался вклад запрещенных по соображениям симметрии переходов. Результат показан на рисунке 41. Характерным для всех приведенных спектров оптического поглощения является наличие трех основных полос поглощения: 300–500 нм, 700–750 нм и 800 нм. Когда в электронной подсистеме появляется дополнительный электрон (перенос заряда $-1e$), уровень с энергией 1.509 эВ становится заполненным, вследствие чего становятся возможными переходы на вышележащие состояния. Это проявляется в тенденции к формированию полосы поглощения около 630 нм. Добавление еще одного электрона приводит к тому, что эта полоса проявляется отчетливо. Рост величины переноса заряда до $-3e$ ведет к дальнейшему увеличению интенсивности данной полосы поглощения. Наряду с этим, дополнительно возникающие переходы проявляют полосы поглощения вблизи 540 нм и 900 нм. Добавление четвертого электрона не приводит к существенным изменениям в спектре оптического поглощения,

поскольку третий и четвертый электрон занимают двукратно вырожденный уровень с энергией 1.690 эВ. Единственный наблюдаемый эффект – возрастание интенсивностей ранее возникших полос поглощения.

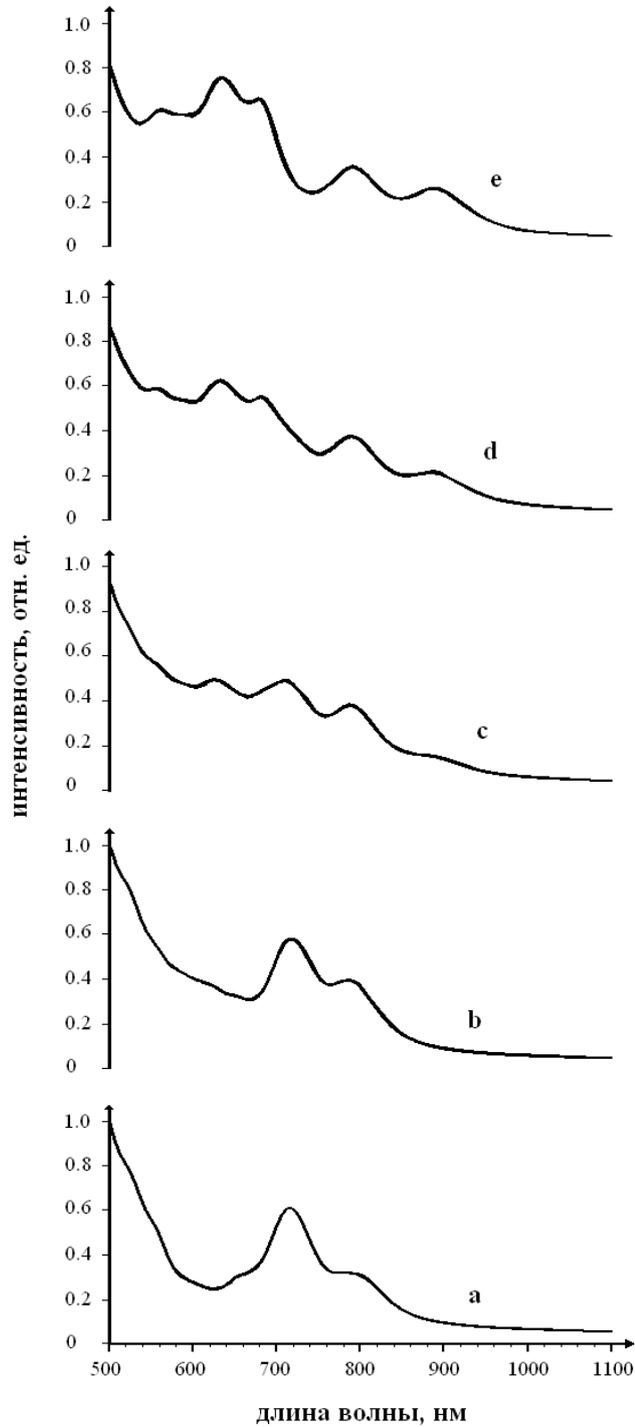


Рисунок 41 – Спектры оптического поглощения $Gd_2C_2@C_{82}(C_s)$, вычисленные при различных значениях переноса заряда, e : $a - 0$, $b - -1$, $c - -2$, $d - -3$, $e - -4$

Отметим, что добавление в систему «лишних» электронов не только вызывает появление новых переходов, но и подавляет ранее имеющиеся, так как переходы на уровни, которые они начинают занимать, становятся невозможными. Следствием этого является смещение полосы поглощения при 720 нм в коротковолновую область. Так, при увеличении переноса заряда от нуля до $-4e$ значение длины волны, при котором имеет место максимум, уменьшается с 720 нм до 710 (при $N_e = -2e$) и до 680 (при $N_e = -3e, -4e$).

Сравнение расчетных данных с экспериментальной кривой, приведенной на рисунке 40, показывает, что наилучшее соответствие теории и эксперимента наблюдается при переносе заряда $N_e = -2e$. Данные кривые совмещены на рисунке 42. Видно, что наблюдается очень хорошее качественное согласие. Исходя из этого, можно сделать вывод, что перенос заряда от инкапсулированной частицы

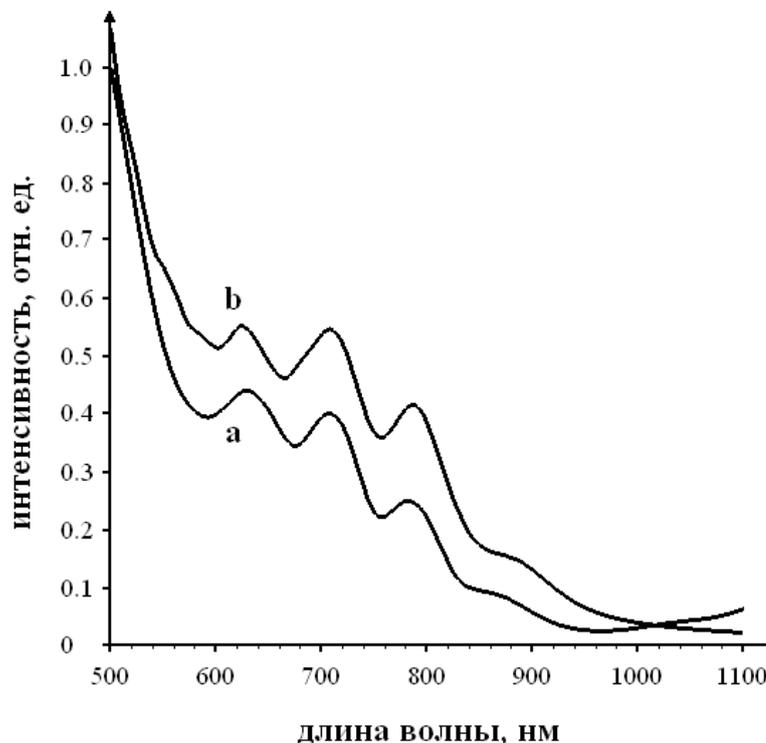


Рисунок 42 – Спектр оптического поглощения $Gd_2C_2@C_{82}$, измеренный (кривая **a**), и вычисленный при переносе заряда $-2e$ (**b**)

Gd_2C_2 имеет величину $-2e$. Учитывая сходство спектров оптического поглощения эндоэдрального комплекса $Gd_2C_2@C_{82}$ и ранее измеренных спектров $M_2C_2@C_{82}$ ($M= Sc, Y, Er$), естественно заключить, что и в этих карбидных комплексах величина переноса заряда такая же.

4.4. Эндоэдральные металлофуллерены $Gd@C_{82}$ и $Ho@C_{82}$

Как сказано выше, при изучении эндоэдральных металлокомплексов возникает вопрос о величине переноса заряда с инкапсулированной частицы на углеродный каркас. В связи с этим представляет интерес изучение изменений, происходящих в электронной структуре фуллерена с ростом числа дополнительных электронов в π -электронной подсистеме. Подобную зависимость свойств от величины переноса заряда можно проследить, генерируя анионные состояния эндоэдральных фуллеренов. Например, монометаллические эндоэдральные фуллерены $M@C_{82}$ ($M= Y, La, Ce, Pr, Nd, Dy, Gd, Ho$) имеют три дополнительных электрона на углеродной сфере. В моноанионном состоянии число избыточных электронов увеличится до четырех. Моноанионное состояние, как показано в [132], для $Ho@C_{82}$ может быть получено при взаимодействии с донором электронов $K(18-crown-6)[C(C_6Cl_5)_3]$. Ионизация, как и следовало ожидать, приводит к изменениям в спектре оптического поглощения: полоса поглощения, расположенная в области 970 нм, смещается приблизительно к 890 нм.

Здесь мы рассмотрим спектры оптического поглощения, измеренные и смоделированные для монометаллофуллеренов $Gd@C_{82}$ и $Ho@C_{82}$, основой которых служит изомер № 9 (C_{2v}). При изложении результатов будем опираться на работу [133], выполненную совместно с ИПХФ РАН. Экспериментальная методика, по которой были синтезированы и выделены изучаемые эндоэдральные комплексы в нейтральном состоянии, практически не отличается от рассмотренной выше методики получения карбидного комплекса $Gd_2C_2@C_{82}$.

Раствор эндодральных металлокомплексов, в котором они находятся в моноанионном состоянии, был получен по методике, описанной в работе [134]. Для характеристики полученных фуллеренов был использован масс-спектрометрический анализ и спектрофотометрия. По полученным данным, чистота выделенных комплексов $Gd@C_{82}$ и $Ho@C_{82}$, а также их моноанионов составляет ~98 %.

Теоретический расчет в рамках модели Хаббарда в приближении статических флуктуаций позволил получить энергетический спектр изомера № 9, представленный в таблице 12. Параметры модели U и V , как обычно, выбраны исходя из сравнения расчетных спектров с экспериментальными данными. Их значения, отвечающие оптимальному согласию теории и эксперимента, таковы: $U=7.06$ эВ, $V=-1.00$ эВ. Полученный спектр состоит из 150 энергетических уровней, шесть из которых двукратно вырождены, два – пятикратно. Остальные уровни не вырождены. Из таблицы 12 видно, что щель ВЗМО-НСМО равна 1.326 эВ, что качественно согласуется с [3].

Моделирование спектров оптического поглощения проводилось на запрещенных переходах, поскольку нас интересовала область спектра, лежащая в видимом диапазоне длин волн. Для моделирования спектров поглощения эндодральных комплексов и их анионов в π -электронную подсистему изомера № 9 фуллерена C_{82} были добавлены три и четыре дополнительных электрона соответственно. Согласно данным таблицы 12, видно, что в случае переноса трех электронов будут заняты уровни 1.326, 1.498 и 1.499 эВ, а при переносе четырех электронов — уровни 1.326, 1.498, 1.499 и 1.510 эВ.

Экспериментально измеренные спектры оптического поглощения эндодрального комплекса $Gd@C_{82}$ и его моноаниона, сопоставленные с теоретическими кривыми, рассчитанными с учетом добавления трех и четырех электронов соответственно, изображены на рисунках 43 и 44. На рисунке 45 приведен фрагмент энергетического спектра вблизи энергетической щели ВЗМО-

НСМО. На данном рисунке отмечены оптические переходы, ответственные за возникновение полос поглощения.

Таблица 12 – Энергетические уровни и их кратности вырождения изомера № 9 (C_{2v}) фуллерена C_{82}

E_n, eV	M_n								
-5.734	1	-3.488	1	-0.740	1	2.391	1	5.347	1
-5.560	1	-3.365	2	-0.710	1	2.746	1	5.407	1
-5.560	1	-3.352	1	-0.704	1	2.820	1	5.458	1
-5.550	1	-3.294	1	-0.699	1	2.841	1	5.564	1
-5.230	1	-3.127	1	-0.627	1	2.885	1	5.615	1
-5.230	1	-3.114	1	-0.611	1	2.890	1	5.621	1
-5.228	1	-3.098	1	-0.449	1	2.897	1	5.707	1
-5.228	1	-2.860	1	-0.435	1	2.920	1	5.801	1
-5.181	1	-2.724	1	-0.140	1	2.922	1	5.808	1
-4.833	1	-2.333	1	-0.132	1	2.932	5	5.848	1
-4.822	1	-2.196	1	-0.056	1	3.326	1	5.889	2
-4.765	1	-1.953	1	-0.042	1	3.427	1	5.944	1
-4.746	1	-1.932	1	-0.036	1	3.445	1	5.987	1
-4.697	1	-1.913	2	-0.021	1	3.465	1	6.100	1
-4.693	1	-1.734	1	0.000	1	3.474	1	6.199	1
-4.669	1	-1.712	1	1.326	1	3.572	1	6.320	1
-4.314	1	-1.653	1	1.498	1	3.695	2	6.350	1
-4.240	1	-1.602	1	1.499	1	3.708	1	6.356	1
-4.219	1	-1.496	1	1.510	1	3.766	1	6.361	1
-4.175	1	-1.445	1	1.830	1	3.933	1	6.433	1
-4.170	1	-1.439	1	1.830	1	3.946	1	6.450	1
-4.163	1	-1.353	1	1.832	1	3.962	1	6.611	1
-4.140	1	-1.259	1	1.832	1	4.200	1	6.625	1
-4.138	1	-1.252	1	1.879	1	4.336	1	6.920	1
-4.128	5	-1.212	2	2.227	1	4.727	1	6.928	1
-3.734	1	-1.171	1	2.237	1	4.864	1	7.004	1
-3.633	1	-1.116	1	2.295	1	5.107	1	7.018	1
-3.615	1	-1.073	1	2.314	1	5.128	1	7.024	1
-3.595	1	-0.961	1	2.363	1	5.147	2	7.039	1
-3.586	1	-0.861	1	2.367	1	5.326	1	7.060	1

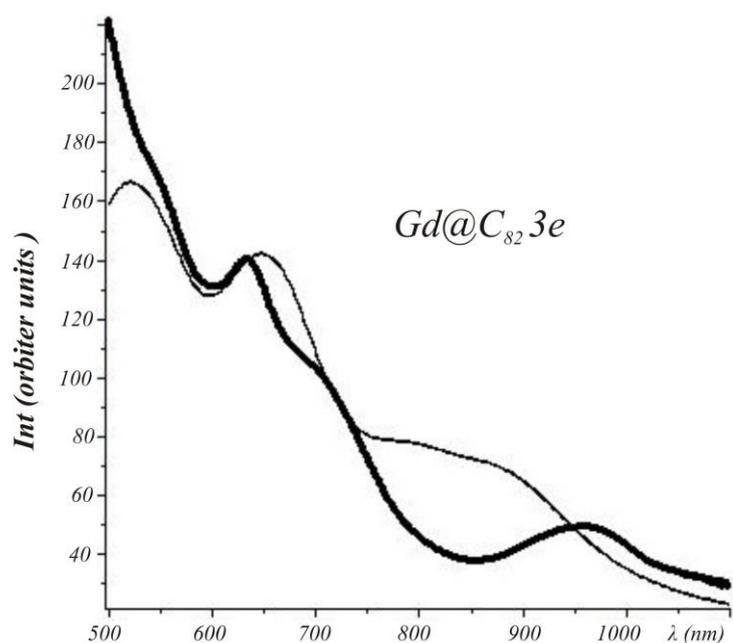


Рисунок 43 – Спектр оптического поглощения $Gd@C_{82}$ в толуоле (жирная линия) и спектр оптического поглощения, рассчитанный для молекулы C_{82} с учетом добавления в систему трех электронов (тонкая линия)

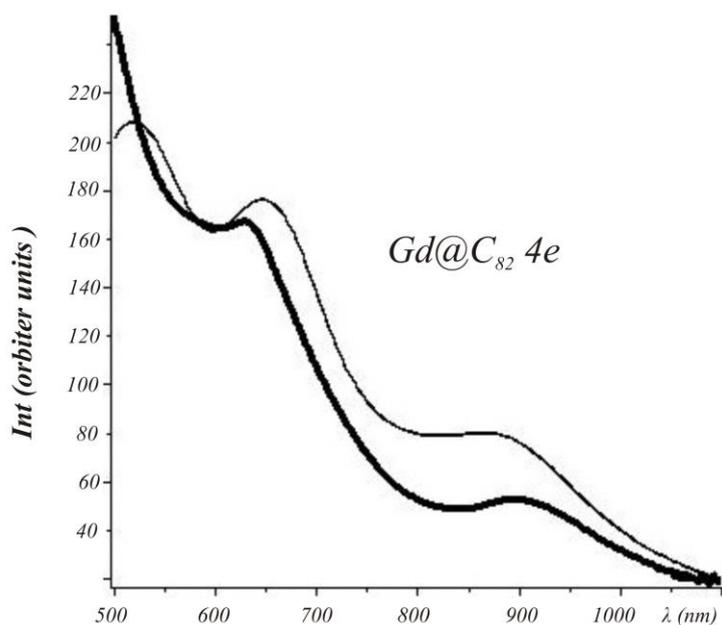


Рисунок 44 – Спектр оптического поглощения моноаниона $Gd@C_{82}$ в бензонитриле (жирная линия) и спектр оптического поглощения, рассчитанный для молекулы C_{82} с учетом добавления в систему четырех электронов (тонкая линия)

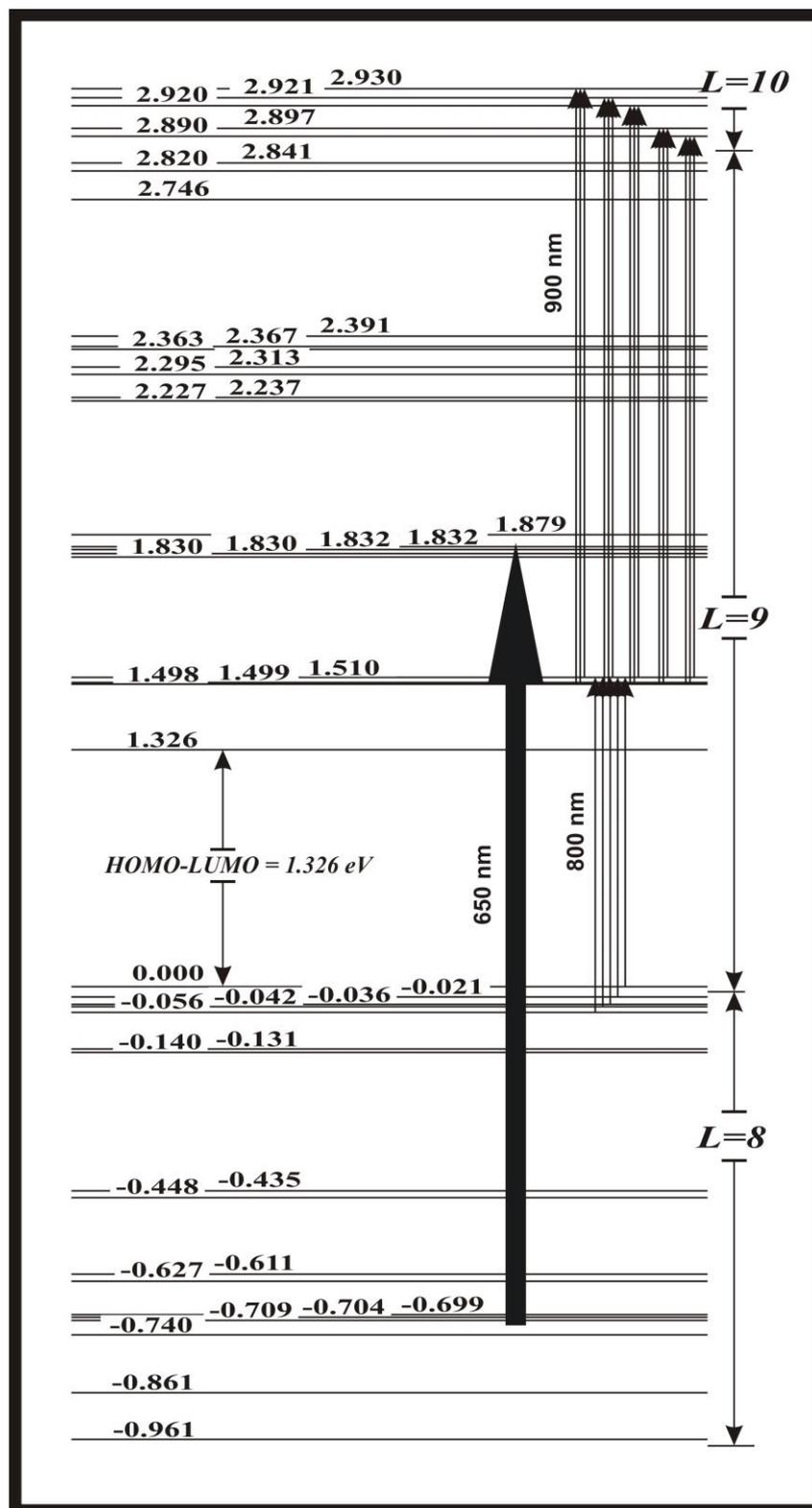


Рисунок 45 – Переходы в $Gd@C_{82}$ и $Ho@C_{82}$, вносящие вклад в спектр оптического поглощения в рамках нашего расчета. Энергии уровней указаны в эВ

На рисунках 46 и 47 представлены совмещенные кривые поглощения для эндоэдрального соединения $Ho@C_{82}$.

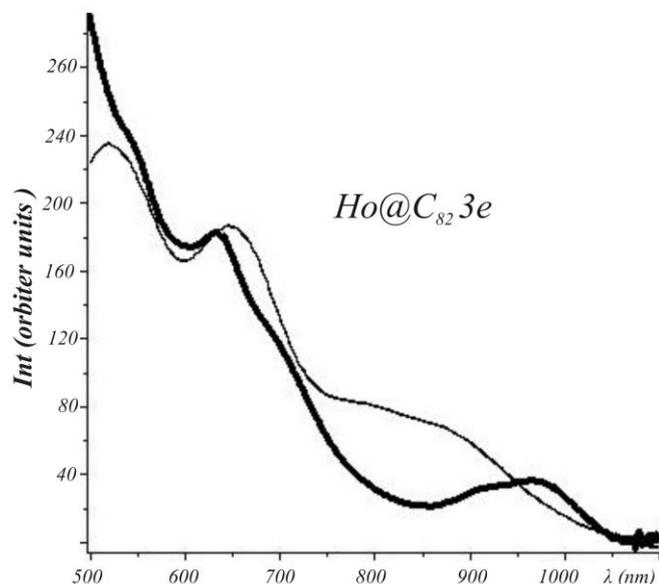


Рисунок 46 – Спектр оптического поглощения $Ho@C_{82}$ в толуоле (жирная линия) и спектр оптического поглощения, рассчитанный для молекулы C_{82} с учетом добавления в систему трех электронов (тонкая линия)

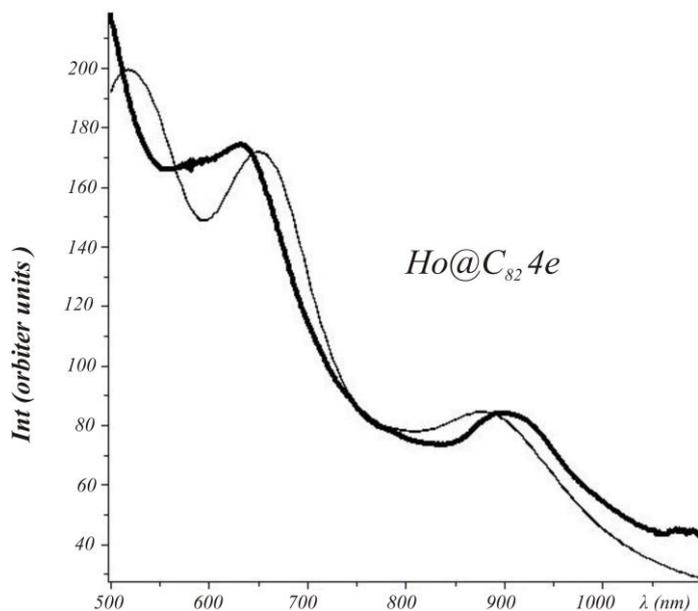


Рисунок 47 – Спектр оптического поглощения моноаниона $Ho@C_{82}$ в бензонитриле (жирная линия) и спектр оптического поглощения, рассчитанный для молекулы C_{82} с учетом добавления в систему четырех электронов (тонкая линия)

Согласно смоделированным спектрам поглощения, в области длин волн от 500 до 1100 нм в случае переноса трех электронов имеют место полосы поглощения при 650, 800 и 900 нм. Из анализа энергетического спектра видно (рисунок 45), что полоса поглощения на теоретической кривой при 650 нм формируется переходами между группой уровней в области энергий от -0.740 до -0.611 эВ и группой уровней в области энергий от 1.830 до 1.879 эВ. Слабо выраженная полоса поглощения, наблюдаемая на теоретической кривой при 800 нм, формируется переходами с группы уровней в области энергий от -0.056 до 0.0 эВ на уровень 1.510 эВ. Эта полоса слабо выражена, так как переход электрона происходит только на один уровень. Полоса поглощения при 900 нм формируется переходами с двух уровней: 1.498 и 1.499 эВ на группу уровней в области энергий от 2.890 до 2.930 эВ. На экспериментальных кривых, соответствующих переносу заряда, равному трем электронам, наблюдаются две выраженные характерные полосы поглощения при 633 и 965 нм и в случае $Ho@C_{82}$ слабо выраженная полоса поглощения при 880 нм. Полоса при 880 нм в случае $Gd@C_{82}$ практически не проявляется. Таким образом, экспериментально наблюдаемая полоса в районе 650 нм согласуется с расчетными данными, а полоса при 965 нм смещена в расчетном спектре в коротковолновую область к 900 нм. В случае переноса четырех дополнительных электронов в исследуемой области длин волн наблюдается полное согласие с экспериментом. На обеих кривых имеются полосы поглощения при 630 и 900 нм, которые связаны с теми же переходами, что и в случае переноса трех электронов. Отсутствие полосы поглощения при 800 нм на теоретических кривых объясняется тем, что при переносе четырех электронов уровень 1.510 эВ, переходом на который формировалась эта полоса поглощения, занят.

Таким образом, при добавлении в электронную систему молекулы C_{82} четырех дополнительных электронов наблюдается полное согласие теоретических и экспериментальных кривых как для моноаниона $Gd@C_{82}$, так и для моноаниона $Ho@C_{82}$. При добавлении трех электронов такого согласия нет. Следует отметить,

что полосы поглощения при 800 и 900 нм, для которых наблюдается расхождение теоретических и экспериментальных кривых (рисунки 43, 46), обусловлены переходами с уровней или на уровни, которые заняты дополнительными электронами, перешедшими с внедренных атомов. Эти электроны являются «лишними» для π -электронной подсистемы фуллерена C_{82} . Их состояния соответствуют ситуации, в которой один узел занят двумя электронами. Энергия этих состояний пропорциональна параметру кулоновского взаимодействия U . Вследствие этого дополнительные электроны могут свободно мигрировать по фуллереновой оболочке. Исходя из энергетических соображений вполне возможно, что эти «лишние» электроны будут стремиться образовывать связанные синглетные пары. В этом случае система из нечетного числа дополнительных электронов будет иметь нескомпенсированный спин, и взаимодействие этого спина с молекулярным магнитным полем сильно коррелированных электронов остова фуллерена может вызвать смещение их энергетических уровней. Так, согласно t - j -модели [29], параметр эффективного взаимодействия избыточных электронов с системой сильно коррелированных электронов $J \sim B^2/U$. Оценка при наших значениях параметров $U = 7.245$ эВ, $B = -1.0$ эВ дает величину J порядка 0.13 эВ. Вследствие этого взаимодействия энергии уровней 1.498 и 1.499 эВ могут увеличиться до 1.63 эВ. Тогда переходы с этих уровней на группу уровней с энергиями от 2.890 до 2.930 эВ сформируют полосу поглощения на длине волны ~ 960 нм. На рисунках 48 и 49 показаны экспериментальные (жирная линия) и теоретические (тонкая линия) спектры оптического поглощения исследуемых систем. Теоретический спектр оптического поглощения получен на основе энергетического спектра, в котором энергии уровней 1.326, 1.498, 1.499 и 1.510 эВ были увеличены на 0.13 эВ. Видно, что согласие экспериментальных и теоретических кривых значительно улучшается.

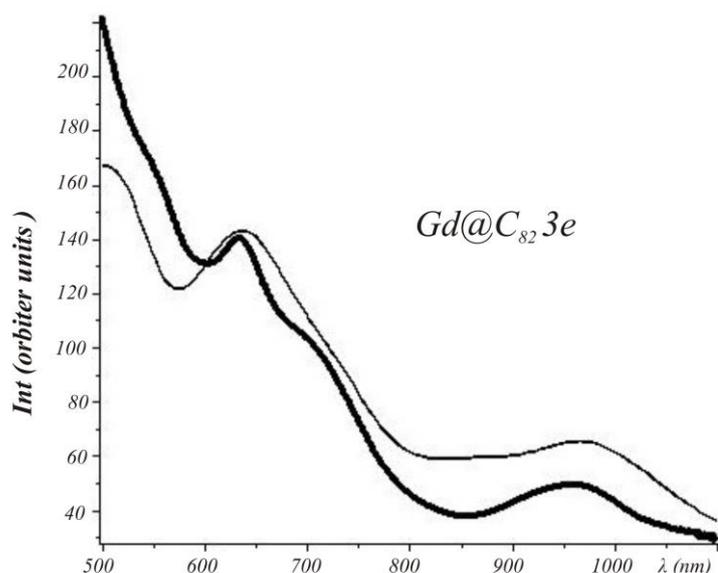


Рисунок 48 – Спектр оптического поглощения $Gd@C_{82}$ в толуоле (жирная линия) и спектр оптического поглощения, рассчитанный для молекулы C_{82} с учетом добавления в систему трех электронов и с учетом нескомпенсированного спина (тонкая линия)

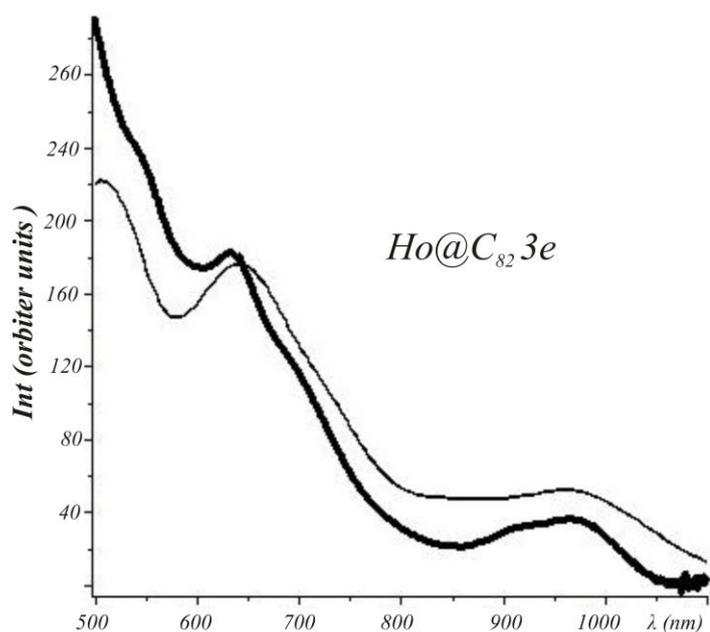


Рисунок 49 – Спектр оптического поглощения $Ho@C_{82}$ в толуоле (жирная линия) и спектр оптического поглощения, рассчитанный для молекулы C_{82} с учетом добавления в систему трех электронов и с учетом нескомпенсированного спина (тонкая линия)

Система с четным числом «лишних» электронов вследствие своей возможной связанности в синглетные пары взаимодействует с молекулярным полем сильно коррелированных электронов остова фуллерена очень слабо. Поэтому энергии уровней 1.498 и 1.499 эВ не изменяются, и полоса поглощения, формируемая переходами с этих уровней, не смещается в длинноволновую область.

Таким образом, эндоэдральные металлофуллерены на основе изомера № 9 фуллерена C_{82} – $Gd@C_{82}$ и $Ho@C_{82}$ – а также их моноанионы хорошо описываются в рамках модели Хаббарда как сильно коррелированные π -электронные системы. Такой подход позволяет объяснить на качественном уровне экспериментальные спектры оптического поглощения этих систем, а дополнительный учет взаимодействия нескомпенсированного спина с молекулярным магнитным полем сильно коррелированных электронов остова фуллерена в случае нечетного количества дополнительных электронов в системе позволяет достичь хорошего согласия экспериментальных и теоретических спектров оптического поглощения эндоэдральных металлофуллеренов $Gd@C_{82}$ и $Ho@C_{82}$.

Заключение

В диссертационной работе представлены результаты теоретического исследования ряда фуллеренов – C_{60} , C_{70} , C_{80} и C_{82} – как сильно коррелированных π -электронных систем. Такой подход к изучению фуллеренов и основанных на них эндоэдральных металлокомплексов необходим в силу того, что углеродных наносистемах, образованных трижды координированными атомами углерода, одноузельное кулоновское взаимодействие двух электронов велико (~ 10 эВ). На основе рассчитанных в работе энергетических спектров удалось построить спектры оптического поглощения, дающие приемлемое качественное согласие с результатами экспериментальных измерений, как в случае нейтральных фуллеренов, так и их анионов и эндоэдральных металлокомплексов.

В диссертации получены следующие результаты:

1. В рамках модели Хаббарда в приближении статических флуктуаций получены энергетические спектры фуллеренов C_{60} , C_{70} , C_{80} и C_{82} . Установлено, что энергетическая щель между верхней занятой и нижней свободной молекулярной орбиталью в спектрах данных фуллеренов составляет 1–2 эВ.

2. Получены спектры оптического поглощения фуллеренов C_{60} и C_{70} , на качественном уровне согласующиеся с экспериментальными данными. Показано, что при моделировании спектра оптического поглощения необходимо учитывать оптические переходы, как разрешенные правилами отбора, так и запрещенные.

3. Проанализирована зависимость формы спектра оптического поглощения от величины переноса заряда для изомеров фуллеренов C_{80} и C_{82} , существующих в форме эндоэдральных соединений. Показано, что электронные переходы в верхней хаббардовской подзоне, обусловленные наличием избыточных электронов, позволяют объяснить полосы, экспериментально наблюдаемые в спектрах оптического поглощения.

4. С помощью спектра оптического поглощения в карбидном комплексе $Gd_2C_2@C_{82}$, вычисленного в зависимости от величины переноса заряда, и

соответствующих экспериментальных данных определена величина переноса заряда, которая в исследованном карбидном комплексе составляет два электрона.

5. На основе рассчитанных спектров оптического поглощения объяснено происхождение полос в экспериментально измеренных спектрах оптического поглощения для металлокомплексов $M@C_{82}$ ($M = Gd, Ho$), полученных в обычном и однократно ионизированном состоянии. Показано, что дополнительные полосы в длинноволновой части спектра оптического поглощения формируют электронные переходы с занятых нижних состояний в верхней хаббардовской подзоне, а учет поправки на взаимодействие нескомпенсированного спина с молекулярным полем сильно коррелированных π -электронов значительно улучшает согласие теоретических и экспериментальных данных.

Таким образом, применение модели Хаббарда для описания электронной структуры фуллеренов позволяет дать объяснение их наблюдаемым оптическим свойствам, что свидетельствует о корректности представления о фуллеренах и их эндоэдральных производных как о сильно коррелированных π -электронных системах. Однако, наряду с успехами применяемой модели в интерпретации оптических спектров сравнительно простых эндоэдральных комплексов, возникают определенные трудности в объяснении спектров поглощения некоторых фуллеренов. Это говорит о том, что используемые в настоящей работе приближения не отражают полную картину электронного строения фуллеренов. Так, при рассмотрении эндоэдральных комплексов не учитывалось влияние на электронный спектр инкапсулированных атомов; однако известно, что тип металла, заключенного внутри углеродной оболочки, оказывает незначительное влияние на форму кривой оптического поглощения, поэтому такое пренебрежение в рамках рассмотренной нами задачи вполне допустимо.

Помимо этого, при расчете энергетических спектров высших фуллеренов все узлы на углеродной оболочке полагались эквивалентными. При этом избыточный заряд, присутствующий на углеродной сфере в ионах и эндоэдральных комплексах, предполагался равномерно распределенным по

углеродной оболочке. В действительности же уже у фуллерена C_{70} имеется 5 типов неэквивалентных атомов. Менее симметричные изомеры фуллеренов C_{80} , C_{82} характеризуются еще более сложной структурой. Помимо снятия случайного вырождения, которое, как было упомянуто в главе 2, количественно мало, это приводит к тому, что числа заполнения на узлах различного типа при ненулевом переносе заряда будет неодинаковой. Учет неэквивалентности атомных узлов окажет прямое влияние на структуру энергетических уровней и позволит описать перестройку электронного спектра при наличии дополнительных электронов на углеродной оболочке. Однако данная задача ввиду своей сложности пока еще не решена.

Предполагаемое в дальнейшем решение названных задач, а именно – учет влияния инкапсулированного иона на электронную структуру эндоэдрального комплекса и учет неэквивалентности узлов в углеродном каркасе – вместе с другими возможными улучшениями модели и техники вычислений, будет продолжением развиваемой в диссертации тематики.

Список литературы

1. Бочвар Д.А. О гипотетических системах: карбододекаэдре, s-икосаэдре и карбон-икосаэдре / Д.А. Бочвар, Е.Г. Гальперн // Доклады АН СССР. – 1973. – Т. 209, № 3. – С. 610–612.
2. Rincón L. Extended Hückel tight-binding approach to electronic excitations / L. Rincón, A. Hasmy, C.A. Gonzalez, R. Almeida // The Journal of Chemical Physics. – 2008. – Vol. 129. – P. 044107.
3. Bauernschmitt R. Experiment versus Time Dependent Density Functional Theory Prediction of Fullerene Electronic Absorption / R. Bauernschmitt, R. Ahlrichs, F.H. Hennrich, M.M. Kappes // Journal of the American Chemical Society. – 1998. – Vol. 120, № 20. – P. 5052–5059.
4. Menéndez-Proupin E. The absorption spectrum of C_{60} in *n*-hexane solution revisited: Fitted experiment and TDDFT/PCM calculations / E. Menéndez-Proupin, A. Delgado, A.L. Montero-Alejo, J.M. García de la Vega // Chemical Physics Letters. – 2014. – Vol. 593. – P. 72–76.
5. Левин А.А. Введение в квантовую химию твердых тел. М.: Химия, 1974. 237 с.
6. Wehling T.O. Strength of Effective Coulomb Interactions in Graphene and Graphite / T.O. Wehling, E. Şaşoğlu, C. Friedrich, A.I. Lichtenstein, M.I. Katsnelson, S. Blügel // Physical Reviews Letters. – 2011. – Vol. 106, № 23. – P. 236805.
7. Hubbard J. Electron correlations in narrow energy bands / J. Hubbard // Proceedings of the Royal Society A. – 1963. – Vol. 276, № 1365. – P. 238–257.
8. Миронов Г.И. Энергетический спектр фуллерена C_{60} / Г.И. Миронов, А.И. Мурзашев // Физика твердого тела. – 2011. – Т. 53, № 11. – С. 2273–2277.
9. Мурзашев А.И. Энергетический спектр и оптические переходы в фуллерене C_{70} / А.И. Мурзашев // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2012. – Т. 55, № 5. – С. 49–55.

10. Лоскутов В.В. Приближение статических флуктуаций для модели Хаббарда / В.В. Лоскутов, Г.И. Миронов, Р.Р. Нигматуллин // Физика низких температур. – 1996. – Т. 22, № 3. – С. 282–286.
11. Kroto H.W. C₆₀: Buckminsterfullerene / H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl, R.E. Smalley // Nature. – 1985. – Vol. 318, № 14. – P. 162–163.
12. Osawa E. Superaromaticity / E. Osawa // Kagaku. Kyoto (in Japan). – 1970. – Vol. 25. – P. 854.
13. Modak D.K. A simple technique for producing fullerenes from electrically discharged benzene and toluene / D.K. Modak, S. Mukherjee, B.K. Chaudhuri, S.K. Bhar, R.L. De // Indian Journal of Physics. – 1993. – Vol. A676, № 4. – P. 307–310.
14. Кац Е.А. Фуллерены, углеродные нанотрубки и нанокластеры. М.: Книжный дом «Либроком», 2014. 296 с.
15. Раков Э.Г. Нанотрубки и фуллерены: Учебное пособие. М.: Университетская книга, Логос, 2006. 376 с.
16. Hedberg K. Molecular Structure of Free Molecules of the Fullerene C₇₀ from Gas-Phase Electron Diffraction / K. Hedberg, L. Hedberg, M. Bühl, D.S. Bethune, C.A. Brown, R.D. Johnson // Journal of the American Chemical Society. – 1997. – Vol. 119. – P. 5314–5320.
17. Schmalz T.G. Elemental carbon cages / T.G. Schmalz, W.A. Seitz, D.G. Klein, G.E. Hite // Journal of the American Chemical Society. – 1988. – Vol. 110, № 4. – P. 1113–1127.
18. Kobayashi K. Endohedral Metallofullerenes. Are the Isolated Pentagon Rule and Fullerene Structures Always Satisfied? / K. Kobayashi, S. Nagase, M. Yoshida, E. Osawa // Journal of the American Chemical Society. – 1997. – Vol. 119. – P. 12693–12694.
19. Сидоров Л.Н., Юровская М.А., Борщевский А.Я., Трушков И.В., Иоффе И.Н. Фуллерены: Учебное пособие. М.: «Экзамен», 2005. 688 с.
20. Popov A.A. Endohedral Fullerenes / A.A. Popov, S. Yang, L. Dunsch // Chemical Reviews. – 2013. – Vol. 113. – P. 5989–6113.

21. Krause M. Entrapped Bonded Hydrogen in a Fullerene: the Five-Atom Cluster Sc_3CH in C_{80} / M. Krause, F. Ziegls, A.A. Popov, L. Dunsch // *ChemPhysChem*. – 2007. – Vol. 8. – P. 537–540.

22. Jakes P. Purification and optical spectroscopy of N@C_{60} / P. Jakes, K.-P. Dinse, C. Meyer, W. Harneit, A. Weidinger // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2003. – Vol. 5, № 1. – P. 4080–4083.

23. Heath J.R. Lanthanum complexes of spheroidal carbon shells / J.R. Heath, S.C. O'Brien, Q. Zhang, Y. Liu, R.F. Curl, F.K. Tittel, R.E. Smalley // *Journal of the American Chemical Society*. – 1985. – Vol. 107, № 25. – P. 7779–7780.

24. Tellgman R. Endohedral Fullerene Production / R. Tellgman, N. Krawez, S.-H. Lin, I.V. Hertel, E.E.B. Campbell // *Nature*. – 1996. – Vol. 382. – P. 407–408.

25. Yamamoto K. Isolation and Spectral Properties of Kr@C_{60} , a Stable van der Waals Molecule / K. Yamamoto, M. Saunders M., A. Khong, R. James Cross, Jr., R. Grayson, M.L. Gross, A.F. Benedetto, R.B. Weisman // *Journal of the American Chemical Society*. – 1999. – Vol. 121, № 7. – P. 1591–1596.

26. Syamala M.S. ^{129}Xe NMR Spectrum of Xe inside C_{60} / M.S. Syamala, R.J. Cross, M. Saunders // *Journal of the American Chemical Society*. – 2002. – Vol. 124, № 21. – P. 6216–6219.

27. John T. Production, isolation, and characterization of group-2 metal-containing endohedral metallofullerenes / T. John, S. Dennis, H. Shinohara // *Applied Physics A*. – 1998. – Vol. 66. – P. 243–247.

28. Ito Y. Enhanced 1520 nm photoluminescence from Er^{3+} ions in di-erbium-carbide metallofullerenes (Er_2C_2)@ C_{82} (isomers I, II, and III) / Y. Ito, T. Okazaki, S. Okubo, M. Akachi, Y. Ohno, T. Mizutani, T. Nakamura, R. Kitaura, T. Sugai, H. Shinohara // *ACS Nano*. – 2007. – Vol. 1, № 5. – P. 456–462.

29. Николаев А.В. Фуллерен C_{60} как псевдоатом икосаэдрической симметрии / А.В. Николаев, Б.Н. Плахутин // *Успехи химии*. – 2010. – Т. 79, № 9. – С. 803–831.

30. Haddon R.C. Electronic structure and bonding in icosahedral C_{60} / R.C. Haddon, L.E. Brus, K. Raghavachari // *Chemical Physics Letters*. – 1986. – Vol. 125, № 5–6. – P. 459–464.
31. Leach S. Electronic spectra and transitions of the fullerene C_{60} / S. Leach, M. Vervloet, A. Desprèes, E. Bréheret, J.P. Hare, T.J. Dennis, H.W. Kroto, R. Taylor, D.R.M. Walton // *Chemical Physics*. – 1992. – Vol. 160, № 3. – P. 451–466.
32. Greaney M.A. Production, Spectroscopy, and Electronic Structure of Soluble Fullerene Ions / M.A. Greaney, S.M. Gorun // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1991. – Vol. 95. – P. 7142–7144.
33. Марч Н., Янг У., Сампантхар С. Проблема многих тел в квантовой механике. М.: Мир, 1969. 496 с.
34. Абрикосов А.А., Горьков Л.П., Дзялошинский И.Е. Методы квантовой теории поля в статистической физике. М.: Физматлит, 1962. 443 с.
35. Lieb E.H. Absence of Mott transition in an exact solution of the short-range, one-band model in one dimension / E.H. Lieb, F.Y. Wu // *Physical Review*. – 1968. – Vol. 20, № 25. – P. 1445–1448.
36. Nigmatullin R.R. Thermodynamics of an interaction Fermi System in the static fluctuation approximation / R.R. Nigmatullin, A.A. Khamzin, I.I. Popov // *Journal of Experimental and Theoretical Physics*. – 2012. – Vol. 142, № 2. – P. 355–365.
37. Миронов Г.И. Энергия основного состояния в В-В'-U-модели Хаббарда в приближении статических флуктуаций / Г.И. Миронов // *Физика твердого тела*. – 2002. – Т. 44, № 2. – С. 209–212.
38. Миронов Г.И. Вычисление магнитной восприимчивости двумерной двухрешеточной модели Хаббарда в приближении статических флуктуаций / Г.И. Миронов // *Физика твердого тела*. – 2005. – Т. 47, № 6. – С. 1075–1081.
39. Миронов Г.И. Наносистемы в модели Хаббарда в приближении статических флуктуаций / Г.И. Миронов // *Физика твердого тела*. – 2006. – Т. 48, № 7. – С. 1299–1306.

40. Миронов Г.И. Исследование структурных элементов фуллерена в модели Хаббарда в приближении статических флуктуаций / Г.И. Миронов // Физика твердого тела. – 2007. – Т. 49, № 3. – С. 527–534.
41. Изергин Э.Д. Фуллерены C_{24} в модели Хаббарда / Э.Д. Изергин, Г.И. Миронов // Физика низких температур. – 2007. – Т. 33, № 12. – С. 1365–1370.
42. Мурзашев А.И. Энергетический спектр и спектр оптического поглощения эндоэдрального фуллерена $Ca@C_{72}$ / А.И. Мурзашев, Т.Э. Назарова // Физика металлов и металловедение. – 2014. – Т. 115, № 7. – С. 675–681.
43. Мурзашев А.И. Энергетический спектр и оптические свойства фуллерена C_{74} в рамках модели Хаббарда / А.И. Мурзашев, Т.Э. Назарова // Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 2014. – Т. 146, № 5. – С. 1026–1034.
44. Лобанов Б.В. Энергетический спектр и оптические переходы в изомерах фуллерена C_{80} / Б.В. Лобанов, А.И. Мурзашев // Физика твердого тела. – 2013. – Т. 55, № 4. – С. 797–805.
45. Kroto H.W. Space, stars, C_{60} and soot / H.W. Kroto // Science. – 1988. – Vol. 242. – P. 1139–1145.
46. Zhang Q.L. Reactivity of large carbon clusters: spheroidal carbon shells and their possible relevance to the formation and morphology of soot / Q.L. Zhang, S.C. O'Brien, J.R. Heath, Y. Liu, R.F. Curl, H.W. Kroto, R.F. Smalley // The Journal of Physical Chemistry. – 1986. – Vol. 90. – P. 525–528.
47. Kaldor A. The chemistry and physics of molecular surfaces / A. Kaldor, D.M. Cox, D.J. Trevor, M.R. Zakin // Zeitschrift für Physik D Atoms, Molecules and Clusters. – 1986. – Vol. 3, № 2. – P. 195–204.
48. O'Keefe A. Production of large carbon cluster ions by laser vaporization / A. O'Keefe, M.M. Ross, A.P. Baronavski // Chemical Physics Letters. – 1986. – Vol. 130, № 1–2. – P. 17–19.

49. Hahn M.Y. Magic numbers in carbon cluster ion (CN⁺ and CN⁻) abundance distribution / M.Y. Hahn, E.C. Honea, A.J. Pagua, K.E. Schriver, A.M. Camarena, R.L. Whetten // *Chemical Physics Letters*. – 1986. – Vol. 130, № 1–2. – P. 12–16.

50. Aoyagi S. A layered ionic crystal of polar Li@C₆₀ superatoms / S. Aoyagi, E. Nishibori, H. Sawa, K. Sugimoto, M. Takata, Y. Miyata, R. Kitaura, H. Shinohara, H. Okada, T. Sakai, Y. Ono, K. Kawachi, K. Yokoo, S. Ono, K. Omote, Y. Kasama, S. Ishikawa, T. Komuro, H. Tobita // *Nature Chemistry*. – 2010. – Vol. 2, № 8. – P. 678–683.

51. Yang S.F. Violating the Isolated Pentagon Rule (IPR): The Endohedral Non-IPR C₇₀ Cage of Sc₃N@C₇₀ / S.F. Yang, A.A. Popov, L. Dunsch // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2008. – Vol. 47. – P. 1256–1259.

52. Chen N. Sc₂S@C₂(7892)-C₇₀: a metallic sulfide cluster inside a non-IPR C₇₀ cage / N. Chen, M. Mulet-Gas, Y.-Y. Li, R.E. Stene, C.W. Atherton, A. Rodriguez-Fortea, J.M. Poblet, L. Echegoyen // *Chemical Science*. – 2013. – Vol. 4, № 1. – P. 180–186.

53. Fowler P.W., Manolopoulos D.E. An atlas of fullerenes. Clarendon Press, 1995. 416 p.

54. Komatsu K. Encapsulation of molecular hydrogen in fullerene C₆₀ by organic synthesis / K. Komatsu, M. Murata, Y. Murata // *Science*. – 2005. – Vol. 307. – P. 238–240.

55. Manousakis E. Electronic structure of C₆₀ within the tight-binding approximation / E. Manousakis // *Physical Review B*. – 1991. – Vol. 44. – P. 10991–10994.

56. Saito R. Ground states of large icosahedral fullerenes / R. Saito, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus // *Physical Review B*. – 1992. – Vol. 46, № 15. – P. 9906–9909.

57. Dunlap B.I. Geometric and Electronic Structures of C₆₀H₆₀, C₆₀F₆₀, and C₆₀H₃₆ / B.I. Dunlap, D.W. Brenner, J.W. Mintmire, R.C. Mowrey, C.T. White // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1991. – Vol. 95. – P. 5763–5768.

58. Orlandi G. Electronic states and transitions in C_{60} and C_{70} fullerenes / G. Orlandi, F. Negri // *Photochemical & Photobiological Sciences*. – 2002. – Vol. 1. – P. 289–308.

59. Saito S. Cohesive Mechanism and Energy Bands of Solid C_{60} / S. Saito, A. Oshiyama // *Physical Review Letters*. – 1991. – Vol. 66, № 20. – P. 2637–2640.

60. Louie S.G. Electron excitation energies in fullerenes: many-electron and molecular orientational effects / S.G. Louie, E.L. Shirley // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 1993. – Vol. 54, № 12. – P. 1767–1777.

61. Lof R.W. Band Gap, Excitons, and Coulomb Interaction in Solid C_{60} / R.W. Lof, M.A. van Veenendaal, B. Koopmans, H.T. Jonkman, G.A. Sawatzky // *Physical Review Letters*. – 1992. – Vol. 68, № 26. – P. 3924–3927.

62. Fowler P.W. π -systems in three dimensions / P.W. Fowler, J. Woolrich // *Chemical Physics Letters*. – 1986. – Vol. 127, № 1. – P. 78–83.

63. Saito S. Electronic and geometric structures of C_{70} / S. Saito, A. Oshiyama // *Physical Review B*. – 1991. – Vol. 44, № 20. – P. 11532–11535.

64. Tanaka K. Electronic structure of C_{70}^- / K. Tanaka, M. Okada, K. Okahara, T. Yamabe // *Chemical Physics Letters*. – 1993. – Vol. 202, № 5. – P. 394–398.

65. Golden M.S. The electronic structure of fullerenes and fullerene compounds from high-energy spectroscopy / M.S. Golden, M. Knupfer, J. Fink, J.F. Armbruster, T.R. Cummins, H.A. Romberg, M. Roth, M. Sing, M. Schmidt, E. Sohmen // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 1995. – Vol. 7. – P. 8219–8248.

66. Haufler R.E. Fullerene triplet state production and decay: R2PI probes of C_{60} and C_{70} in a supersonic beam / R.E. Haufler, L. Wang, L.P.F. Chibante, C. Jin, J. Conceicao, Y. Chai, R.E. Smalley // *Chemical Physics Letters*. – 1991. – Vol. 179. – P. 449–454.

67. Силантьев А.В. Энергетический спектр и спектр оптического поглощения фуллерена C_{60} в модели Хаббарда / А.В. Силантьев // *Журнал экспериментальной и теоретической физики*. – 2015. – Т. 148, № 4(10). – С. 749–757.

68. Lawson D.R. Near-IR Absorption Spectra for the C_{70} Fullerene Anions / D.R. Lawson, D.L. Feldheim, C.A. Foss, P.K. Dorhout, C.M. Elliott, C.R. Martin, B. Parkinson // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1992. – Vol. 96, № 18. – P. 7175–7177.

69. Лобанов Б.В. Оптическое поглощение фуллерена C_{60} в рамках концепции сильно коррелированного состояния / Б.В. Лобанов, А.И. Мурзашев // *Известия высших учебных заведений. Физика*. – 2016. – Т. 59, № 6. – С. 88–93.

70. Konarev D.V. Optical absorption spectra of chemically generated C_{60} and C_{70} anions / D.V. Konarev, N.V. Drichko, A. Graja // *J. Chim. Phys.* – 1998. – Vol. 95. – P. 2143–2156.

71. Лобанов Б.В. Электронные и оптические свойства фуллерена C_{70} в рамках концепции сильно коррелированного состояния / Б.В. Лобанов, А.И. Мурзашев // *Физика твердого тела*. – 2017. – Т. 59, № 2. – С. 409–413.

72. Cataldo F. On the molar extinction coefficients of the electronic absorption spectra of C_{60} and C_{70} fullerenes radical cation / F. Cataldo, S. Iglesias-Groth, Y. Hafez // *European Chemical Bulletin*. – 2013. – Vol. 2, № 12. – P. 1013–1018.

73. Husanu A.M. Absorption and luminescence properties of C_{70} aggregates in solvent mixtures / A.M. Husanu, I. Baltog, M. Baibarac, N. Preda, L. Mihut, T. Velula, C. Bucur // *Romanian Journal of Physics*. – 2009. – Vol. 54, № 5–6. – P. 529–538.

74. Hennrich F.H. Isolation and Characterization of C_{80} / F.H. Hennrich, R.H. Michel, A. Fischer, S. Richard-Schneider, S. Gilb, M.M. Kappes, D. Fuchs, M. Bürk, K. Kobayashi, S. Nagase // *Angewandte Chemie International Edition (in English)*. – 1996. – Vol. 35, № 15. – P. 1732–1734.

75. Wang C.R. Production and isolation of an ellipsoidal C_{80} fullerene / C.R. Wang, T. Sugai, T. Kai, T. Tomiyama, H. Shinohara // *Chemical Communication*. – 2000. – № 7. – P. 557–558.

76. Lu X. $Yb@C_{2n}$ ($n=40, 41, 42$): New Fullerene Allotropes with Unexplored Electrochemical Properties / X. Lu, Z. Slanina, T. Akasaka, T. Tsuchiya, N. Mizorogi,

S. Nagase // *Journal of the American Chemical Society*. – 2010. – Vol. 132. – P. 5896–5905.

77. Nikawa H. Missing Metallofullerene with C_{80} Cage / H. Nikawa, T. Yamada, B. Cao, N. Mizorogi, Z. Slanina, T. Tsuchiya, T. Akasaka, K. Yoza, S. Nagase // *Journal of the American Chemical Society*. – 2009. – Vol. 131. – P. 10950–10954.

78. Xu W. $Sm@C_{2v}(3)-C_{80}$: Site-hopping motion of endohedral Sm atom and metal-induced effect on redox profile / W. Xu, B. Niu, Z. Shi, Y. Lian, L. Feng // *Nanoscale*. – 2012. – Vol. 4. – P. 6876–6879.

79. Kurihara H. $Sc_2C_2@C_{80}$ Rather than $Sc_2@C_{82}$: Templated Formation of Unexpected $C_{2v}(5)-C_{80}$ and Temperature-Dependent Dynamic Motion of Internal Sc_2C_2 Cluster / H. Kurihara, X. Lu, Y. Iiduka, N. Mizorogi, Z. Slanina, T. Tsuchiya, T. Akasaka, S. Nagase // *Journal of the American Chemical Society*. – 2011. – Vol. 133. – P. 2382–2385.

80. Alvarez M.M. Lanthanum carbide (La_2C_{80}): a soluble dimetallofullerene / M.M. Alvarez, E.G. Gillan, K. Holczer, R.B. Kaner, K.S. Min, R.L. Whetten // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1991. – Vol. 95, № 26. – P. 10561–10563.

81. Akasaka T. ^{13}C and ^{139}La NMR Studies of $La_2@C_{80}$: First Evidence for Circular Motion of Metal Atoms in Endohedral Dimetallofullerenes / T. Akasaka, S. Nagase, K. Kobayashi, M. Wälchli, K. Yamamoto, H. Funasaka, M. Kako, T. Hoshino, T. Erata // *Angewandte Chemie International Edition (in English)*. – 1997. – Vol. 36, № 15. – P. 1643–1645.

82. Stevenson S. Pyramidalization of Gd_3N inside a C_{80} cage. The synthesis and structure of $Gd_3N@C_{80}$ / S. Stevenson, J.P. Phillips, J.E. Reid, M.M. Olmstead, S.P. Rath, A.L. Balch // *Chemical Communications*. – 2004. – № 24. – P. 2814–2815.

83. Chaur M.N. $Gd_3N@C_{2n}$ ($n = 40, 42, \text{ and } 44$): Remarkably Low HOMO-LUMO Gap and Unusual Electrochemical Reversibility of $Gd_3N@C_{88}$ / M.N. Chaur, F. Melin, B. Elliott, A.J. Athans, K. Walker, B.C. Holloway, L. Echegoyen // *Journal of the American Chemical Society*. – 2007. – Vol. 129. – P. 14826–14829.

84. Krause M. Gadolinium Nitride Gd_3N in Carbon Cages: The Influence of Cluster Size and Bond Strength / M. Krause, L. Dunsch // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2005. – Vol. 44, № 10. – P. 1557–1560.

85. Fu W. ^{89}Y and ^{13}C NMR cluster and carbon cage studies of an yttrium metallofullerene family, $Y_3N@C_{2n}$ ($n = 40–43$) / W. Fu, L. Xu, H. Azurmendi, J. Ge, T. Fuhrer, T. Zuo, J. Reid, C. Shu, K. Harich, H.C. Dorn // *Journal of the American Chemical Society*. – 2009. – Vol. 131. – P. 11762–11769.

86. Krause M. Expanding the World of Endohedral Fullerenes – The $Tm_3N@C_{2n}$ ($39 \leq n \leq 43$) Clusterfullerene Family / M. Krause, J. Wong, L. Dunsch // *Chemistry – A European Journal*. – 2005. – Vol. 11. – P. 706–711.

87. Zuo T. Preparation and Structural Characterization of the I_h and the D_{5h} Isomers of the Endohedral Fullerenes $Tm_3N@C_{80}$: Icosahedral C_{80} cage Encapsulation of a Trimetallic Nitride Magnetic Cluster with Three Uncoupled Tm^{3+} Ions / T. Zuo, M.M. Olmstead, C.M. Beavers, A.L. Balch, G. Wang, G.T. Yee, C. Shu, L. Xu, B. Elliott, L. Echegoyen, J.C. Duchamp, H.C. Dorn // *Inorganic Chemistry*. – 2008. – Vol. 47, № 12. – P. 5234–5244.

88. Zuo T. Isolation and Structural Characterization of a Family of Endohedral Fullerenes Including the Large, Chiral Cage Fullerenes $Tb_3N@C_{88}$ and $Tb_3N@C_{86}$ as well as the I_h and D_{5h} Isomers of $Tb_3N@C_{80}$ / T. Zuo, C.M. Beavers, J.C. Duchamp, A. Campbell, H.C. Dorn, M.M. Olmstead, A.L. Balch // *Journal of the American Chemical Society*. – 2007. – Vol. 129. – P. 2035–2043.

89. Yang S. Expanding the Number of Stable Isomeric Structures of the C_{80} Cage: A New Fullerene $Dy_3N@C_{80}$ / S. Yang, L. Dunsch // *Chemistry – A European Journal*. – 2006. – Vol. 12. – P. 413–419.

90. Stevenson S. Small-bandgap endohedral metallofullerenes in high yield and purity / S. Stevenson, G. Rice, T. Glass, K. Harlch, F. Cromer, M.R. Jordan, J. Craft, E. Hadju, R. Bible, M.M. Olmstead, K. Maltra, A.J. Fisher, A.L. Balch, H.C. Dorn // *Nature*. – 1999. – Vol. 401. – P. 55–57.

91. Olmstead M.M. Isolation and Crystallographic Characterization of $\text{ErSc}_2\text{N}@C_{80}$: an Endohedral Fullerene Which Crystallizes with Remarkable Internal Order / M.M. Olmstead, A. de Bettencourt-Dias, J.C. Duchamp, S. Stevenson, H.C. Dorn, A.L. Balch // *Journal of the American Chemical Society*. – 2000. – Vol. 122. – P. 12220–12226.

92. Yang S. Synthesis, Isolation, and Addition Patterns of Trifluoromethylated D_{5h} and I_h Isomers of $\text{Sc}_3\text{N}@C_{80}$: $\text{Sc}_3\text{N}@D_{5h}\text{-C}_{80}(\text{CF}_3)_{18}$ and $\text{Sc}_3\text{N}@I_h\text{-C}_{80}(\text{CF}_3)_{14}$ / S. Yang, C. Chen, M. Jiao, N.B. Tamm, M.A. Lansikh, E. Kemnitz, S.I. Troyanov // *Inorganic Chemistry*. – 2011. – Vol. 50, № 8. – P. 3766–3771.

93. Iezzi E.B. Lutetium-Based Trimetallic Nitride Endohedral Metallofullerenes: New Contrast Agents / E.B. Iezzi, J.C. Duchamp, K.R. Fletcher, T.E. Glass, H.C. Dorn // *Nano Letters*. – 2002. – Vol. 2, № 11. – P. 1187–1190.

94. Wang X. Preparation and Structure of $\text{CeSc}_2\text{N}@C_{80}$: An Icosahedral Carbon Cage Enclosing and Acentric CeSc_2N Unit with Buried f Electron Spin / X. Wang, T. Zuo, M.M. Olmstead, J.C. Duchamp, T.E. Glass, F. Cromer, A.L. Balch, H.C. Dorn // *Journal of the American Chemical Society*. – 2006. – Vol. 128. – P. 8884–8889.

95. Wang T. Planar Quinary Cluster inside a Fullerene Cage: Synthesis and Structural Characterization of $\text{Sc}_3\text{NC}@C_{80}\text{-}I_h$ / T. Wang, L. Feng, J. Wu, W. Xu, J. Xiang, K. Tan, Y. Ma, J. Zheng, L. Jiang, X. Lu, C. Shu, C. Wang // *Journal of the American Chemical Society*. – 2010. – Vol. 132. – P. 16362–16364.

96. Stevenson S. A Distorted Tetrahedral Metal Oxide Cluster inside an Icosahedral Carbon Cage. Synthesis, Isolation, and Structural Characterization of $\text{Sc}_4(\mu_3\text{-O})_2@I_h\text{-C}_{80}$ / S. Stevenson, M.A. Mackey, M.A. Stuart, J.P. Phillips, M.L. Easterling, C.J. Chancellor, M.M. Olmstead, A.L. Balch // *Journal of the American Chemical Society*. – 2008. – Vol. 130. – P. 11844–11845.

97. Mercado B.Q. A seven atom cluster in a carbon cage, the crystallographically determined structure $\text{Sc}_4(\mu_3\text{-O})_3@I_h\text{-C}_{80}$ / B.Q. Mercado, M.M. Olmstead, C.M. Beavers, M.L. Easterling, S. Stevenson, M.A. Mackey, C.E. Coumbe,

J.D. Phillips, J.P. Phillips, J.M. Poblet, A.L. Balch // *Chemical Communications*. – 2010. – Vol. 46. – P. 279–281.

98. Feng L. Mapping the Metal Positions inside Spherical C_{80} Cages: Crystallographic and Theoretical Studies of $Ce_2@D_{5h}-C_{80}$ and $Ce_2@I_h-C_{80}$ / L. Feng, M. Suzuki, N. Mizorogi, X. Lu, M. Yamada, T. Akasaka, S. Nagase // *Chemistry – A European Journal*. – 2013. – Vol. 19. – P. 988–993.

99. Popov A.A. A pseudoatom in a cage: trimetallofullerene $Y_3@C_{80}$ mimics $Y_3N@C_{80}$ with nitrogen substituted by a pseudoatom / A.A. Popov, L. Zhang, L. Dunsch // *ACS Nano*. – 2010. – Vol. 4, № 2. – P. 795–802.

100. Xu W. An Experimentally Observed Trimetallofullerene $Sm_3@I_h-C_{80}$: Encapsulation of Three Metal Atoms in a Cage without a Nonmetallic Mediator / W. Xu, L. Feng, M. Calvaresi, J. Liu, Y. Liu, B. Niu, Z. Shi, Y. Lian, F. Zerbetto // *Journal of the American Chemical Society*. – 2013. – Vol. 135. – P. 4187–4190.

101. Cai T. Structure and Enhanced Reactivity Rates of the D_{5h} $Sc_3N@C_{80}$ and $Lu_3N@C_{80}$ Metallofullerene Isomers: The Importance of the Pyracylene Motif / T. Cai, L. Xu, M.R. Anderson, Z. Ge, T. Zuo, X. Wang, M.M. Olmstead, A.L. Balch, H.W. Gibson, H.C. Dorn // *Journal of the American Chemical Society*. – 2006. – Vol. 128. – P. 8581–8589.

102. Yamada M. Synthesis and Characterization of the D_{5h} Isomer of the Endohedral Dimetallofullerene $Ce_2@C_{80}$: Two-Dimensional Circulation of Encapsulated Metal Atoms Inside a Fullerene Cage / M. Yamada, N. Mizorogi, T. Tsuchiya, T. Akasaka, S. Nagase // *Chemistry – A European Journal*. – 2009. – Vol. 15. – P. 9486–9493.

103. Kobayashi K. Structures and electronic states of endohedral dimetallofullerenes: $M_2@C_{80}$ ($M = Sc, Y, La, Ce, Pr, Eu, Gd, Yb$ and Lu) / K. Kobayashi, S. Nagase // *Chemical Physics Letters*. – 1996. – Vol. 262. – P. 227–232.

104. Slanina Z. Enhancement of fullerene stabilities from excited electronic states / Z. Slanina, F. Uhlík, S.L. Lee, L. Adamowicz, S. Nagase // *Computing Letters*. – 2005. – Vol. 1, № 4. – P. 313–321.

105. Fujitsuka M. Laser Flash Photolysis Study on Photophysical and Photochemical Properties of C_{82} / M. Fujitsuka, A. Watanabe, O. Ito, K. Yamamoto, H. Funasaka, T. Akasaka // *The Journal of Physical Chemistry B.* – 1999. – Vol. 103, № 44. – P. 9519–9523.

106. Zalibera M. The Extended View on the Empty $C_{2(3)}-C_{82}$ Fullerene: Isolation, Spectroscopic, Electrochemical, and Spectroelectrochemical Characterization and DFT calculations / M. Zalibera, A.A. Popov, M. Kalbac, P. Rapta, L. Dunsch // *Chemistry – A European Journal.* – 2008. – Vol. 14. – P. 9960–9967.

107. Akasaka T. Structural Determination of the $La@C_{82}$ Isomer / T. Akasaka, T. Wakahara, S. Nagase, K. Kobayashi, M. Waelchli, K. Yamamoto, M. Kondo, S. Shirakura, Y. Maeda, T. Kato, M. Kako, Y. Nakadaira, X. Gao, E. Van Caemelbecke, K.M. Kadish // *The Journal of Physical Chemistry B.* – 2001. – Vol. 105. – P. 2971–2974.

108. Takabayashi Y. Preferred location of the Dy ion in the minor isomer of $Dy@C_{82}$ determined by Dy L_{III} -edge EXAFS / Y. Takabayashi, Y. Haruyama, Y. Rikiishi, T. Hosokawa, K. Shibata, Y. Kubozono // *Chemical Physics Letters.* – 2004. – Vol. 388. – P. 23–26.

109. Olmstead M.M. Crystallographic Characterization of the Structure of the Endohedral Fullerene $\{Er_2@C_{82}$ Isomer I $\}$ with C_s Cage Symmetry and Multiple Sites for Erbium along a Band of Ten Contiguous Hexagons / M.M. Olmstead, A. de Bettencourt-Dias, S. Stevenson, H.C. Dorn, A.L. Balch // *Journal of the American Chemical Society.* – 2002. – Vol. 124. – P. 4172–4173.

110. Sado Y. Structure of Tm_2 and Tm_2C_2 encapsulated in low-symmetry $C_{82}(C_s(6))$ fullerene cage by single X-ray diffraction / Y. Sado, S. Aoyagi, N. Izumi, R. Kitaura, T. Kowalczyk, J. Wang, S. Irle, E. Nishibori, K. Sugimoto, H. Shinohara // *Chemical Physics Letters.* – 2014. – Vol. 600. – P. 38–42.

111. Sado Y. Structure of $Tm@C_{82}(I)$ Metallofullerene by Single-Crystal X-ray Diffraction Using the 1:2 Co-Crystal with Octaethylporphyrin Nickel ($Ni(OEP)$) / Y. Sado, S. Aoyagi, R. Kitaura, Y. Miyata, E. Nishibori, H. Sawa, K. Sugimoto,

H. Shinohara // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2013. – Vol. 117. – P. 6437–6442.

112. Inoue T. Trapping a C₂ Radical in Endohedral Metallofullerenes: Synthesis and Structures of (Y₂C₂)@C₈₂ (Isomer I, II and III) / T. Inoue, T. Tomiyama, T. Sugai, T. Okazaki, T. Suematsu, N. Fujii, H. Utsumi, K. Nojima, H. Shinohara // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2004. – Vol. 108. – P. 7573–7579.

113. Yamazaki Y. Observation of ¹³C NMR Chemical Shifts of Metal Carbides Encapsulated in Fullerenes: Sc₂C₂@C₈₂, Sc₂C₂@C₈₄, and Sc₃C₂@C₈₀ / Y. Yamazaki, K. Nakajima, T. Wakahara, T. Tsuchiya, M.O. Ishitsuka, Y. Maeda, T. Akasaka, M. Waelchli, N. Mizorogi, S. Nagase // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2008. – Vol. 47. – P. 7905–7908.

114. Nagase S. Recent advances in the structural determination of endohedral metallofullerenes / S. Nagase, K. Kobayashi, T. Akasaka // *Journal of Computational Chemistry*. – 1998. – Vol. 19. – P. 232–239.

115. Kobayashi K. Theoretical study of structures and dynamic properties of Sc₃@C₈₂ / K. Kobayashi, S. Nagase // *Chemical Physics Letters*. – 1999. – Vol. 313. – P. 45–51.

116. Nishibori E. Giant motion of La atom inside C₈₂ cage / E. Nishibori, M. Takata, M. Sakata, H. Tanaka, M. Hasegawa, H. Shinohara // *Chemical Physics Letters*. – 2000. – Vol. 330. – P. 497–502.

117. Shinohara H. Endohedral metallofullerenes / H. Shinohara // *Reports on Progress in Physics*. – 2000. – Vol. 63. – P. 843–892.

118. Liu L. The structural determination of endohedral metallofullerene Gd@C₈₂ by XANES / L. Liu, B. Gao, W. Chu, D. Chen, T. Hu, C. Wang, L. Dunsch, A. Marcelli, Y. Luo, Z. Wu // *Chemical Communications*. – 2008. – P. 474–476.

119. Nishibori E. Anomalous endohedral structure of Gd@C₈₂ metallofullerenes / E. Nishibori, K. Iwata, M. Sakata, M. Takata, H. Tanaka, H. Kato, H. Shinohara // *Physical Reviews B*. – 2004. – Vol. 69. – P. 113412.

120. Kodama T. Structural study of three isomers of Tm@C_{82} by ^{13}C NMR spectroscopy / T. Kodama, N. Ozawa, Y. Miyake, K. Sakaguchi, H. Nishikawa, I. Ikemoto, K. Kikuchi, Y. Achiba // *Journal of the American Chemical Society*. – 2002. – Vol. 124, № 7. – P. 1452–1455.

121. Iida S. Structure and electronic properties of Dy@C_{82} studied by UV-VIS absorption, X-ray powder diffraction and XAFS / S. Iida, Y. Kubozono, Y. Slovokhotov, Y. Takabayashi, T. Kanbara, T. Fukunaga, S. Fujiki, S. Emura, S. Kashino // *Chemical Physics Letters*. – 2001. – Vol. 338. – P. 21–28.

122. Fowler P.W. Charging and equilibration of fullerene isomers / P.W. Fowler, F. Zerbetto // *Chemical Physics Letters*. – 1995. – Vol. 243. – P. 36–41.

123. Mercado B.Q. Is the Isolated Pentagon Rule merely a suggestion for endohedral fullerenes? The structure of a second egg-shaped endohedral fullerenes $\text{Gd}_3\text{N@C}_s(39663)\text{-C}_{82}$ / B.Q. Mercado, C.M. Beavers, M.M. Olmstead, M.N. Chaur, K. Walker, B.C. Holloway, L. Echegoyen, A.L. Balch // *Journal of the American Chemical Society*. – 2008. – Vol. 130. – P. 7854–7855.

124. Кареев И.Е. Энергетический спектр изомера № 3 фуллера C_{82} симметрии C_2 / И.Е. Кареев, В.П. Бубнов, А.И. Котов, Б.В. Лобанов, А.И. Мурзашев, И.А. Румянцев // *Физика твердого тела*. – 2017. – Т. 59, № 1. – С. 200–206.

125. Кареев И.Е. Эндоэдральный фуллерен $\text{Gd}_2\text{C}_2\text{@C}_{82}$ как сильно коррелированная электронная система / И.Е. Кареев, В.П. Бубнов, А.И. Мурзашев, Б.В. Лобанов // *Физика твердого тела*. – 2015. – Т. 57, № 11. – С. 2254–2261.

126. Кареев И.Е. Электродуговой высокопроизводительный реактор для синтеза сажи с высоким содержанием эндоэдральных металлофуллеренов / И.Е. Кареев, В.П. Бубнов, Д.Н. Федутин // *Журнал технической физики*. – 2009. – Т. 79, № 11. – С. 134–137.

127. Bubnov V.P. Endohedral Metallofullerenes: A Convenient Gram-Scale Preparation / V.P. Bubnov, E.E. Laukhina, I.E. Kareev, V.K. Koltover,

T.G. Prokhorova, E.B. Yagubskii, Y.P. Kozmin // *Chemistry of Materials*. – 2002. – Vol. 14, № 3. – P. 1004–1008.

128. Кареев И.Е. Электродуговой синтез сажи с высоким содержанием высших фуллеренов / И.Е. Кареев, В.М. Некрасов, В.П. Бубнов // *Журнал технической физики*. – 2015. – Т. 85, № 1. – С. 104–108.

129. Кареев И.Е. Синтез эндоэдральных ди- и моно-металлофуллеренов $Y_2@C_{84}$, $Ce_2@C_{78}$, $M@C_{82}$ ($M = Y, Ce$) / И.Е. Кареев, В.П. Бубнов, Э.Б. Ягубский // *Известия АН. Серия Химическая*. – 2007. – Т. 11. – С. 2067–2071.

130. Yang S. Fullerenes encaging metal clusters – clusterfullerenes / S. Yang, F. Liu, C. Chen, M. Jiao, T. Wei // *Chemical Communications*. – 2011. – Vol. 47. – P. 11822–11839.

131. Yang H. Detection of a Family of Gadolinium-Containing Endohedral Fullerenes and the Isolation and Crystallographic Characterization of one Member as a Metal-Carbide Encapsulated inside a Large Fullerene Cage / H. Yang, C. Lu, Z. Liu, H. Jin, Y. Che, M.M. Olmstead, A.L. Balch // *Journal of the American Chemical Society*. – 2008. – Vol. 130. – P. 17296–17300.

132. Некрасов В.М. Синтез и характеристика эндоэдрального металлофуллерида $K(18\text{-crown-6})[Ho@C_{82}(C_{2v})]$ / В.М. Некрасов, В.П. Бубнов, В.М. Мартыненко, И.Е. Кареев, Е. Лаухина, Дж. Весиана, К. Ровира // *Известия АН. Серия Химическая*. – 2015. – Т. 10. – С. 2473–2479.

133. Бубнов В.П. Энергетический спектр и спектры оптического поглощения эндоэдральных металлофуллеренов с Gd и Ho как сильно коррелированных π -электронных систем / В.П. Бубнов, И.Е. Кареев, Б.В. Лобанов, А.И. Мурзашев, В.М. Некрасов // *Физика твердого тела*. – 2016. – Т. 58, № 8. – С. 1639–1645.

134. Kareev I.E. Harnessing Electron Transfer from the Perchlorotriphenylmethide Anion to $Y@C_{82}(C_{2v})$ to Engineer an Endometallofullerene-Based Salt / I.E. Kareev, E. Laukhina, V.P. Bubnov, V.M. Martynenko, V. Lloveras,

J. Vidal-Gancedo, M. Mas-Torrent, J. Veciana, C. Rovira // *ChemPhysChem*. – 2013. – Vol. 14, № 8. – 1670–1675.

135. Лобанов Б.В. Энергетический спектр и спектры оптического поглощения изомеров фуллерена C_{80} / Б.В. Лобанов, А.И. Мурзашев // Международная зимняя школа физиков-теоретиков «Коуровка XXXIV»: тезисы докладов. «Зеленый мыс», Новоуральск, 26 февраля – 03 марта 2012 г. – Екатеринбург, 2012 г. – С. 113.

136. Лобанов Б.В. Энергетический спектр и оптические переходы в изомерах фуллерена C_{80} / Б.В. Лобанов, А.И. Мурзашев // XIII Всероссийская школа-семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества «СПФКС-13»: тезисы докладов. Екатеринбург, 07–14 ноября 2012 г. – Екатеринбург, 2012 г. – С. 240.

137. Лобанов Б.В. Энергетический спектр и спектры оптического поглощения изомеров фуллерена C_{82} / Б.В. Лобанов, А.И. Мурзашев // XLIX Школа ПИЯФ по физике конденсированного состояния «ФКС-2015»: сборник тезисов. Санкт-Петербург, 16–21 марта 2015 г. – Гатчина, 2015 г. – С. 157–158.

138. Лобанов Б.В. Оптическое поглощение фуллеренов C_{60} и C_{70} в рамках концепции сильно коррелированного состояния / Б.В. Лобанов, А.И. Мурзашев, Е.М. Жукова // L Школа ПИЯФ по физике конденсированного состояния «ФКС-2016»: сборник тезисов. Санкт-Петербург, 14–19 марта 2016 г. – Гатчина, 2016 г. – С. 183.

139. Лобанов Б.В. Моделирование спектров оптического поглощения эндоэдральных металлофуллеренов $Gd@C_{82}$ и $Ho@C_{82}$ как сильно коррелированных пи-электронных систем / Б.В. Лобанов, А.И. Мурзашев // Математика и математическое моделирование: сборник материалов XI Всероссийской молодежной научно-инновационной школы. Саров, 11–13 апреля 2017 г. – Саров, 2017. – С. 167–168.