

17,09

**Энергетический спектр изомера № 3 фуллерена  $C_{82}$  симметрии  $C_2$** © И.Е. Кареев<sup>1</sup>, В.П. Бубнов<sup>1</sup>, А.И. Котов<sup>1</sup>, Б.В. Лобанов<sup>2</sup>, А.И. Мурзашев<sup>2,¶</sup>, И.А. Румянцев<sup>2</sup><sup>1</sup> Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия<sup>2</sup> Марийский государственный университет, Йошкар-Ола, Россия

¶ E-mail: nanotubes59@mail.ru

(Поступила в Редакцию 18 мая 2016 г.)

В окончательной редакции 5 июня 2016 г.)

В рамках модели Хаббарда в приближении статических флуктуаций вычислен энергетический спектр фуллерена  $C_{82}$  (изомер № 3 симметрии  $C_2$ ). На основе энергетического спектра смоделированы спектры оптического поглощения данного изомера в нейтральном и анионных состояниях с одним, двумя, тремя и четырьмя дополнительными электронами. Проведено сравнение расчетных оптических спектров в нейтральном и моноанионном состояниях с известными экспериментальными спектрами.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты № 14-08-00824-а, 16-03-00810-а) и гранта МарГУ № 2014-003а.

DOI: 10.21883/FTT.2017.01.43974.194

**1. Введение**

Высшие фуллерены начиная с фуллерена  $C_{78}$  имеют пять и большее число изомеров, подчиняющихся правилу изолированных пятиугольников. Согласно этому правилу, наиболее устойчивыми являются те изомеры, в которых каждый пятиугольник окружен шестиугольниками. Фуллерен  $C_{82}$  имеет девять таких изомеров. Среди этих изомеров имеется лишь один, который получен при электродуговом синтезе и выделен в чистом виде [1,2]. Этот изомер, охарактеризованный как изомер № 3 согласно атласу фуллеренов [3], имеет симметрию группы  $C_2$  и экспериментально исследован спектроскопическими методами в нейтральном и моноанионном состояниях в результате реакции при взаимодействии с донором электронов тетраакис(диметиламино)этиленом [1]. В анионном состоянии фуллерен  $C_{82}$  ( $C_2$ ) с зарядом от  $-2$  до  $-4$  был последовательно сгенерирован электрохимическим методом, и при комнатной температуре в растворе *o*-дихлорбензола были зарегистрированы оптические спектры поглощения анионов [2]. Однако, как отмечают авторы, эти спектры не отражают реальной картины, поскольку в растворе одновременно могут присутствовать анионы в различных зарядовых состояниях. Таким образом, в настоящее время экспериментальные оптические спектры поглощения анионов  $C_{82}^{2-}$ ,  $C_{82}^{3-}$  и  $C_{82}^{4-}$  неизвестны и не смоделированы расчетными методами.

Другие синтезированные изомеры фуллерена  $C_{82}$ , такие как  $C_s$  (№ 6),  $C_{3v}$  (№ 8),  $C_{2v}$  (№ 9), существуют лишь в виде эндоэдральных комплексов с внедренными внутрь каркаса фуллерена атомами или молекулами, содержащими металлы третьей группы и лантаноиды [4–7]. Ранее нами в рамках модели Хаббарда [8,9] на основе энергетических спектров фуллерена  $C_{82}$  (изомеры  $C_{2v}$

и  $C_s$ ) были смоделированы спектры оптического поглощения эндоэдральных фуллеренов  $Ho@C_{82}$ ,  $Gd@C_{82}$  и  $Gd_2C_2@C_{82}$ , которые имели хорошее согласие с экспериментальными спектрами. В рамках предложенной модели расчет оптических спектров поглощения эндоэдральных фуллеренов был выполнен в предположении, что внедренная в углеродный каркас частица выступала донором электронов, передаваемых на фуллереновую оболочку. Расчетные оптические спектры моделировались при разной величине передаваемого заряда (от одного электрона до четырех). Апробация модели Хаббарда в случае эндоэдральных фуллеренов показала хорошее совпадение расчетных и экспериментальных спектров оптического поглощения (СОП). В [8,9] показано, что  $\pi$ -электронная подсистема фуллеренов может быть описана как сильно коррелированная система, что позволило идентифицировать полосы оптического поглощения  $Ho@C_{82}$ ,  $Gd@C_{82}$  и  $Gd_2C_2@C_{82}$  с разным зарядовым состоянием фуллерена  $C_{82}$ , определить в них величину переноса заряда, а также объяснить смещение полос поглощения  $Ho@C_{82}$  и  $Gd@C_{82}$  при взаимодействии с донором электронов  $K(18-crown-6)[C(C_6Cl_5)_3]$ .

Представляют интерес вычисление энергетического спектра и моделирование на его основе СОП изомера № 3 фуллерена  $C_{82}$  (симметрии  $C_2$ ) в нейтральном и различных зарядовых ( $-1$ ,  $-2$ ,  $-3$  и  $-4$ ) состояниях в рамках модели Хаббарда. Применение модели Хаббарда позволяет учесть кулоновское взаимодействие электронов на одном узле и смоделировать СОП исследуемого фуллерена. Ранее в [2] был вычислен СОП фуллерена  $C_{82}$  ( $C_2$ ) № 3 в рамках стандартного TD-DFT-метода, не учитывающего эффекты сильной корреляции, которые имеют место в хаббардовских системах. Добиться качественного совпадения расчетного СОП с экспериментальным авторам [2] удалось лишь искусственным

Энергетический спектр изомера № 3 (C<sub>2</sub>) фуллера C<sub>82</sub>

E, eV	M	L	E, eV	M	L	E, eV	M	L	E, eV	M	L
-5.194	1	0	-2.463	1	6	1.110	1	0	3.841	1	6
-5.048	1	1	-2.386	1	7	1.255	1	1	3.918	1	7
-5.031	1	1	-2.207	1	7	1.272	1	1	4.097	1	7
-5.022	1	2	-2.137	1	6	1.281	1	2	4.167	1	6
-4.758	1	2	-2.016	1	6	1.546	1	2	4.288	1	6
-4.752	1	2	-1.804	1	7	1.552	1	2	4.499	1	7
-4.743	1	1	-1.684	1	7	1.560	1	1	4.619	1	7
-4.700	1	2	-1.594	1	6	1.603	1	2	4.710	1	6
-4.691	1	3	-1.524	1	6	1.612	1	3	4.779	1	6
-4.393	1	3	-1.475	1	7	1.910	1	3	4.828	1	7
-4.363	1	3	-1.456	1	6	1.941	1	3	4.847	1	6
-4.320	1	2	-1.391	1	7	1.984	1	2	4.913	1	7
-4.312	1	3	-1.387	1	6	1.992	1	3	4.917	1	6
-4.285	1	4	-1.317	1	7	2.018	1	4	4.987	1	7
-4.241	1	4	-1.266	1	8	2.063	1	4	5.038	1	8
-4.222	1	3	-1.221	1	8	2.082	1	3	5.083	1	8
-3.971	1	4	-1.213	1	7	2.333	1	4	5.091	1	7
-3.858	1	4	-1.210	1	8	2.445	1	4	5.094	1	8
-3.857	1	3	-1.208	1	7	2.466	1	3	5.096	1	7
-3.803	1	3	-1.174	1	7	2.500	1	3	5.130	1	7
-3.785	1	4	-1.017	1	8	2.519	1	4	5.287	1	8
-3.770	1	5	-0.989	1	7	2.533	1	5	5.315	1	7
-3.766	1	4	-0.956	1	8	2.537	1	4	5.347	1	8
-3.700	1	5	-0.936	1	7	2.604	1	5	5.367	1	7
-3.665	1	4	-0.884	1	7	2.639	1	4	5.420	1	7
-3.394	2	5	-0.797	1	8	2.910	2	5	5.507	1	8
-3.366	1	4	-0.699	1	8	2.938	1	4	5.605	1	8
-3.355	1	5	-0.646	1	7	2.949	1	5	5.658	1	7
-3.339	1	4	-0.608	1	8	2.965	1	4	5.696	1	8
-3.308	1	6	-0.549	1	7	2.996	1	6	5.755	1	7
-3.302	1	5	-0.536	1	8	3.002	1	5	5.767	1	8
-3.266	1	5	-0.419	1	8	3.038	1	5	5.885	1	8
-3.261	1	6	-0.395	1	9	3.043	1	6	5.908	1	9
-3.215	1	6	-0.210	1	9	3.069	1	6	6.094	1	9
-3.204	1	5	-0.156	1	8	3.100	1	5	6.147	1	8
-3.096	1	5	-0.103	1	9	3.208	1	5	6.040	1	9
-3.080	1	6	-0.102	1	8	3.223	1	6	6.201	1	8
-3.017	1	6	-0.050	1	8	3.286	1	6	6.254	1	8
-2.925	1	5	-0.045	1	9	3.378	1	5	6.259	1	9
-2.853	1	5	0.000	1	9	3.451	1	5	6.304	1	9
-2.622	1	6				3.682	1	6			

смещением всех энергетических уровней на 0.3 eV. В то же время, как показано нами [8,9], моделирование СОП на основе энергетических спектров, полученных в рамках модели Хаббарда, дает хорошее совпадение с экспериментом для изомеров C<sub>s</sub> (№ 6) и C<sub>2v</sub> (№ 9) фуллера C<sub>82</sub>.

## 2. Постановка задачи и энергетический спектр фуллера C<sub>82</sub>(C<sub>2</sub>)

Как и в работах [8,9], π-электронная подсистема фуллера C<sub>82</sub> (изомер C<sub>2</sub>) будет описываться моделью

Хаббарда

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

Здесь  $\varepsilon$  — собственная энергия электронов,  $B$  — интеграл перескока,  $U$  — параметр, учитывающий кулоновское взаимодействие (отталкивание) электронов на одном узле,  $a_{i\sigma}^+$  и  $a_{i\sigma}$  — соответственно операторы рождения и уничтожения электронов на узле  $i$  со спином  $\sigma$ ,  $n_{i,\sigma}$  — оператор числа частиц. В первом слагаемом  $\varepsilon$  играет роль химического потенциала, взятого с противоположным знаком. Второе слагаемое представляет перескоки электронов с узла на узел, что

приводит к расщеплению атомного уровня  $\pi$ -электронов на совокупность молекулярных орбиталей. Третье слагаемое учитывает взаимодействие двух  $\pi$ -электронов, оказавшихся в результате перескоков на одном узле и имеющих противоположные спины вследствие запрета Паули.

Энергетический спектр системы, описываемой гамильтонианом (1), для изомера № 3 ( $C_2$ ) фуллерена  $C_{82}$  вычислен в приближении статических флуктуаций. В общем виде приближение статических флуктуаций было предложено в работах [10,11]. В рамках этого приближения удается описать расщепление энергетических уровней на две хаббардовские подзоны. Физический смысл указанного приближения состоит в том, что в рамках этого приближения точно вычисляется как кулоновское расщепление атомных состояний, так и расщепление, связанное с перескоками электронов, учитываемое вторым слагаемым в (1). Влияние перескоков на кулоновское расщепление атомных состояний и внутриузельного кулоновского отталкивания на перескоки далее уже не учитывается, потому что основой приближения является допущение

$$\left[ B \sum_{i,j,\sigma} (a_{i\sigma}^+ a_{j\sigma} + a_{j\sigma}^+ a_{i\sigma}), U \sum_i n_{i,\uparrow} n_{i,\downarrow} \right] \approx 0,$$

которое, как было отмечено в [11], означает, что  $n_{i,\sigma}(t) = \text{const}$ .

Энергетический спектр, вычисленный в рамках выбранного приближения, приведен в таблице. Он состоит из 162 уровней, из которых два уровня двукратно вырождены. При вычислении энергетического спектра параметры модели Хаббарда были выбраны следующими:  $U = 6.30$  eV,  $B = -0.90$  eV. Такой выбор параметров обусловлен тем, что он обеспечивает наилучшее согласие расчетного спектра оптического поглощения с экспериментальными данными. При выбранных параметрах ширина энергетической щели между хаббардовскими подзонами (щели ВЗМО–НСМО, верхняя заполненная молекулярная орбиталь–нижняя свободная молекулярная орбиталь) равна 1.11 eV. Приблизительно при таком значении энергии начинается оптическое поглощение нейтрального  $C_{82}$  ( $C_2$ ), измеренное в [1,2]. В колонке  $M$  (см. таблицу) приведены значения кратностей вырождения уровней, а в колонке  $L$  — номера молекулярных оболочек, которые определены в соответствии с группой изучаемого изомера симметрии  $C_2$ . Эта группа содержит два одномерных неприводимых представления, вследствие чего в энергетическом спектре могут присутствовать только невырожденные уровни двух типов. Однако в спектре, представленном в таблице, имеются два уровня со степенью вырождения, равной двум. Это случайное вырождение связано с тем обстоятельством, что при расчете не были учтены различия в длинах связей между неэквивалентными узлами в углеродном каркасе. Например, в случае фуллерена  $C_{60}$  учет наличия двух типов связей в углеродном каркасе приводит к

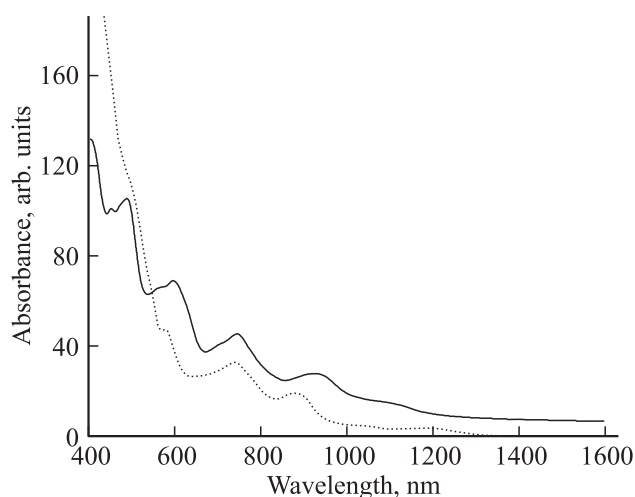
тому, что девятикратно вырожденный уровень энергии, получаемый в расчете без учета длин связей, расщепляется на два уровня с кратностями вырождения 4 и 5 [12,13]. Расстояние между данными уровнями составляет приблизительно 0.01 eV и не влияет существенным образом на спектры оптического поглощения.

### 3. Спектры оптического поглощения

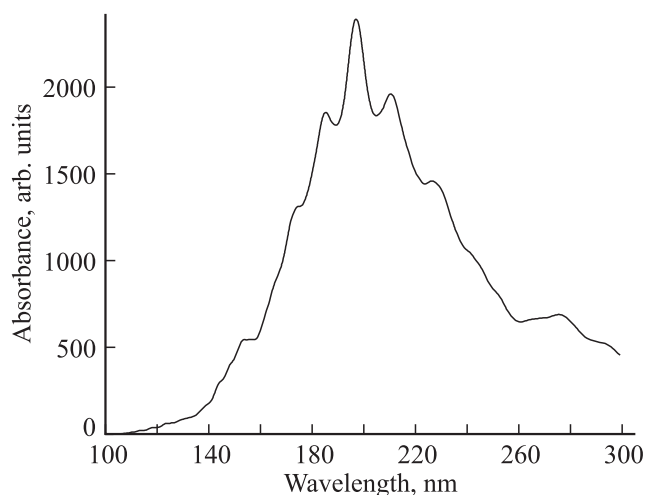
Как показано в наших работах [8,9,12–15], при учете кулоновского отталкивания энергетический спектр фуллеренов разбивается на две группы уровней — хаббардовские подзоны („верхнюю“ и „нижнюю“). Состояния „верхней“ подзоны образованы состояниями электронов с двукратным занятием узла, „нижней“ — однократным. Расстояние между соответствующими уровнями двух подзон равно параметру  $U$ . В основном состоянии „верхняя“ подзона пуста, „нижняя“ полностью заполнена. Следовательно, оптические переходы в подсистеме  $\pi$ -электронов в фуллерене могут происходить между состояниями „верхней“ и „нижней“ подзон. В [13] на примере фуллерена  $C_{60}$  было показано, что СОП фуллеренов формируется двумя типами переходов: разрешенными по симметрии и запрещенными. Вторые становятся возможными вследствие температурных искажений каркаса фуллерена. Очевидно, что интенсивность разрешенных переходов должна быть намного больше, чем запрещенных. Так, в фуллерене  $C_{60}$  интенсивность разрешенных переходов на два порядка выше, чем для запрещенных.

Исходя из этого СОП рассматриваемого изомера моделировался как на разрешенных правилами отбора, так и на запрещенных этими правилами переходах. Разрешенными являются переходы между уровнями, относящимися к соседним оболочкам ( $\Delta L = \pm 1$ ). Запрещенные переходы становятся возможными с малой интенсивностью вследствие нарушения симметрии, которое возникает из-за тепловых колебаний углеродного каркаса фуллерена. Вследствие более низкой симметрии рассматриваемого фуллерена  $C_{82}$  (изомер  $C_2$ ) различие интенсивности разрешенных и запрещенных переходов должно быть меньше, чем в высокосимметричном фуллерене  $C_{60}$ . Приемлемое согласие с экспериментальными кривыми СОП для рассматриваемого фуллерена достигается при различии интенсивностей „разрешенных“ и „запрещенных“ переходов в 10 раз.

На рис. 1 совмещены кривые СОП фуллерена  $C_{82}$  симметрии  $C_2$  (№ 3) в нейтральном состоянии, вычисленного нами (сплошная линия) и измеренного в работе [1] (пунктирная линия). Максимумы основных полос поглощения, наблюдаемых в эксперименте, находятся приблизительно при 500, 580, 740 и 880 nm, также имеется слабо выраженная полоса поглощения при 1100–1200 nm. Теоретическая кривая в рассматриваемой области длин волн практически полностью образована запрещенными переходами. Из рис. 1 видно,



**Рис. 1.** СОП фуллерена  $C_{82}$  симметрии  $C_2$  (№ 3) в нейтральном состоянии. Сплошная кривая — расчетный спектр, пунктирная кривая — экспериментальные данные [1].



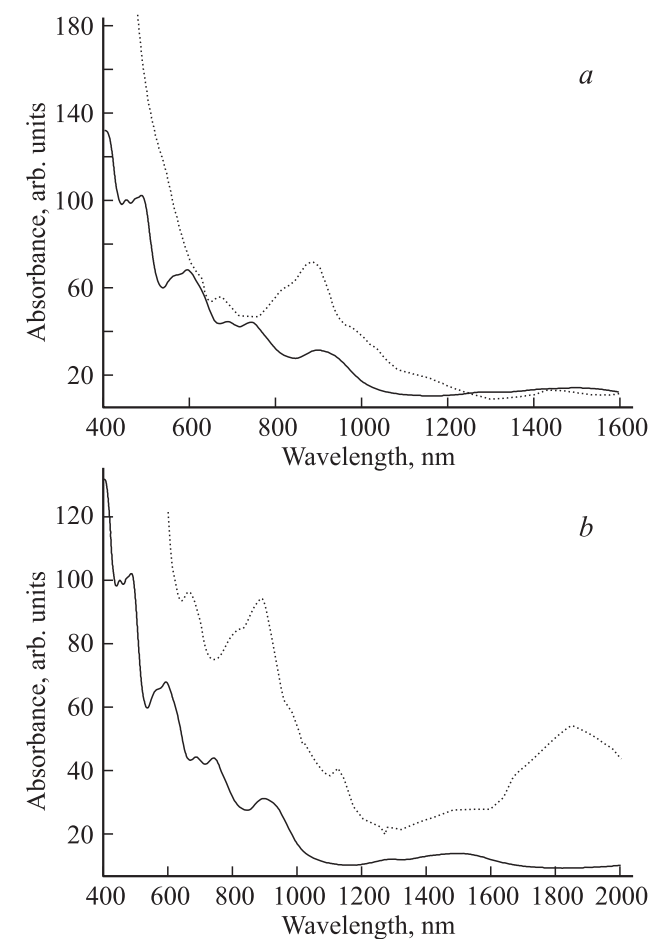
**Рис. 2.** Расчетный СОП фуллерена  $C_{82}$  симметрии  $C_2$  (№ 3) в нейтральном состоянии в ультрафиолетовой области.

что теоретический СОП довольно хорошо согласуется с экспериментальным спектром. Так, практически совпадает положение максимумов поглощения при 500, 580 и 740 nm. Полоса поглощения, в эксперименте обнаруживаемая при 880 nm, в расчетном спектре смещена к 940 nm. Однако полученный нами теоретический спектр не объясняет полосы поглощения в области 1100–1200 nm.

Переходы, разрешенные согласно правилам отбора, формируют спектр поглощения и в коротковолновой области. На рис. 2 представлен расчетный спектр, образованный только разрешенными переходами. Наиболее сильно выраженная полоса поглощения расположена при 200 nm. Менее интенсивные полосы находятся при 155, 175, 185, 210, 225, 250 и 280 nm. Поскольку на данный момент нет экспериментальных данных по поглощению фуллерена  $C_{82}$  симметрии  $C_2$  (№ 3) в ультрафиолетовой области, представленный спектр носит предсказательный характер.

Значительный интерес представляют СОП фуллерена  $C_{82}$  симметрии  $C_2$  (№ 3) в анионном состоянии. Эти спектры исследуемого фуллерена в зарядовом состоянии 1– были экспериментально получены в работе [1]. Зарядовое состояние 1– рассматриваемого фуллерена было создано химическим способом, и поэтому оно является стационарным и однородным в растворе. В работе [2] зарядовое состояние 1– фуллерена  $C_{82}$  симметрии  $C_2$  (№ 3) было получено электрохимическим способом и является нестационарным. Теоретическая кривая (сплошная линия), рассчитанная по модели Хаббарда, и экспериментальная кривая (пунктирная линия) моноаниона фуллерена  $C_{82}$ , полученная в [1], совмещены на рис. 3, *a*, а экспериментальный спектр, полученный в [2], совмещен с теоретическим на рис. 3, *b*. Из рис. 3 видно, что на кривой, полученной в [1] (рис. 3, *a*), имеют место полосы поглощения с максимумами при 620, 670, 810, 880 и 1440 nm. На кривой же, полученной в [2] (рис. 3, *b*), кроме указанных полос также имеется полоса

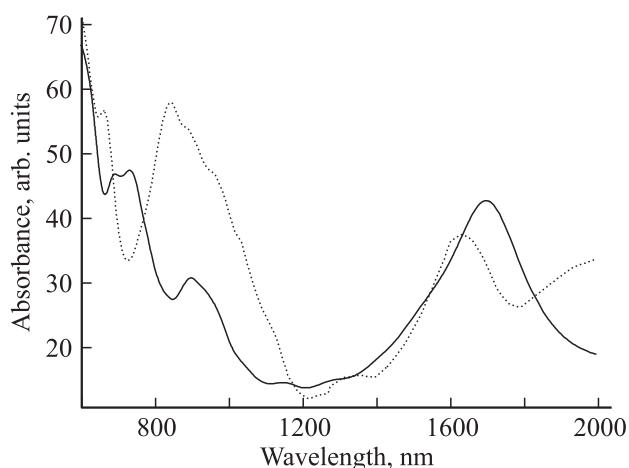
в ультрафиолетовой области, представленный спектр носит предсказательный характер.



**Рис. 3.** СОП фуллерена  $C_{82}$  симметрии  $C_2$  (№ 3) в состоянии аниона  $C_{82}^{1-}$ . *a* — сравнение с экспериментальными данными из работы [1], *b* — сравнение с кривой из работы [2]. Сплошная кривая — расчетный спектр, пунктирные кривые — экспериментальные спектры поглощения.

при 1120 nm, а максимум полосы 1440 nm смещен к значению 1520 nm. Кроме того, в спектре, полученном в [2], в области длин волн, больших 1500–2000 nm, имеется полоса поглощения с максимумом при 1850 nm. На кривой, полученной в [1], где измерения проводились в диапазоне до 1600 nm, эта полоса, если она есть, не попала в диапазон измерений. Отметим тот факт, что интенсивности полос поглощения в области от 620 до 880 nm на кривой, полученной в [1], существенно различаются, тогда как на кривой из работы [2] они почти совпадают. Имеющие место различия кривых СОП связаны с нестационарными процессами рекомбинации ионов в растворе с ионами  $C_{82}^{1-}$  в случае [2]. Экспериментальные кривые в обоих случаях на качественном уровне совпадают с теоретической. Полосе при 620 nm на экспериментальной кривой соответствует максимум при 600 nm в теоретическом спектре. Экспериментальный максимум при 670 nm на теоретической кривой представлен пиком при 680 nm. Имеющийся на теоретической кривой пик при 760 nm может быть соотнесен как с тем же максимумом при 670 nm, так и со следующим за ним максимумом при 810 nm. Теоретическая полоса поглощения с максимумом на 910 nm объясняет экспериментальную полосу при 880 nm. Полоса поглощения с максимумом при 1440 nm (согласно [1]) или при 1520 nm (согласно [2]) на теоретической кривой представлена широкой полосой в области от 1300 до 1600 nm. На теоретической кривой полоса поглощения с максимумом при 1120 nm отсутствует, что согласуется с [1] и противоречит [2]. Также на теоретической кривой отсутствует полоса поглощения с максимумом при 1850 nm. Тот факт, что она отсутствует на кривой для нейтрального состояния, указывает на то, что ее природа чисто электронная и очевидно связана с зарядовым состоянием исследуемого фуллерена.

Различие экспериментальных кривых СОП, полученных в работах [1] и [2], может быть объяснено тем, что, как отмечалось выше, в [1] зарядовое состояние  $C_{82}^{1-}$  стационарно и однородно по всему раствору, а в [2] стационарность и однородность не гарантируются. 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 с зарядом  $-2$ , при 1.70 V — ионы с зарядом  $-3$ , при 1.85 V — ионы с зарядом  $-4$ . Однако, как утверждают авторы работы [2], 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  $C_{82}^{1-}$ , 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  $C_{82}^{3-}$ .

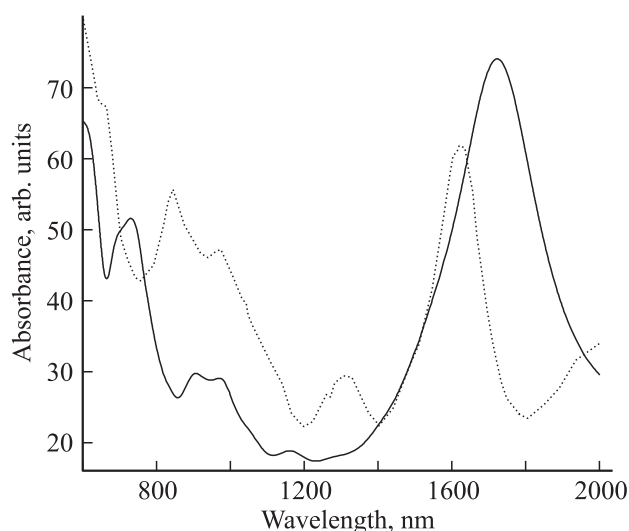


**Рис. 4.** СОП фуллерена  $C_{82}$  симметрии  $C_2$  (№ 3) в состоянии аниона  $C_{82}^{2-}$ . Сплошная кривая — расчетный спектр, пунктирная кривая — экспериментальный спектр из работы [2].

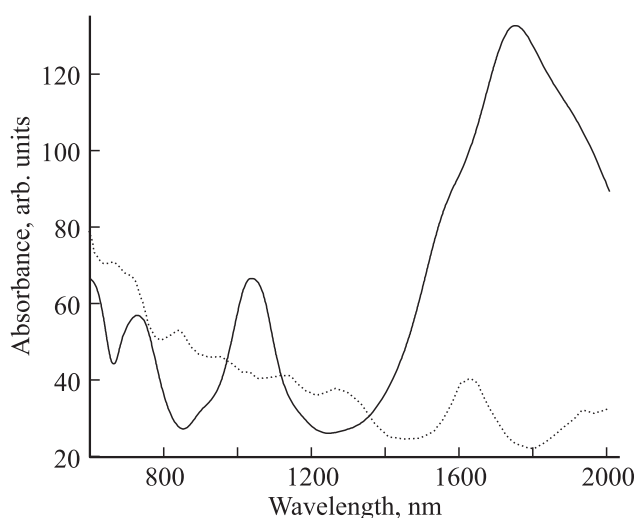
Это затрудняет анализ положения полос в спектре оптического поглощения. Поэтому достоверно в рамках эксперимента из работы [2] может быть измерен СОП только ионов  $C_{82}^{1-}$  при напряжении на электроде 1.0 V. Но и в этом состоянии, судя по наличию „лишней“ полосы поглощения с максимумом при 1120 nm, имеют место процессы рекомбинации, вносящие вклад в СОП.

СОП для анионов  $C_{82}^{2-}$ ,  $C_{82}^{3-}$  и  $C_{82}^{4-}$  в растворе были получены в работе [2], но эти зарядовые состояния, как отмечают авторы, нестационарны. Тем не менее проанализируем эти кривые и сравним их с нашими расчетными данными. На рис. 4 пунктирной линией изображены кривые СОП дианиона  $C_{82}^{2-}$ , измеренные в [2], сплошной линией — кривые СОП, вычисленные нами. Из рисунка видно, что на экспериментальной кривой имеются полосы поглощения с максимумами при 650, 830, 1340 и 1600 nm. На теоретической кривой имеются полосы поглощения, максимумы которых расположены при 720, 900 и 1720 nm, соответствующие, по всей видимости, полосам поглощения на экспериментальной кривой при 650, 830 и 1600 nm. Отметим, что полоса поглощения на теоретической кривой с максимумом при 1720 nm связана с разрешенным переходом электронов с уровня 1.110 eV, который становится занятым при переносе двух электронов, на уровень с энергией 1.984 eV. Полосе поглощения при 1340 nm на экспериментальной кривой соответствует небольшое вздутие при 1280 nm на теоретической кривой. В целом теоретическая кривая на качественном уровне достаточно хорошо описывает эксперимент.

Рассмотрим кривые СОП для трианиона  $C_{82}^{3-}$  (рис. 5). Здесь совпадение теоретической и экспериментальной кривой хуже, чем для дианиона. Полосе при 630 nm на экспериментальной кривой соответствует полоса при 720 nm. Полосам поглощения при 820 и 980 nm, наблюдаемым в эксперименте, по-видимому, отвечает пара



**Рис. 5.** СОП фуллерена  $C_{82}$  симметрии  $C_2$  (№ 3) в состоянии аниона  $C_{82}^{3-}$ . Сплошная кривая — расчетный спектр, пунктирная кривая — экспериментальный спектр из работы [2].



**Рис. 6.** СОП фуллерена  $C_{82}$  симметрии  $C_2$  (№ 3) в состоянии аниона  $C_{82}^{4-}$ . Сплошная кривая — расчетный спектр, пунктирная кривая — экспериментальный спектр из работы [2].

теоретических максимумов, расположенных при 900 и 980 nm. Явно выраженный экспериментальный максимум при 1300 nm на теоретической кривой отсутствует; ближайшая к этому максимуму теоретическая полоса расположена при 1160 nm и имеет сравнительно малую интенсивность. Экспериментальному значению максимума при 1600 nm соответствует теоретическое значение при 1750 nm. Отметим также, что интенсивность полосы поглощения с максимумом при 1750 nm растет в случае теоретической кривой при переходе от иона  $C_{82}^{2-}$  к иону  $C_{82}^{3-}$ , так же как и в случае экспериментальной полосы с максимумом при 1600 nm. Смещение максимума полосы поглощения на теоретической кривой

от 1720 nm при увеличении заряда от  $-2$  до  $-3$  в длинноволновую область к значению 1750 nm теоретически объясняется тем, что в ионе  $C_{82}^{3-}$  становится занятым уровень 1.272 eV, следующий за 1.255 eV, вследствие чего интенсивность полос поглощения, формируемых переходами с этих двух уровней, увеличивается примерно вдвое, а их максимум смещается в область длинных волн. Почему это не наблюдается в эксперименте, непонятно. Можно предположить, что это связано с процессами рекомбинации ионов.

Что касается тетрааниона  $C_{82}^{4-}$ , то можно отметить, что согласие теории и эксперимента практически отсутствует (рис. 6). Единственная полоса поглощения, положение которой приблизительно сходится с экспериментом, расположена при 1760 nm. Однако, согласно данным эксперимента, интенсивность этой полосы при переходе от  $C_{82}^{3-}$  к  $C_{82}^{4-}$  должна уменьшаться до значения, которое имеет место в ионе  $C_{82}^{2-}$ , но на теоретической кривой наблюдается обратная ситуация. Отметим, что ранее [8,9,12–15] в рамках используемого в настоящей работе подхода нам удавалось объяснить СОП различных эндоэдральных фуллеренов с разными величинами переноса заряда. Такое сильное несогласие экспериментальной и теоретической кривых может иметь место по двум причинам. 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  $C_{82}^{4-}$ .

Представляют интерес экспериментальное изучение эндоэдральных комплексов на основе рассмотренного изомера фуллерена  $C_{82}$  и сравнение их СОП с нашими результатами. Можно сделать предположение, что в случае валентности внедренного комплекса больше двух в СОП будет иметь место полоса поглощения с максимумом при 1600 nm. Интенсивность этой полосы должна монотонно расти при росте валентности внедренного комплекса. В литературе нам не удалось найти работ по эндоэдральным комплексам на основе фуллерена  $C_{82}$  (изомер № 3 симметрии  $C_2$ ).

#### 4. Заключение

Описание пустого фуллерена  $C_{82}$  (изомер № 3 симметрии  $C_2$ ) в рамках модели Хаббарда в режиме сильных корреляций позволяет смоделировать СОП для нейтральной молекулы и ее анионов  $C_{82}^{1-}$ ,  $C_{82}^{2-}$  и  $C_{82}^{3-}$ , которые находятся в хорошем согласии с экспериментальными спектрами. Однако не удалось удовлетворительно описать экспериментально наблюдаемый спектр тетрааниона  $C_{82}^{4-}$ , что, вероятно, связано с особенностью техники эксперимента в [2]. Таким образом, представление о фуллеренах как сильно коррелированной  $\pi$ -электронной подсистеме позволяет на качественном уровне объяснить СОП фуллерена  $C_{82}$  и его анионов.

## Список литературы

- [1] M. Fujitsuka, A. Watanabe, O. Ito, K. Yamamoto, H. Funasaka, T. Akasaka, J. Phys. Chem. B **103**, 9519 (1999).
- [2] M. Zalibera, A.A. Popov, M. Kalbac, P. Rapt, L. Dunsch. Chem. Eur. J. **14**, 32, 9960 (2008).
- [3] P.W. Fowler, D.E. Manolopoulos. An atlas of fullerenes. Clarendon, Oxford (1995). 256 p.
- [4] A.A. Popov, S. Yang, L. Dunsch. Chem. Rev. **113**, 5989(2013).
- [5] C.R. Wang, T. Kai, T. Tomiyama, T. Yoshida, Y. Kobayashi, E. Nishibori, M. Takata, M. Sakata, H. Shinohara. Angew. Chem., Int. Ed. **40**, 397 (2001).
- [6] А.В. Елецкий. УФН **170**, 2, 113 (2000).
- [7] H. Shinohara. Rep. Prog. Phys. **63**, 843 (2000).
- [8] И.Е. Кареев, В.П. Бубнов, А.И. Мурзашев, Б.В. Лобанов. ФТТ **57**, 2254 (2015).
- [9] В.П. Бубнов, И.Е. Кареев, Б.В. Лобанов, А.И. Мурзашев, В.М. Некрасов. ФТТ **58**, 1639 (2016).
- [10] В.В. Лоскутов, Г.И. Миронов, Р.Р. Нигматуллин. ФНТ **26**, 282 (1997).
- [11] Р.Р. Нигматуллин, А.А. Хамзин, И.И. Попов. ЖЭТФ **141**, 1 (2012).
- [12] Г.И. Миронов, А.И. Мурзашев. ФТТ **53**, 2273 (2011).
- [13] Б.В. Лобанов, А.И. Мурзашев. Изв. вузов. Физика **59**, 88 (2016).
- [14] А.И. Мурзашев, Т.Э. Назарова. ЖЭТФ **146**, 1026 (2014).
- [15] Б.В. Лобанов, А.И. Мурзашев. ФТТ **55**, 797 (2013).