

16,17

## Энергетический спектр и оптические переходы в изомерах фуллерена C<sub>80</sub>

© Б.В. Лобанов, А.И. Мурзашев

Марийский государственный университет,  
Йошкар-Ола, Россия

E-mail: nanotubes59@mail.ru

(Поступила в Редакцию 3 сентября 2012 г.)

В рамках модели Шубина–Вонсовского–Хаббарда вычислен энергетический спектр всех изомеров фуллерена C<sub>80</sub>. На основе этого вычислены их спектры оптического поглощения. Спектр оптического поглощения, вычисленный для эндоэдральных фуллеренов Ca@C<sub>80</sub>, Ba@C<sub>80</sub> и Sr@C<sub>80</sub>, симметрии I<sub>h</sub>, обнаруживает хорошее согласие с экспериментальными данными. Это обстоятельство позволяет сделать вывод, что спектры оптического поглощения для других изомеров, экспериментальных данных по которым нет, полученные в настоящей работе, могут служить для их идентификации.

### 1. Введение

Известно [1], что наиболее стабильными изомерами фуллеренов являются те, которые подчиняются правилу изолированных пятиугольников, то есть те, в которых все пятиугольники окружены шестиугольниками. Среди множества изомеров фуллерена C<sub>80</sub> этому правилу подчиняются всего лишь семь: № 1 (D<sub>5d</sub>), № 2 (D<sub>2</sub>), № 3 (C<sub>2v</sub>), № 4 (D<sub>3</sub>), № 5 (C<sub>2v</sub>), № 6 (D<sub>5h</sub>) и № 7 (I<sub>h</sub>) [2] (в скобках указана группа симметрии, к которой относятся изомеры). Диаграммы Шлегеля перечисленных изомеров представлены на рис. 1. Самую высокую симметрию из перечисленных фуллеренов имеет № 7 (I<sub>h</sub>), однако несмотря на это, он в чистом виде не наблюдается и существует только в виде эндоэдральных [3] фуллеренов, то есть фуллеренов с инкапсулированными внутрь атомами металлов [4]. Изомер № 6 (D<sub>5h</sub>), также как и № 7 (I<sub>h</sub>), выделен только в виде эндоэдрального металлофуллерена Ti<sub>2</sub>@C<sub>80</sub>. Два изомера фуллерена C<sub>80</sub> № 1 (D<sub>5d</sub>) и № 2 (D<sub>2</sub>) выделены в чистом виде. Что же касается изомеров № 3 (C<sub>2v</sub>), № 4 (D<sub>3</sub>), № 5 (C<sub>2v</sub>), то, судя по литературе, они не выделены и на данный момент неясно, в каком виде они существуют. Таким образом, остро стоит проблема

идентификации, разделения изомеров фуллерена C<sub>80</sub>. Очевидно, что эта задача может быть решена путем нахождения из структурного их строения свойств, которые могут быть измерены экспериментально, в частности спектра оптического поглощения. Спектр оптического поглощения может быть получен из энергетического спектра.

Ранее нами было показано, что углеродные наносистемы — фуллерены и углеродные нанотрубки — необходимо описывать в рамках модели Хаббарда. Это определяется их электронным строением. В этих системах углерод находится в sp<sup>2</sup>-гибридизованном состоянии: три гибридные орбитали формируют остов, а негибридная p-орбиталь представляет собой частично локализованное состояние с одним электроном, π-электроном. В таком случае встает проблема учета кулоновского взаимодействия электронов на одном узле. Последние исследования [5] показали, что в углеродных наносистемах это взаимодействие велико и может достигать значений ~10 eV. А это означает, что такую подсистему π-электронов необходимо описывать в рамках модели Шубина–Вонсовского–Хаббарда (ШВХ) [6,7]. Ранее такое описание позволило нам получить энергетические спектры и спектры оптического поглощения фуллеренов C<sub>60</sub> [8], C<sub>70</sub> [9] и эндоэдрального фуллерена Ca@C<sub>72</sub> [10]. Хорошее согласие наших результатов с экспериментальными данными позволяет надеяться на успешность подобной программы и для изучения изомеров фуллерена C<sub>80</sub>.

### 2. Модель и метод

Следуя [8–10], систему будем описывать стандартной моделью ШВХ [7]

$$H = \varepsilon \sum_{i,\sigma} n_{i,\sigma} + B \sum_{i,j,\sigma} (a_{i\sigma}^{\dagger} a_{j\sigma} + a_{j\sigma}^{\dagger} a_{i\sigma}) + U \sum_{i,\sigma} n_{i,\uparrow} n_{i,\downarrow}. \quad (1)$$

Здесь  $\varepsilon$  — собственная энергия электрона,  $U$  — энергия кулоновского взаимодействия на одном узле,  $B$ -интеграл

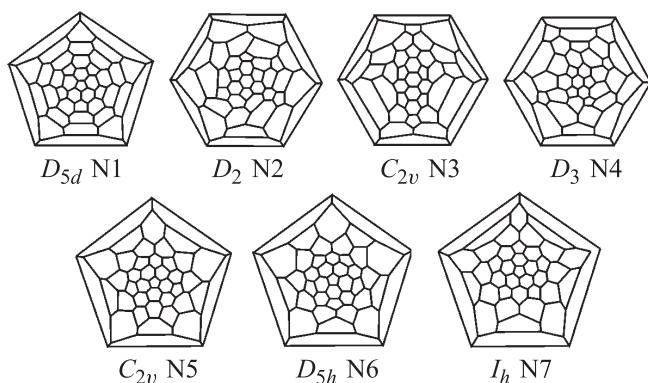


Рис. 1. Диаграммы Шлегеля изомеров фуллерена C<sub>80</sub>.

перескока между соседними узлами,  $n_{i,\sigma} = a_{i,\sigma}^+ a_{i,\sigma}$  — оператор числа частиц в узле  $i$  со спином  $\sigma$ ,  $a_{i\sigma}^+$  и  $a_{i\sigma}$  операторы рождения и уничтожения электронов, соответственно со спином  $\sigma$ , на  $i$ -том узле. В (1) суммирование по  $i$  выполняется по всем атомам системы, а по  $j$  (во втором слагаемом) — по узлам, соседним с  $i$ .

Уравнения движения для операторов рождения  $a_{i\sigma}^+$  ( $i = 1..N$ ), взятых в представлении Гейзенберга с мнимым временем  $\tau$ , запишутся в следующем виде

$$\begin{aligned} \frac{da_{i\sigma}^+(\tau)}{d\tau} &= [H, a_{i\sigma}^+(\tau)] \\ &= \varepsilon a_{i\sigma}^+(\tau) + B \sum_{j \neq i} a_{j\sigma}^+(\tau) + U n_{i\bar{\sigma}}(\tau) a_{i\sigma}^+(\tau), \end{aligned} \quad (2)$$

здесь  $N$  — число атомов в системе (в нашем случае  $N = 80$ ), а  $\bar{\sigma} = -\sigma$ . Оператор числа частиц  $n_{i,\sigma}$  представим как  $n_{i,\bar{\sigma}} = \langle n_{i,\bar{\sigma}} \rangle + \Delta n_{i,\bar{\sigma}}$ , где  $\Delta n_{i,\bar{\sigma}}$  — оператор флуктуации числа частиц,  $\langle n_{i,\bar{\sigma}} \rangle$  — среднее число электронов в узле  $i$  со спином  $\bar{\sigma}$ . Тогда (2) переписется

$$\frac{da_{i\sigma}^+(\tau)}{d\tau} = \varepsilon a_{i\sigma}^+(\tau) + B \sum_{j \neq i} a_{j\sigma}^+(\tau) + U \Delta n_{i\bar{\sigma}}(\tau) a_{i\sigma}^+(\tau), \quad (3)$$

здесь суммирование по  $j$ , как и в (2), идет по узлам, соседним с  $i$ , а  $\varepsilon_i = \varepsilon + U \langle n_{i,\bar{\sigma}} \rangle$ .

Введем представление типа представления взаимодействия [8]

$$\begin{aligned} a_{i\sigma}^+ &= \exp(H_0\tau) \tilde{a}_{i\sigma}^+(\tau) \exp(-H_0\tau), \\ \Delta n_{i\bar{\sigma}} &= \exp(H_0\tau) \Delta n_{i\bar{\sigma}}^+(\tau) \exp(-H_0\tau) \end{aligned} \quad (4)$$

где

$$H_0 = \sum_{i,\sigma} \varepsilon_i n_{i,\sigma} + B \sum_{i,j,\sigma} (a_{i\sigma}^+ a_{j\sigma} + a_{j\sigma}^+ a_{i\sigma}). \quad (5)$$

Используя известное для фермиевских операторов тождество  $n_{i,\sigma} = n_{i,\sigma}^2$ , легко показать, что в приближении статических флуктуаций [8,11,12] операторы  $\tilde{a}_{i\sigma}^+$  и  $\Delta \tilde{n}_{i\bar{\sigma}} \tilde{a}_{i\sigma}^+(\tau)$  в представлении типа взаимодействия удовлетворяют следующим уравнениям

$$\begin{cases} \frac{d\tilde{a}_{i\sigma}^+(\tau)}{d\tau} = U (\Delta \tilde{n}_{i\bar{\sigma}} \tilde{a}_{i\sigma}^+(\tau)) \\ \frac{d(\Delta \tilde{n}_{i\bar{\sigma}} \tilde{a}_{i\sigma}^+(\tau))}{d\tau} = U (1 - 2\langle n_{i\bar{\sigma}} \rangle) (\Delta \tilde{n}_{i\bar{\sigma}} \tilde{a}_{i\sigma}^+(\tau)) \\ \quad + U \langle n_{i\bar{\sigma}} \rangle (1 - \langle n_{i\bar{\sigma}} \rangle) \tilde{a}_{i\sigma}^+(\tau). \end{cases} \quad (6)$$

Решив (6) и перейдя с помощью (4) в гейзенберговское представление, получим

$$\begin{aligned} a_{i\sigma}^+(\tau) &= \tilde{a}_{i\sigma}^+(\tau) \left\{ (1 - \langle n_{i\bar{\sigma}} \rangle) \exp(-\langle n_{i\bar{\sigma}} \rangle U \tau) \right. \\ &\quad \left. + \langle n_{i\bar{\sigma}} \rangle \exp((1 - \langle n_{i\bar{\sigma}} \rangle) U \tau) \right\} + \Delta n_{i\bar{\sigma}}(0) \tilde{a}_{i\sigma}^+(\tau) \\ &\quad \times \left\{ \exp((1 - \langle n_{i\bar{\sigma}} \rangle) U \tau) - \exp(-\langle n_{i\bar{\sigma}} \rangle U \tau) \right\}. \end{aligned} \quad (7)$$

Здесь  $\tilde{a}_{i\sigma}^+(\tau) = \exp(H_0\tau) a_{i\sigma}^+(0) \exp(-H_0\tau)$ , уравнения движения для них следующие:

$$\frac{d}{d\tau} \tilde{a}_{i\sigma}^+(\tau) = \varepsilon_i \tilde{a}_{i\sigma}^+(\tau) + B \sum_{j \neq i} \tilde{a}_{j\sigma}^+(\tau). \quad (8)$$

В (8)  $i = 1..80$ , а по  $j$  суммирование во втором слагаемом в правой части идет по узлам, соседним с  $i$ . Видно, что (8) представляет собой систему из 80 линейных дифференциальных уравнений первого порядка. Начальные условия для нее следующие:  $\tilde{a}_{i\sigma}^+(\tau) = a_{i\sigma}^+$ , где  $a_{i\sigma}^+$  — операторы в представлении Шредингера.

Уравнения (6) и выражение (7) являются одинаковыми для всех систем. Особенность, отличие системы от других определяется уравнениями (8), а именно слагаемыми  $B \sum_{j \neq i} \tilde{a}_{j\sigma}^+(\tau)$ . Эти слагаемые определяют то,

как атомы связаны друг с другом. Именно уравнениями (8) в наших расчетах будут отличаться друг от друга различные изомеры исследуемого фуллерена  $C_{80}$ .

Системы уравнений вида (8), разные для разных изомеров, нами решались с помощью пакета прикладных программ *maple*. Подстановкой полученных результатов в (7) нами были найдены выражения для операторов  $a_{i\sigma}^+(\tau)$  в представлении Гейзенберга для различных изомеров (ввиду их громоздкости и большого их количества эти выражения мы приводить не будем). Зная выражения для  $a_{i\sigma}^+(\tau)$ , можно вычислить антикоммутирующие функции Грина  $G_i(\tau) = \langle [a_{i\sigma}^+(\tau), a_{i\sigma}(0)] \rangle$ . В системах с конечным числом атомов интерес представляет суммарная (просуммированная по всем узлам системы) функция Грина

$$G(\tau) = \sum_{j=1}^{80} G_j(\tau),$$

полюса Фурье-образов которой и определяют энергетический спектр. Фурье-образы этой функции Грина для разных изомеров, получаемые в рамках описанного выше метода, имеют следующий вид:

$$G(\omega) = \frac{i}{2\pi} \sum_{j=1}^P \frac{M_j}{\omega - E_j}. \quad (9)$$

Здесь  $E_j$  — определяют энергетические уровни системы, а  $M_j$  — их кратность вырождения, а  $P$  — числа, разные для разных изомеров, определяющие число энергетических уровней системы. Анализ показывает, что все уровни можно разбить на две группы, состоящие из  $P/2$  уровней, определяемые выражениями вида:  $E_j = \alpha_j B + \varepsilon$  и  $E_j = \alpha_j B + \varepsilon + U$ , где  $\alpha_j$  — числа. Причем, вследствие того, что электронная подсистема оказывается сильно коррелированной [13], уровни  $E_j = \alpha_j B + \varepsilon$  с кратностью вырождения  $M_j$  оказываются занятыми не  $2M_j$  электронами ( $M_j$  со спином „вверх“ и  $M_j$  со спином „вниз“), а  $M_j$  электронами с произвольной ориентацией [8–10].

Собственная энергия электронов  $\epsilon$  находится из закона сохранения частиц

$$2 \sum_{i=1}^{80} \langle n_i \rangle = 80, \quad (10)$$

где  $\langle n_i \rangle$  находятся как аналитическое продолжение  $G_i(\omega)$  [14]. После этого (10) переписывается в виде

$$\sum_{j=1}^P 2M_j f(E_j) = 80, \quad (11)$$

здесь  $f(x)$  — функция фермиевского распределения.

### 3. Результаты и обсуждение

Прежде чем перейти к обсуждению результатов расчетов, относящихся к конкретным изомерам, отметим, что в работах [8–10] было показано, что параметры модели ШВХ для углеродных наносистем следует брать следующими:  $B = -1$  eV и  $U = 7.0$  eV. При получении результатов, изложенных ниже, мы использовали именно эти значения.

Кроме этого, следует отметить еще одно обстоятельство. Дело в том, что большинство изомеров фуллерена C<sub>80</sub> в виду своей нестабильности не существуют в чистом виде. Они существуют в виде эндоэдральных фуллеренов [3], внутрь которых внедрен один или несколько атомов металла. Очевидно, что при этом происходит перестройка электронной структуры. Полной ясности о переносе заряда и перестройке электронной структуры фуллеренов при внедрении в них металлов нет.

Наиболее простым подходом к этому вопросу является положение о том, что в соединениях вида  $M_k@C_{80}$ , где  $M$  есть атом металла, что в фуллереновую оболочку переходит  $m = kv$  электронов металла; здесь  $v$  — валентность металла  $M$ , но не более 6. При этом полагается, что изменением структуры энергетических уровней фуллереновой оболочки можно пренебречь. Конечно же, такое понимание является упрощенным, потому как в металлах с валентностью  $> 1$  может иметь место гибридизация высших занятых орбиталей металла с  $\pi$ -электронами фуллерена [1], что в рамках такого подхода не учитывается. Кроме того, наличие внедренных атомов изменяет симметрию системы, и вследствие этого интегралы перескока по C–C связям фуллерена становятся разными для различных пар узлов. Но это изменение обычно колеблется в пределах 2–3% и будет приводить к расщеплению или смещению некоторых энергетических уровней на величину  $\sim 0.01$ – $0.03$  eV, что имеет место в фуллерене C<sub>60</sub> при учете различия длин связей, как было показано нами в [8]. Очевидно, что это не скажется существенным образом на спектрах оптического поглощения, расчету которых посвящена наша работа. В пользу этого говорят результаты наших работ [8–10], где расчет в рамках такого (достаточно упрощенного) подхода дает хорошее согласие с

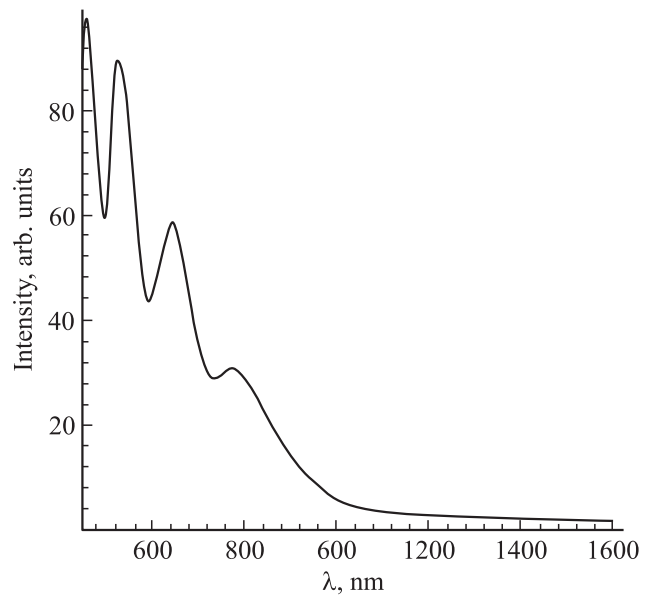


Рис. 2. Спектр оптического поглощения изомера № 1 ( $D_{5d}$ ).

Таблица 1. Энергетический спектр изомера  $D_{5d}$  № 1

$C_{80}-D_{5d}$					
$E_n, eV$	$M_n$	$E_n, eV$	$M_n$	$E_n, eV$	$M_n$
-6.337	1	-1.975	1	2.809	2
-6.191	1	-1.937	1	2.861	1
-6.133	2	-1.982	1	2.932	2
-5.863	2	-1.867	2	2.983	2
-5.846	1	-1.710	2	2.966	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		

экспериментальными данными. Поэтому в дальнейших расчетах мы будем полагать, что энергетический спектр исследуемых нами систем при внедрении в них атомов металла существенным образом не меняется, а меняется лишь количество электронов в фуллереновой оболочке.

Изложим результаты наших расчетов, касающиеся различных изомеров фуллерена  $C_{80}$ .

### 3.1. Изомеры № 1 ( $D_{5d}$ ) и № 2 ( $D_2$ ).

Эти изомеры выделены в чистом виде. В энергетическом спектре изомера  $D_{5d}$  имеется 92 уровня. Энергетическая щель между нижней вакантной молекулярной орбиталью (НВМО) и верхней занятой молекулярной орбиталью (ВЗМО) составляет 1.20 eV. Значения энергий уровней приведены в табл. 1. На рис. 2 показан спектр оптического поглощения. Видно, что имеются четыре максимума при 470, 520, 640 и 780 nm.

Таблица 2. Энергетический спектр изомера  $D_2$  № 2

$C_{80}-D_2$							
$E_n, eV$	$M_n$	$E_n, eV$	$M_n$	$E_n, eV$	$M_n$	$E_n, eV$	$M_n$
-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	4.317	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
-5.277	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	2.284	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

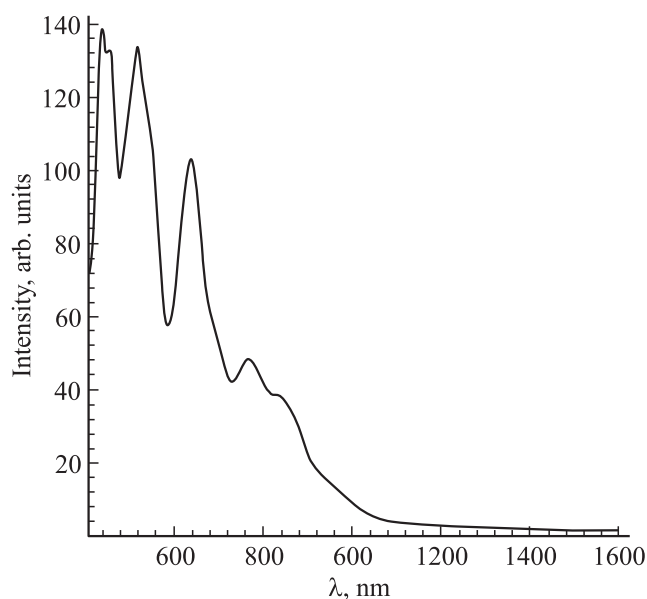


Рис. 3. Спектр оптического поглощения изомера № 2 ( $D_2$ ).

Таблица 3. Энергетический спектр изомера  $C_{2v}$  № 3

$C_{80}-C_{2v}$							
$E_n, eV$	$M_n$	$E_n, eV$	$M_n$	$E_n, eV$	$M_n$	$E_n, eV$	$M_n$
-6.522	1	-3.327	1	0.647	1	3.563	1
-6.353	1	-3.268	1	0.628	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	-2.170	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	-1.399	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

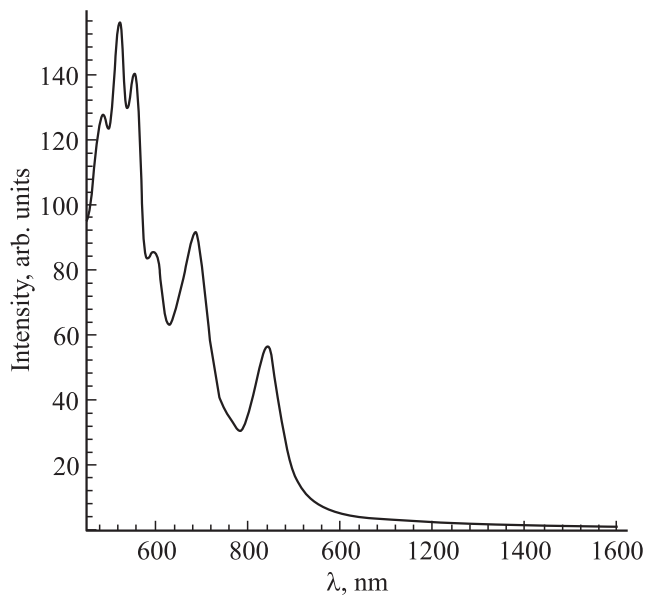


Рис. 4. Спектр оптического поглощения изомера № 3 (C<sub>2v</sub>).

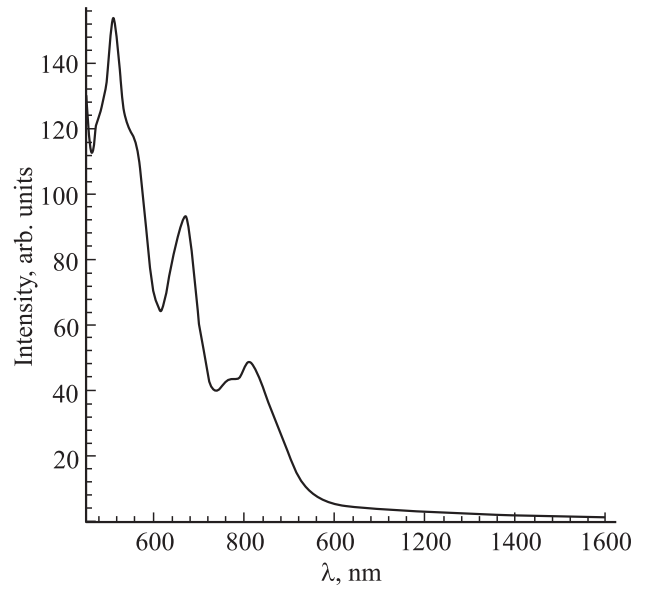


Рис. 5. Спектр оптического поглощения изомера № 4 (D<sub>3</sub>).

Таблица 4. Энергетический спектр изомера D<sub>3</sub> № 4

C <sub>80</sub> -D <sub>3</sub>					
E <sub>n</sub> , eV	M <sub>n</sub>	E <sub>n</sub> , eV	M <sub>n</sub>	E <sub>n</sub> , eV	M <sub>n</sub>
-6.465	1	-2.192	2	2.599	2
-6.295	2	-2.189	1	2.665	1
-6.256	1	-2.094	2	2.666	1
-5.978	2	-1.956	1	2.712	2
-5.925	2	-1.878	2	2.720	1
-5.861	1	-1.863	1	2.757	2
-5.589	1	-1.799	2	2.848	1
-5.516	2	-1.653	1	2.984	2
-5.481	1	-1.530	2	3.236	1
-5.377	1	-1.419	2	3.371	1
-5.338	2	-1.373	1	3.588	2
-5.063	1	-1.346	1	3.920	2
-5.013	2	-1.121	2	4.162	1
-4.884	2	-0.908	2	4.169	1
-4.851	1	-0.822	1	4.511	2
-4.737	2	-0.798	2	4.683	1
-4.729	1	-0.734	1	4.741	2
-4.465	2	-0.691	1	4.769	1
-4.401	2	0.535	1	4.808	2
-4.335	1	0.705	2	4.811	1
-4.334	1	0.744	1	4.906	2
-4.288	2	1.022	2	5.044	1
-4.279	1	1.075	2	5.122	2
-4.243	2	1.139	1	5.137	1
-4.152	1	1.410	1	5.201	2
-4.016	2	1.484	2	5.347	1
-3.764	1	1.519	1	5.469	2
-3.629	1	1.623	1	5.580	2
-3.412	2	1.662	2	5.627	1
-3.079	2	1.937	1	5.654	1
-2.838	1	1.987	2	5.879	2
-2.830	1	2.116	2	6.092	2
-2.489	2	2.149	1	6.178	1
-2.317	1	2.263	2	6.202	2
-2.259	2	2.271	1	6.266	1
-2.230	1	2.535	2	6.309	1

Таблица 5. Энергетический спектр изомера C<sub>2v</sub> № 5

C <sub>80</sub> -C <sub>2v</sub>							
E <sub>n</sub> , eV	M <sub>n</sub>	E <sub>n</sub> , eV	M <sub>n</sub>	E <sub>n</sub> , eV	M <sub>n</sub>	E <sub>n</sub> , eV	M <sub>n</sub>
-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

В энергетическом спектре изомера  $D_2$  содержится 148 уровней. Щель между НВМО–ВЗМО составляет 1.235 eV. Значения энергий уровней и их кратности вырождения даны в табл. 2. На рис. 3 показан спектр

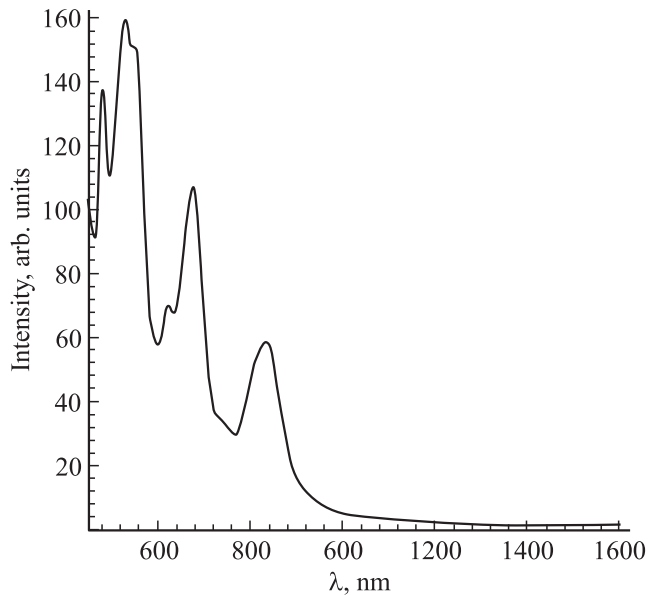


Рис. 6. Спектр оптического поглощения изомера № 5 ( $C_{2v}$ ).

Таблица 6. Энергетический спектр изомера  $D_{5h}$  № 6

$C_{80}-D_{5h}$					
$E_n, eV$	$M_n$	$E_n, eV$	$M_n$	$E_n, eV$	$M_n$
-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		

оптического поглощения. Видно, что имеются четыре полосы поглощения при 440, 520, 650 и 760 nm. При  $\lambda > 800$  nm при 850 и 960 nm имеются еще две слабо выраженных максимума.

3.2. Изомеры № 3 ( $C_{2v}$ ), № 4 ( $D_3$ ), № 5 ( $C_{2v}$ ).

Эти изомеры не обнаружены ни в чистом виде, ни в виде эндодральных фуллеренов. Согласно нашим расчетам, энергетический спектр  $C_{2v}$  № 3 должен состоять из 148 уровней. Щель между НВМО–ВЗМО составляет 1.266 eV. Энергии уровней, и кратности их вырождения приведены в табл. 3. На рис. 4 приведен спектр оптического поглощения этого изомера. Видно, что имеются 6 полос поглощения при 480, 520, 560, 600, 680 и 840 nm, причем, если этот изомер все же будет обнаружен, то первые четыре полосы, скорее всего, сольются в одну при 540–560 nm.

Значения энергий уровней и их кратности вырождения изомера  $D_3$  № 4 приведены в табл. 4. В спектре 108 уровней, щель между НВМО–ВЗМО составляет 1.255 eV. Спектр оптического поглощения, как видно из рис. 5, состоит из 4 полос 540, 650, 760 и 820 nm. Из рисунка видно, что последние две полосы могут слиться в одну — 800 nm.

Согласно нашим расчетам, энергетический спектр  $C_{2v}$  № 5 должен состоять из 152 уровней (табл. 5). Щель между НВМО–ВЗМО составляет 1.281 eV. Спектр оптического поглощения, представленный на рис. 6, содержит 5 полос поглощения при 480, 530, 620, 680 и 830 nm. Первые две полосы и третья с четвертой в эксперименте, если все же удастся обнаружить этот изомер в чистом виде, могут сливаться.

3.3. Изомер № 6 ( $D_{5h}$ ).

Согласно литературе, существует только в виде эндодрального металлофуллерена  $Ti_2@C_{80}$ . В энергетическом спектре этого изомера содержится 86 уровней. Щель между НВМО–ВЗМО составляет 1.284 eV. Значения энергий уровней и их кратности вырождения представлены в табл. 6. На рис. 7 приведены спектры оптического поглощения чистого изомера и изомеров при переносе заряда от металла в фуллереновую оболочку в количестве двух, трех и четырех электронов. Спектр оптического поглощения чистого изомера содержит 5 полос поглощения при 440, 480, 530, 660 и 800 nm. При добавлении в фуллереновую оболочку электронов появляется максимум при 1200 nm и начинает проявляться максимум в области 880 nm. Видно, что интенсивность максимума при 880 nm напрямую связана с интенсивностью максимума при 800 nm. При увеличении переноса заряда интенсивность максимума при 880 nm растет, а интенсивность максимума при 800 nm падает. Такое поведение, по всей видимости, связано со следующим обстоятельством. Первый незанятый энергетический уровень при 0.765 eV имеет кратность вырождения 1, а второй при 0.947 eV — кратность вырождения 3. При переносе в фуллереновую оболочку двух электронов первый уровень становится заполненным полностью, а второй на треть. При росте переноса заряда от 2 до 4

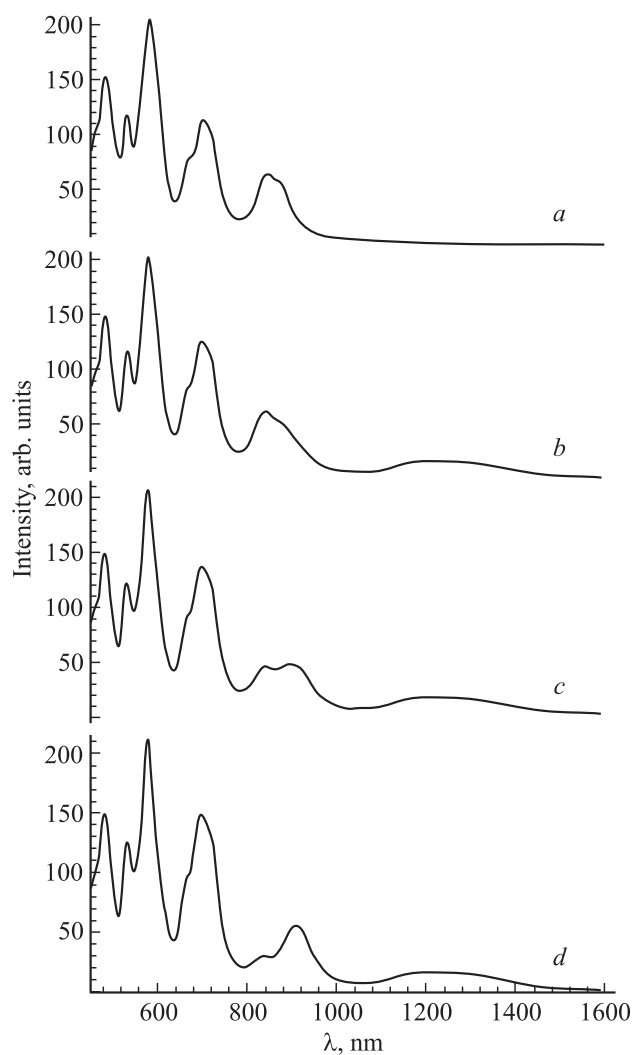


Рис. 7. Спектры оптического поглощения изомера № 6 ( $D_{5h}$ ) при разном переносе заряда в фуллереновую оболочку. Для чистого изомера — „a“ перенос заряда 2e — „b“, перенос заряда 3e — „c“, перенос заряда 4e — „d“.

Таблица 7. Энергетический спектр изомера  $I_h$  № 6

$C_{80}-I_h$			
$E_n, eV$	$M_n$	$E_n, eV$	$M_n$
-6.207	1	0.793	1
-6.025	3	0.975	3
-5.680	5	1.319	5
-5.289	3	1.711	3
-5.119	4	1.880	4
-4.669	5	2.330	5
-4.584	4	2.415	4
-4.207	6	2.793	6
-3.825	8	3.175	8
-3.481	4	3.519	4
-2.494	4	4.506	4
-2.207	6	4.793	6
-2.007	3	4.993	3
-1.589	8	5.411	8
-1.272	5	5.728	5
-1.008	4	5.991	4
-0.556	4	6.444	4
-0.507	3	6.492	3

число электронов на уровне 0.947 eV начинает расти от одного до трех, что будет подавлять переходы на этот уровень с нижележащих занятых уровней, которые, по всей видимости, и формируют максимум при 800 nm. При этом интенсивность переходов с этого уровня на незанятые верхние, формирующие полосу поглощения при 880 nm, будет расти. Такое поведение максимумов

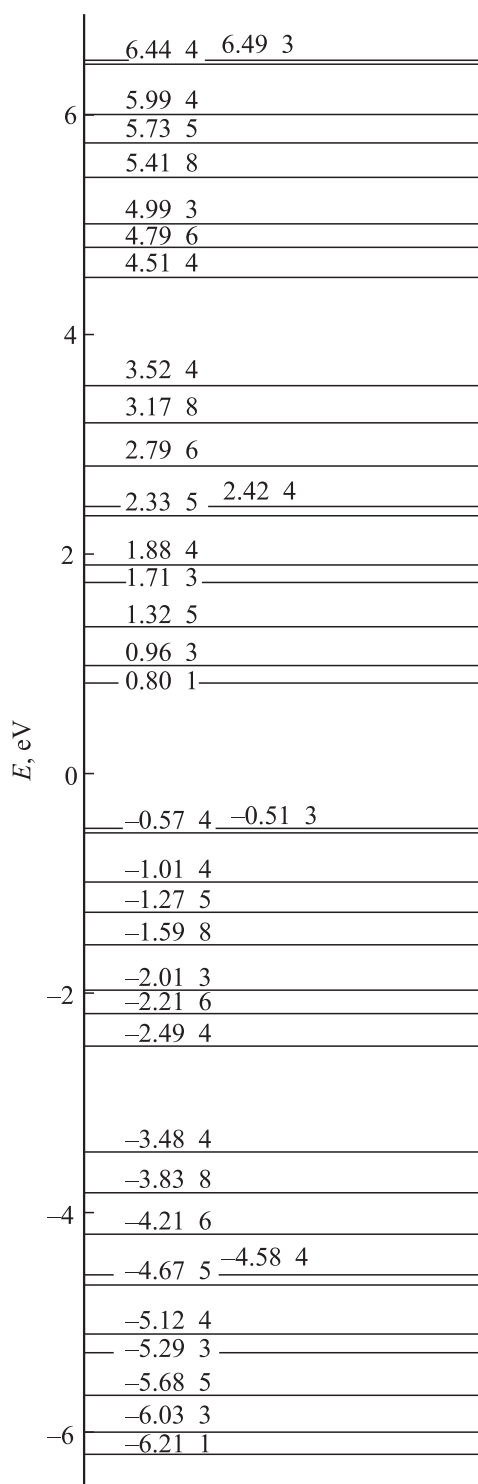


Рис. 8. Энергетический спектр изомера № 7 ( $I_h$ ).

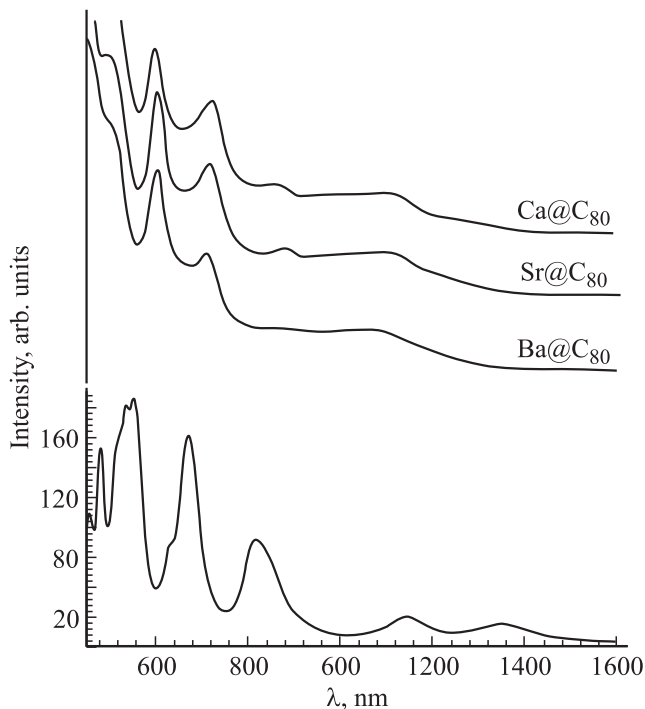
при 800 и 880 nm может позволить путем экспериментального наблюдения сделать выводы о величине переноса заряда в рассматриваемой системе.

В заключение этого подраздела отметим, что, согласно [15], в образцах этого фуллерена существуют два изомера  $D_{5h}$  и  $I_h$  в соотношении 9:1. Этот вопрос более подробно обсудим в следующем разделе.

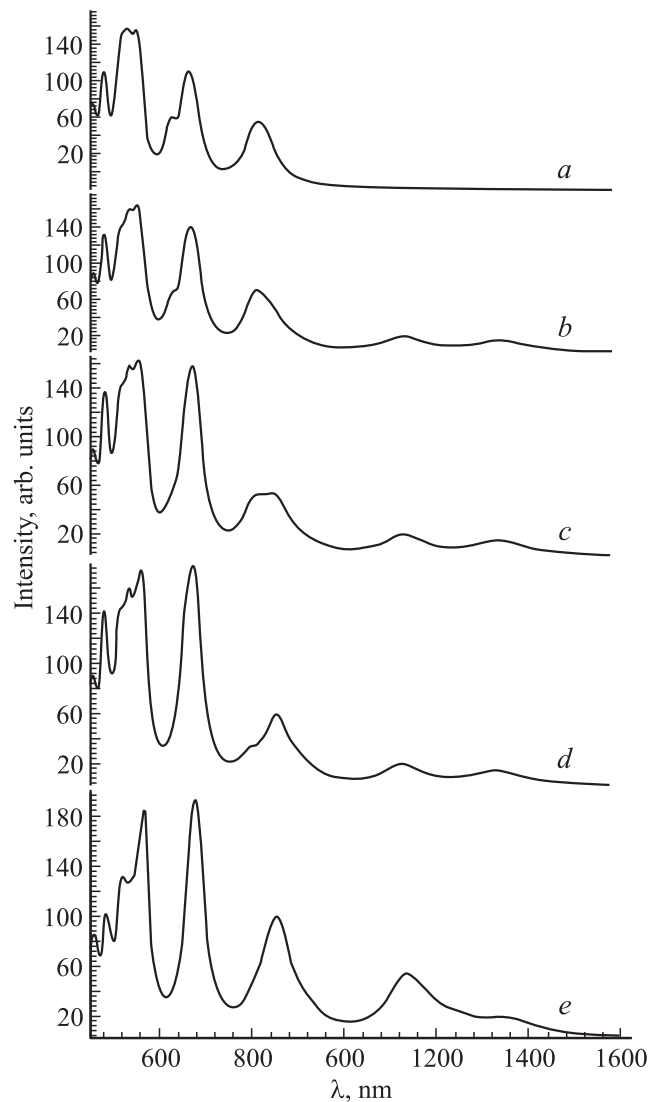
#### 3.4. Изомер № 7 ( $I_h$ ).

Энергетический спектр этого изомера содержит 36 уровней, то есть в (9)  $P = 36$ . Полученный энергетический спектр приведен на рис. 8, значения энергий уровней и кратности вырождения в табл. 7. Энергетическая щель между НВМО и ВЗМО составляет 1.30 eV. Значения энергий его уровней, и кратности вырождения приведены в табл. 7. Видно, что вследствие высокой симметрии кратности вырождения уровней велики. В чистом виде этот изомер не существует, а существует только в виде эндоэдральных фуллеренов, таких как  $\text{Ca}@C_{80}$ ,  $\text{Ba}@C_{80}$ ,  $\text{Sr}@C_{80}$ ,  $\text{Ti}_2@C_{80}$ ,  $\text{La}_2@C_{80}$ ,  $\text{Sc}_3\text{N}@C_{80}$  и  $\text{Er}_x\text{Sc}_{3-x}\text{N}@C_{80}$ .

Исходя из предположения, что в фуллереновой оболочке имеется 82 электрона (в фуллереновую оболочку перешло 2 электрона), нами был вычислен спектр оптического поглощения соединений  $\text{Ca}@C_{80}$ ,  $\text{Ba}@C_{80}$  и  $\text{Sr}@C_{80}$ , которые, согласно [16], обладают симметрией  $I_h$ . Результаты приведены на рис. 9. В верхней части рисунка приведены экспериментально полученные спектры для указанных соединений [17]. Полученное хорошее совпадение подтверждает применимость нашего подхода.



**Рис. 9.** Спектры оптического поглощения изомера № 7 ( $I_h$ ) с переносом заряда 2e (нижний график) и экспериментальные данные из [17] (верхние графики).



**Рис. 10.** Спектры оптического поглощения изомера № 7 ( $I_h$ ) при разном переносе заряда в фуллереновую оболочку. Для чистого изомера — „a“, перенос заряда 2e — „b“, перенос заряда 3e — „c“, перенос заряда 4e — „d“, перенос заряда 6e — „e“.

Перенос заряда в изомерах  $\text{La}_2@C_{80}$ ,  $\text{Sc}_3\text{N}@C_{80}$  и  $\text{Er}_x\text{Sc}_{3-x}\text{N}@C_{80}$  имеет сложную природу, и, по всей видимости, не подчиняется простому правилу, описанному в начале этого раздела. Можно лишь утверждать, что его величина (переноса заряда) составляет от 3 до 6 электронов. Кроме того, в литературе нет экспериментальных данных по спектру оптического поглощения этих эндоэдральных фуллеренов. Поэтому мы на рис. 10 привели лишь спектр оптического поглощения чистого фуллерена симметрии  $I_h$  (рис. 10, a) и его эндоэдральных модификаций при переносе от инкапсулированных атомов металла в фуллереновую оболочку 2 (рис. 10, b) (что соответствует  $\text{Ca}@C_{80}$ ,  $\text{Ba}@C_{80}$  и  $\text{Sr}@C_{80}$ ), 3 (рис. 10, c), 4 (рис. 10, d) и 6 (рис. 10, e) электронов. Чистый изомер  $I_h$  № 7 в спектре поглощения



имеет пять максимумов при 480, 550, 630, 660 и 820 nm. Видно, что при добавлении в фуллереновую оболочку двух электронов и больше в спектре оптического поглощения появляются дополнительные полосы при 1150 и 1360 nm, а полоса при 630 nm при переносе заряда больше двух полностью исчезает. Дальнейшее увеличение переноса заряда приводит к плавному перетеканию максимума при 820 nm в максимум при 860 nm; при этом другие максимумы практически не меняются. Это обстоятельство, по всей видимости, объясняется точно так же, как и связь максимумов поглощения при 800 и 880 nm в изомере D<sub>5h</sub>.

Что касается того, что фуллерен T<sub>12</sub>@C<sub>80</sub>, согласно [15], в образцах содержится как смесь изомеров симметрии I<sub>h</sub> и D<sub>5h</sub> в соотношении 9:1, то этот факт в спектрах оптического поглощения таких образцов должен отражаться тем, что в длинноволновой области будут иметь место максимумы при 1200, 1150 и 1350 nm. Интенсивность полос при 1150 и 1350 nm должна почти на порядок превышать интенсивность полосы при 1200 nm.

#### 4. Заключение

Таким образом, в настоящей работе в рамках модели ШВХ получены энергетические спектры семи изомеров фуллерена C<sub>80</sub> и их спектры оптического поглощения. Наши результаты, касающиеся спектров оптического поглощения эндодральных фуллеренов Ca@C<sub>80</sub>, Ba@C<sub>80</sub> и Sr@C<sub>80</sub> хорошо совпадают с измеренными в эксперименте [17]. Это говорит о том, что наши результаты в определенной степени будут полезными при решении проблемы экспериментальной идентификации различных изомеров фуллерена C<sub>80</sub>.

#### Список литературы

- [1] Л.Н. Сидоров, М.А. Юровская, А.Я. Борщевский, И.В. Трушков, И.Н. Иоффе. Фуллерены. Экзамен, М. (2005). 687 с.
- [2] P.W. Fowler, D. E. Manolopoulos. An Atlas of Fullerenes. Clarendon Press, Oxford (1995). 416 p.
- [3] А.В. Елецкий. УФН **170**, 115 (2000).
- [4] В.И. Коваленко, Л.Р. Мухаметшафикова. Структура и динамика молекулярных систем. Яльчик-2002. **1**, 249, (2002).
- [5] T.O. Wehling, E. Sasioglu, C. Friedrich, A.I. Lichtenstein, M.I. Katsnelson, S. Blugel. Phys. Rev. Lett. **106**, 236 805 (2011).
- [6] S.P. Schubin, S.V. Wonsowskii. Proc. Roy. Soc. A **145**, 159 (1934).
- [7] J. Hubbard. Proc. Roy. Soc. A **276**, 238 (1963). С60 я+Мир.
- [8] Г.И. Миронов, А.И. Мурзашев. ФТТ **53**, 2273 (2011).
- [9] А.И. Мурзашев. Изв. вузов. Физика **55**, 49 (2012).
- [10] А.И. Мурзашев. Междунар. зим. шк. физиков-теоретиков „Коуровка-XXIV“ Тез. докл. (2012). С. 118.
- [11] В.В. Лоскутов, Г.И. Миронов, Р.Р. Нигматулин. ФНТ **26**, 282 (1997).
- [12] Р.Р. Нигматулин, А.А. Хамзин, И.И. Попов. ЖЭТФ **141**, 1 (2012).
- [13] Ю.А. Изюмов, Н.М. Плакида, Ю.Н. Скрябин. УФН **159**, 621 (1989).
- [14] С.В. Тябликов. Методы квантовой теории магнетизма. Наука. М. (1975). 527 с.
- [15] B.P. Gao, M. Hasegawa, K. Okada, T. Tomiyama, T. Okazaki, K. Suenaga, H. Shinohara. J. Am. Chem. Soc. **123**, 9679 (2001).
- [16] J. Ding, S. Yang. Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **35**, 2234 (1996).
- [17] T. John, S. Dennis, H. Shinohara. Appl. Phys. A **66**, 243 (1998).