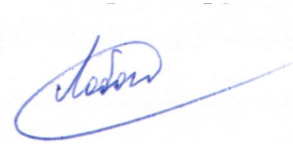


На правах рукописи



**Лобанов Борис Владимирович**

**ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ СПЕКТР И СПЕКТРЫ ОПТИЧЕСКОГО  
ПОГЛОЩЕНИЯ Фуллеренов и эндоэдральных  
наночастиц на их основе**

01.04.07 – Физика конденсированного состояния

Автореферат  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Томск – 2018



Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Марийский государственный университет» и федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет».

**Научные руководители:** кандидат физико-математических наук, доцент  
**Мурзашев Аркадий Ислибаевич**  
доктор физико-математических наук  
**Мельникова Наталия Васильевна**

**Официальные оппоненты:**

**Хон Юрий Андреевич**, доктор физико-математических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук, лаборатория физики нелинейных сред, заведующий лабораторией

**Корусенко Петр Михайлович**, кандидат физико-математических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Омский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук, лаборатория физики наноматериалов и гетероструктур, младший научный сотрудник

**Ведущая организация:** Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Волгоградский государственный университет»

Защита состоится 21 марта 2019 г. в 14 час. 30 мин. на заседании диссертационного совета Д 212.267.07, созданного на базе федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет», по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина 36 (главный корпус СФТИ ТГУ, аудитория 211).

С диссертацией можно ознакомиться в Научной библиотеке и на официальном сайте федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет» [www.tsu.ru](http://www.tsu.ru).

Материалы по защите диссертации размещены на официальном сайте ТГУ: <http://www.ams.tsu.ru/TSU/QualificationDep/co-searchers.nsf/newpublicationn/LobanovBV21032019.html>

Автореферат разослан «\_\_\_» февраля 2019 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета

Киреева Ирина Васильевна

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы исследования.** 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 внутри фуллерена атомы передают валентные электроны на углеродный каркас; в ряде случаев такой перенос электронов приводит к стабилизации структур фуллеренов, неустойчивых в чистом виде. Характерной особенностью высших фуллеренов, которые служат основой для эндоэдральных комплексов, является их сложный изомерный состав. 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 эндодральных 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 каждый из атомов углерода в этой системе связан с тремя такими же атомами: углерод в фуллеренах находится в  $sp^2$ -гибридизованном состоянии. Три гибридные орбитали образуют жесткие  $\sigma$ -связи с тремя соседними атомами, формируя остов молекулярной структуры фуллерена. Четвертая негибридная орбиталь формирует частично делокализованные электронные состояния. Граница между занятыми и вакантными энергетическими уровнями формируется именно состояниями  $\pi$ -электронов, поэтому  $\pi$ -электроны дают основной вклад в электронные свойства фуллеренов.

До недавнего времени считалось, 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, который учитывает только один процесс – перескоки электронов между соседними узлами. 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 ( $\sim 0.5$  эВ) и достигают качественного согласия с экспериментальными спектрами оптического поглощения только после соответствующей подгонки.

На наш взгляд, несогласованность экспериментальных данных с теоретическими предсказаниями, сделанными на основе расчетов методом Хюккеля, связана с тем, что в нем не учитывалось кулоновское взаимодействие электронов на одном узле. Дело в том, что при движении  $\pi$ -электронов по каркасу фуллерена может возникнуть ситуация, когда на одном узле будут находиться два электрона. Еще А.А. Левиным было показано, что в системах, где углерод находится в  $sp^2$ -гибридизированном состоянии, параметр кулоновского отталкивания на одном узле может достигать значений  $\sim 10$  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\*].

Из вышесказанного следует, что теоретическое изучение электронного строения и оптических свойств фуллеренов и их эндоэдральных производных с учетом сильных электронных корреляций является актуальной задачей.

**Степень разработанности темы исследования** 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 кулоновское взаимодействие  $\pi$ -электронов на одном узле, что должно существенным образом повлиять на спектр оптического поглощения.

**Целью диссертационной 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  $\pi$ -электронной подсистемы фуллеренов модели Хаббарда, учитывающей межузельные перескоки и сильное кулоновское взаимодействие  $\pi$ -электронов на одном узле, в приближении статических флуктуаций получить энергетический спектр исследуемых фуллеренов.

2. Определить характер влияния сильного кулоновского взаимодействия  $\pi$ -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  $\pi$ -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  $\pi$ -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.

#### **Научная новизна:**

1. С учетом сильного одноузельного кулоновского взаимодействия впервые вычислены энергетические спектры фуллеренов  $C_{60}$ ,  $C_{70}$ ,  $C_{80}$  и  $C_{82}$  и определены энергии уровней, кратности вырождения и ширина запрещенной зоны. Качественно объяснены особенности экспериментально наблюдаемых спектров оптического поглощения исследуемых фуллеренов, а также достигнуто количественное согласие с экспериментальными значениями энергетической щели между верхней занятой и нижней свободной молекулярной орбиталью (ВЗМО-НСМО).

2. Выявлен физический механизм влияния избыточного заряда углеродной оболочки фуллерена на спектр оптического поглощения, заключающийся в том, что избыточные электроны занимают нижние состояния в верхней хаббардовской зоне, в связи с чем становятся возможными новые переходы, вносящие вклад в формирование спектра оптического поглощения. Установлено, что оптические переходы с уровней, занятых дополнительными электронами, обуславливают возникновение полос оптического поглощения в длинноволновой области (800–1200 нм) и вызывают смещение полос поглощения, наблюдаемых в спектре нейтрального фуллерена.

3. Получен спектр оптического поглощения впервые синтезированного эндоэдрального комплекса  $Gd_2C_2@C_{82}$ , который хорошо согласуется с экспериментально наблюдаемым спектром оптического поглощения. Путем сравнения экспериментального и теоретических спектров оптического поглощения определена величина переноса заряда в данном комплексе.

4. Впервые получен энергетический спектр изомера № 9 (нумерация согласно атласу фуллеренов), имеющего симметрию группы  $C_{2v}$ , и дана интерпретация измеренным спектрам оптического поглощения комплексов  $Gd@C_{82}$  и  $Ho@C_{82}$  на его основе в обычной и ионизированной формах.

**Теоретическая и практическая значимость работы** определяется тем, что 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 наблюдаемом спектре оптического поглощения. Таким образом, полученные в рамках диссертационной работы результаты вносят вклад в развитие физических представлений об электронном строении фуллеренов.

Кроме того, качественное согласие результатов работы с имеющимися экспериментальными данными позволяет объяснить наблюдаемые спектры оптического поглощения переходами в спектре  $\pi$ -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 теоретические спектры оптического поглощения также могут быть использованы для определения величины переноса заряда в эндоэдральных металлокомплексах.

**Методология и методы исследования.** 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.



### **Положения, выносимые на защиту:**

1. Обоснована необходимость учета сильного внутриузельного кулоновского взаимодействия  $\pi$ -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 формируется 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.

**Степень достоверности результатов исследования** 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.

**Апробация результатов исследования.** Материалы диссертационной работы докладывались на Международной зимней школе физиков-теоретиков «Коуровка-XXXIV» (Новоуральск, 26 февраля – 3 марта 2012 г.), 13-й Всероссийской школе-семинаре по проблемам физики конденсированного состояния «СПФКС-13» (Екатеринбург, 7–14 ноября 2013 г.), 49-й и 50-й Школе ПИЯФ по физике конденсированного состояния (Санкт-Петербург, 16–21 марта 2015 / 14–19 марта 2016 гг.), 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 журналах из перечня ВАК РФ и 5 тезисов докладов на конференциях всероссийского и международного уровня.

**Личный вклад автора.** Диссертантом выполнен основной объем теоретических исследований. Совместно с научными руководителями осуществлялась постановка задач, обсуждение полученных результатов, формулировка выводов и положений, выносимых на защиту, написание научных статей.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и списка литературы из 139 наименований. Работа изложена на 133 страницах машинописного текста, содержит 49 рисунков.

### Содержание работы

**Во введении** обоснована актуальность избранной темы диссертации, сформулированы цели и задачи исследования, показана научная новизна и практическая значимость результатов, сформулированы выносимые на защиту научные положения.

**В первой главе «Структура и электронное строение фуллеренов»** приводятся основные сведения о геометрическом и электронном строении фуллеренов. Рассматриваются вопросы, связанные с изомерией и стабильностью углеродных каркасов фуллеренов. Дается представление об эндодральных комплексах. Приводятся сведения об электронной структуре фуллеренов, а также результаты теоретических и экспериментальных работ по их изучению. Показано, что, согласно работам [5\*, 6\*], величина кулоновского взаимодействия  $\pi$ -электронов на одном узле в углеродных системах с  $sp^2$ -гибридизацией может достигать величины  $\sim 10$  эВ, и это требует рассмотрения их электронного строения в модели Хаббарда [7\*]. Обсуждаются методы вычисления энергетического спектра в рамках данной модели. Делается вывод, что для решения поставленных задач наиболее подходящим является приближение статических флуктуаций [13\*, 14\*]. Данное приближение обобщает метод среднего поля и, сохраняя операторную структуру оператора локального поля, позволяет произвести расцепление 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 [15\*] показано, что зависимость энергии основного состояния от отношения  $U/V$ , полученная в данном приближении, хорошо согласуется с результатом точного расчета [16\*]. Далее излагается метод вычисления энергетического спектра в рамках данного приближения.

Во второй главе «Энергетический спектр и спектры оптического поглощения фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$ », посвященной изучению фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$ , приведены результаты экспериментальных и теоретических исследований указанных фуллеренов. С помощью описанной в первой главе модели в приближении статических флуктуаций получены энергетические спектры упомянутых фуллеренов. 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  $\sim 5\text{--}10$  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.

Полученный для нейтрального фуллерена  $C_{60}$  спектр оптического поглощения в сравнении с экспериментально измеренным спектром представлен на рисунке 1. Видно, что форма кривых и расположение основных полос поглощения в теоретическом и экспериментальном спектре качественно согласуются. Для фуллерена  $C_{60}$  был также получен спектр в

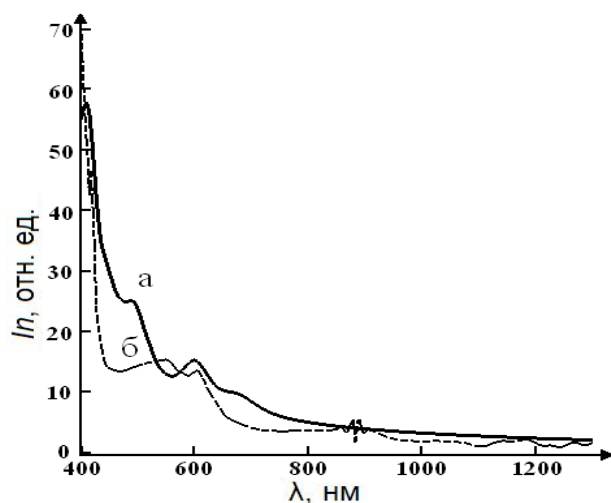


Рисунок 1 – Спектр оптического поглощения фуллерена  $C_{60}$  в видимой области: а – расчетный спектр, б – экспериментальный спектр [11\*]

моноанионном состоянии. При наличии одного избыточного электрона в экспериментально наблюдаемом спектре оптического поглощения возникают две полосы, расположенные при 900 и 1100 нм. Эти полосы, но с меньшей интенсивностью, появляются и в теоретическом спектре оптического поглощения. На основе анализа экспериментальных спектров поглощения [10\*–12\*] 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 [4\*, 17\*]. На рисунке 2 приведены совмещенные экспериментальный и расчетный спектры оптического поглощения изомера № 2 ( $D_2$ ), на рисунке 3 – экспериментальные и теоретический спектры изомера № 7 ( $I_h$ ). В видимом диапазоне наблюдается удовлетворительное качественное согласие расчетных и измеренных кривых.

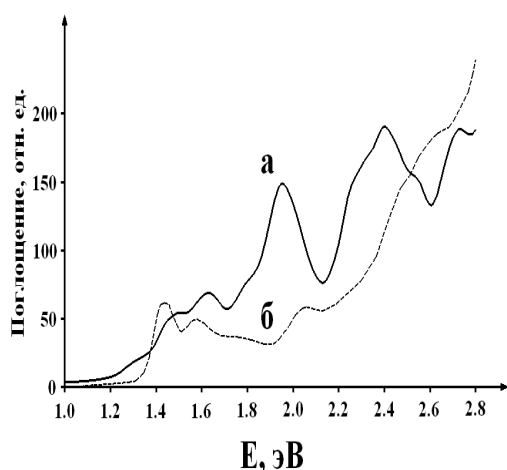


Рисунок 2 - Спектры оптического поглощения изомера № 2 ( $D_2$ ) фуллерена  $C_{80}$ : верхняя кривая – экспериментальный спектр [4\*], нижняя кривая – расчетный спектр

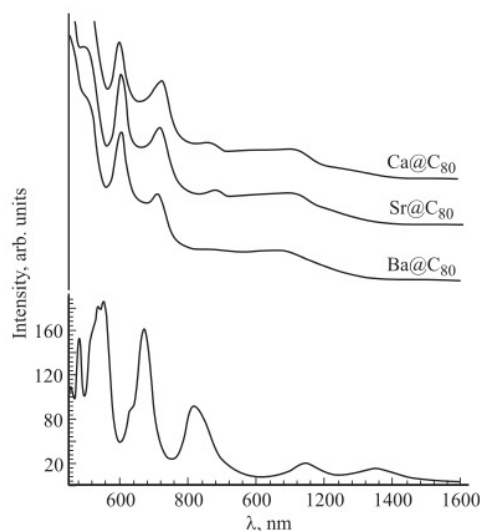


Рисунок 3 - Спектры оптического поглощения эндоэдральных комплексов  $M@C_{80}$  ( $M=Ca, Ba, Sr$ ) на базе изомера № 7 ( $I_h$ ) фуллерена  $C_{80}$ : верхние кривые – экспериментальные данные [17\*], нижняя кривая – расчетный спектр поглощения при переносе заряда в два электрона

Отличия, наблюдаемые вблизи ультрафиолетовой границы, связаны с тем, что представленные на рисунках 2, 3 спектры моделировались только на запрещенных переходах. Установлено, что при переносе заряда в  $-2e$  на углеродный каркас изомера № 7 ( $I_h$ ) удается хорошо описать наблюдаемые

спектры поглощения эндоэдральных металлокомплексов  $M@C_{80}$  ( $M= Ca, Ba, Sr$ ).

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. Совмещенные на одном графике экспериментальный и смоделированный спектры поглощения данного изомера в нейтральном состоянии показаны на рисунке 4. Были смоделированы спектры поглощения эндоэдральных металлокомплексов  $Gd_2C_2@C_{82}$  (№ 6 ( $C_s$ )),  $Gd@C_{82}$  и  $Ho@C_{82}$  и их моноанионов (№ 9 ( $C_{2v}$ )). Сравнением экспериментальных и теоретических кривых определена величина переноса заряда в случае каждого эндоэдрального комплекса. Проанализированы изменения в спектре оптического поглощения при изменении переноса заряда. Так, в случае эндоэдрального комплекса с гадолинием  $Gd_2C_2@C_{82}$  было достигнуто хорошее совпадение экспериментальной и теоретической кривых поглощения при переносе заряда в два электрона (рисунок 5). Также хорошее согласие расчетных и экспериментально измеренных спектров было

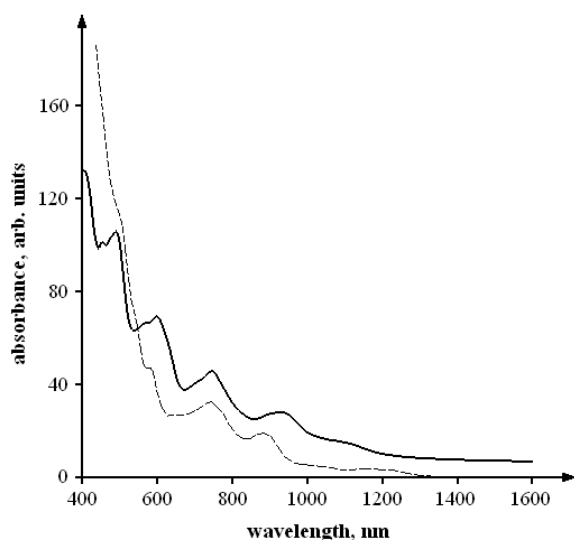


Рисунок 4. Спектр оптического поглощения фуллерена  $C_{82}$  – № 3 ( $C_2$ ) в нейтральном состоянии. Сплошная кривая – расчетный спектр, пунктирная кривая – экспериментальные данные [18\*]

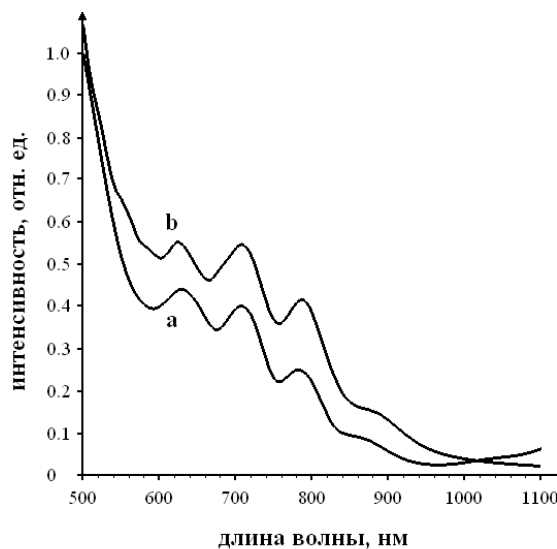


Рисунок 5. Спектр оптического поглощения  $Gd_2C_2@C_{82}$ : а – измеренный в работе [19\*], б - вычисленный при переносе заряда  $-2e$

получено для однократно ионизированных комплексов на основе изомера № 9 ( $C_{2v}$ ), содержащих атом гадолиния или гольмия. Спектр поглощения данных соединений в обычном состоянии был объяснен с учетом поправки к энергиям уровней, возникающей из-за взаимодействия неспаренного электрона с молекулярным полем остальных электронов.

**В заключение** диссертационной работы приводятся **основные результаты и выводы**

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 некомпенсированного спина с молекулярным полем сильно коррелированных  $\pi$ -электронов значительно улучшает согласие теоретических и экспериментальных данных.

### Список использованной 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<sub>60</sub> 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. Şaşıoğlu, 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<sub>60</sub> / 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<sub>70</sub> / А.И. Мурзашев // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2012. – Т. 55, № 5. – С. 49–55.
- 10\*. Leach S. Electronic spectra and transitions of the fullerene C<sub>60</sub> / S. Leach, M. Vervloet, A. Desprès, 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.
- 11\*. 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.
- 12\*. Cataldo F. On the molar extinction coefficients of the electronic absorption spectra of C<sub>60</sub> and C<sub>70</sub> fullerenes radical cation / F. Cataldo, S. Iglesias-Groth, Y. Hafez // European Chemical Bulletin. – 2013. – Vol. 2, № 12. – P. 1013–1018.

**13\***. 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.

**14\***. 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.

**15\***. 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.

**16\***. 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.

**17\***. 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.

**18\***. Fujitsuka M. Laser Flash Photolysis Study on Photophysical and Photochemical Properties of C<sub>82</sub> / 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.

**19\***. Кареев И.Е. Эндоэдральный фуллерен Gd<sub>2</sub>C<sub>2</sub>@C<sub>82</sub> 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.

### **Основные публикации автора по теме диссертации**

*Статьи в журналах, включенных в Перечень рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук, переводные версии которых входят в Web of Science:*

1. **Лобанов Б. В.** Энергетический спектр и оптические переходы в изомерах фуллерена C<sub>80</sub> / Б. В. Лобанов, А. И. Мурзашев // Физика твердого тела. – 2013. – Т. 55, № 4. – С. 797–805. – 0,6 / 0,1 а.л.

*в переводной версии журнала, входящей в Web of Science:*

**Lobanov B. V.** Energy spectrum and optical transitions in C<sub>80</sub> fullerene isomers / B. V. Lobanov, A. I. Murzashev // Physics of the solid state. – 2013. – Vol. 55, is. 4 – P. 868–877. – DOI: 10.1134/S1063783413040173.



2. Кареев И. Е. Эндоэдральный фуллерен  $Gd_2C_2@C_{82}$  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. – 0,58 / 0,11 а.л.

*в переводной версии журнала, входящей в Web of Science:*

Kareev I. E. Endohedral fullerene  $Gd_2C_2@C_{82}$  as a strongly correlated electron system / I. E. Kareev, V. P. Bubnov, A. I. Murzashev, **B. V. Lobanov** // Physics of the solid state. – 2015. – Vol. 57, is. 11. – P. 2323–2330. – DOI: 10.1134/S1063783415110189.

3. **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. – 0,51 / 0,06 а.л.

*в переводной версии журнала, входящей в Web of Science:*

**Lobanov B. V.** Optical absorption of fullerene  $C_{60}$  within the concept of a strongly correlated state / B. V. Lobanov, A. I. Murzashev // Russian physics journal. – 2016. – Vol. 59, is. 6. – P. 856–861. – DOI: 10.1007/s11182-016-0845-1.

4. Бубнов В. П. Энергетический спектр и спектры оптического поглощения эндоэдральных металлофуллеренов с Gd и Ho как сильно коррелированных  $\pi$ -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. – 0,48 / 0,1 а.л.

*в переводной версии журнала, входящей в Web of Science:*

Bubnov V. P. Energy and optical absorption spectra of endohedral metallofullerenes with Gd or Ho as strongly correlated  $\pi$ -electron systems / V. P. Bubnov, I. E. Kareev, **B. V. Lobanov**, A. I. Murzashev, V. M. Nekrasov // Physics of the solid state. – 2016. – Vol. 58, is. 8. – P. 1698–1704. – DOI: 10.1134/S1063783416080072.

5. Кареев И. Е. Энергетический спектр изомера № 3 фуллерена  $C_{82}$  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. – 0,46 / 0,1 а.л.

*в переводной версии журнала, входящей в Web of Science:*

Kareev I. E. Energy Spectrum of Isomer No. 3 of  $C_{82}$  Fullerene of  $C_2$  Symmetry / I. E. Kareev, V. P. Bubnov, A. I. Kotov, **B. V. Lobanov**, A. I. Murzashev, I. A. Rumyantsev // Physics of the solid state. – 2017. – Vol. 59, is. 1. – P. 209–215. – DOI: 10.1134/S1063783417010139.

6. **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. – С. 409–413. – DOI: 10.21883/FIT.2017.02.44071.474. – 0,33 / 0,08 а.л.

*в переводной версии журнала, входящей в Web of Science:*

**Lobanov B. V.** Electron and Optical Properties of Fullerene  $C_{70}$  within the Conception of a Strongly Correlated State / B. V. Lobanov, A. I. Murzashev // Physics of the solid state. – 2017. – Vol. 59, is. 2. – P. 423–427. – DOI: 10.1134/S1063783417020159.

*Публикации в прочих научных изданиях:*

7. **Лобанов Б. В.** Энергетический спектр и спектры оптического поглощения изомеров фуллерена  $C_{80}$  / Б. В. Лобанов, А. И. Мурзашев // Коуровка–XXXIV : тезисы докладов международной школы физиков-теоретиков. Новоуральск, 26 февраля – 03 марта 2012 г. – Екатеринбург, 2012. – С. 113. – 0,07 / 0,02 а.л.

8. **Лобанов Б. В.** Энергетический спектр и оптические переходы в изомерах фуллерена  $C_{80}$  / Б. В. Лобанов, А. И. Мурзашев // СПФКС–13 : тезисы докладов XIII Всероссийской школы-семинара по проблемам физики конденсированного состояния вещества. Екатеринбург, 07–14 ноября 2012 г. – Екатеринбург, 2012. – С. 240. – 0,04 / 0,02 п.л.

9. **Лобанов Б. В.** Энергетический спектр и спектры оптического поглощения изомеров фуллерена  $C_{82}$  / **Б. В. Лобанов**, А. И. Мурзашев // ФКС–2015 : тезисы докладов XLIX Школы ПИЯФ по физике конденсированного состояния. Санкт-Петербург, 16–21 марта 2015 г. – Гатчина, 2015. – С. 157–158. – 0,04 / 0,02 п.л.

10. **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 // ФКС–2016 : тезисы докладов I Школы ПИЯФ по физике конденсированного состояния. Санкт-Петербург, 14–19 марта 2016 г. – Гатчина, 2016. – С. 183. – 0,03 / 0,01 п.л.

11. **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. – 0,04 / 0,02 п.л.



Издание подготовлено в авторской редакции.

Отпечатано ООО «Компания «МИЛОН»

Заказ № 350. Тираж 100 экз.

Г.Томск, пр.Фрунзе,7 т. 8(3822) 585 053