

18,12,09

## Энергетический спектр и оптическое поглощение углеродных наносистем на примере изомеров № 11 и 22 фуллерена $C_{84}$

© А.И. Мурзашев

Марийский государственный университет,  
Республика Марий Эл, Йошкар-Ола, Россия  
E-mail: nanotubes59@mail.ru

Поступила в Редакцию 22 октября 2019 г.  
В окончательной редакции 22 октября 2019 г.  
Принята к публикации 24 октября 2019 г.

С учетом внутриузельного кулоновского взаимодействия получены энергетические спектры изомеров № 11 и № 22 фуллерена  $C_{84}$ . На основе полученных спектров смоделированы спектры оптического поглощения изученных систем. Получено хорошее качественное согласие полученных спектров оптического поглощения с имеющимися экспериментальными данными. Кроме того, для каждой системы вычислены энергетические спектры без учета внутриузельного кулоновского взаимодействия, на основе которых также получены спектры оптического поглощения. Сравнение результатов, полученных в этих разных моделях, убедительно показывает на важнейшую роль кулоновского взаимодействия в формировании электронных и оптических свойств рассмотренных систем.

**Ключевые слова:** фуллерен, внутриузельное кулоновское взаимодействие, модель Хаббарда, сильно коррелированное состояние, энергетический спектр, спектр оптического поглощения.

DOI: 10.21883/FTT.2020.03.49017.613

### 1. Введение

Интерес исследователей к фуллеренам и углеродным нанотрубкам (УНТ), открытым более 30 лет назад, не ослабевает и сейчас. Это вызвано их уникальными свойствами, являющихся следствием уникальных свойств углерода, который в зависимости от окружения, проявляя разные валентности, может существовать в разных аллотропных состояниях. В фуллеренах и УНТ, углерод, также как и в графите, находится в  $sp^2$  гибридном состоянии. В таком состоянии, как показано в работах [1,2], внутриузельное кулоновское взаимодействие (ВУКВ)  $\pi$ -электронов велико и достигает значений  $U \sim 10$  eV. Такое значение этого параметра требует существенного других подходов к изучению электронного строения фуллеренов и УНТ, чем применяемые в настоящее время. При таких значениях параметра  $U$ , в электронной подсистеме определяющую роль начинают играть сильные кулоновские корреляции [3], и она становится неустойчивой при  $U > W$ , где  $W$  ширина зоны, относительно перехода металл–диэлектрик [4,5].

Несмотря на это обстоятельство, исследователям, оставаясь в рамках модели в рамках разумных допущений, удается интерпретировать экспериментальные факты, используя простые модели, в которых ВУКВ никаким образом не учитывается. При этом применяется как простое хюккелевское приближение, так и различные методы функционала электронной плотности. Такая парадоксальная ситуация, на наш взгляд, может быть объяснена соображениями, изложенными ниже.

Одной из первых работ, посвященных экспериментальному изучению углеродных систем в  $sp^2$  гибридном состоянии, явилась работа Саваги [6].

Измерения плотности электронных состояний графита, выполненные в этой работе, показали, что ширина заполненной части зоны  $\pi$ -электронов  $\sim 5.8$  eV. Опираясь на результаты работы [7], согласно которым в приближении сильной связи, без учета ВУКВ, в углеродной плоскости ширина зоны  $\pi$ -электронов  $\sim |6B|$  (здесь  $B$  — интеграл перескока  $\pi$ -электронов между соседними узлами), можно положить, что  $|B| \sim 2.0$  eV. Дальнейшее уточнение значения этого параметра было получено путем анализа экспериментальных спектров оптического поглощения УНТ. В рамках модели их электронного строения, в которой внутриузельное кулоновское взаимодействие не учитывалось, было получено  $B \approx -2.6$  eV [8–10]. В дальнейшем модель электронного строения углеродных наносистем без учета ВУКВ будем называть „модель  $U = 0, B = -2.6$  eV“.

Таким образом, в рамках модели без учета ВУКВ, на наш взгляд ошибочной, все же удалось получить относительно непротиворечивое с экспериментом представление об электронных и оптических свойствах фуллеренов и УНТ. Но не все оказалось так гладко. Так, согласно результатам группы Дресслерхауз, полученным в рамках этой модели [11], тип проводимости УНТ должен критическим образом зависеть от их индексов хиральности. Так, УНТ с разностью этих индексов кратной трем, должны быть проводниками, и диэлектриками, и полупроводниками в противном случае. В то же время прямые измерения электросопротивления УНТ не обнаруживают такой однозначной корреляции [12]. Что касается фуллеренов, то и в этих системах применении модели  $U = 0, B = -2.6$  eV для расчета их электронных свойств часто дает результаты, противоречащие

эксперименту. К примеру, в фуллерене  $C_{74}$ , согласно этой модели, щель между заполненными и вакантными электронными состояниями должна быть  $\sim 0.01$  eV [13]. Этим фактом пытались объяснить неустойчивость этого фуллерена в чистом виде. Однако никакого экспериментального подтверждения этому нет. Примерно такая же ситуация имеет место при сравнении результатов расчета методом функционала электронной плотности с экспериментальными данными. Так, в работе [14] в рамках стандартного TD-DFT-метода, не учитывающего ВУКВ, был вычислен энергетический спектр и спектр оптического поглощения (СОП) изомера  $C_{82}$  ( $C_2$ ) № 3 (номер дан согласно Атласу фуллеренов [15]). Авторам настоящей работы удалось добиться качественного совпадения с экспериментом только путем искусственного смещения значений полученных энергетических уровней на величину  $\sim 0.3$  eV.

Все сказанное свидетельствует о необходимости корректного учета ВУКВ в фуллеренах и УНТ, что последовательно может быть выполнено в модели Хаббарда [4]. Модель Хаббарда, несмотря на свою внешнюю простоту, крайне сложна для получения в ее рамках каких либо расчетных результатов. Имеющееся точное решение в рамках этой модели для бесконечной цепочки атомов [16], малопригодно для описания фуллеренов и УНТ. Применяемые методы диаграммной техники [17] и различного рода методы расщепления [18,19], позволяют в рамках этой модели описать ряд интересных явлений имеющих место в переходных металлах и ВТСП купратах. Это достигается применением диаграммной техники, позволяющей суммировать бесконечные ряды теории возмущений, учитывающих процессы с переворотом спина, которые дают существенный вклад в свойства системы при низких температурах. Отметим, что методы [17–19] применимы лишь в пределе  $U \gg W$ , что очевидно не подходит для УНТ и фуллеренов, где  $U \sim 7$  eV, а  $W \sim 6$  eV. Задача упрощается, если системе рассматривать при комнатных температурах, когда можно пренебречь процессами с переворотом спина. В этом случае корреляции, возникающие за счет ВУКВ, и процессы перескоки  $\pi$ -электронов с узла на узел рассматривать отдельно, что позволяет использовать для этих систем приближение статических флуктуаций (ПСФ) [20,21].

В рамках этого приближенного метода, удастся точно учесть перескоки  $\pi$ -электронов с узла на узел, и их ВУКВ, при этом приходится пренебрегать интерференцией этих процессов. Такой подход, в применении к УНТ и фуллеренам, подробно описанный в [22–24], позволяет получить систему дифференциальных уравнений для операторов рождения и найти функции Грина, а значит и энергетический спектр системы. Такое приближение, ПСФ, можно назвать также нуль-петлевым приближением [17] для модели Хаббарда. Это приближение, несмотря на простоту, позволяет последовательно получить энергии уровней  $\pi$ -электронной подсистемы рассматриваемых объектов в той области значений

внешних параметров, когда вкладом процессов с переворотом спина можно пренебречь, и найти оптические переходы в этих системах. Такая задача нами была выполнена для ряда фуллеренов и УНТ, так, например в работах [25–27] удалось получить энергетические спектры ряда углеродных наносистем и объяснить спектры их оптического поглощения, наблюдаемые в эксперименте.

При рассмотрении в рамках ПСФ, как и следовало ожидать в хаббардовских системах, ВУКВ приводит к расщеплению каждого энергетического уровня  $\pi$ -электронов на два. Действительно, энергии состояний при однократном и двукратном занятии электронами узла отличаются на величину параметра  $U$ . Это очевидным образом приводит к расщеплению зоны  $\pi$ -электронов на две хаббардовские подзоны, ширина каждой из которых равняется  $6|B|$ . Нижняя хаббардовская зона соответствует состояниям с однократным занятием узла  $\pi$ -электроном, верхняя — двукратным. Расстояние между верхними уровнями нижней и верхней хаббардовских подзон очевидно  $\sim U$ . Если  $U > 6|B|$ , в энергетическом спектре имеет место щель  $\Delta \sim U - 6|B|$ . Нижняя хаббардовская подзона в основном состоянии полностью заполнена, учитывая, что согласно результатам [7] ширина заполненной  $\pi$ -зоны  $\sim 5.8$  eV, имеем  $B \approx -1$  eV. Далее, учитывая, что в фуллерене  $C_{60}$  расстояние между занятыми и вакантными состояниями  $\sim 1$  eV, приходим к выводу, что в фуллеренах  $U \sim 7$  eV. Таким образом, из всего сказанного следует, углеродные наносистемы, фуллерены и УНТ, с учетом результатов [1,2], могут быть корректно описаны в рамках модели Хаббарда с параметрами:  $B \sim -1$  eV и  $U \sim 7$  eV. Отличие последнего значения от результатов [1] объясняется экранировкой ВУКВ за счет кулоновского взаимодействия  $\pi$ -электронов на соседних узлах [28]. Отметим, что в рамках вышесказанного ширина зоны  $\pi$ -электронов в рамках нашего рассмотрения  $\sim 6|B| + U$ , что дает близкое к наблюдаемому в эксперименте значению  $\sim 13$  eV. Подчеркнем, что все выполненные оценки получены в рамках ПСФ.

Как уже говорилось выше, экспериментальные результаты, в частности СОП, для многих фуллеренов, в рамках разумных допущений могут быть объяснены, как в рамках модели  $U = 0$  и  $B = -2.6$  eV, так и в рамках ПСФ для модели Хаббарда, т.е. с учетом ВУКВ. В связи с этим представляет интерес сравнительное изучение электронного строения и СОП, получаемых в рамках этих двух моделей для различных фуллеренов или их изомеров. Целью настоящей работы является такое изучение электронного строения и оптических свойств изомеров № 11 и 22, фуллерена  $C_{96}$ . Изомер № 11 относится к группе симметрии  $C_2$ , второй — к группе симметрии  $D_2$ . Как будет показано далее, СОП этих систем, полученный в рамках этих двух подходов существенно отличаются, и кроме того СОП полученный с учетом ВУКВ, на хорошем качественном уровне согласуется с экспериментальными данными. Что говорит о существенной роли ВУКВ в формировании их электронных свойств.

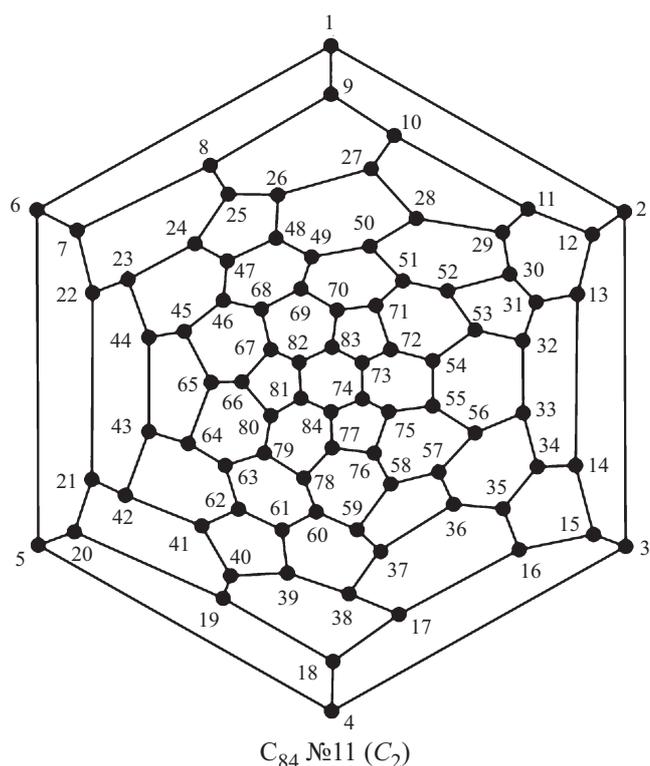


Рис. 1. Диаграмма Шлегеля изомера № 11 фуллерена  $C_{84}$ .

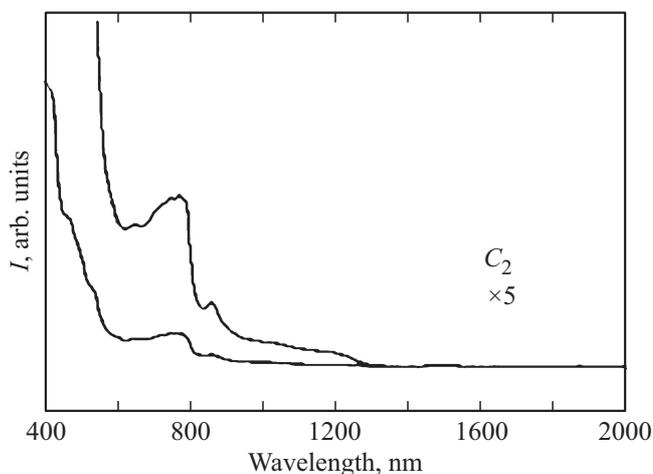


Рис. 2. СОП изомера № 11 фуллерена  $C_{84}$  измеренный в [32].

## 2. Энергетический спектр и СОП изомера № 11 фуллерена $C_{84}$

Фуллерен  $C_{84}$ , согласно Атласу фуллеренов [15], может иметь 51592 изомера, но среди этих изомеров имеется всего лишь 24, которые подчиняются правилу изолированных пятиугольников [29]. Из этих изомеров до недавнего времени было выделено лишь 9, которые идентифицированы в соответствии с Атласом как изомеры: № 4 ( $D_{2d}$ ), № 5 ( $D_2$ ), № 11 ( $C_2$ ), № 14 ( $C_s$ ), № 16 ( $C_s$ ), № 19 ( $D_{3d}$ ), № 22 ( $D_2$ ), № 23 ( $D_{2d}$ ) и

№ 24 ( $D_{6h}$ ) [30]. Известно [31], что в чистом виде существуют только изомеры № 11, 14, 22 и 23. Изомер № 11 был синтезирован в работе [32], в смеси, состоящей из разных изомеров, один из изомеров оказался имеющим симметрию  $C_2$ . Диаграмма Шлегеля этого изомера представлена на рис. 1. Его СОП измеренный в [32] представлен на рис. 2. Позднее было установлено, что этот изомер соответствует изомеру № 11 Атласа фуллеренов [15]. Квантово-химические расчеты, выполненные в модели  $U = 0$  и  $B = -2.6$  eV показали, что щель между заполненными и вакантными состояниями лежит в интервале от 1.63 до 1.68 eV [30,33].

### 2.1. Изомер № 11 фуллерена $C_{84}$ с учетом кулоновских корреляций

Энергетический спектр,  $\pi$ -электронной подсистемы, вычисленный нами в ПСФ, которое подробно описано в наших работах [25,27], приведен в табл. 1. Параметры модели Хаббарда  $U = 6.9$ ,  $B = -0.95$  были взяты такими, чтобы СОП, моделируемый на основе энергетического спектра, наиболее точно совпадал с экспериментальными кривыми. Как видно из табл. 1, энергетический спектр содержит 142 уровня. Два уровня вырождены шестикратно, четыре — четырехкратно, два — двукратно, остальные уровни не вырождены. Отметим, что вследствие сильного кулоновского взаимодействия, число электронов, которые могут занимать каждый энергетический уровень равно кратности вырождения этого уровня, а не  $2M$  ( $M$  — кратность вырождения), как это имеет место в рамках модели  $U = 0$  и  $B = -2.6$  eV. Вследствие этого энергетические уровни системы разделяются на две группы уровней — хаббардовские подзоны. Нижняя хаббардовская подзона полностью заполнена, верхняя — вакантна. Значения энергий уровней нижней хаббардовской подзоны отрицательны, верхней — положительны. Расстояние между верхним заполненным уровнем и нижним вакантным составляет 1.44 eV, что является типичным значением для фуллеренов. Напомним, что состояния нижней хаббардовской подзоны соответствуют состояниям, когда на узле находится один  $\pi$ -электрон, верхней — состояниям с двукратным занятием узла этими электронами. Значения разности энергий соответствующих уровней верхней и нижней хаббардовских подзон равны значению параметра  $U$ . В табл. 1, в колонке  $E$  приведены полученные нами энергии уровней (в eV), в колонке  $L$  — номера молекулярных оболочек, которые определены в соответствии с группой симметрии  $C_2$ , а в колонке  $M$  — значения кратностей вырождения уровней. Группа симметрии  $C_2$  содержит два одномерных неприводимых представления, соответствующих четным и нечетным состояниям. Вследствие этого в энергетическом спектре должны присутствовать только невырожденные уровни двух типов. Присутствие в энергетическом спектре рассматриваемого изомера шести вырожденных уровней, есть следствие случайного вырождения.

**Таблица 1.** Энергетический спектр изомера № 11 фуллера-на  $C_{84}$  ( $E$  — энергии уровней,  $L$  — номер оболочки,  $M$  — кратность вырождения уровня)

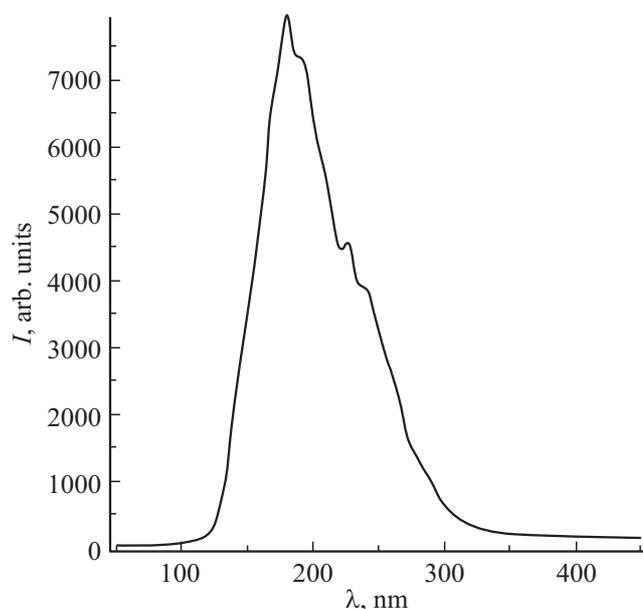
| $E$    | $L$ | $M$ | $E$    | $L$ | $M$ | $E$   | $L$ | $M$ | $E$   | $L$ | $M$ |
|--------|-----|-----|--------|-----|-----|-------|-----|-----|-------|-----|-----|
| -6.061 | 0   | 1   | -3.277 | 5   | 1   | 0.839 | 0   | 1   | 3.623 | 5   | 1   |
| -6.054 | 1   | 1   | -3.036 | 6   | 1   | 0.845 | 1   | 1   | 3.864 | 6   | 1   |
| -6.031 | 2   | 1   | -2.980 | 5   | 1   | 0.869 | 2   | 1   | 3.920 | 5   | 1   |
| -6.009 | 1   | 1   | -2.916 | 6   | 1   | 0.891 | 1   | 1   | 3.984 | 6   | 1   |
| -5.999 | 2   | 1   | -2.868 | 6   | 1   | 0.901 | 2   | 1   | 4.032 | 6   | 1   |
| -5.896 | 1   | 1   | -2.821 | 5   | 1   | 1.004 | 1   | 1   | 4.079 | 5   | 1   |
| -5.855 | 2   | 1   | -2.771 | 6   | 1   | 1.045 | 2   | 1   | 4.129 | 6   | 1   |
| -5.708 | 2   | 1   | -2.766 | 5   | 1   | 1.192 | 2   | 1   | 4.134 | 5   | 1   |
| -5.631 | 2   | 1   | -2.644 | 6   | 1   | 1.269 | 2   | 1   | 4.256 | 6   | 1   |
| -5.558 | 3   | 1   | -2.620 | 7   | 1   | 1.342 | 3   | 1   | 4.280 | 7   | 1   |
| -5.487 | 4   | 1   | -2.574 | 7   | 1   | 1.413 | 4   | 1   | 4.326 | 7   | 1   |
| -5.418 | 3   | 1   | -2.564 | 7   | 1   | 1.482 | 3   | 1   | 4.336 | 7   | 1   |
| -5.387 | 4   | 1   | -2.500 | 7   | 6   | 1.513 | 4   | 1   | 4.400 | 7   | 6   |
| -5.378 | 3   | 1   | -2.106 | 7   | 4   | 1.522 | 3   | 1   | 4.794 | 7   | 4   |
| -5.332 | 3   | 1   | -2.074 | 8   | 1   | 1.568 | 3   | 1   | 4.826 | 8   | 1   |
| -5.236 | 4   | 1   | -2.067 | 7   | 1   | 1.664 | 4   | 1   | 4.833 | 7   | 1   |
| -5.112 | 4   | 1   | -1.987 | 8   | 1   | 1.788 | 4   | 1   | 4.913 | 8   | 1   |
| -5.083 | 3   | 1   | -1.956 | 7   | 1   | 1.817 | 3   | 1   | 4.944 | 7   | 1   |
| -5.043 | 4   | 1   | -1.865 | 8   | 1   | 1.857 | 4   | 1   | 5.035 | 8   | 1   |
| -4.988 | 3   | 1   | -1.586 | 8   | 1   | 1.912 | 3   | 1   | 5.314 | 8   | 1   |
| -4.872 | 4   | 1   | -1.571 | 7   | 1   | 2.028 | 4   | 1   | 5.329 | 7   | 1   |
| -4.856 | 5   | 1   | -1.558 | 7   | 1   | 2.044 | 5   | 1   | 5.342 | 7   | 1   |
| -4.794 | 5   | 4   | -1.523 | 8   | 1   | 2.106 | 5   | 4   | 5.377 | 8   | 1   |
| -4.747 | 6   | 1   | -1.479 | 8   | 1   | 2.153 | 6   | 1   | 5.421 | 8   | 1   |
| -4.695 | 6   | 1   | -1.464 | 9   | 1   | 2.205 | 6   | 1   | 5.436 | 9   | 1   |
| -4.647 | 6   | 1   | -1.439 | 8   | 1   | 2.253 | 6   | 1   | 5.461 | 8   | 1   |
| -4.593 | 6   | 1   | -1.115 | 9   | 1   | 2.307 | 6   | 1   | 5.785 | 9   | 1   |
| -4.499 | 6   | 1   | -1.095 | 8   | 1   | 2.401 | 6   | 1   | 5.805 | 8   | 1   |
| -4.400 | 4   | 3   | -1.082 | 8   | 1   | 2.500 | 4   | 3   | 5.818 | 8   | 1   |
| -4.307 | 5   | 1   | -1.052 | 9   | 1   | 2.593 | 5   | 1   | 5.848 | 9   | 1   |
| -4.245 | 4   | 1   | -1.051 | 8   | 1   | 2.655 | 4   | 1   | 5.849 | 8   | 1   |
| -3.984 | 5   | 1   | -0.771 | 9   | 1   | 2.916 | 5   | 1   | 6.129 | 9   | 1   |
| -3.798 | 5   | 1   | -0.767 | 8   | 1   | 3.102 | 5   | 1   | 6.134 | 8   | 1   |
| -3.735 | 4   | 1   | -0.756 | 9   | 1   | 3.165 | 4   | 1   | 6.144 | 9   | 1   |
| -3.566 | 5   | 1   | -0.600 | 9   | 1   | 3.334 | 5   | 1   | 6.300 | 9   | 1   |
| -3.497 | 6   | 1   |        |     |     | 3.403 | 6   | 1   |       |     |     |

Исходя из полученного энергетического спектра, в рамках приближения молекулярных орбиталей [34] нами был смоделирован СОП изучаемого изомера. Очевидно, что СОП формируется переходами из нижней хаббардовской подзоны в верхнюю. В работе [35] нами в рамках описанного выше подхода, был изучен фуллерен  $C_{60}$ , и было показано, что спектр оптического поглощения фуллеренов формируется переходами как разрешенными по симметрии, так и запрещенными. Запрещенные переходы становятся возможными вследствие температурных и других искажений каркаса фуллера. Очевидно, что интенсивность запрещенных переходов должна быть много ниже, чем разрешенных. Так в фуллере  $C_{60}$  интенсивность разрешенных переходов на два порядка выше, чем запрещенных.

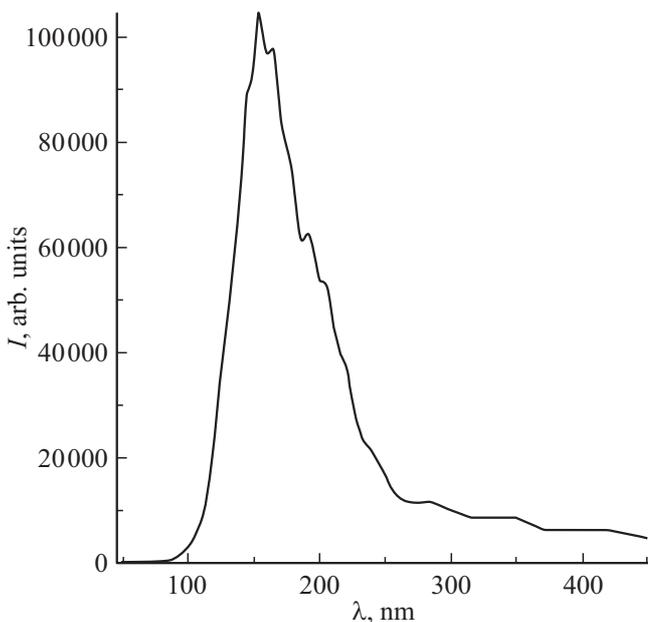
При вычислении СОП фуллеренов в приближении молекулярных орбиталей, каждая хаббардовская подзона разбивается на группы уровней, называемые молекулярными орбиталями [36]. Каждая молекулярная орбиталь, характеризуется орбитальным квантовым числом  $L$ , и представляет собой группу из  $2L + 1$ -уровней. Правила отбора для дипольных переходов гласят, что возможными являются переходы, при которых  $L$  изменяется по абсолютной величине не более, чем на единицу:  $\Delta L = 0, \pm 1$ . Кроме того, переходы возможны лишь между уровнями, относящимися к разным неприводимым представлениям, то есть в случае симметрии  $C_{2v}$ , между четными и нечетными состояниями. Поэтому для системы этой группы симметрии молекулярные орбитали формируются так, что оболочки с четными значениями  $L$  заполняются четными состояниями, а с нечетными  $L$  — нечетными. Кроме этого согласно правилу Лапорта, дипольные переходы возможны лишь между состояниями с разной четностью, правила отбора для разрешенных оптических переходов будут следующими:  $\Delta L = 0, \pm 1$ . Запрещенные переходы возможны между четными и нечетными состояниями, с произвольными значениями  $\Delta L$ . Исходя из сказанного, кривая спектра оптического поглощения может быть смоделирована следующим выражением:

$$In(\omega) = \sum_{i=1}^{N_1} \frac{I_1}{(\Delta E_{1,i} - \omega)^2 + \delta_1^2} + \sum_{i=1}^{N_2} \frac{I_2}{(\Delta E_{2,i} - \omega)^2 + \delta_2^2}. \tag{1}$$

Здесь  $\Delta E_{1,i}, \Delta E_{2,i}$  — энергии переходов, определяемых правилами отбора,  $N_1$  и  $N_2$  — количество разрешенных и запрещенных переходов, соответственно,  $I_1, I_2$  — коэффициенты, определяющие их относительную интенсивность,  $\delta_1, \delta_2$  — феноменологические параметры, характеризующие затухание электронных состояний. Анализ полученного энергетического спектра показал, что количество разрешенных переходов  $N_1 = 1444$ , а количество запрещенных по симметрии переходов равно  $N_2 = 3496$ . Спектр оптического поглощения, построенный на разрешенных переходах, приведен на рис. 3. Видно, что он полностью лежит в ультрафиолетовой области, а основной пик появляется при длине волны, равной 190 нм. С учетом запрещенных переходов при отношении параметров  $I_1/I_2 \sim 12$  в длинноволновой области появляется хвост, как это показано на рис. 4. В настоящее время нет данных о спектрах оптического поглощения изомеров фуллера  $C_{84}$  в коротковолновой области, это связано с тем, что высшие фуллерены, к каковым относится фуллерен  $C_{84}$ , как правило, не растворяются в жидкостях, прозрачных для ультрафиолетового излучения, поэтому наши результаты, касающиеся области длин волн, меньших 400–450 нм, носят предсказательный характер. Отметим, что в СОП рассматриваемого изомера и в СОП ранее рассмотренных нами фуллеренов  $C_{60}$  [25],  $C_{70}$  [37] и изомера № 3 фул-



**Рис. 3.** СОП изомера № 11 фуллерена  $C_{84}$  на разрешенных переходах.

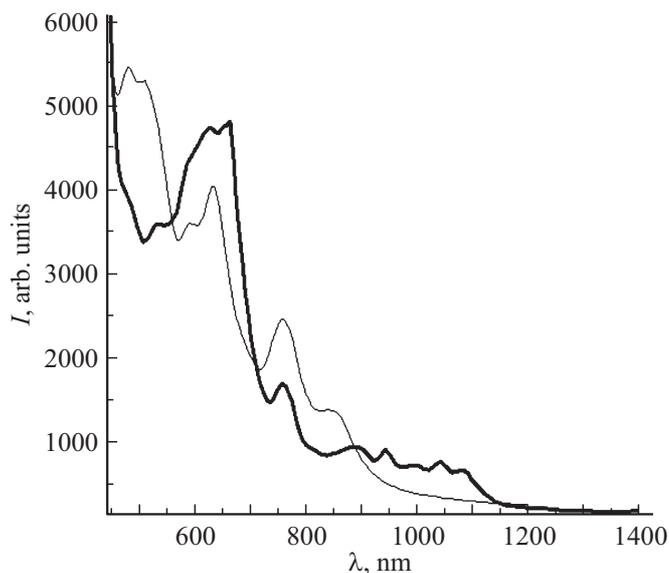


**Рис. 4.** Суммарный СОП изомера № 11 фуллерена  $C_{84}$  на разрешенных и запрещенных переходах в коротковолновой области.

лерена  $C_{82}$  [38] на длине волны  $\sim 190$ – $200$  nm имеется резкий, хорошо выраженный пик.

СОП изомера № 11 фуллерена  $C_{84}$  в области длин волн больших  $400$  nm был измерен в работах [29,30]. На рис. 5 СОП изомера № 11 фуллерена  $C_{84}$ , смоделированный нами в области длин волн от  $450$  до  $1400$  nm, совмещен со спектром оптического поглощения, измеренным в работе [29]. Видно, что положения максимумов всех полос поглощения на теоретической кривой с

длинами волн, соответствующими переходам с энергиями, меньшими щели между занятыми и вакантными состояниями приблизительно совпадают с максимумами полос поглощения на экспериментальной кривой. Полосы поглощения в области длин волн от  $900$  до  $1150$  nm, скорее всего, связаны с колебательными модами. Напомним, что щель между занятыми и вакантными состояниями, согласно нашим расчетам равна  $1.44$  eV, следовательно, пороговым значением для электронных переходов будет длина волны  $\approx 900$  nm. Таким образом, полоса поглощения на экспериментальной кривой с максимумом при  $900$  nm, скорее всего, является самой длинноволновой полосой поглощения, обусловленной электронными переходами. Этой полосе поглощения на теоретической кривой соответствует полоса поглощения с максимумом при  $870$  nm. Отличие положений максимумов полос поглощения на теоретической и экспериментальной кривых  $\sim 5\%$ , с учетом модельного характера наших расчетов, незначительно. Отметим, что на теоретической и экспериментальной кривых имеется выраженная полоса поглощения с максимумом при  $750$  nm. Двугорбому максимуму на экспериментальной кривой при  $630$  и  $670$  nm на теоретической кривой соответствует такой же максимум при  $600$  и  $650$  nm. Различие положений максимумов, так же как и для полосы поглощения при  $870$  nm, не превышает  $5\%$ . На экспериментальной кривой отсутствует полоса поглощения с максимумами при  $490$  и  $510$  nm, которая наблюдается на теоретической кривой. По всей видимости, это есть уже следствие влияния растворителя, который в области коротких волн является оптически активным. Отметим, что на кривой, полученной в работе [32], провал в области длин волн  $\sim 500$  nm, не наблюдается.



**Рис. 5.** Суммарный СОП изомера № 11 фуллерена  $C_{84}$  в области длин волн больших  $400$  nm.

Слабые полосы поглощения, наблюдаемые на экспериментальной кривой в области длин волн, больших 900 nm по всей видимости связаны с поглощением на колебательных модах, как самого фуллерена, так и, возможно, растворителя.

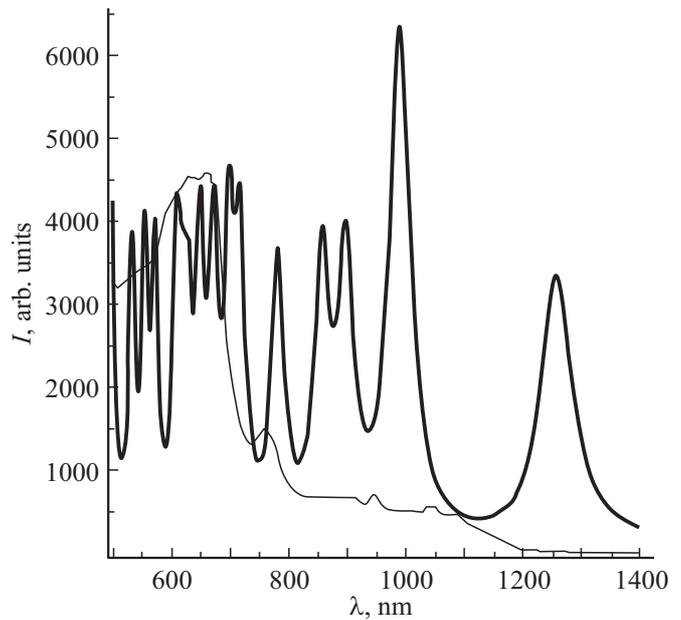
Результаты, изложенные в данном разделе, впервые частично были получены автором и Румянцевым в работе [39]. С целью сохранения логичности изложения, автор после небольших уточнений и сокращений счел необходимым привести их в данной статье подробно.

**2.2. Энергетический спектр и СОП № 11 фуллерена C<sub>84</sub> без учета ВУКВ**

Для того чтобы внести ясность в вопрос о важности учета кулоновских корреляций при изучении электрон-

**Таблица 2.** Энергетический спектр изомера № 11 фуллерена C<sub>84</sub> в рамках модели  $U = 0$  и  $B = -2.6$  eV ( $E$  — энергии уровней,  $L$  — номер оболочки,  $M$  — кратность вырождения уровня)

| $E$     | №  | $L$ | $M$ | $E$   | №  | $L$ | $M$ |
|---------|----|-----|-----|-------|----|-----|-----|
| -7.8    | 1  | 0   | 1   | 0.128 | 36 | 6   | 1   |
| -7.372  | 2  | 1   | 1   | 0.317 | 37 | 6   | 1   |
| -7.345  | 3  | 2   | 1   | 0.781 | 38 | 6   | 1   |
| -7.333  | 4  | 1   | 1   | 0.952 | 39 | 5   | 1   |
| 5-6.567 | 5  | 2   | 1   | 1.462 | 40 | 6   | 1   |
| -6.563  | 6  | 1   | 1   | 2.176 | 41 | 5   | 1   |
| -6.482  | 7  | 2   | 1   | 2.345 | 42 | 8   | 1   |
| -6.446  | 8  | 2   | 1   | 2.6   | 43 | 7   | 3   |
| -6.390  | 9  | 2   | 1   | 2.870 | 44 | 7   | 1   |
| -5.503  | 10 | 3   | 1   | 3.127 | 45 | 8   | 1   |
| -5.436  | 11 | 4   | 1   | 3.276 | 46 | 7   | 1   |
| -5.394  | 12 | 3   | 1   | 3.408 | 47 | 8   | 1   |
| -5.273  | 13 | 4   | 1   | 3.550 | 48 | 7   | 1   |
| -5.179  | 14 | 3   | 1   | 3.677 | 49 | 7   | 4   |
| -5.143  | 15 | 3   | 1   | 3.848 | 50 | 7   | 1   |
| -5.102  | 16 | 4   | 1   | 3.891 | 51 | 8   | 1   |
| -4.337  | 17 | 4   | 1   | 4.208 | 52 | 7   | 1   |
| -4.089  | 18 | 3   | 1   | 4.359 | 53 | 8   | 1   |
| -4.005  | 19 | 4   | 1   | 4.470 | 54 | 7   | 1   |
| -3.784  | 20 | 3   | 1   | 4.549 | 55 | 8   | 1   |
| -3.765  | 21 | 4   | 1   | 4.888 | 56 | 8   | 1   |
| -3.677  | 22 | 5   | 4   | 5.150 | 57 | 7   | 1   |
| -2.6    | 23 | 6   | 6   | 5.277 | 58 | 7   | 1   |
| -2.424  | 24 | 4   | 1   | 5.300 | 59 | 8   | 1   |
| -2.398  | 25 | 3   | 1   | 5.387 | 60 | 8   | 1   |
| -2.272  | 26 | 6   | 1   | 5.575 | 61 | 9   | 1   |
| -2.206  | 27 | 5   | 1   | 5.771 | 62 | 8   | 1   |
| -1.871  | 28 | 4   | 1   | 5.969 | 63 | 9   | 1   |
| -1.857  | 29 | 5   | 1   | 6.179 | 64 | 8   | 1   |
| -1.722  | 30 | 5   | 1   | 6.583 | 65 | 8   | 1   |
| -1.594  | 31 | 4   | 1   | 6.695 | 66 | 9   | 1   |
| -1.461  | 32 | 5   | 1   | 6.977 | 67 | 8   | 1   |
| -1.287  | 33 | 6   | 1   | 7.003 | 68 | 9   | 1   |
| -1.133  | 34 | 5   | 1   | 7.064 | 69 | 8   | 1   |
| -0.473  | 35 | 6   | 1   | 7.128 | 70 | 9   | 1   |
|         |    |     |     | 7.145 | 71 | 9   | 1   |



**Рис. 6.** СОП изомера № 11 фуллерена C<sub>84</sub> без учета ВУКВ.

ного строения углеродных наносистем, мы вычислили СОП рассматриваемого изомера в рамках модели  $U = 0$  и  $B = -2.6$  eV. Энергетический спектр, вычисленный в рамках этой модели, приведен в табл. 2. Видно, что щель между занятыми и вакантными состояниями равна 0.6 eV.

Моделирование СОП фуллеренов в рамках модели  $U = 0$  и  $B = -2.6$  eV, так же как и при учете ВУКВ будем выполнять в приближении молекулярных орбиталей. Только в отличие от случая ВУКВ переходы, формирующие СОП, будут иметь место уже не между хаббардовскими подзонами, а внутри одной зоны, в которой каждый уровень кратности вырождения  $M$  занят  $2M$ -электронами с противоположными спинами. В остальном же, выбор уровней, переходы между которыми формируют СОП, такие же, как и для случая  $U \sim 7$  и  $B = -1.0$  eV. Анализ энергетического спектра, приведенного в табл. 2, показывает, что полосы поглощения, формируемые разрешенными и запрещенными переходами, лежат в одной и той же области длин волн. Это, вследствие большей интенсивности первых по сравнению со вторыми, при построении СОП, позволяет пренебречь вкладом запрещенных переходов.

СОП рассматриваемого изомера, полученный в рамках модели  $U = 0$  и  $B = -2.6$  eV, совмещенный с экспериментальным, приведен на рис. 6. Видно, что теоретическая кривая СОП в рамках этой модели практически не имеет ничего общего с экспериментальной. Таким образом, исходя из этого, и учитывая хорошее совпадение кривой полученной с учетом ВУКВ, можно сделать вывод что, по крайней мере, для рассмотренного изомера модель  $U = 0$  и  $B = -2.6$  eV неприменима.

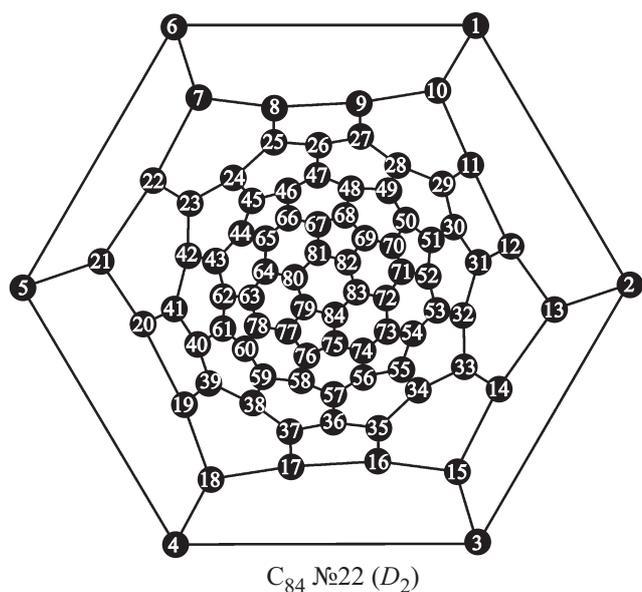


Рис. 7. Диаграмма Шлегеля изомера № 22 фуллерена  $C_{84}$ .

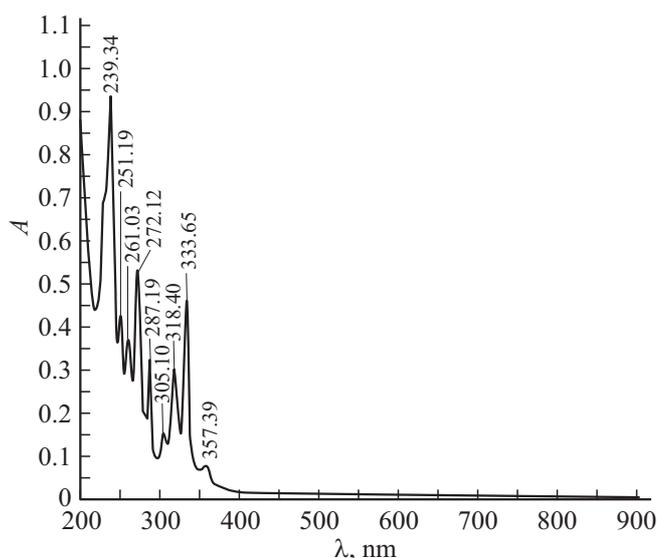


Рис. 8. Спектр оптического поглощения изомера № 22 фуллерена  $C_{84}$  измеренный в [31] (буквой  $A$  обозначена интенсивность поглощения в произвольных единицах).

### 3. Энергетический спектр и СОП изомера № 22 фуллерена $C_{84}$

Исследование энергетического спектра оптического поглощения изомера № 22 фуллерена  $C_{84}$  нами было проведено аналогично, исследованию изомера № 11, рассматриваемого фуллерена. Этот изомер является наиболее распространенным среди всех стабильных изомеров фуллерена  $C_{84}$  [40]. Он относится к группе симметрии  $D_2$ . Диаграмма Шлегеля этого изомера представлена на рис. 7. Спектр оптического поглощения этого изомера, измеренный в [31] представлен на рис. 8. Видно,

что его полосы поглощения лежат преимущественно в области коротких волн.

#### 3.1. Энергетический спектр и СОП изомера № 22 фуллерена $C_{84}$ с учетом ВУКВ

Энергетический спектр изомера № 22 с учетом ВУКВ, так же как и энергетический спектр изомера № 11, был получен в ПСФ. Результат приведен в табл. 3. Видно, что энергетический спектр содержит 134 уровня, из которых 67 уровней в основном состоянии полностью заполнены, и 67 уровней вакантны. В энергетическом спектре присутствуют по два трех- и шестикратно-вырожденных уровня, четыре уровня вырождены четырехкратно, восемь двукратно. Группа  $D_2$  имеет четыре неприводимых представления, а именно:  $A$ ,  $B_1$ ,  $B_2$ ,  $B_3$ , следовательно, энергетические уровни рассматриваемого изомера можно характеризовать по неприводимым представлениям этой группы. Такая классификация нами была сделана: колонка  $S$  в табл. 3 указывает неприводимое представление, которому соответствует энергетический уровень. Далее, следуя Ландау [41], в приближении молекулярных оболочек все энергетические уровни были распределены по молекулярным оболочкам  $L$ . Правила отбора для разрешенных переходов следующие:  $A \leftrightarrow B_1$ ,  $A \leftrightarrow B_2$ ,  $A \leftrightarrow B_3$ ,  $B_1 \leftrightarrow B_2$ ,  $B_1 \leftrightarrow B_3$ ,  $B_2 \leftrightarrow B_3$  [41]. Кроме того, учитывая сферическую симметрию, на дипольные переходы накладываются еще и дополнительные условия,  $\Delta L = \pm 1$  (переходы с  $\Delta L = 0$ , запрещены, так как оболочки сформированы чередованием четных и нечетных состояний).

На рис. 9 представлен СОП, который был получен с использованием указанных выше правил отбора. Сплошная линия — теоретическая кривая, пунктирная —

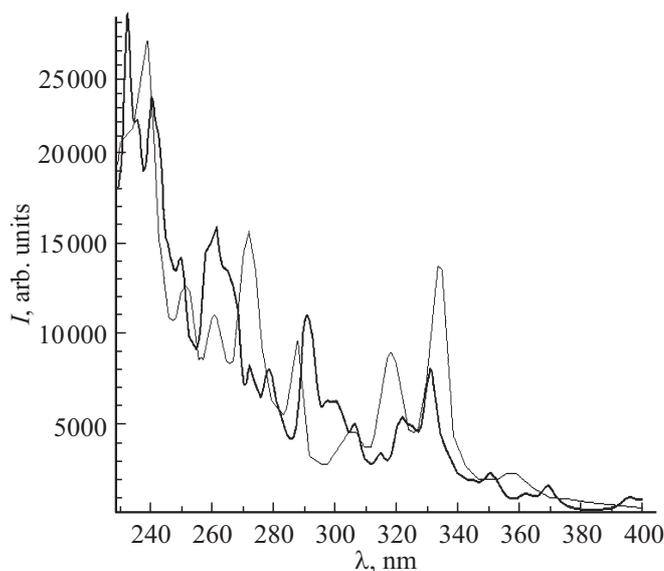


Рис. 9. СОП изомера № 22 фуллерена  $C_{84}$ , полученный с учетом ВУКВ и измеренный в [31]. Жирная линия — теория, тонкая — эксперимент.

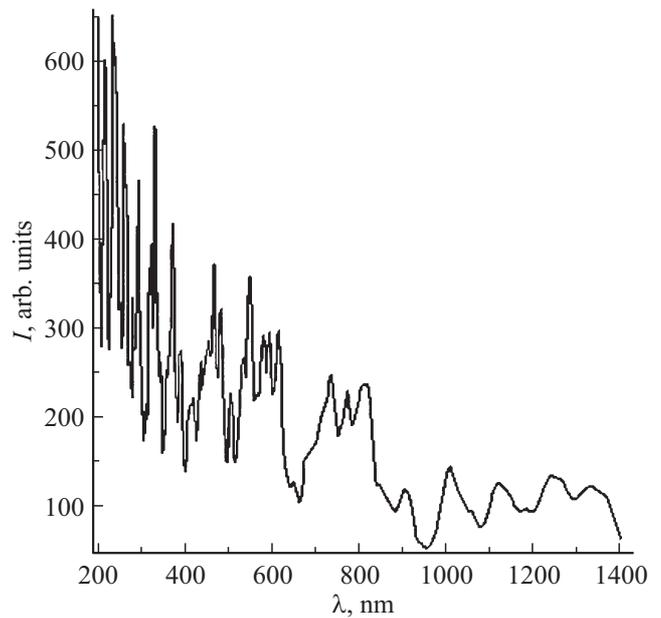
**Таблица 3.** Энергетический спектр изомера № 22 фуллере-на  $C_{84}$  в рамках модели  $B = -1.0$  eV и  $U \approx 7.0$  eV ( $E$  — энергия уровня,  $L$  — номер оболочки,  $M$  — кратность вырождения уровня,  $S$  — неприводимое представление, к которому относится уровень)

| $E$     | $N\theta$ | $M$ | $S$ | $E$     | $N\theta$ | $M$ | $S$ | $E$    | $N\theta$ | $M$ | $S$ |
|---------|-----------|-----|-----|---------|-----------|-----|-----|--------|-----------|-----|-----|
| -5.750  | 1         | 1   | A   | -1.336  | 46        | 4   | B1  | 2.083  | 91        | 1   | B2  |
| -5.583  | 2         | 1   | B1  | -1.276  | 47        | 1   | B1  | 2.115  | 92        | 1   | B1  |
| -5.577  | 3         | 1   | B3  | -1.2085 | 48        | 1   | A   | 2.140  | 93        | 1   | B3  |
| -5.571  | 4         | 1   | B2  | -1.208  | 49        | 1   | B2  | 2.268  | 94        | 1   | B3  |
| -5.264  | 5         | 1   | B2  | -1.075  | 50        | 1   | B3  | 2.276  | 95        | 1   | B2  |
| -5.264  | 6         | 2   | B3  | -1.052  | 51        | 1   | B1  | 2.395  | 96        | 1   | B2  |
| -5.2395 | 7         | 1   | A   | -1.003  | 52        | 1   | B2  | 2.428  | 97        | 2   | B3  |
| -5.203  | 8         | 1   | B1  | -0.769  | 53        | 1   | B2  | 2.502  | 98        | 1   | B1  |
| -4.862  | 9         | 1   | B1  | -0.764  | 54        | 1   | B1  | 2.540  | 99        | 1   | B3  |
| -4.815  | 10        | 1   | B3  | -0.750  | 55        | 1   | A   | 2.885  | 100       | 1   | A   |
| -4.802  | 11        | 1   | B2  | -0.664  | 56        | 2   | B3  | 2.932  | 101       | 1   | B2  |
| -4.794  | 12        | 2   | A   | -0.624  | 57        | 1   | A   | 3.063  | 102       | 1   | B1  |
| -4.750  | 13        | 1   | B3  | -0.581  | 58        | 1   | B3  | 3.351  | 103       | 1   | B1  |
| -4.707  | 14        | 1   | B2  | -0.468  | 59        | 1   | B2  | 3.467  | 104       | 1   | B2  |
| -4.402  | 15        | 1   | B2  | -0.420  | 60        | 1   | B1  | 3.505  | 105       | 1   | A   |
| -4.328  | 16        | 1   | B3  | -0.183  | 61        | 1   | B1  | 3.893  | 106       | 1   | B1  |
| -4.265  | 17        | 1   | B1  | -0.135  | 62        | 1   | B2  | 3.903  | 107       | 1   | B3  |
| -4.228  | 18        | 1   | B2  | -0.093  | 63        | 1   | B3  | 4.000  | 108       | 3   | B2  |
| -4.211  | 19        | 1   | A   | -0.052  | 64        | 1   | A   | 4.064  | 109       | 1   | B2  |
| -4.164  | 20        | 4   | B1  | -0.028  | 65        | 1   | B2  | 4.1401 | 110       | 1   | A   |
| -3.750  | 21        | 6   | A   | -0.018  | 66        | 1   | B3  | 4.234  | 111       | 1   | B1  |
| -3.681  | 22        | 1   | A   | -0.007  | 67        | 1   | B1  | 4.367  | 112       | 1   | B2  |
| -3.667  | 23        | 1   | B2  | 0.000   | 68        | 1   | A   | 4.385  | 113       | 1   | B3  |
| -3.635  | 24        | 1   | B1  | 0.167   | 69        | 1   | B1  | 4.414  | 114       | 4   | B1  |
| -3.610  | 25        | 1   | B3  | 0.173   | 70        | 1   | B3  | 4.475  | 115       | 1   | B1  |
| -3.482  | 26        | 1   | B3  | 0.179   | 71        | 1   | B2  | 4.542  | 116       | 1   | B2  |
| -3.474  | 27        | 1   | B2  | 0.485   | 72        | 1   | B2  | 4.675  | 117       | 1   | B3  |
| -3.355  | 28        | 1   | B2  | 0.486   | 73        | 2   | B3  | 4.698  | 118       | 1   | B1  |
| -3.322  | 29        | 2   | B3  | 0.511   | 74        | 1   | A   | 4.747  | 119       | 1   | B2  |
| -3.248  | 30        | 1   | B1  | 0.547   | 75        | 1   | B1  | 4.981  | 120       | 1   | B2  |
| -3.210  | 31        | 1   | B3  | 0.888   | 76        | 1   | B1  | 4.985  | 121       | 1   | B1  |
| -2.865  | 32        | 1   | A   | 0.935   | 77        | 1   | B3  | 5.000  | 122       | 1   | A   |
| -2.818  | 33        | 1   | A   | 0.948   | 78        | 1   | B2  | 5.086  | 123       | 2   | B3  |
| -2.687  | 34        | 1   | B1  | 0.956   | 79        | 1   | A   | 5.126  | 124       | 1   | A   |
| -2.399  | 35        | 1   | B1  | 0.986   | 80        | 1   | A   | 5.169  | 125       | 1   | B3  |
| -2.283  | 36        | 1   | B2  | 1.000   | 81        | 1   | B3  | 5.282  | 126       | 1   | B2  |
| -2.245  | 37        | 1   | A   | 1.043   | 82        | 1   | B2  | 5.330  | 127       | 1   | B1  |
| -1.86   | 38        | 1   | B1  | 1.348   | 83        | 1   | B2  | 5.567  | 128       | 1   | B1  |
| -1.847  | 39        | 1   | B3  | 1.422   | 84        | 1   | B3  | 5.615  | 129       | 1   | B2  |
| -1.750  | 40        | 3   | B2  | 1.485   | 85        | 1   | B1  | 5.657  | 130       | 1   | B3  |
| -1.686  | 41        | 1   | B2  | 1.522   | 86        | 1   | B2  | 5.698  | 131       | 1   | A   |
| -1.610  | 42        | 1   | A   | 1.5389  | 87        | 1   | A   | 5.722  | 132       | 1   | B2  |
| -1.516  | 43        | 1   | B1  | 1.586   | 88        | 4   | B1  | 5.732  | 133       | 1   | B3  |
| -1.383  | 44        | 1   | B2  | 2.000   | 89        | 6   | A   | 5.743  | 134       | 1   | B1  |
| -1.365  | 45        | 1   | B3  | 2.069   | 90        | 1   | A   |        |           |     |     |

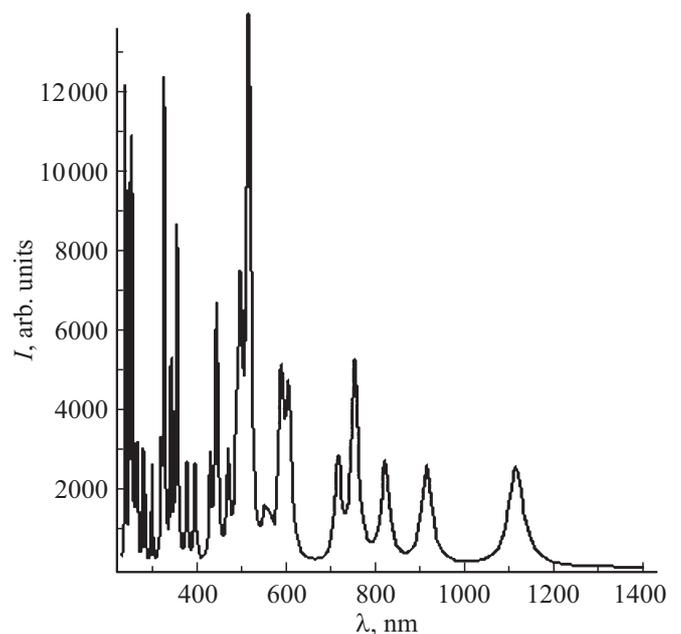
эксперимент. Из анализа кривых СОП видно, две полосы поглощения 235 и 205 nm, скорее всего в эксперименте не разрешается, и вместо них в эксперимент показывает полосу поглощения 240 nm. Полосы поглощения на теоретической кривой с максимумами при 260, 290, 320 и 340 nm, незначительно смещены от максимумов

соответствующих полос поглощения на экспериментальной кривой. Наибольшее отклонение максимумов полос поглощения на экспериментальной и теоретической кривых составляет  $\sim 10$  nm. Это наблюдается в области от 260 до 280 nm. В целом, наблюдается хорошее согласие теории с экспериментом.

На рис. 10 представлен СОП полученный на запрещенных переходах. Учитывая, что интенсивность таких переходов минимум на порядок ниже, а также, что разрешенные и запрещенные переходы имеют место в одной области длин волн, этими переходами можно пренебречь.



**Рис. 10.** СОП изомера № 22 фуллере-на  $C_{84}$ , полученный с учетом ВУКВ на запрещенных переходах.



**Рис. 11.** СОП изомера № 22 фуллере-на  $C_{84}$ , без учетом ВУКВ.

**Таблица 4.** Энергетический спектр изомера № 22 фуллере-на  $C_{84}$  в рамках модели  $U = 0$  и  $B = -2.6$  eV,  $E$  — энергия уровня,  $M$  — кратность вырождения уровня,  $S$  — неприводимое представление, к которому относится уровень

| $E$    | $M$ | $S$ | $E$   | $M$ | $S$ |
|--------|-----|-----|-------|-----|-----|
| -6.604 | 1   | A   | 2.108 | 1   | B1  |
| -6.171 | 1   | B1  | 2.411 | 1   | B2  |
| -6.153 | 1   | B3  | 2.51  | 1   | A   |
| -6.138 | 1   | B2  | 3.519 | 1   | B1  |
| -5.342 | 1   | B2  | 3.545 | 1   | B3  |
| -5.341 | 2   | B3  | 3.796 | 3   | B2  |
| -5.277 | 1   | A   | 3.962 | 1   | B2  |
| -5.182 | 1   | B1  | 4.160 | 1   | A   |
| -4.296 | 1   | B1  | 4.404 | 1   | B1  |
| -4.173 | 1   | B3  | 4.750 | 1   | B1  |
| -4.138 | 1   | B2  | 4.797 | 1   | B3  |
| -4.117 | 2   | A   | 4.873 | 4   | B1  |
| -4.004 | 1   | B2  | 5.031 | 1   | B1  |
| -3.891 | 1   | B2  | 5.204 | 1   | A   |
| -3.100 | 1   | B2  | 5.206 | 1   | B2  |
| -2.907 | 1   | B3  | 5.552 | 1   | B3  |
| -2.743 | 1   | B1  | 5.611 | 1   | B1  |
| -2.647 | 1   | B2  | 5.739 | 1   | B2  |
| -2.603 | 1   | A   | 6.346 | 1   | B2  |
| -2.481 | 4   | B1  | 6.358 | 1   | B1  |
| -1.404 | 6   | A   | 6.396 | 1   | A   |
| -1.226 | 1   | A   | 6.620 | 2   | B3  |
| -1.189 | 1   | B2  | 6.723 | 1   | A   |
| -1.105 | 1   | B1  | 6.835 | 1   | B3  |
| -1.039 | 1   | B3  | 7.130 | 1   | B2  |
| -0.707 | 1   | B3  | 7.255 | 1   | B1  |
| -0.687 | 1   | B2  | 7.870 | 1   | B1  |
| -0.377 | 1   | B2  | 7.995 | 1   | B2  |
| -0.291 | 2   | B3  | 8.104 | 1   | B3  |
| -0.098 | 1   | B1  | 8.212 | 1   | A   |
| 0.000  | 1   | B3  | 8.274 | 1   | B2  |
| 0.897  | 1   | A   | 8.300 | 1   | B3  |
| 1.019  | 1   | B2  | 8.327 | 1   | B1  |
| 1.361  | 1   | B1  |       |     |     |

### 3.2. Энергетический спектр и СОП изомера № 22 фуллере-на $C_{84}$ в рамках модели $B = -2.6$ и $U = 0$ eV

Энергетический спектр рассматриваемого изомера без учета внутриузельного кулоновского взаимодействия представлен в табл. 4. Энергетический спектр состоит из 67 уровней. Каждый уровень заполнен или может быть  $2M$ -электронами. Анализ энергетического спектра, приведенного в таблице, показывает, что, так же как и в случае изомера № 11, разрешенные и запрещенные переходы формируют полосы поглощения, лежащие в одной и той же области длин волн и что вкладом последних в СОП можно пренебречь.

СОП рассматриваемого изомера, полученный в рамках модели  $U = 0$  и  $B = -2.6$  eV, приведен на рис. 11. Видно, что теоретическая кривая СОП в рамках этой модели простирается до 1200 nm, имеет резкие пики

полос поглощения в области длин волн 500, 750 и 1100 nm, чего на экспериментальной кривой не наблюдается. Таким образом, учитывая, что кривая СОП, полученная с учетом ВУКВ, так же как и в случае изомера № 11, можно сделать вывод что модель  $U = 0$  и  $B = -2.6$  eV неприменима.

## 4. Заключение

Таким образом, проведенное нами исследование электронных свойств изомеров № 11 и 22 фуллере-на  $C_{84}$ , убедительно показывает, что корректное описание оптических свойств этих систем без учета внутриузельного кулоновского взаимодействия невозможно. Очевидно, что это обстоятельство требует существенного пересмотра природы электронных свойств, как фуллеренов, так и УНТ с привлечением модели Хаббарда.

### Финансирование работы

Исследование выполнено в рамках государственного задания Министерства образования и науки Российской Федерации „Исследование фуллеренов и углеродных нанотрубок как сильно коррелированных  $\pi$ -электронных систем“ № 3.5976.2017/8.9.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] А.А. Левин. Введение в квантовую химию твердых тел. Химия, М. (1974). 237 с.
- [2] T.O. Wehling, E. Şaşıoğlu, C. Friedrich, A.I. Lichtenstein, M.I. Katsnelson, S. Blügel. Phys. Rev. Lett. **106**, 236805 (2011).
- [3] P.O. Зайцев. Письма в ЖЭТФ **94**, 224 (2011).
- [4] J. Hubbard. Proc. Roy. Soc. **276**, 238 (1963).
- [5] M.P. Lo'pez Sancho, M.C. Munoz, L. Chico. Phys. Rev. B **63**, 165419 (2000).
- [6] T. Sagawa. J. Phys. Soc. Jpn **21**, 49 (1966).
- [7] P.R. Wallace. Phys. Rev. **71**, 622 (1947).
- [8] J.W.G. Wilder, L.C. Venema, A.G. Rinzler, R.E. Smalley, C. Dekker. Nature **391**, 59 (1998).
- [9] H. Kuzmany, B. Burger, M. Hulman, J. Kürti, A.G. Rinzler, R.E. Smalley. Europhys. Lett. **44**, 518 (1998).
- [10] Philip Kim, Teri W. Odom, Jin-Lin Huang, Charles M. Lieber. Phys. Rev. Lett. **82**, 1225 (1999).
- [11] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito. Phys. Rev. B **45**, 6234 (1992).
- [12] M. Miao. Carbon **49**, 3755 (2011).
- [13] D.D. Michael, J.M. Alford. Nature **393**, 668 (1998).
- [14] M. Zalibera, A.A. Popov, M. Kalbac, P. Rapta, L. Dunsch. Chemistry — A Eur. J. **14**, 9960 (2008).
- [15] P.W. Fowler, D.E. Manolopoulos. An Atlas of Fullerenes. Oxford University Press, Oxford (1995). 416 p.
- [16] E.H. Lieb, F.Y. Wu. Phys. Rev. Lett. **20**, 25, 1445 (1968).

- [17] З.О. Зайцев, Диаграммные методы в теории сверхпроводимости и магнетизма. Едиториал УРСС, М. (2004). 175 с.
- [18] Ю.А. Изюмов. УФН **167**, 465 (1997).
- [19] Ю.А. Изюмов, В.И. Анисимов. Электронная структура соединений с сильными корреляциями. НИЦ „Регулярная и хаотическая динамика“, Ижевск, (2009). 375 с.
- [20] В.В. Лоскутов, Г.И. Миронов, Р.Р. Нигматуллин. ФНТ **22**, 282 (1996).
- [21] Г.И. Миронов. ФТТ **50**, 182 (2008).
- [22] Г.И. Миронов. ФТТ **49**, 527 (2007).
- [23] А.И. Мурзашев. ЖЭТФ **135** (2009).
- [24] А.И. Мурзашев. Изв. вузов, Физика **53**, 10, 47 (2010).
- [25] Г.И. Миронов, А.И. Мурзашев. ФТТ **53**, 2273(2011).
- [26] А.И. Мурзашев, Е.О. Шадрин. ЖЭТФ **145**, 1161 (2014).
- [27] А.И. Мурзашев, Т.Э. Назарова. ЖЭТФ **146**, 1026 (2014).
- [28] Г.И. Миронов. ФНТ **31**, 1388 (2005).
- [29] M. Zalibera, P. Rapta, A.A. Popov, L. Dunsch. J. Phys. Chem. C **113**, 5141 (2009).
- [30] А.Р. Хаматгалимов. Дис. докт. хим. наук. КФУ, Казань (2015).
- [31] M. Zalibera, P. Rapta, A.A. Popov. J. Phys. Chem. C **113**, 5141 (2009).
- [32] T.J.S. Dennis, T. Kai, K. Asato, T. Tomiyama, H. Shinohara, T. Yoshida, Y. Kobayashi, H. Ishiwatari, Y. Miyake, K. Kikuchi, Y. Achiba. J. Phys. Chem. A **103**, 8747 (1999).
- [33] В.И. Коваленко, Р.А. Туктамышева, А.Р. Хаматгалимов. Журн. физ. химии **88**, 81 (2014).
- [34] А.В. Николаев, Б.Н. Платухин. Успехи химии **79**, 803 (2010).
- [35] Б.В. Лобанов, А.И. Мурзашев. Изв. вузов. Физика **59**, 6, 88 (2016).
- [36] E. Kaxiras. Atomic and Electronic Structure of Solids. Cambridge Univ. Press, Cambridge (2003).
- [37] Б.В. Лобанов, А.И. Мурзашев. ФТТ **59**, 409 (2017).
- [38] И.Е. Кареев, В.П. Бубнов, А.И. Котов. ФТТ **59**, 200 (2017).
- [39] А.И. Мурзашев, И.А. Румянцев. Изв. вузов. Физика **61**, 1, 40 (2018).
- [40] T. Jovanovic, D. Koruga, B. Jovancic. J. Nanomater. **2014**, 701312 (2014).
- [41] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Квантовая механика. Нерелятивистская теория. Физматлит, М. (2002). 498 с.

Редактор Т.Н. Василевская