

Фуллерен C_{60} как псевдоатом икосаэдрической симметрии

А.В.Николаев, Б.Н.Плахутин

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фrumкина Российской академии наук
119991 Москва, Ленинский просп., 31, факс (495) 952–5308*

*Институт катализа им. Г.К.Борескова Сибирского Отделения Российской академии наук
630090 Новосибирск, просп. Акад. Лаврентьева, 5, факс (383) 330–8056*

Обсуждены уникальные особенности электронного строения и спектров фуллерена C_{60} (I_h) и его ионов, обусловленные икосаэдрической симметрией. Рассмотрены проблемы так называемого «случайного» вырождения термов в открытых электронных оболочках g^N и h^N (соответствующих четырех- и пятикратному вырождению молекулярных орбиталей) и аномального («не-бетевского») расщепления термов в конфигурации h^N . Задача описания таких термов возникает при исследовании ионизированных и возбужденных состояний молекулы C_{60} и ее различных производных. Детально рассмотрен новый подход к описанию ионов $C_{60}^{m\pm}$, основанный на представлении фуллерена C_{60} (I_h) как (псевдо)атома икосаэдрической симметрии. Подход основан на представлении молекулярных орбиталей C_{60} в виде разложения по атомным орбиталям, центрированным в начале координат (в центре молекулы C_{60}) и мультипольном разложении межэлектронного взаимодействия. Рассмотрены спектры энергий фуллерена и ионов $C_{60}^{m\pm}$, магнитные моменты и оптические дипольные переходы. Проведено сравнение результатов расчетов с данными неэмпирических расчетов и с экспериментальными данными.

Библиография — 119 ссылок.

Оглавление

I. Введение	803
II. Уникальные особенности электронного строения и спектров систем икосаэдрической симметрии	805
III. Разложение молекулярных орбиталей фуллерена C_{60} в ряд по сферическим гармоникам	813
IV. Метод мультипольных взаимодействий	817
V. Энергетический спектр многоэлектронных термов. Правила Хунда	820
VI. Электронные и оптические переходы	825
VII. Заключение	828

I. Введение

Со времени открытия¹ в 1985 г. молекула фуллерена C_{60} привлекает внимание специалистов из различных областей химии и физики. Исследованию этой уникальной молекулы и ее различных производных (эндофуллеренов, фуллеридов и др.) посвящено огромное число экспериментальных и теоре-

тических работ, ряд обзоров и монографий.^{2–8} К настоящему времени сформировалось целое направление в физической органической химии, которое получило название «химия фуллеренов». Особый интерес к этой молекуле со стороны специалистов в области квантовой химии обусловлен, в первую очередь, ее высокой симметрией: симметрия фуллерена C_{60} — группа преобразований икосаэдра I_h — самая высокая из всех известных молекулярных (финитных) групп симметрии. Отличительная особенность молекул такой симметрии — появление новых типов электронных оболочек (электронных конфигураций) g^N и h^N с кратностью вырождения 4 и 5 соответственно, не встречающихся в системах более низкой симметрии и характеризующихся рядом нетривиальных особенностей.

Нейтральная молекула C_{60} обладает замкнутой оболочкой, что значительно упрощает ее теоретическое описание, так как для решения многих задач достаточно ограничиться одноэлектронным приближением. По-настоящему сложная теоретическая задача возникает при исследовании ионизированных и возбужденных состояний C_{60} , а также соединений на основе C_{60} , когда происходит перенос заряда (одного или нескольких электронов) с верхней заполненной молекулярной орбитали (ВЗМО) симметрии h_u на нижнюю свободную

А.В.Николаев. Доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник ИФХЭ, доцент МФТИ.

Телефон: (495) 429–9466, e-mail: alex_benik@mail.ru

Область научных интересов: многоэлектронные эффекты, электронное строение молекул и твердых тел, связь между электронным строением и физическими свойствами соединений.

Б.Н.Плахутин. Доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории квантовой химии ИК СО РАН.

Телефон: (383) 326–9423, e-mail: Plakhutin@catalysis.ru

Область научных интересов: квантовая химия, теория открытых электронных оболочек, системы высокой симметрии, молекулярная спектроскопия, теория интегральных инвариантов.

Дата поступления 28 января 2010 г.

молекулярную орбиталь (НСМО) типа t_{1u} . Перенос заряда на C_{60} — типичное явление для фуллеридов щелочных металлов A_nC_{60} , где $A = K, Rb, Cs$ ($n = 1-6$). В таком случае возникают ситуации, когда на одной открытой оболочке находятся несколько эквивалентных электронов (электронные конфигурации t^N , g^N и h^N). Это существенно многоэлектронная задача, рассмотрению которой и посвящен данный обзор. Изучение электронных свойств молекулярных анионов C_{60}^{n-} необходимо, в частности, для понимания таких явлений, как полимеризация, переход металл–изолятор, магнитное упорядочение и сверхпроводимость, которые наблюдаются в соединениях A_nC_{60} .⁴⁻⁸ Кроме того, многоэлектронные эффекты становятся значимыми и при описании оптических спектров нейтральной молекулы C_{60} .^{9,10} Применение неэмпирических квантовохимических методов показывает, что мы еще далеки от точной идентификации полос переходов даже в случае нейтральной молекулы C_{60} .¹¹ Вместе с тем многие явления можно понять качественно (а иногда и охарактеризовать количественно) в рамках простой модели, рассматривая фуллерен C_{60} как своеобразный псевдоатом икосаэдрической симметрии.¹²

Обзор построен следующим образом. После краткого введения (раздел I) обсуждаются уникальные особенности электронных спектров в системах икосаэдрической симметрии с открытыми оболочками g^N и h^N на основе теории «интегральных инвариантов» (раздел II). В разделе III вводятся угловые зависимости валентных молекулярных оболочек h_u , t_{1u} и t_{1g} , которые используются в методе мультипольных многоэлектронных взаимодействий (раздел IV). Эта техника затем применяется для описания различных зарядовых состояний C_{60} — анионов C_{60}^{n-} и катионов C_{60}^{m+} (раздел V). Там же установлена связь между теорией интегральных инвариантов и теорией мультипольного разложения, представлены полученные спектры энергии и магнитные моменты, обсуждены правила Хунда и проведено сравнение с другими расчетами. В разделе VI рассмотрены дипольные переходы C_{60}^{2-} и C_{60}^{3-} , а также обсуждены оптические переходы нейтральной молекулы C_{60} . В заключительном разделе VII сформулированы основные выводы по исследованию молекулярных ионов $C_{60}^{n\pm}$.

1. Краткая история открытия молекулы C_{60}

Во второй половине 1980-х годов были открыты углеродные кластеры, названные позднее фуллеренами.¹³ Само открытие произошло в результате сотрудничества двух научных групп, работавших в разных областях.⁸ Первая группа, состоявшая из астрофизиков и спектроскопистов, под руководством Крото изучала ИК-спектры межзвездных углеродных кластеров.^{14,15} Вторая группа, возглавляемая Смолли, проводила синтез углеродных структур путем испарения углерода под действием лазерного излучения.¹⁶ Среди полученных кластеров сразу же выделили структуру из 60 атомов углерода, которая получила название бакминстерфуллерен (buckminsterfullerene).¹ Это и была та самая высокосимметричная каркасная структура, которую мы сейчас называем молекулой C_{60} .

Структура усеченного икосаэдра для молекулы бакминстерфуллерена, или сокращенно — «бакибола» (bucky ball) — была выбрана не столько исходя из критерия высокой молекулярной симметрии, сколько исходя из экспериментально наблюдавшейся стабильности ее электронного строения. В самом деле, в такой структуре каждый атом находится в четырехвалентном состоянии, которое характерно для атома

углерода. При этом все четыре валентных электрона участвуют в химической связи: один s- и два p-электрона гибридизуются (sp^2 -гибридизация) с образованием трех σ -связей, образующих каркас молекулы C_{60} . Оставшийся p-электрон участвует в образовании более слабой π -связи. Заметим, что структура усеченного икосаэдра необязательно приводит к одинаковым длинам связей. Действительно, экспериментально обнаружено, что в молекуле C_{60} можно выделить два типа связей между атомами углерода. Они получили название «двойной» и «одинарной», но эти термины скорее феноменологические. Важно отметить, что все 60 атомов в молекуле при этом остаются эквивалентными, и от каждого атома исходит одна двойная связь ($R_6 = 1.404 \text{ \AA}$) и две одинарные ($R_5 = 1.448 \text{ \AA}$),¹⁷⁻¹⁹ которые замыкаются на соседних атомах (рис. 1). Молекулярная симметрия C_{60} (или группа преобразований икосаэдра) I_h состоит из 120 операций.⁸ (Группа I , в которой в отличие от I_h нет операции инверсии, содержит 60 преобразований.) Именно благодаря такой высокой симметрии форма молекулы близка к сферической, и плоскую «выкройку» футбольного мяча делают в форме усеченного икосаэдра.

Усеченный икосаэдр содержит 60 вершин и 90 ребер. При этом 20 граней представляют собой неправильные шестиугольники (с осью симметрии третьего порядка), а 12 граней — правильные пятиугольники (ось симметрии пятого порядка). До открытия молекулы C_{60} исследователи в области физики твердого тела не уделяли должного внимания точечным группам икосаэдра — I и I_h , поскольку они считались экзотическими.

В 1990 г. в науке о фуллеренах произошел настоящий прорыв. Кретчмер, Хаффман и др. смогли успешно синтезировать кристаллы C_{60} и C_{70} в макроскопических количествах.^{20,21} До этого открытия C_{60} и C_{70} изучали методами масс-спектрометрии исключительно в газовой фазе.²² Кретчмер и Хаффман назвали кристаллы C_{60} и C_{70} фуллеритами.

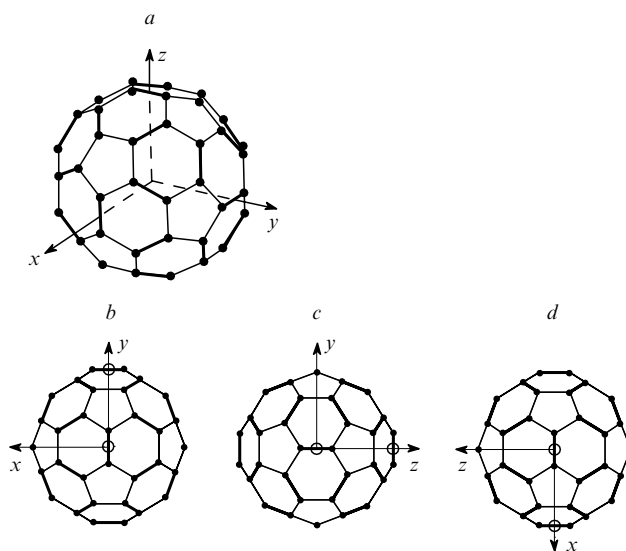


Рис. 1. Стандартная ориентация молекулы C_{60} .

a — трехмерное изображение, $b-d$ — три проекции на координатные плоскости: b — xy -проекция, c — yz -проекция, d — zx -проекция. Связи C—C показаны тонкими, а C=C — утолщенными линиями. Третья ось пересекает двойную связь в середине (светлый кружок). Эта координатная ось одновременно является молекулярной осью второго порядка, а координатные плоскости — плоскостями симметрии.

По своей природе это молекулярные кристаллы, где C_{60} (или C_{70}) находятся в узлах соответствующей кристаллической решетки. Метод получения C_{60} и C_{70} , разработанный Кретчером и Хаффманом, сыграл большую роль в изучении этих молекул и их кристаллов, и послужил базой для последующих открытий.

Фуллериты можно допировать. В результате получают соединения, называемые фуллеридами. Наиболее исследованным фуллеридом является кристалл C_{60} , допированный атомами щелочных металлов. В качестве допанта можно также использовать атомы редкоземельных металлов, иода и кислорода.⁵ В настоящее время удалось экспериментально получить и исследовать фуллериды A_nC_{60} , где n меняется в довольно широких пределах: $n = 1-4, 6$ и 10 .²³⁻²⁹ Способность молекулярного кристалла C_{60} образовывать соединения с другими атомами (допантами), среди прочего, обусловлена наличием (или отсутствием) свободного места в межузельном пространстве между относительно большими молекулами C_{60} . Среди щелочноземельных фуллеридов C_{60} выделяются соединения со стехиометрией A_3C_{60} ($A = Na, K, Rb$ или Cs). Они известны в первую очередь своими сверхпроводящими свойствами с относительно высокой температурой перехода в сверхпроводящее состояние (T_c).³⁰ Однако кроме сверхпроводимости в фуллеридах щелочных металлов наблюдаются и другие явления: переходы металл – изолятор, полимеризация, фазовые переходы и магнитные аномалии.^{2, 5-8}

2. Задача описания многоэлектронного строения анионов C_{60}^{n-} и катионов C_{60}^{m+}

Фуллериды щелочноземельных металлов A_nC_{60} можно охарактеризовать как ионные молекулярные кристаллы. Их главная особенность — перенос заряда с атома щелочного металла на фуллерен C_{60} . Экспериментально перенос заряда подтверждается измерением сдвигов Найта в металлических фуллеридах.^{31, 32} Поэтому в узлах кристаллической решетки находится не нейтральная молекула C_{60} , а фактически молекулярный анион C_{60}^{n-} . Этот анион ведет себя как отдельный элемент — квазиэлемент, или квазиатом,⁶ — в огромном числе соединений на основе фуллеренов.

Таким образом, для понимания физико-химических свойств A_nC_{60} в качестве первого шага представляется необходимым изучить электронные свойства C_{60}^{n-} . Отметим, что определенные трудности возникают уже при интерпретации экспериментальных данных (к примеру, тех же сдвигов Найта в заряженных фуллеренах^{33, 34}) или при сопоставлении оптических полос и теоретического спектра энергий. Для их преодоления требуется независимый теоретический анализ. На решение данной проблемы в первую очередь и направлен настоящий обзор. Следует также отметить, что в общем случае ($n \neq 1$) подразумевается многоэлектронная задача, когда на открытой молекулярной оболочке находится n эквивалентных электронов.^{12, 35, 36} Что же касается нейтральной молекулы, то это другая задача, которая решается в рамках одноэлектронного подхода. Первые расчеты молекулы фуллерена основывались на модели Хюккеля.³⁷⁻³⁹

Поскольку C_{60} является акцептором электронов, то трудно найти соединение, в котором эта молекула находилась бы в положительном зарядовом состоянии, т.е. фактически отдавала бы электроны другому элементу. Сложности, возникающие при химическом окислении фуллеренов, обсуждаются в обзоре Рида и Болскара.³³ Тем не менее в работах⁴⁰⁻⁴² утверждается, что в соединениях $(AsF_6)_2C_{60}$ и

$(SbF_6)C_{60}$ образуется катион C_{60}^{2+} . Таким образом, возникает задача описания многоэлектронного спектра молекулярных катионов C_{60}^{m+} ($m = 2, 3, \dots, 8$), которая также рассматривается в настоящем обзоре. Кроме практического интереса определение структуры электронного спектра C_{60}^{m+} представляет собой и нетривиальную теоретическую задачу,⁴³⁻⁶² принимая во внимание необычно высокую степень вырождения (пятикратную) молекулярной h_u -оболочки, а также соответствующие вибранные (ян – теллеровские) взаимодействия.

В данном обзоре считается, что молекула C_{60} и молекулярные ионы обладают симметрией икосаэдра, т.е. подразумевается, что 60 ядер атомов углерода находятся в том же положении, что и в нейтральной молекуле C_{60} . Для ян – теллеровской задачи⁵³⁻⁶⁴ — вибранный искажения геометрии C_{60}^{m+} или C_{60}^{n-} — рассмотренные ниже энергии и функции выступают в качестве начального и абсолютно необходимого приближения. К примеру, известно, что вибранный мода будет активной, если $[G_{el}]^2$ содержит G_{vib} .^{63, 64} Здесь G_{el} — неприводимое представление (симметрия) основного электронного состояния, а G_{vib} — симметрия соответствующей колебательной моды. Таким образом, для подобного анализа уже на данном этапе необходимо знать симметрию электронных уровней молекулы. Кроме того, есть основания считать, что статический эффект Яна – Теллера довольно мал для C_{60}^{n-} , и ситуацию в целом можно охарактеризовать как динамический эффект, когда молекула в среднем сохраняет свою симметрию. Во всяком случае экспериментально (методом нейтронной дифракции) искажения углеродных связей в C_{60} наблюдались только в кристаллах AC_{60} ($A = Rb, Cs$) при образовании цепочки из мономеров C_{60} .⁶⁵ В остальных случаях молекулы C_{60} сохраняли свою форму, а вибранные взаимодействия для них оценены в 0.1–0.2 эВ. Ниже увидим, что расщепление самого верхнего и самого нижнего электронных термов в несколько раз больше приведенного значения. Это означает, что эффект Яна – Теллера в данном случае можно изучать в приближении слабого (или среднего) электронно-колебательного взаимодействия.⁶⁴

II. Уникальные особенности электронного строения и спектров систем икосаэдрической симметрии

Проблемы, связанные с описанием электронного строения систем икосаэдрической симметрии с открытыми оболочками g^N и h^N , аналогов которых нет в других молекулярных системах, вызвали большой теоретический интерес исследователей различных научных школ. В данном разделе кратко охарактеризованы основные подходы к решению этих задач и приведены некоторые результаты, иллюстрирующие новые идеи и проблемы, которые возникли при рассмотрении подобных систем.

1. Теория интегральных инвариантов

Важные результаты получены в рамках нового теоретико-группового подхода — теории «интегральных инвариантов», разработанной Плахутиным⁴³⁻⁵⁰ для анализа спектра электронных состояний в молекулярных системах высокой симметрии с вырожденными открытыми оболочками γ^N ($\gamma = e, t, g, h$; N — число электронов). Основу этой теории составляет представление интегралов кулоновского межэлектронного взаимодействия

$$\langle i, j | k, l \rangle = \int \phi_i^*(1) \phi_j(1) \frac{1}{r_{12}} \phi_k^*(2) \phi_l(2) dv_1 dv_2$$

(числа 1 и 2 — номера электронов, r_{12} — расстояние между ними) на вырожденных молекулярных орбиталях ($\phi_i, \phi_j, \phi_k, \phi_l \in \gamma$) и энергий термов $^{2S+1}\Gamma$ (величина $2S+1$ — описывает спиновую мультиплетность, Γ — неприводимое представление), возникающих из конфигурации γ^N , в терминах «интегральных инвариантов» $H^k(\gamma\gamma)$,

$$\langle i, j | k, l \rangle = \sum_k \alpha^{(k)}(i, j, k, l) \times H^k(\gamma\gamma), \quad (1)$$

$$E(^{2S+1}\Gamma, \gamma^N) = \sum_k c^{(k)}(^{2S+1}\Gamma, \gamma^N) \times H^k(\gamma\gamma), \quad (2)$$

где $\alpha^{(k)}(i, j, k, l)$ и $c^{(k)}(^{2S+1}\Gamma, \gamma^N)$ — коэффициенты разложения. Энергетические величины $H^k(\gamma\gamma)$, названные «интегральными инвариантами»,⁴³ являются молекулярными аналогами интегралов Слэтера⁶⁶ $F^k(l)$ для атомной оболочки l ($l = s, p, d, \dots$), а разложения (1), (2) в целом аналогичны классическим разложениям интегралов межэлектронного взаимодействия на вырожденных атомных орбиталях и энергий атомных состояний $(^{2S+1}L, l^N)$ по интегралам Слэтера (или, что в данном случае эквивалентно, по параметрам Рака⁶⁷ $A_{ll}, B_{ll}, \dots$).

Число членов в разложениях (1) и (2), т.е. число интегральных инвариантов (обозначаемое ниже $L_{\gamma, \Omega}$) — фундаментальная характеристика электронной оболочки γ и группы точечной симметрии Ω . Эти числа для всех групп молекулярной симметрии и электронных оболочек приведены в табл. 1. Методы построения интегральных инвариантов $H^k(\gamma\gamma)$ в виде комбинаций уникальных по симметрии интегралов межэлектронного взаимодействия и вычисления

Таблица 1. Числа интегральных инвариантов $H^k(\gamma\gamma)$ для систем с открытой электронной оболочкой γ^N .

Точечные группы симметрии (Ω)	γ^N	$\dim \gamma$	Число инвариантов ($L_{\gamma, \Omega}$)
<i>Финитные (конечные) группы^a</i>			
Тетрагональные группы (D_{4h}, C_{4v}, D_{2d}) и неприводимые представления e_k в группах D_{4kh} и D_{2kd} при $k = 2, 3, \dots$	e^N	2	3
Все группы, имеющие двумерное неприводимое представление, кроме тетрагональных	e^N, π^N	2	2
Кубические группы (T_d, O, O_h)	t^N	3	3
Икосаэдрические группы (I, I_h)	t^N	3	2
	g^N	4	3
	h^N	5	5
<i>Непрерывные группы^b</i>			
Атом (группа трехмерных вращений $O^+(3)$) с конфигурацией l^N ($l = p, d, \dots$)	p^N	3	2
	d^N	5	3
Ортогональная группа $O^+(4)$	$(10)^N$	4	2
Ортогональная группа $O^+(5)$	$(10)^N$	5	2

^a Данные из работы⁴³.

^b Данные для атома из работы⁶⁶, данные для групп $O^+(4)$ и $O^+(5)$ — из работ^{44, 48}.

коэффициентов в уравнениях (1), (2) изложены в работах^{44, 45, 49}. Более общий подход к расчету коэффициентов состояния $c^{(k)}(^{2S+1}\Gamma, \gamma^N)$ для икосаэдрических систем, основанный на теории унитарной группы, предложен позднее в работе Джадда и Ло.⁶⁸

Отметим, что энергия $E(^{2S+1}\Gamma, \gamma^N)$, определяемая уравнением (2), составляет только часть полной энергии терма, соответствующую межэлектронному взаимодействию внутри открытой оболочки. В рамках одноконфигурационного приближения, лежащего в основе как теории интегральных инвариантов, так и атомной теории Слэтера–Рака, полная электронная энергия терма имеет вид

$$E_{\text{total}}(^{2S+1}\Gamma, \gamma^N) = E(^{2S+1}\Gamma, \gamma^N) + E_{\text{rest}}(\gamma^N). \quad (3)$$

Соответствующие выражения для слагаемых в правой части уравнения (3) определены в методе Хартри–Фока для открытых электронных оболочек (Restricted Open-shell Hartree–Fock Method (ROHF)),⁶⁹

$$E(^{2S+1}\Gamma, \gamma^N) = f^2 \sum_m \sum_n (2a_{mn} J_{mn} - b_{mn} K_{mn}), \quad (4)$$

$$E_{\text{rest}}(\gamma^N) = 2 \sum_k H_{kk} + \sum_k \sum_l (2J_{kl} - K_{kl}) + 2f \left[\sum_m H_{mm} + \sum_k \sum_m (2J_{km} - K_{km}) \right], \quad (5)$$

где $f = N/(2 \dim \gamma)$ — число заполнения открытой оболочки γ^N ; индексы m, n и k, l относятся к орбиталям открытой и замкнутой оболочек соответственно; $\dim \gamma$ (от английского dimension of γ) — размерность неприводимого представления γ ; a_{mn} и b_{mn} — коэффициенты, характеризующие терм и конфигурацию.

Сравнение формул (2) и (3)–(5) показывает, что полные электронные энергии всех термов, возникающих в конфигурации γ^N , отличаются от $E(^{2S+1}\Gamma, \gamma^N)$ (см. уравнения (2) и (4)) на аддитивную постоянную, равную $E_{\text{rest}}(\gamma^N)$. (Последнее справедливо, если энергии всех термов рассчитаны с использованием одних и тех же молекулярных орбиталей.) Отметим также, что уравнения (2) и (4) дают два существенно различных (но эквивалентных) определения энергии $E(^{2S+1}\Gamma, \gamma^N)$. Это позволяет использовать метод ROHF для независимой проверки результатов, получаемых в теории интегральных инвариантов^{47, 70, 71} (см. также ниже).

2. Энергетический спектр состояний в конфигурации $g^N(I, I_h)$

При анализе спектра состояний в икосаэдрических системах с электронными конфигурациями t^N, g^N и h^N с применением теории интегральных инвариантов получены неожиданные результаты. Данные работ^{43, 47, 48} для конфигурации g^N приведены в табл. 2 и 3.

В табл. 3 приведены коэффициенты $c^{(k)}(^{2S+1}\Gamma, \gamma^N)$ в разложении энергии (2) для $N = 2, 3, 4$ и 8. Для систем с $4 < N < 8$ (т.е. для систем с более чем наполовину заполненной открытой оболочкой) коэффициенты $c^{(k)}$ в уравнении (2) определяются по общей формуле⁵⁰

$$c^{(k)}(^{2S+1}\Gamma, \gamma^{2 \dim \gamma - N}) = c^{(k)}(^{2S+1}\Gamma, \gamma^N) + (1 - 2f_N) \times c^{(k)}(^1A, \gamma^{2 \dim \gamma}), \quad (6)$$

где $(^1A, \gamma^{2 \dim \gamma})$ — полносимметричный терм 1A в замкнутой оболочке $\gamma^{2 \dim \gamma}$ (здесь $2 \dim \gamma = N_{\text{max}}$ — максимально воз-

Таблица 2. Интегралы межэлектронного взаимодействия $\langle i, j | k, l \rangle$ на четырехкратно вырожденных (вещественных) икосаэдрических g-орбиталях «стандартного» представления.⁴⁷

Интеграл	$H^0(gg)$	$H^1(gg)$	$H^2(gg)$
$J_{11} = J_{22} = J_{33}$	1	+3	+9/4
J_{44}	1	+3	-15/4
$J_{12} = J_{13} = J_{23}$	1	-1	-7/4
$J_{14} = J_{24} = J_{34}$	1	-1	+5/4
$K_{12} = K_{13} = K_{23}$	0	+2	-7/4
$K_{14} = K_{24} = K_{34}$	0	+2	+5/4
$\sum_i \sum_j (2J_{ij} - K_{ij})$	28	-36	0
$\langle 1, 2 3, 4 \rangle = \langle 1, 3 2, 4 \rangle = \langle 1, 4 2, 3 \rangle$	0	0	$-\sqrt{45}/4$

Примечания. 1. Числа в таблице — значения коэффициентов $\alpha^{(k)}$ ($k = 0, 1, 2$) в уравнении (1). 2. Определение g-орбиталей «стандартного» представления и их общий вид приведены в работах^{47, 48}. 3. Из каждой группы интегралов, равных между собой по симметрии, например, $\langle 1, 2 | 3, 4 \rangle = \langle 1, 2 | 4, 3 \rangle = \langle 2, 1 | 3, 4 \rangle = \langle 2, 1 | 4, 3 \rangle = \langle 3, 4 | 1, 2 \rangle = \dots$, приведен только один, уникальный по симметрии. Все трехиндексные интегралы вида $\langle i, j | k, k \rangle$ и $\langle i, j | k, i \rangle$, а также двухиндексные интегралы, отличные от кулоновских и обменных, равны нулю.

можное число электронов в конфигурации γ^N ; $f_N = N/(2 \dim \gamma)$ — число заполнения в конфигурации γ^N . При $N = 1$ все коэффициенты $c^{(k)}(^{2S+1}\Gamma, \gamma^1)$ равны нулю по определению.

Для лучшего понимания структуры g^N -спектра, представленного в табл. 3, сопоставим его со спектром состояний, возникающих из «родительской» электронной конфигурации. Сделаем в этой связи необходимые пояснения. При анализе спектра электронных состояний в молекуле (ионе) с вырожденной открытой оболочкой γ^N ($\gamma = e, t, g, h$) обычно сравнивают исследуемый γ^N -спектр со спектром состояний, возникающих в системе более высокой симметрии, имеющей соответствующую родительскую электронную конфигурацию λ^N , для которой размерность оболочки является той же самой ($\dim \lambda = \dim \gamma$), а число термов в конфигурации λ^N меньше числа термов в конфигурации γ^N . В этом случае термы конфигурации γ^N рассматриваются как возникшие в результате расщепления родительских λ^N -термов. Для икосаэдрических структур (I, I_h) с электронными конфигурациями t^N и h^N родительскими системами являются атомы с конфигурациями p^N и d^N соответственно.^{72, 73}

Четырехкратно вырожденная икосаэдрическая электронная оболочка g ($\dim g = 4$) уникальна в том смысле, что у нее нет аналога в реальных молекулярных (атомарных) системах (см. табл. 1). Основываясь на известных результатах из теории групп,⁷³ в качестве родительского для оболочки g естественно выбрать четырехкратно вырожденное неприводимое представление в ортогональной группе $O^+(4)$, которое обозначается как (10) . (Все неприводимые представления в группе $O^+(4)$ обозначаются $(\mu_1 \mu_2)$, где μ_1 и μ_2 — целые числа.)⁷³

Электронная конфигурация $(10)^N$ в группе $O^+(4)$ является родительской по отношению к икосаэдрической g^N . Термы, возникающие из конфигурации $(10)^N$, обозначены далее как $^{2S+1}(\mu_1 \mu_2)$ или в более общем виде как $^{(2S+1)}(\mu_1 \mu_2), (10)^N$. При понижении симметрии

$$O^+(4) \longrightarrow (I, I_h)$$

Таблица 3. Энергии термов $^{2S+1}\Gamma$ в конфигурациях g^N , выраженные в терминах интегральных инвариантов $H^k(gg)$.^{43, 47}

Терм	$H^0(gg)$	$H^1(gg)$	$H^2(gg)$
<i>Конфигурация g^2</i>			
3T_1	1	-3	0
3T_2	1	-3	0
1H	1	+1	+4
1G	1	+1	-5
1A	1	+9	0
<i>Конфигурация g^3</i>			
4G	3	-9	0
$^2H_{(1)}$	3	-3	-6
$^2H_{(2)}$	3	-3	+6
2G	3	+3	0
2T_1	3	-3	0
2T_2	3	-3	0
<i>Конфигурация g^4</i>			
5A	6	-18	0
3H	6	-10	-4
3G	6	-10	+5
3T_1	6	-6	0
3T_2	6	-6	0
$^1H_{(1)}$	6	-6	-6
$^1H_{(2)}$	6	-6	+6
$^1H_{(3)}$	6	-2	+4
1G	6	-2	-5
1A	6	+6	0
<i>Конфигурация g^8</i>			
1A	28	-36	0

Примечания. 1. Числа в таблице — значения коэффициентов $c^{(k)}$ ($k = 0, 1, 2$) в уравнении (2). 2. Нижний правый индекс в скобках в обозначении термов $^{2S+1}H_{(i)}$ нумерует кратные (повторяющиеся) термы одной симметрии. Недиagonальные матричные элементы гамильтониана между волновыми функциями этих термов равны нулю во всех случаях. Полужирным шрифтом выделены вырожденные термы.

термы $^{2S+1}(\mu_1 \mu_2)$ расщепляются и переходят в термы конфигурации g^N

$$\left(^{2S+1}(\mu_1 \mu_2), (10)^N\right) \longrightarrow \left(^{2S+1}\Gamma_1, g^N\right) + \left(^{2S+1}\Gamma_2, g^N\right) + \dots \quad (7)$$

Полная картина расщепления термов, полученная в работе⁴⁸, приведена в табл. 4. Видно, что все термы, возникающие из конфигурации g^N (I, I_h), генеалогически связаны с соответствующими (родительскими) термами из конфигурации $(10)^N$ в ортогональной группе $O^+(4)$. Например, термы 1H и 1G в конфигурации g^2 , имеющие соответственно кратность вырождения 5 и 4 можно рассматривать как результат расщепления девятикратно вырожденного терма $^1(20)$, возникающего из родительской конфигурации $(10)^2$:

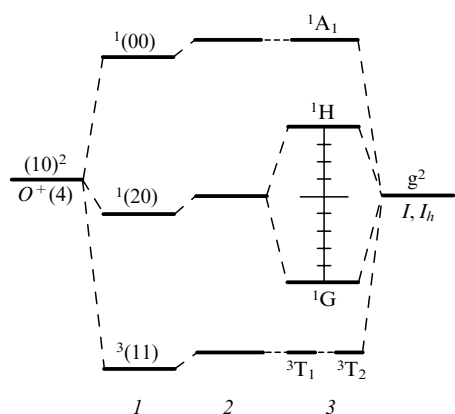
$$\left(^1(20), (10)^2\right) \longrightarrow \left(^1H, g^2\right) + \left(^1G, g^2\right). \quad (8)$$

В целом совокупность из пяти различных термов в конфигурации g^2 (см. табл. 3) разбивается на три группы — в соответствии с их генеалогическим происхождением (см. табл. 4). Аналогично, десять термов из конфигурации

Таблица 4. Редукция состояний ортогональной группы $O^+(4)$ на икосаэдрических подгруппах (I, I_h) и разложения (2) для термов из группы $O^+(4)$.^{48, 73}

N	Термы конфигурации $(10)^N$ в группе $O^+(4)$			Термы конфигурации $g^N (I, I_h)$	$H^0(10, 10)$	$H^1(10, 10)$
	спин	$(\mu_1 \mu_2)$	$\dim(\mu_1 \mu_2)$			
2	1	(11)	6	$^3T_1 + ^3T_2$	1	-3
	0	(20)	9	$^1H + ^1G$	1	+1
	0	(00)	1	1A	1	+9
3	3/2	(10)	4	4G	3	-9
	1/2	(21)	16	$^2H_{(1)} + ^2H_{(2)} + ^2T_1 + ^2T_2$	3	-3
	1/2	(10)	4	2G	3	+3
4	2	(00)	1	5A	6	-18
	1	(20)	9	$^3H + ^3G$	6	-10
	1	(11)	6	$^3T_1 + ^3T_2$	6	-6
	0	(22)	10	$^1H_{(1)} + ^1H_{(2)}$	6	-6
	0	(20)	9	$^1H_{(3)} + ^1G$	6	-2
	0	(00)	1	1A	6	+6

Примечания. 1. Напомним, что $(\mu_1 \mu_2)$ — стандартное обозначение неприводимых представлений в группе $O^+(4)$; $\dim(\mu_1 \mu_2)$ — размерность представления $(\mu_1 \mu_2)$. 2. Инварианты для четырехкратно вырожденного представления (10) в ортогональной группе $O^+(4)$ обозначены как $H^k(10, 10)$, где $k = 0, 1$ (см. также табл. 1).

**Рис. 2.** Расщепление термов, происходящих из электронной конфигурации $(10)^2$ в ортогональной группе $O^+(4)$, в электростатическом поле икосаэдрической симметрии (I, I_h).

1 — энергии термов в конфигурации $(10)^2$ (см. табл. 4); 2 — сдвиг уровней энергии, обусловленный «нерасщепляющими» (полносимметричными) компонентами электростатического поля икосаэдрической симметрии; 3 — энергии термов конфигурации g^2 (см. табл. 3).

g^4 относятся к шести различным группам. На рис. 2 приведена детальная картина расщепления термов для случая $N = 2$ с использованием энергетических характеристик (величин расщепления) из табл. 3 и 4.

3. Расщепление термов

Расщепления термов, аналогичные приведенным на рис. 2, хорошо известны из теории поля лигандов.^{72, 74} Дополнительные данные по расщеплению термов, получаемые в рамках теории интегральных инвариантов,^{44, 47} дают принципиально новую информацию и позволяют связать расщепление термов, обусловленное понижением симметрии, с

фундаментальной характеристикой электронной оболочки — числом интегральных инвариантов.⁴³ Рассмотрим этот вопрос на примере данных работ^{47, 48} для конфигурации g^N (см. табл. 1, 3 и 4).

Две любые генеалогически связанные электронные конфигурации λ^N и γ^N , рассматриваемые в проблеме расщепления термов, при котором сохраняется размерность электронной оболочки ($\dim \lambda = \dim \gamma$), характеризуются различным числом инвариантов (см. табл. 1)

$$L_{\lambda, \Omega(\lambda)} < L_{\gamma, \Omega(\gamma)}, \quad (9)$$

где $\Omega(\lambda)$ и $\Omega(\gamma)$ — две точечные группы симметрии, содержащие соответствующие неприводимые представления λ и γ . Таким образом, расщепление термов при понижении симметрии (при переходе $\lambda^N \rightarrow \gamma^N$) непосредственно связано с изменением числа инвариантов, а само число инвариантов является фундаментальной характеристикой электронной оболочки (наряду с ее размерностью).

Для обсуждаемой пары конфигураций $(10)^N \rightarrow g^N$ числа инвариантов соответственно равны 2 и 3 (см. табл. 1). Для лучшего понимания взаимосвязи между числом инвариантов и расщеплением термов рассмотрим коэффициенты $c^{(k)}$ в разложении (2) для энергии g^N -термов, происходящих из одного и того же родительского $(10)^N$ -терма (соответствующие группы g^N -термов приведены в табл. 4). Из данных, представленных в табл. 3, видно, что все g^N -термы внутри одной группы характеризуются одинаковыми значениями коэффициентов $c^{(0)}$ и $c^{(1)}$. Например, для всех g^2 -термов, происходящих из родительского терма $(^1(20), (10)^2)$, эти коэффициенты равны

$$c^{(0)}(^1H, g^2) = c^{(0)}(^1G, g^2) = 1, \quad (10)$$

$$c^{(1)}(^1H, g^2) = c^{(1)}(^1G, g^2) = 1.$$

Из этих соотношений следует также, что средняя энергия всех термов, происходящих из одного и того же родительского терма,

$$E_{av} = \frac{5E(^1H, g^2) + 4E(^1G, g^2)}{9} = H^0(gg) + H^1(gg) + 0 \times H^2(gg) \quad (11)$$

характеризуется теми же коэффициентами $c^{(0)}$ и $c^{(1)}$, специфическими для индивидуальных (расщепленных) термов в уравнении (10).

Из соотношений (10), (11) вытекают два принципиально важных результата. Первый получается при сопоставлении средней энергии группы расщепленных термов с энергией соответствующего родительского терма $(^1(20), (10)^2)$, выраженной в терминах инвариантов $H^k(10, 10)$ (см. табл. 4),

$$(^1(20), (10)^2) = H^0(10, 10) + H^1(10, 10). \quad (12)$$

Это сопоставление показывает, что коэффициенты $c^{(0)}$ и $c^{(1)}$, специфические для расщепленных g^2 -термов (см. уравнение (10)) и для их средней энергии (см. уравнение (11)), равны одноименным коэффициентам ($c^{(0)}$ и $c^{(1)}$) в выражении для энергии родительского терма (12).

Следовательно, коэффициенты $c^{(0)}$ и $c^{(1)}$ в разложении (2) для энергии g^N -терма характеризуют его происхождение. (Строго говоря, характеристическим является только коэффициент $c^{(1)}$, поскольку, по определению, $c^{(0)}(^{2S+1}\Gamma, \gamma^N) = N(N-1)/2$ зависит только от числа электронов в конфигурации γ^N). Подчеркнем, что обсуждаемые соотношения для коэффициентов $c^{(0)}$ и $c^{(1)}$ имеют в теории интегральных инвариантов общий характер⁷⁵ и применимы ко всем генеалогически связанным конфигурациям $\lambda^N \rightarrow \gamma^N$, для которых $L_{\gamma, \Omega} = 3$, т.е. для $\gamma = e, t, g$ (см. табл. 1).

Второй принципиально важный результат, имеющий непосредственное отношение к проблеме расщепления термов, состоит в том, что коэффициент $c^{(2)}$, соответствующий средней энергии группы расщепленных термов (см. уравнение (11)), равен нулю

$$c^{(2)}(E_{av}) = 0. \quad (13)$$

Из этого равенства следует, что коэффициент $c^{(2)}(^{2S+1}\Gamma, \gamma^N)$, специфический для индивидуального терма $(^{2S+1}\Gamma, \gamma^N)$, характеризует его положение на энергетической шкале относительно центра тяжести (средней энергии) всех γ^N -термов, происходящих из одного и того же родительского терма (см. уравнение (11)). В энергетических величинах положение терма относительно центра тяжести определяется величиной $c^{(2)} \times H^2(\gamma\gamma)$.

В целом соотношения (10)–(13) описывают расщепления термов (см. рис. 2) следующим образом. При переходе от группы симметрии $O^+(4)$ к икосаэдрической (I, I_h) расщепление термов из конфигурации $(10)^2$ формально можно представить в виде двухстадийного процесса, отдельные стадии которого обозначены на рис. 2 цифрами 2 и 3. Эти стадии соответствуют последовательному учету различных составляющих электростатического поля икосаэдрической симметрии. (Детальное обсуждение этих составляющих поля — компонент мультипольного разложения — и их связи с интегральными инвариантами $H^k(\gamma\gamma)$ приведено в следующих разделах обзора.)

На первой (промежуточной) стадии 2 все термы конфигурации $(10)^2$ испытывают сдвиг без расщепления. Он обусловлен действием компонент электростатического поля икосаэдрической симметрии, которые не приводят к расщеплению. В рамках теории интегральных инвариантов учет этих компонент соответствует изменению (переопреде-

лению) интегральных инвариантов $H^k(\gamma\gamma)$ с $k = 0$ и $k = 1$ (см.^{44, 75}). Применительно к рассматриваемому процессу $(10)^N \rightarrow g^N$ это соответствует переопределению инвариантов $H^k(10, 10)$,

$$\begin{aligned} H^0(10, 10) &\longrightarrow H^0(gg), \\ H^1(10, 10) &\longrightarrow H^1(gg). \end{aligned} \quad (14)$$

Результатом переопределения является изменение энергии всех $(10)^N$ -термов. Например, энергия терма $(^1(20), (10)^2)$ (см. уравнение (12)), становится равной энергии E_{av} (см. уравнение (11)).

На второй стадии 3 (см. рис. 2) учитываются оставшиеся компоненты электростатического поля, обуславливающие расщепление термов. Их вклад в энергию терма описывается инвариантом $H^2(gg)$, у которого нет соответствующего аналога среди инвариантов $H^k(10, 10)$ (где $k = 0, 1$), т.е. расщепление термов в рамках теории интегральных инвариантов непосредственно связано с изменением числа инвариантов.⁴⁴

Отметим, что формальное разделение процесса расщепления термов на два этапа общепринято в литературе (см., например, обсуждение этого вопроса в рамках теории поля лигандов⁷⁴). В теории интегральных инвариантов подобное разделение естественно в том смысле, что все уровни энергии (см. рис. 2) имеют точное математическое определение (см. уравнения (10)–(14)). При этом важно точно установить уровень энергии, соответствующий центру тяжести расщепленных γ^N -термов. Последний определяется тремя коэффициентами $\{c^{(0)}, c^{(1)}, c^{(2)} = 0\}$, где $\{c^{(0)}, c^{(1)}, c^{(2)}\}$ — коэффициенты, характеризующие индивидуальный γ^N -терм.

Важность такого определения состоит в том, что из него непосредственно вытекает фундаментальное условие расщепления термов в электростатическом поле, впервые полученное Бете.⁷² Согласно этому условию, при расщеплении термов сохраняется их центр тяжести. Последний, как следует из уравнения (13) (см. также рис. 2), не совпадает с уровнем энергии исходного (родительского) терма, определенным уравнением (12).

4. «Случайное» вырождение термов

При анализе энергетического спектра состояний в конфигурации g^N (см. табл. 3) с использованием соотношений типа (10)–(13) выявлен ряд его замечательных особенностей, ранее отмечавшихся только для атомных I^N -спектров.^{66, 76} Наиболее интересным и неожиданным из них является вырождение g^N -термов различной пространственной симметрии, установленное Плахутиным,⁴³

$$E(^{2S+1}T_1, g^N) = E(^{2S+1}T_2, g^N) \quad (15)$$

при $N = 2-6$. Известно, что подобное вырождение, обычно называемое «случайным», встречается крайне редко. До публикации работы⁴³ единственным известным примером такого рода было вырождение атомных термов в конфигурации d^3

$$E(^2H, d^3) = E(^2P, d^3), \quad (16)$$

установленное еще в 30-х годах прошлого века.⁷⁶

В настоящее время считается, что подобное вырождение возможно только в системах высокой симметрии, но каков точно уровень симметрии, начиная с которого возможно «случайное» вырождение, неясно. Причины вырождения (16)

оставались в течение длительного времени непонятными, однако на основе ряда теоретических результатов, например установленного Джаддом⁷⁷ факта вырождения атомных термов (16) при любом выборе центрального поля, предполагалось, что «случайное» вырождение возможно только в атомах (или, в общем случае, в системах непрерывной симметрии, имеющих оси вращения бесконечного порядка).

Обнаружение случайного вырождения (15) в системах икосаэдрической симметрии,⁴³ охарактеризованное позднее как «striking discovery»,⁶⁸ явилось вызовом для теории и стимулировало исследования этой проблемы в целом. Дополнительным стимулом стал новый факт «случайного» вырождения, установленный Плахутиным⁴⁴ при анализе энергетического спектра состояний в икосаэдрической конфигурации h^3 ,

$$E(^2T_1(a), h^3) = E(^2T_2(a), h^3). \quad (17)$$

Своеобразие данного вырождения обусловлена тем, что оно связано весьма удивительным образом с вырождением атомных термов (16) в родительской конфигурации d^3 . Для пояснения этой связи, в табл. 5 приведен полный энергетический спектр состояний для конфигураций d^3 (атом) и h^3 (I, I_h).^{44, 45}

Приведем некоторые пояснения. В соответствии с известными данными из теории групп,⁷³ термы атомной конфигурации d^3 связаны с соответствующими термами икосаэдрической конфигурации h^3 следующим образом:

$$\begin{aligned} d^3 &\longrightarrow h^3, \\ {}^2P(3) &\longrightarrow {}^2T_1(3), \end{aligned} \quad (18)$$

$${}^2H(11) \longrightarrow {}^2T_1(3) + {}^2T_2(3) + {}^2H(5),$$

$${}^2F(7) \longrightarrow {}^2T_2(3) + {}^2G(4),$$

где числа в скобках означают кратность вырождения термов (без учета спина). Таким образом, термы ${}^2T_1(h^3)$ и ${}^2T_2(h^3)$, фигурирующие в уравнении (17), образуются как результат расщепления атомных термов 2P , 2H и 2F конфигурации d^3 . Как видно из соотношений (18), имеются два терма 2T_1 , которые обозначены в табл. 5 как ${}^2T_1(a)$ и ${}^2T_1(b)$, и два терма 2T_2 , обозначенные как ${}^2T_2(a)$ и ${}^2T_2(b)$.

В соответствии с данными табл. 1, числа инвариантов $L_{\gamma, \Omega}$ для пятикратно вырожденных атомной (d) и икосаэдрической (h) оболочек составляют^{43, 66}

$$L_{d, O^+(3)} = 3, \quad L_{h, (I, I_h)} = 5, \quad (19)$$

т.е. энергия d^N -термов описывается тремя инвариантами (в качестве которых использованы параметры Рака A_{dd} , B_{dd} и C_{dd} , см. табл. 5), а энергия h^N -термов — пятью инвариантами $H^k(hh)$. Вырождение термов (см. уравнение (17)) — следствие того, что все пять коэффициентов $c^{(k)}$ для терма ${}^2T_1(a)$ равны таковым для терма ${}^2T_2(a)$ (см. табл. 5). Заметим также, что первые три из этих пяти коэффициентов, т.е. $c^{(0)}$, $c^{(1)}$ и $c^{(2)}$, равны коэффициентам в разложении энергии соответствующего родительского d^N -терма по параметрам Рака (это условие вытекает из определения коэффициентов $c^{(k)}$ для h^N -терма⁴⁵), поэтому эти три коэффициента характеризуют также происхождение икосаэдрического h^N -терма.

Специфика вырождения (17) состоит в том, что на основе данных табл. 5 невозможно сказать, какой из термов 2T_1 , т.е. ${}^2T_1(a)$ или ${}^2T_1(b)$, происходит из атомного терма 2P и какой — из терма 2H , поскольку эти атомные термы вырождены (см. уравнение (16)).

Таблица 5. Энергии термов, возникающих из атомной конфигурации d^3 и икосаэдрической конфигурации h^3 , выраженные в терминах параметров Рака (A_{dd} , B_{dd} , C_{dd}) и интегральных инвариантов $H^k(hh)$ соответственно.^{44–46}

Атомный (родительский) терм (${}^{2S+1}L, d^3$)	dim L	Икосаэдрический терм (${}^{2S+1}\Gamma, h^3$)	A_{dd}	B_{dd}	C_{dd}	—	—
			$H^0(hh)$	$H^1(hh)$	$H^2(hh)$	$H^3(hh)$	$H^4(hh)$
4F	7	4G	3	–15	0	–15	–3
4F	7	4T_2	3	–15	0	–15	+4
4P	3	4T_1	3	0	0	+35	0
${}^2H, {}^2P$	11, 3	${}^2T_1(a)$	3	–6	3	–5	–1
${}^2H, {}^2P$	11, 3	${}^2T_1(b)$	3	–6	3	0	+7
2H	11	${}^2T_2(a)$	3	–6	3	–5	–1
2F	7	${}^2T_2(b)$	3	9	3	+50	+3
2G	9	${}^2G_{(1)}$	3	–11	3	–95/4	+4
2F	7	${}^2G_{(2)}$	3	+9	3	175/4	+0
2G	9	${}^2H_{(1)}$	3	–11	3	–122/7	–31/35
2H	11	${}^2H_{(2)}$	3	–6	3	–4	3/5
${}^2D_{(2)}$	5	${}^2H_{(3)}$	3	+3	3	185/7	9/7
${}^2D_{(1)}$	5	${}^2H_{(4)}$	3	+7	7	+15	+3

Примечания. 1. Числа в последних пяти колонках таблицы представляют собой коэффициенты $c^{(k)}$ в уравнении (2) для энергии (${}^{2S+1}\Gamma, h^3$)-термов. Первые три из них ($c^{(0)}$, $c^{(1)}$, $c^{(2)}$) определяют также энергию соответствующих (родительских) атомных состояний, выраженную в терминах параметров Рака A_{dd} , B_{dd} , C_{dd} .

2. Полужирным шрифтом выделены вырожденные термы. Кратные термы 2T_1 и 2T_2 имеют нулевые недиагональные матричные элементы гамильтониана, т.е. $\langle {}^2T_1(a) | \hat{H} | {}^2T_1(b) \rangle = \langle {}^2T_2(a) | \hat{H} | {}^2T_2(b) \rangle = 0$.

3. Нижний правый индекс в скобках в обозначении атомных (${}^2D_{(i)}$) и молекулярных (${}^2G_{(i)}$, ${}^2H_{(i)}$) термов нумерует кратные термы, недиагональные матричные элементы гамильтониана между которыми отличны от нуля. Эти элементы приведены в работах^{45, 46}.

Последующий анализ⁴⁴ проблемы происхождения термов ${}^2T_1(a)$ и ${}^2T_1(b)$ привел к весьма интересным результатам. Оказалось, что каждая из компонент волновой функции трехкратно вырожденного атомного терма 2P связана с соответствующими компонентами волновых функций икосаэдрических термов ${}^2T_1(a)$ и ${}^2T_1(b)$ следующим образом:^{44, 45}

$$\Psi({}^2P, d^3) \rightarrow \sqrt{\frac{5}{7}}\Psi({}^2T_1(a), h^3) + \sqrt{\frac{2}{7}}\Psi({}^2T_1(b), h^3). \quad (20)$$

Одиннадцать вырожденных волновых функций, описывающих терм 2H , при переходе к икосаэдрической симметрии распадаются на три группы функций, соответствующих термам 2T_1 , 2T_2 и 2H (см. соотношения (18)). Функции, соответствующие терму 2T_1 , имеют вид^{44, 45}

$$\Psi({}^2H, d^3) \rightarrow \sqrt{\frac{2}{7}}\Psi({}^2T_1(a), h^3) - \sqrt{\frac{5}{7}}\Psi({}^2T_1(b), h^3). \quad (21)$$

Из соотношений (20), (21) вытекает принципиально важное следствие: вырождение атомных d^3 -термов (16) и вырождение икосаэдрических h^3 -термов (17) *не являются случайными*. Действительно, при настоящем случайном вырождении (которое, с точки зрения физики, эквивалентно отсутствию подобного вырождения) вместо соотношения (20) должно иметь место взаимно-однозначное соответствие между волновыми функциями атомного (родительского) терма 2P и соответствующего ему *единственного* икосаэдрического терма 2T_1 .[†]

Учитывая необычность «случайного» вырождения и отсутствие какой-либо ясности в понимании физики этого явления, авторы работ^{47, 70, 71} провели независимую проверку вырождений (15) и (17) — путем прямого квантовохимического расчета структур икосаэдрической симметрии (реальных и модельных), имеющих соответствующую электронную конфигурацию. Для проверки вырождения g^N -термов (15) использовали молекулу C_{20} и ионы C_{20}^{n-} ($n = 1, 2$) с конфигурациями g^2 , g^3 и g^4 соответственно.^{47, 70} Тестовыми системами для проверки вырождения h^3 - (h^7 -) термов (17) служили⁷¹ катион фуллерена C_{60}^{3+} с конфигурацией h_u^7 и ряд металлоэндофуллеренов $M@C_{60}$ с конфигурациями h_g^3 и h_g^7 . Для этих систем были проведены неэмпирические расчеты методами RHF и полного конфигурационного взаимодействия в ограниченном активном пространстве (Full Configuration Interaction in the Restricted Active Space (FCI RAS)). Активное пространство в методе FCI RAS включало все электроны и орбитали соответствующей открытой оболочки γ^N , а две другие оболочки (замкнутая и виртуальная) были заморожены. По своей физической сути такой подход соответствует одноконфигурационному приближению.^{47, 78} Эти расчеты полностью подтвердили факт вырождения термов в икосаэдрических g^N - и h^3 -системах, впервые установленный^{43, 44} в рамках теории интегральных инвариантов.

Фундаментальный анализ проблемы «случайного» вырождения для всех трех указанных выше случаев (см. уравнения (15)–(17)) проведен Джаддом и Ло в серии статей, опубликованных в 1999 г.^{68, 79, 80} В этих работах показано,

что подобное вырождение не является случайным, а обусловлено глубокими причинами чисто симметричного характера.

Не вдаваясь в математические детали анализа,^{68, 79, 80} основанного на теории унитарной группы, отметим, что вырождение термов T_1 и T_2 в икосаэдрических конфигурациях g^N и h^3 появляется как результат существования дополнительных (скрытых) элементов симметрии в группах I и I_h . Эти дополнительные операции симметрии состоят в перестановке шести осей пятого порядка. Подобные перестановки, не изменяющие структуру молекулы, не достигаются обычными операциями симметрии в группах I и I_h , но их рассмотрение становится естественным при совместном анализе данных групп и групп более высокой симметрии. В рамках такого подхода симметрия обсуждаемых (вырожденных) перестановок может быть связана с симметрией икосаэдрических термов в уравнениях (15) и (17).

Отметим также некоторые следствия из анализа, проведенного Джаддом и Ло. Первое состоит в том, что теоретико-групповой подход^{68, 79, 80} основан (неявно) на одноконфигурационном приближении. Из этого следует, что вырождение состояний в уравнениях (15) и (17) является точным (строго доказанным) результатом только в рамках одноконфигурационного приближения.

Второе заключается в том, что анализ Джадда и Ло при всей его фундаментальности не решает проблемы «случайного» вырождения в целом. Имеется ряд систем, в которых «случайно» вырождены термы различной *спиновой* (не пространственной) симметрии. Примером является вырождение термов линейной молекулы симметрии $D_{\infty h}$,⁸¹

$$E({}^1\Sigma_u^-, \pi_u^3 \pi_g^1) = E({}^3\Sigma_u^-, \pi_u^3 \pi_g^1). \quad (22)$$

Другой пример — вырождение термов в рассмотренном выше случае конфигурации $(10)^N$ в ортогональной группе $O^+(4)$ (см.⁴⁸)

$$E({}^1(22), (10)^4) = E({}^3(11), (10)^4), \quad (23)$$

(см. табл. 4). Насколько известно авторам обзора, подобные случаи вырождения ранее в литературе не анализировали.

Отметим, что помимо «случайного» вырождения термов (см. уравнения (15) и (17)), энергетические спектры g^N - и h^N -состояний характеризуются также рядом других особенностей. В частности, из табл. 3 следует, что абсолютная величина энергетической щели между термами $({}^{2S+1}H, g^N)$ и $({}^{2S+1}G, g^N)$ одинакова для различных конфигураций g^N , но меняет свой знак в зависимости от числа электронов N и мультиплетности $(2S+1)$:^{48, 68}

$$\begin{aligned} E({}^1H, g^2) - E({}^1G, g^2) &= +9H^2(gg), \\ E({}^3H, g^4) - E({}^3G, g^4) &= -9H^2(gg), \\ E({}^1H, g^4) - E({}^1G, g^4) &= +9H^2(gg). \end{aligned} \quad (24)$$

Подобное альтернирование энергетической щели по знаку ранее было известно только для атомов (например, для пары термов 4F и 4P в конфигурациях d^3 и d^5).^{66, 76} Интерес к такому альтернированию в случае атомов связан с тем, что оно в каком-то смысле противоречит второму правилу Хунда,⁸² согласно которому терм с наибольшим орбитальным квантовым числом L имеет наименьшую энергию среди всех термов с одинаковой спиновой мультиплетностью. Альтернирование по знаку энергетической щели между атомными термами 4F и 4P означает, что терм с

[†] Отметим также, что хотя численные значения коэффициентов в соотношении (20) определяются из анализа волновых функций однозначно, но происхождение и физический смысл именно таких значений, а именно $\sqrt{5/7}$ и $\sqrt{2/7}$, остаются неясными.^{44, 45}

бóльшим L (т.е. терм 4F), может быть как выше, так и ниже по энергии, чем терм 4P . Для систем финитной симметрии аналогом атомного термина с бóльшим L является терм ${}^{2S+1}G$ с большей размерностью неприводимого представления G .

Отметим также, что в отличие от «случайного» вырождения (см. уравнения (15) и (17)) альтернирование типа (24) было обнаружено также в молекулярных системах более низкой симметрии, например в конфигурации t^N в системах кубической симметрии (T_d, O_h).⁷⁵

5. Аномальное («не-бетевское») расщепление термов

Выше было показано, что общая структура энергетического спектра g^N - и h^N -состояний, установленная в рамках теории интегральных инвариантов,^{43–50} подтверждается различными независимыми способами. В данном разделе мы коснемся ряда нерешенных проблем в теории интегральных инвариантов и связанных с этим трудностей в интерпретации некоторых предсказаний этой теории. Одна из таких проблем возникла при анализе расщепления семикратно вырожденного атомного термина (${}^{2S+1}F, d^N$) в икосаэдрическом поле,

$$({}^{2S+1}F, d^N) \longrightarrow ({}^{2S+1}T_2, h^N) + ({}^{2S+1}G, h^N). \quad (25)$$

Теория интегральных инвариантов предсказывает аномальный характер этого расщепления при $N = 5$ (табл. 6). Из данных этой таблицы следует, что расщепление атомных термов (${}^{2S+1}F, d^N$) происходит на инварианте $H^4(hh)$. (Выражаясь более строго, обсуждаемое расщепление обусловлено теми компонентами электростатического поля икосаэдрической симметрии, вклад которых в энергию расщепленных h^N -термов описывается величиной $c^{(4)} \times H^4(hh)$.) В соответствии с общим принципом расщепления термов в электростатическом поле,⁷² должна сохраняться средняя энергия (центр тяжести) расщепленных термов (см. также уравнение (13) и соответствующий текст). Применительно к рассматриваемому случаю (расщепление (25)) средняя энергия расщепленных термов ${}^{2S+1}T_2$ и ${}^{2S+1}G$, обозначаемая ниже как $E_{av}(N)$, равна

$$E_{av}(N) = \frac{3E({}^{2S+1}T_2, h^N) + 4E({}^{2S+1}G, h^N)}{7}, \quad (26)$$

Таблица 6. Аномальное расщепление атомных термов (${}^{2S+1}F, d^N$) в икосаэдрическом поле.^{45, 46}

N	d^N	h^N (I, I_h)	A_{dd}	B_{dd}	C_{dd}	—	—
			$H^0(hh)$	$H^1(hh)$	$H^2(hh)$	$H^3(hh)$	$H^4(hh)$
2	3F	3G	1	–8	0	–15	–3
		3T_2	1	–8	0	–15	+4
3	4F	4G	3	–15	0	–15	–3
		4T_2	3	–15	0	–15	+4
5	4F	${}^4G_{(2)}$	10	–13	7	30	+6
		4T_2	10	–13	7	30	–1

Примечание. В конфигурации h^5 имеются два термина одинаковой симметрии 4G ($\dim G = 4$): ${}^4G_{(1)}$ и ${}^4G_{(2)}$. Первый из них происходит из атомного термина 4G (d^5), имеющего кратность вырождения $\dim G = 9$, второй — из термина 4F (d^5). Икосаэдрические термы ${}^4G_{(1)}$ и ${}^4G_{(2)}$ имеют нулевой недиагональный матричный элемент гамильтониана, т.е. $\langle {}^4G_{(1)} | \hat{H} | {}^4G_{(2)} \rangle = 0$.

где числа 3, 4 и 7 — кратности вырождения соответствующих термов. Поскольку расщепление термов происходит на инварианте $H^4(hh)$, положение термов ${}^{2S+1}T_2$ и ${}^{2S+1}G$ на энергетической шкале относительно средней энергии (26) определяется соответствующими коэффициентами $c^{(4)}$, которые должны удовлетворять условию

$$c^{(4)}(E_{av}(N)) = \frac{3c^{(4)}({}^{2S+1}T_2, h^N) + 4c^{(4)}({}^{2S+1}G, h^N)}{7} = 0. \quad (27)$$

Как видно из табл. 6, условие (27) выполняется при $N = 2$ и 3, но не выполняется при $N = 5$, для которого

$$c^{(4)}(E_{av}(5)) = \frac{3(-1) + 4(+6)}{7} = 3. \quad (28)$$

Последнее означает, что центр тяжести расщепленных термов ${}^{2S+1}T_2$ и ${}^{2S+1}G$ не совпадает с его теоретическим положением на энергетической шкале.

Этот парадоксальный результат, впервые полученный в работе⁴⁵ был назван «не-бетевским» расщеплением.⁵⁰ Поскольку физический смысл такого расщепления неясен, были предприняты попытки его проверки независимыми способами.

Энергетический спектр h^N -состояний, аналогичный приведенным выше (см. табл. 5 и 6), был получен позднее в работе⁸³. Представлялось естественным использовать данные работы⁸³ для проверки равенства (28). К сожалению, прямое сопоставление двух групп данных^{45, 83} не позволило продвинуться в понимании результата (28). Более того, это сопоставление показало, что энергетический спектр⁸³ не является приведенным по симметрии. Учитывая принципиальную важность этого момента в теории интегральных инвариантов, остановимся на нем подробнее. Инварианты $H^k(hh)$ и параметры Рака (см. табл. 5 и 6) связаны следующим образом:

$$\begin{aligned} H^0(hh) &\longrightarrow A_{dd}, \\ H^1(hh) &\longrightarrow B_{dd}, \\ H^2(hh) &\longrightarrow C_{dd}, \\ H^3(hh) &\longrightarrow 0, \\ H^4(hh) &\longrightarrow 0. \end{aligned} \quad (29)$$

Два последние соотношения показывают, что инварианты $H^k(hh)$ с $k = 3$ и 4 являются характеристическими только для неприводимого представления h (I, I_h) и не имеют аналога (исчезают) в атоме.

В работе⁸³ энергии h^N -термов выражены в терминах некоторых параметров, которые мы обозначим здесь как T_k ($k = 1–5$) (см. табл. 8 в статье⁸³). Отметим вначале, что энергии термов в работе⁸³ отсчитывали от средней энергии конфигурации, поэтому параметр T_1 и соответствующий вклад в энергию термина в работе⁸³ явным образом не фигурировали (подобное определение энергии термина ранее использовал Слэтер⁶⁶). Непосредственная связь молекулярных параметров T_k с атомными параметрами Рака или интегралами Слэтера $F^k(dd)$ в работе⁸³ не обсуждалась, но тем не менее эту связь легко установить, используя полученные авторами этой работы выражения для энергии. Например, разность энергий термов 3G (h^2) и 3T_2 (h^2) по данным работы⁸³ равна $(5T_2 - 5T_4 + 3\sqrt{5}T_5)/6$. Поскольку эти термы происходят из одного и того же атомного термина 3F (d^2), при оценке энергии последнего (в терминах T_k)

указанная разность должна быть равна нулю. С использованием этого и других аналогичных условий были получены следующие соотношения между T_k и параметрами Рака:

$$T_1 \longrightarrow 5A_{dd} + 7C_{dd}, \quad (30)$$

$$T_2 \longrightarrow 2C_{dd},$$

$$T_3 \longrightarrow 5B_{dd} + 2C_{dd},$$

$$T_4 \longrightarrow 9B_{dd} + 2C_{dd},$$

$$T_5 \longrightarrow 3\sqrt{5}B_{dd}.$$

Данные соотношения с очевидностью показывают, что параметры T_k из работы⁸³ не являются характеристическими для икосаэдрической симметрии (иными словами, не являются приведенными по симметрии). В силу этого результаты работы⁸³ не могут использоваться для анализа расщепления атомных d^N -термов в икосаэдрическом поле.

С целью проверки результата (28) проведены также прямые квантовохимические расчеты подходящих структур икосаэдрической симметрии.⁷¹ В качестве таковых использовали металлоэндофуллерены $M@C_{60}$ ($M = Cr, Mn, Fe$) и их ионы с электронной конфигурацией h_g^5 . Расчеты проводили методами ROHF и FCI-RAS. Анализ результатов исследования⁷¹ показал однако, что при реальной геометрии металлоэндофуллеренов ($R_{M-C} = 3.54 \text{ \AA}$) расщепления d^N -термов центрального атома не происходит — из-за слабости электростатического поля на атоме металла, создаваемого фуллереновой сферой. Очень слабое расщепление имеет место только при сильном сжатии фуллерена ($R_{M-C} = 2.5 \text{ \AA}$), однако величина этого расщепления ($\sim 1 \text{ см}^{-1}$) находится на уровне погрешности вычисления самого квантовохимического расчета.

В заключение отметим, что хотя со времени публикации в работе⁴⁵ результата (28) прошло уже 10 лет, каких-либо убедительных подтверждений или опровержений его в литературе не было, поэтому вопрос о возможности «не-бетевского» расщепления остается открытым.

III. Разложение молекулярных орбиталей фуллерена C_{60} в ряд по сферическим гармоникам

В этом разделе обсуждается разложение молекулярных орбиталей π -типа фуллерена C_{60} в ряд по сферическим гармоникам. Считается, что наибольший вклад в верхнюю заполненную молекулярную орбиталь h_u и в нижнюю свободную молекулярную орбиталь t_{1u} вносят компоненты с орбитальным индексом $l = 5$. Действительно, однозначное соответствие между молекулярными оболочками и орбитальным угловым числом l использовалось в ряде работ по C_{60} (см., например,^{12, 52, 84–88}). Однако оценка применимости данного приближения была сделана недавно — в работе⁸⁹. Ниже мы рассмотрим, как выводится приближение $l = 5$ в рамках модели Хюккеля.^{37, 38} В результате получим простые аналитические угловые зависимости для ВЗМО, НСМО и НСМО + 1, которые будем использовать в дальнейших расчетах.

1. Молекулярные орбитали C_{60} в модели Хюккеля

В модели Хюккеля рассматриваются только π -электроны, а σ -электроны не учитываются (так называемое σ - π -расщепление). Тем не менее модель предсказывает правильное

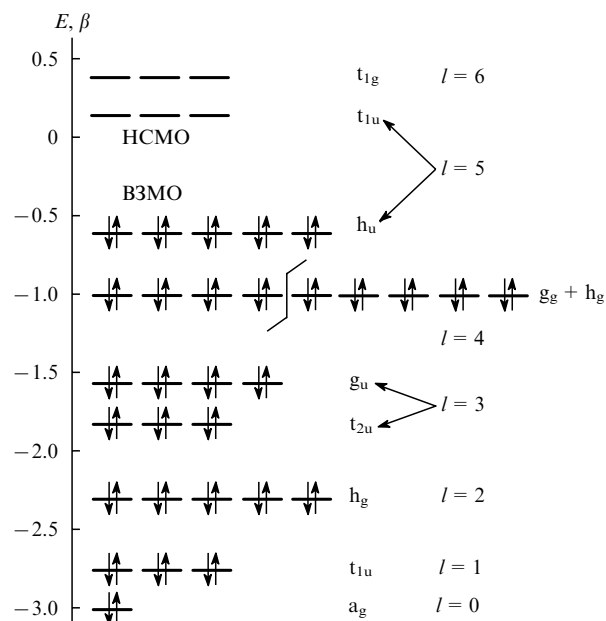


Рис. 3. Одноэлектронный (π) спектр энергий молекулы фуллерена C_{60} , впервые полученный Бочвар и Гальперн.³⁷ Каждой молекулярной оболочке соответствует неприводимое представление (a, t_1, t_2, g, h) группы икосаэдра I_h . Кроме того, каждой π -оболочке можно в первом приближении приписать орбитальный индекс l (см. текст). Энергии уровней g_g и h_g совпадают, поскольку в расчетах использовалось только одно значение интеграла переноса β . С учетом разных длин связей и, соответственно, интегралов $\beta_1 \neq \beta_2$ данное вырождение снимается.

заполнение молекулярных орбиталей, их относительное положение, степень вырождения и дает неплохую оценку одноэлектронного спектра энергий (в единицах интеграла β) (рис. 3).^{37, 38} Интересно, что первый расчет методом Хюккеля одноэлектронного спектра молекулы C_{60} сделали Бочвар и Гальперн³⁷ в 1973 г., т.е. задолго до открытия самой молекулы. Последующие более точные расчеты^{38, 39} в рамках той же модели Хюккеля или неэмпирическими методами (Хартри–Фока, табл. 7) подтвердили последовательность заполнения верхних валентных π -оболочек.

В одноэлектронном спектре C_{60} (см. рис. 3) каждой π -оболочке соответствует определенное орбитальное число l .

Таблица 7. Одноэлектронные энергии (E_{MO}) электронных оболочек C_{60} в методе Хартри–Фока в окрестности НСМО–ВЗМО.¹¹

МО	Номер	Симметрия	E_{MO} , эВ
НСМО + 2	187–189	$7t_{2u}$	1.150
НСМО + 1	184–186	$3t_{1g}$	0.947
НСМО	181–183	$7t_{1u}$	–0.817
ВЗМО	176–180	$6h_u$	–7.834
ВЗМО – 1	171–175	$10h_g$	–9.627
ВЗМО – 2	167–170	$6g_g$	–9.890
ВЗМО – 3	163–166	$6g_u$	–12.589
ВЗМО – 4	160–162	$6t_{2u}$	–13.050

Примечание. Базисный набор — aug-cc-pVTZ⁹⁰ без функций f -типа; длины C–C-связей 1.4507 и 1.3906 Å;⁹¹ полная энергия молекулы — 61832.1625 эВ.

Действительно, мы уже неоднократно отмечали, что молекула C_{60} обладает наиболее высокой молекулярной симметрией — симметрией икосаэдра I_h . Поэтому, если разложить ее электронную плотность в мультипольный ряд по симметризованным сферическим гармоникам,⁹² то окажется, что за исключением тривиального, но значительного сферического вклада с $L = 0$, другие компоненты, меньшие по величине, характеризуются необычно большим значением мультипольного момента: $L = 6, 10$ и 12 .^{93–95} Это означает, что молекула C_{60} является сферичной с большой степенью точности. Именно благодаря этому молекулярные орбитали π -типа должны почти однозначно характеризоваться определенным орбитальным числом l . Таким образом, в нейтральной молекуле по мере заполнения π -оболочки в порядке возрастания l устанавливается следующее соответствие между l и π -уровнями (см. рис. 3):

π -Уровень	$1a_g$	$1t_{1u}$	$1h_g$	$1t_{2u}$	$1g_u$	$1g_g$	$2h_g$	$1h_u$
l	0	1	2	3	3	4	4	5

Заметим, что 60 π -электронов полностью занимают восемь электронных оболочек и в соответствии с обобщенной теоремой Унсольтда⁹⁶ электронная плотность обладает полной (единичной) симметрией группы икосаэдра — представление A_{1g} . Далее, нижняя свободная молекулярная орбиталь $2t_{1u}$ соответствует $l = 5$ и, наконец, следующая свободная орбиталь (НСМО + 1) $1t_{1g}$ характеризуется $l = 6$. Хотя данная схема кажется разумной и правдоподобной, мы не знаем, насколько точным является такое приближение. Поэтому далее решим проблему соответствия между электронным уровнем и орбитальным числом l другим образом, используя рассчитанные собственные векторы модели Хюккеля.⁸⁹

Представим собственные векторы молекулярных орбиталей в модели Хюккеля в виде матрицы C_{μ}^i , где индекс i нумерует молекулярные орбитали ψ_i , а μ — атомные p -орбитали (т.е. $\mu = 1 - 60$). Соответственно,

$$\psi_i(\mathbf{r}) = \sum_{\mu=1}^{60} C_{\mu}^i \chi_{\mu}(\mathbf{r}). \quad (31)$$

Собственные векторы C_{μ}^i находят путем диагонализации матрицы Хюккеля $H_{\mu,\nu}$ размерностью 60×60 ($\mu, \nu = 1 - 60$). В локальной полярной системе координат каждая атомная орбиталь $\chi_{\mu}(\mathbf{r})$ определяется угловой зависимостью $Y_{l=1}^{m=0}(\theta', \varphi')$. При этом локальная ось z' проходит из центра фуллерена (0,0,0) через ядро (или центр) атома углерода с индексом μ с радиусом $r_{C_{60}} = 3.55 \text{ \AA}$ (рис. 4). Соответствующая атомная функция χ_{μ} определяется произведением угловой $Y_{l=1}^{m=0}(\theta', \varphi')$ и радиальной $u(r)$ составляющих

$$\chi_{\mu}(\mathbf{r}) = u(r) Y_1^0(\theta, \varphi). \quad (32)$$

Условие нормировки:

$$\int_0^{\infty} u^2(r) r^2 dr = 1.$$

В качестве первого приближения функцию $u(r)$ можно найти в результате простых атомных расчетов, например, методом функционала электронной плотности (Density Functional Theory (DFT)) в приближении локальной плотности (Local Density Approximation (LDA)).

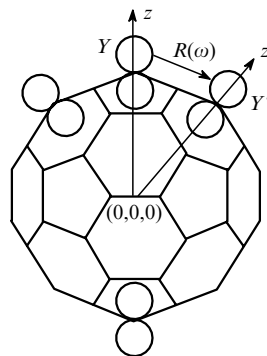


Рис. 4. Фуллерен C_{60} и атомные p_z -орбитали (угловая зависимость $Y_{l=1}^{m=0}$).

Сначала в ряд по сферическим гармоникам с центром в точке (0,0,0) разлагается функция $Y_{l=1}^{m=0}(\theta, \varphi)$, ориентированная вдоль оси z . Затем эта функция поворачивается к каждому из углеродных ядер μ ($\mu = 1 - 60$) (подробнее см. текст).

$$Y_{l=1}^{m=0}(\theta', \varphi') = R(\omega_{\mu}) Y_1^0(\theta, \varphi) (z \rightarrow z').$$

2. Разложение молекулярных орбиталей по сферическим гармоникам

Наша цель — разложить 60 атомных орбиталей χ_{μ} в ряд по сферическим гармоникам с центром в точке (0,0,0), которая является также молекулярным центром фуллерена C_{60} (см. рис. 4), а затем с помощью C_{μ}^i получить разложение по сферическим гармоникам для всех молекулярных орбиталей. Для этого начнем со вспомогательной задачи и рассмотрим атомную орбиталь ν , принадлежащую атому углерода с координатами (0,0, $r_{C_{60}}$). Отметим, что данная атомная орбиталь вытянута вдоль оси z . Разложим χ_{ν} в ряд по сферическим гармоникам с центром в точке (0,0,0)

$$\chi_{\nu}(\mathbf{r}) = \sum_{l=0}^{\infty} u_l(r) Y_l^0(\theta, \varphi). \quad (33)$$

Условие нормировки следующее:

$$\sum_{l=0}^{\infty} \int_0^{\infty} u_l^2(r) r^2 dr = 1;$$

$u_l(r)$ можно рассчитать по формуле (A7a) в работе⁸⁶; необходимые детали для расчета приведены в Приложении А в той же работе. Ниже в этом разделе мы увидим, что для описания молекулярных орбиталей типа h_u (ВЗМО) и t_{1u} (НСМО) потребуются только некоторые из набора функций $u_l(r)$, а именно с $l = 5$ и 7 .

Рассмотрим трансформационные свойства сферических гармоник $Y_{l=1}^{m=0}$. Нас интересует, как изменится разложение (33) при условии, что функция χ_{ν} с помощью операций вращения на три угла Эйлера поворачивается к одному из 60 ядер углерода C_{μ} (см. рис. 4). При этом, поскольку центр поворота находится в точке (0,0,0), данная p -функция, как до, так и после поворота, направлена вдоль радиуса фуллерена. Оператор вращения на три угла Эйлера $R(\alpha, \beta, \gamma)$ (см.⁹²) преобразует сферическую гармонику $Y_l^m(\theta, \varphi)$ в другую функцию $Y_l'^m(\theta, \varphi)$, которую можно разложить в ряд по фиксированным (непреобразованным) сферическим гармоникам $Y_l^n(\theta, \varphi)$, где $-l \leq n \leq l$ (см.⁹²)

Таблица 8. Парциальные вклады l -типа g_l^i (модель Хюккеля) и радиальные вклады W_l π -орбиталей C_{60} .⁸⁹

i	Орбиталь	$l = 1$	$l = 2$	$l = 3$	$l = 4$	$l = 5$	$l = 6$	$l = 7$	$l = 8$	$l = 9$	$l = 10$
<i>Парциальные вклады g_l^i</i>											
1	a_g						0.33465				1.92725
2–4	t_{1u}	4.47159				0.28060		0.20204		1.38664	
5–9	h_g		3.45823		0.37860		0.11346		1.22369		1.06693
10–12	t_{2u}			3.05156		0.19911		0.93154		0.62854	
13–16	g_u			2.82811				1.42396		1.09570	
17–21	g_g				2.47387		1.61285		0.20391		0.84758
22–25	h_g		0.20086		2.59756		1.12223		1.01239		0.51642
26–30	h_u					2.84819		0.20663		0.10719	
31–33	t_{1u}	0.07011				2.13126		1.69637		0.74664	
34–36	t_{1g}						2.67686				0.95258
<i>Радиальные вклады W_l</i>											
		0.12230	0.14122	0.13435	0.11717	0.09695	0.07738	0.06027	0.04624	0.03518	0.02667

Примечание. Пустые клетки в таблице соответствуют нулевым значениям.

$$R(\alpha, \beta, \gamma) Y_l^m(\theta, \varphi) = \sum_{n=-l}^l D_{n,m}^l(\alpha, \beta, \gamma) Y_l^n(\theta, \varphi), \quad (34)$$

где $D_{n,m}^l(\alpha, \beta, \gamma)$ — функции (или матрицы) Вигнера. Отметим, что здесь и ниже сферические гармоники приводятся с фазовым множителем в соответствии с определением Брэдли и Крэкнелла.⁹² Это определение отличается от определения, данного в работе⁶³. Далее мы будем использовать краткое обозначение трех углов Эйлера $\omega = (\alpha, \beta, \gamma)$. С учетом уравнения (33) перепишем разложение (31)

$$\psi_i(r, \theta, \varphi) = \sum_{\mu=1}^{60} C_{\mu}^i \sum_{l=0}^{\infty} u_l(r) R(\omega_{\mu}) Y_l^0(\theta, \varphi). \quad (35)$$

Таким образом, остается представить $R(\omega_{\mu}) Y_l^0(\theta, \varphi)$. Из общего выражения для D -функций Вигнера,⁹² в частном случае для Y_l^0 , находим

$$D_{n,0}^l(\alpha, \beta, \gamma) = D_{n,0}^l(\beta, \gamma) = \sqrt{\frac{4\pi}{2l+1}} Y_l^0(\theta, \varphi)^*.$$

Последнее выражение значительно проще формулы (34), поскольку содержит зависимость только от двух углов. Получаем

$$R(\alpha, \beta, \gamma) Y_l^0(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{4\pi}{2l+1}} (Y_l^0(\omega_1) Y_l^0(\theta, \varphi) + \sum_{n=1}^l [Y_l^{n,c}(\omega_1) Y_l^{n,c}(\theta, \varphi) + Y_l^{n,s}(\omega_1) Y_l^{n,s}(\theta, \varphi)]), \quad (36)$$

где $\omega_1 = (\beta, \gamma)$; $Y_l^{n,c}$ и $Y_l^{n,s}$ — действительные сферические гармоники. Если ось z функции Y_l^0 сонаправлена с осью z' , которая определена полярными углами $(\theta_{\mu}, \varphi_{\mu})$ (эти же углы задают полярные координаты ядра C_{μ}), то $\beta = \theta_{\mu}$, $\gamma = \varphi_{\mu}$.

Молекула C_{60} включает 60 атомов углерода с координатами ядер $(\theta_{\mu}, \varphi_{\mu})$, поэтому из уравнений (35) и (36) получаем

$$\psi_i(r, \theta, \varphi) = \sum_{l=0}^{\infty} u_l(r) \sum_{\tau} a_{l,\tau}^i Y_l^{\tau}(\theta, \varphi),$$

где $a_{l,\tau}^i$ — коэффициенты разложения

Здесь $\tau = (n,c)$ или (n,s) , $n = 0-l$, а C_{μ}^i — коэффициенты разложения молекулярной орбитали i в модели Хюккеля.^{37, 38} Отметим, что коэффициенты $a_{l,\tau}^i$ содержат подробную информацию о разложении и симметрии молекулярных орбиталей, но, к сожалению, состоят из многих τ -компонент. Поэтому удобнее перейти к интегральной характеристике. Фактор

$$g_l^i = \sqrt{\sum_{\tau} (a_{l,\tau}^i)^2} \quad (37)$$

характеризует парциальный вклад компонент с одним и тем же орбитальным индексом l . Величины g_l^i для всех молекулярных орбиталей π -типа, рассчитанные в работе⁸⁹, а также коэффициенты, характеризующие парциальные вклады радиальной части

$$W_l = \int_0^{\infty} u_l^2(r) r^2 dr,$$

приведены в табл. 8. Из теоретико-групповых соотношений следует, что многие коэффициенты g_l^i тождественно равны нулю. Данные табл. 8 полностью подтверждают появление таких нулевых значений для всех молекулярных орбиталей.

Исходная радиальная зависимость $u(r)$ в уравнении (32) была найдена в результате самосогласованного расчета атома углерода (конфигурация s^2p^2) методом DFT LDA. Отметим также, что радиальная зависимость электронной плотности фуллерена C_{60} получена в работе⁹⁷.

3. Аналитические выражения для угловой зависимости

Ненулевые коэффициенты g_l^i (см. табл. 8) полностью соответствуют правилам отбора для орбитального индекса l в группе икосаэдра, которые получены в работе Кохан⁹³. Из данных, представленных в табл. 2, видно, что наиболее важные компоненты ВЗМО (h_u) и НСМО (t_{1u}) описываются $l = 5$. Также видно, что кроме значений с $l = 1$ и 2 радиальные вклады W_l убывают с ростом l , так что вклады с $l = 7$ и 9 гораздо менее важны, чем с $l = 5$. Рассчитанные радиальные зависимости $u_l(r)$ ($l = 5-7$) представлены на рис. 5. Учи-

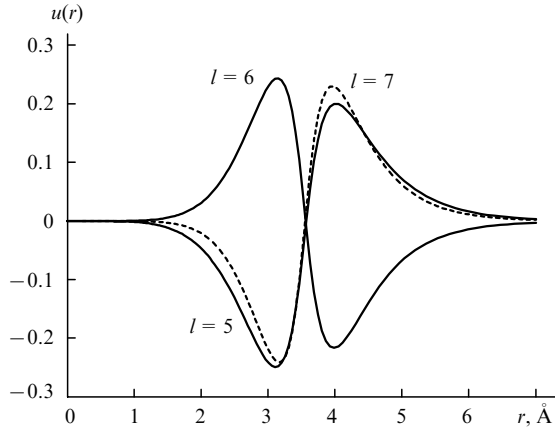


Рис. 5. Радиальная зависимость π -волновой функции фуллерена, полученная в модели Хюккеля и нормированная на единицу.

Для описания h_u -оболочки используется радиальная компонента с $l = 5$; для t_{1u} -оболочки — две радиальных компоненты с $l = 5$ и 7 ; для описания t_{1g} -оболочки — радиальная компонента с $l = 6$. Пересечение кривых происходит при радиусе фуллерена C_{60} 3.55 Å.

тывая одновременно g_l^i и W_l ($l \leq 10$), для h_u находим следующие парциальные составляющие: 0.276 ($l = 5$), 0.012 ($l = 7$) и 0.004 ($l = 9$). Соответственно, для t_{1u} : 0.207 ($l = 5$), 0.102 ($l = 7$), 0.026 ($l = 9$), 0.009 ($l = 1$). Отметим, что сумма всех вкладов значительно отличается от единицы: 0.292 в случае ВЗМО и 0.344 в случае НСМО. Это обусловлено неортогональностью исходных базисных функций χ_μ (см. уравнение (32)) в модели Хюккеля. Чтобы исключить эффекты неортогональности, нужно перенормировать молекулярные орбитали на единицу для всех вкладов $l \leq 10$. Получаем, что составляющая с $l = 5$ описывает 94% ВЗМО и 60% НСМО. Таким образом, ВЗМО можно охарактеризовать только одной радиальной компонентой с $l = 5$ (см. рис. 5). В случае НСМО ведущая компонента также имеет $l = 5$, следующий значимый вклад с $l = 7$ составляет 30%.

Если оставить только вклады с $l = 5$ для ВЗМО и НСМО, то можно записать угловую зависимость этих оболочек в аналитическом виде. Напомним, что полная молекулярная волновая функция

$$\psi(\mathbf{r}) = u(r)\phi(\theta, \varphi).$$

При теоретико-групповом подходе анализируется только угловая часть $\phi(\theta, \varphi)$, поскольку радиальная часть $u(r)$ инвариантна для всех операций симметрии. Поэтому ниже мы будем обсуждать угловую функцию $\phi = \phi(\theta, \varphi)$, а радиальная часть может быть любой. Явные выражения для функций ϕ как представлений группы икосаэдра в виде сферических гармоник впервые получены Кохан.⁹³ Такие функции называют симметризованными сферическими гармониками группы I_h , и в работе⁹³ они затабулированы для всех значений $l \leq 14$. К сожалению, функции приведены в ненормированном (нестандартном) виде, поэтому работать с ними неудобно. С учетом нормирующего множителя эти функции можно выразить в терминах стандартных действительных сферических гармоник $Y_l^\tau(\theta, \varphi)$ ($\tau = 0; (m, c)$ или (m, s)). Далее в этом разделе для краткости в обозначениях функций опу-

щем полярные углы. В частности, для ВЗМО h_u с $l = 5$ получаем

$$\phi_1(h_u) = Y_5^{5,s}, \quad (38)$$

$$\phi_2(h_u) = \sqrt{\frac{7}{10}}Y_5^{1,c} + \sqrt{\frac{3}{10}}Y_5^{4,c}, \quad (39)$$

$$\phi_3(h_u) = \sqrt{\frac{7}{10}}Y_5^{1,s} - \sqrt{\frac{3}{10}}Y_5^{4,s}, \quad (40)$$

$$\phi_4(h_u) = \sqrt{\frac{2}{5}}Y_5^{2,c} + \sqrt{\frac{3}{5}}Y_5^{3,c}, \quad (41)$$

$$\phi_5(h_u) = \sqrt{\frac{2}{5}}Y_5^{2,s} - \sqrt{\frac{3}{5}}Y_5^{3,s}. \quad (42)$$

При этом молекула C_{60} ориентирована таким образом, что ее ось z является одной из шести осей вращения пятого порядка, а ось y — одна из осей второго порядка, перпендикулярная оси z . Такую ориентацию молекулы назовем ориентацией Кохан.⁹³ Для того чтобы привести молекулу в стандартное положение (см. рис. 1), где оси второго порядка соответствуют направлениям x, y и z декартовой системы координат, молекулу нужно повернуть относительно оси y на угол β (см.⁵¹)

$$\beta = \arccos(2\sqrt{10 + 2\sqrt{5}}) \approx 58.28^\circ.$$

При этом каждая из функций орбитали h_u выражается через Y_5^τ . В дальнейшем подразумевается, что молекула находится в ориентации Кохан, хотя конечные результаты (спектр энергий и др.), естественно, не зависят от выбора начального положения молекулы.

Нижняя свободная молекулярная орбиталь t_{1u} в первом приближении соответствует $l = 5$ и обладает следующими тремя угловыми компонентами:

$$\phi_1(t_{1u}; 1) = \frac{6}{\sqrt{50}}Y_5^0 + \sqrt{\frac{7}{25}}Y_5^{5,c}, \quad (43)$$

$$\phi_2(t_{1u}; 1) = \sqrt{\frac{3}{10}}Y_5^{1,c} - \sqrt{\frac{7}{10}}Y_5^{4,c}, \quad (44)$$

$$\phi_3(t_{1u}; 1) = \sqrt{\frac{3}{10}}Y_5^{1,s} + \sqrt{\frac{7}{10}}Y_5^{4,s}, \quad (45)$$

Данное выражение для t_{1u} было получено в работах^{51,62}. Значения угловых компонент для C_{60} в стандартной ориентации приведены в статье⁵¹ (см. табл. 1 в этой публикации). Вторая ($l = 7$) компонента этой НСМО характеризуется следующим образом:

$$\phi_1(t_{1u}; 2) = \frac{1}{5}\sqrt{\frac{77}{5}}Y_7^0 + \frac{4}{5}\sqrt{\frac{3}{5}}Y_7^{5,c}, \quad (46)$$

$$\phi_2(t_{1u}; 2) = \frac{2}{5}\sqrt{\frac{11}{5}}Y_7^{1,c} - \frac{1}{5}\sqrt{\frac{3}{5}}Y_7^{4,c} + \frac{1}{5}\sqrt{\frac{78}{5}}Y_7^{6,c}, \quad (47)$$

$$\phi_3(t_{1u}; 2) = \frac{2}{5}\sqrt{\frac{11}{5}}Y_7^{1,s} + \frac{1}{5}\sqrt{\frac{3}{5}}Y_7^{4,s} + \frac{1}{5}\sqrt{\frac{78}{5}}Y_7^{6,s}. \quad (48)$$

Следующая молекулярная орбиталь (НСМО + 1) принадлежит к неприводимому представлению t_{1g} с $l = 6$ и угловыми компонентами

$$\phi_1(t_{1g}) = Y_6^{5,s}, \quad (49)$$

$$\phi_2(t_{1g}) = \sqrt{\frac{11}{2}} \frac{\sqrt{3}}{5} Y_6^{1,c} - \sqrt{\frac{11}{2}} \frac{1}{5} Y_6^{4,c} + \frac{\sqrt{3}}{5} Y_6^{6,c}, \quad (50)$$

$$\phi_3(t_{1g}) = \sqrt{\frac{11}{2}} \frac{\sqrt{3}}{5} Y_6^{1,s} + \sqrt{\frac{11}{2}} \frac{1}{5} Y_6^{4,s} + \frac{\sqrt{3}}{5} Y_6^{6,s}. \quad (51)$$

Выражения (38)–(45) и (49)–(51) широко использовались в работах^{12, 51, 86, 87}, в которых фуллерен рассматривался как псевдоатом икосаэдрической симметрии. В публикациях^{11, 83, 98} показано, что спектр энергий, полученный в приближении « $l = 5$ » для ВЗМО и НСМО, хорошо соответствует расчетам из первых принципов, свободных от приближений (38)–(45).

IV. Метод мультипольных взаимодействий

Электронный спектр энергий молекулярных ионов C_{60} можно изучать стандартными методами квантовой химии. Однако 60 атомов — это довольно большая квантовая система. Поэтому первые расчеты фуллерена C_{60} были выполнены либо полуэмпирическими методами, либо методом DFT LDA.^{84, 85, 98–102} Более точные неэмпирические расчеты проведены сравнительно недавно.^{11, 83} В то же время с использованием молекулярных орбиталей в модели псевдоатома (см. раздел III.3) развит оригинальный метод^{12, 103} изучения многоэлектронных состояний молекулярных ионов C_{60} . Такой метод описан в данном разделе. Отметим, что интересный подход к проблеме мультипольных взаимодействий в полости сферы предложен в статье¹⁰⁴, а авторами работ^{105, 106} сформулирован оригинальный одноэлектронный метод линеаризованных сферических волн для сферических кластеров, в том числе фуллеренов. Однако далее нас будут интересовать многоэлектронные эффекты.

1. Техника мультипольного взаимодействия (электроны на оболочке t_{1u})

Рассмотрим подробно случай нескольких t_{1u} -электронов. Сначала изложим технику мультипольного взаимодействия для двух электронов, а затем добавим еще один t_{1u} -электрон и проанализируем все изменения в получившейся системе. Аналогично, к системе из трех электронов можно добавить еще один и так далее, пока число электронов не составит заданное число n . Таким образом задача решается в общем виде. Напоминаем, что для t_{1u} -оболочки $n = 1–6$. Поскольку спин-орбитальное взаимодействие в данном случае очень мало⁶ (0.16 см^{-1}) (см.⁶²), мы используем так называемое приближение LS (рассель-саундеровское приближение). На самом деле это не так важно, поскольку спин-орбитальное взаимодействие описывается одноэлектронным оператором, который без особых сложностей может быть включен в предлагаемую расчетную схему.¹⁰³

Двухэлектронные t_{1u} -состояния будем характеризовать базисным кет-вектором I , состоящим из двух одноэлектронных индексов (i_1, i_2),

$$|I\rangle = |i_1, i_2\rangle. \quad (52)$$

При этом индексы $i = (k, s_z)$ нумеруют t_{1u} -орбитали ($k = 1, 2, 3$ — орбитальное вырождение) и проекцию спина на ось z . Соответствующие двухэлектронные волновые функ-

ции выражаются стандартным образом через одноэлектронные

$$\langle \mathbf{r}, \mathbf{r}' | I \rangle = \langle \mathbf{r} | i_1 \rangle \langle \mathbf{r}' | i_2 \rangle,$$

где

$$\langle \mathbf{r} | i \rangle = u(r) \langle \hat{n} | i \rangle.$$

Здесь u — радиальная компонента молекулярной орбитали t_{1u} , которая не зависит от индекса i , а $\langle \hat{n} | i \rangle$ — ее угловая компонента. Символом $\hat{n}$ обозначены два угла в полярной системе координат: $\Omega = (\theta, \varphi)$. Таким образом, всего получаем шесть векторов t_{1u} -состояний (или спин-орбиталей) $\langle \hat{n} | i \rangle$,

$$\langle \hat{n} | i \rangle = \phi_k(\hat{n}) \sigma_s(s_z). \quad (53)$$

Здесь ϕ_k — три угловых t_{1u} -компоненты, описываемые уравнениями (43)–(45), σ_s — спиновая функция ($s = \pm$) для проекций спина $s_z = \pm 1/2$ на ось z .

Введем сплошную нумерацию двухэлектронных состояний i от 1 до 6. Относительное расположение индексов в уравнении (52) становится существенным, если первый электрон отождествляется с состоянием i_1 , а второй — с i_2 . В соответствии с принципом динамической эквивалентности электронов, если мы поменяем порядок спин-орбиталей состояния, т.е. $|i_2, i_1\rangle$, то получим

$$|i_2, i_1\rangle = -|i_1, i_2\rangle, \quad (54)$$

поскольку данная операция включает перестановку двух электронов. Для описания только независимых состояний будем использовать векторы (52) с условием $i_1 > i_2$, а в противном случае применять соотношение (54).[‡] Таким образом, наш базис состоит из $(6 \times 5)/2 = 15$ различных векторов состояний $|I\rangle$.

В двухэлектронном базисе $|I\rangle$ рассчитаем матричные элементы внутримолекулярного кулоновского отталкивания между двумя электронами (в атомной системе единиц заряд электрона $e = -1$),

$$V(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}. \quad (55)$$

В терминах действительных сферических гармоник Y_l^0 , $Y_l^{m,c}$ и $Y_l^{m,s}$ кулоновское отталкивание записывается в виде мультипольного разложения

$$V(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_{l,\tau} v_l(r, r') Y_l^\tau(\hat{n}) Y_l^\tau(\hat{n}'), \quad (56)$$

где

$$v_l(r, r') = \frac{r_{<}^l}{r_{>}^{l+1}} \frac{4\pi}{2l+1}. \quad (57)$$

Здесь $r_{>} = \max(r, r')$ — больший из двух радиусов, а $r_{<} = \min(r, r')$ — меньший из них.

Матричные элементы прямого кулоновского взаимодействия получаем для случая перехода первого электрона $i_1 \rightarrow j_1$, а второго — $i_2 \rightarrow j_2$ (напоминаем, что при этом $i_1 > i_2$ и $j_1 > j_2$). Обозначим такие двухэлектронные переходы индексом $a_2 = 1$. Из уравнения (56) получаем

[‡] Можно поступить по-другому, а именно — работать в пространстве детерминантов Слэтера, где антисимметризация учитывается в явном виде.

$$\langle I|V(\mathbf{r}, \mathbf{r}')|J \rangle^{\text{coul}} = \sum_{l, \tau} v_l c_{l, \tau}(i_1 j_1) c_{l, \tau}(i_2 j_2), \quad (58)$$

где интеграл

$$v_l = \int dr r^2 \int dr' r'^2 u^2(r) u^2(r') v_l(r, r') \quad (59)$$

дает эффективное радиальное усреднение и не зависит от угловых компонент. Эта величина аналогична интегралам Слэтера (или Кондона–Шортли) в классической теории атомных оболочек.⁷⁶ Она является своеобразной мерой силы двухэлектронных кулоновских операторов.^{68, 79, 80} При этом матричные элементы перехода ($c_{l, \tau}$) определяются как

$$c_{l, \tau}(ij) = \int \langle i | \hat{n} \rangle Y_l^\tau(\hat{n}) \langle \hat{n} | j \rangle d\Omega. \quad (60)$$

Они, в свою очередь, не зависят от радиальных компонент.

Можно рассмотреть электронные переходы другого рода: $i_1 \rightarrow j_2$ для первого электрона, $i_2 \rightarrow j_1$ — для второго. Будем обозначать такие переходы индексом $a_2 = 2$; они приводят к обменному взаимодействию. Чтобы вернуться к стандартному порядку спин-орбиталей, воспользуемся соотношением (54). Получаем

$$\langle I|V(\mathbf{r}, \mathbf{r}')|J \rangle^{\text{exch}} = - \sum_{l, \tau} v_l c_{l, \tau}(i_1 j_2) c_{l, \tau}(i_2 j_1). \quad (61)$$

Здесь v_l по-прежнему описывается формулой (59), а коэффициенты $c_{l, \tau}$ — уравнением (60). Заметим, что если угловые функции t_{1u} выбраны вещественными, т.е. выражены через действительные сферические гармоники Y_l^τ , то и коэффициенты $c_{l, \tau}$ являются действительными.

Рассмотрим сферически симметричную компоненту кулоновского разложения ($l = 0$), описываемую тривиальной угловой функцией

$$Y_0^0 = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}.$$

Тогда коэффициенты $c_{l, \tau}$ в уравнении (60) становятся диагональными по индексам i и j

$$c_{l=0}(ij) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \delta_{ij},$$

где δ — символ Кронекера.

При анализе других компонент (с $l > 0$) воспользуемся правилами отбора для коэффициентов $c_{l, \tau}$ (см. соотношение (60)). Во-первых, заметим, что все коэффициенты $c_{l, \tau}$

диагональны в терминах спиновых компонент u_s . Во-вторых, все нечетные значения l обращаются в ноль (из соотношений четности подынтегрального выражения в соотношении (60)). Кроме того, из теории сложения угловых моментов находим $l_{\text{max}} = 10$. Из этого вытекает, что ненулевые коэффициенты возможны для $l = 0, 2, 4, 6, 8$ и 10 . Заметим, что впервые коэффициенты $c_{l, \tau}$ использовали для расчета кристаллического поля C_{60}^- в работах^{51, 52}. Сложив уравнения (61) и (58), получим

$$\langle I|V(\mathbf{r}, \mathbf{r}')|J \rangle = U_0 \delta(I, J) + v_2 c_2(I, J) + v_4 c_4(I, J) + v_6 c_6(I, J) + v_8 c_8(I, J) + v_{10} c_{10}(I, J), \quad (62)$$

где

$$U_0 = \frac{v_0}{4\pi}$$

— так называемое хаббардовское отталкивание,

$$c_l(I, J) = \sum_{\tau} [c_{l, \tau}(i_1 j_1) c_{l, \tau}(i_2 j_2) - c_{l, \tau}(i_1 j_2) c_{l, \tau}(i_2 j_1)]. \quad (63)$$

Теперь следует построить матрицу размерностью 15×15 , учитывающую все внутримолекулярные взаимодействия. Затем можно решить секулярную проблему в заданном базисе и получить 15 уровней энергии $E_p[t_{1u}^2]$ ($p = 1-15$) в виде

$$E_p[t_{1u}^2] = U_0 + v_2 \lambda_2(p) + v_4 \lambda_4(p) + v_6 \lambda_6(p) + v_8 \lambda_8(p) + v_{10} \lambda_{10}(p). \quad (64)$$

Отметим следующую важную особенность уравнения (64): общее решение можно найти для любого набора радиальных интегралов v_l ($l = 2, 4, 6, 8, 10$). Для этого нужно сначала найти матрицу $c_l(I, J)$ размерностью 15×15 , воспользовавшись уравнением (63), а затем диагонализировать ее для каждого из значений l . Получившиеся при диагонализации коэффициенты обозначают $\lambda_l(p)$ (табл. 9).

Пятнадцать уровней энергии (64) группируются в три разных термина, а именно: девятикратно вырожденный (t_{1u}^2 ; 1), пятикратно вырожденный (t_{1u}^2 ; 2) и одиночный терм (t_{1u}^2 ; 3). (Здесь обозначение t_{1u}^2 означает, что на t_{1u} -оболочке находятся два эквивалентных электрона.) Из теоретико-группового анализа следует, что такое же расщепление наблюдается для двух дырок,⁵⁰ т.е. с определенными оговорками существует симметрия между электронами и дырками, принадлежащими одной и той же оболочке. Ниже (в разделе V.3) мы обсудим эту симметрию. Здесь же отметим, что с точностью до некоторой постоянной (сдвиг Плахутина, см.^{35, 50})

Таблица 9. Значения коэффициентов $\lambda_l(p) \cdot 10^3$ для электронных молекулярных конфигураций t_{1u}^2 ($p = 1-15$) и t_{1u}^3 ($p = 1-20$).

Терм	p	Кратность вырождения	$l = 2$	$l = 4$	$l = 6$	$l = 8$	$l = 10$
<i>Конфигурация t_{1u}^2</i>							
$^3T_{1g}$	1–9	9	–2.943	–21.190	21.817	–39.706	–37.556
1H_g	10–14	5	0.589	4.238	23.596	7.941	11.641
1A_g	15	1	5.886	42.379	26.265	79.413	85.436
<i>Конфигурация t_{1u}^3</i>							
4A_u	1–4	4	–8.829	–63.568	65.450	–119.119	–112.667
2H_u	5–14	10	–3.532	–25.427	68.119	–47.648	–38.872
$^2T_{1u}$	15–20	6	0	0	69.898	0	10.324

можно считать, что $\lambda_l(t_{1u}^4; p) = \lambda_l(t_{1u}^2; p)$, $p = 1-15$. С учетом этих замечаний получаем, что уравнение (64) выполняется и для случая четырех t_{1u} -электронов. Чтобы получить численное значение расщепления, нужно сначала оценить радиальные интегралы v_l (см. выражение (59)).

Перейдем к рассмотрению случая трех t_{1u} -электронов. Для трех электронов на t_{1u} -оболочке (конфигурация t_{1u}^3) получаем $6 \times 5 \times 4/3! = 20$ базисных кет-векторов

$$|I'\rangle = |i_1, i_2, i_3\rangle,$$

где $i_1 > i_2 > i_3$. Кулоновское внутримолекулярное взаимодействие теперь записывается в виде суммы трех двухэлектронных членов

$$V^{(3)} = V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) + V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_3) + V(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3), \quad (65)$$

где каждое слагаемое $V(\mathbf{r}_a, \mathbf{r}_b)$ представляет собой мультипольное разложение (56), (57). При расчете матричного элемента $\langle I'|V^{(3)}|J'\rangle$ нужно рассмотреть всевозможные комбинации одноэлектронных индексов в I' и J' (электронные переходы). Для этого необходимо проанализировать перестановки всех электронов.^{12, 36, 103} Ниже мы проиллюстрируем главный принцип такого анализа, а именно: как случай трех электронов сводится к случаю двух электронов.

Отметим, что для третьего электрона существуют только три возможности: $i_3 \rightarrow j_3$, $i_3 \rightarrow j_2$ и $i_3 \rightarrow j_1$, которые мы нумеруем индексом a_3 ($a_3 = 1, 2$ и 3). Как следует из антикоммутационных соотношений, четность таких переходов (P_3) соответственно равна $+1$, -1 и $+1$. Для каждого из этих случаев можно рассмотреть «подслучай», связанные с переходами двух оставшихся t_{1u} -электронов. Обозначим их конечные состояния j'_1 и j'_2 . (Так, если $a_3 = 1$, то эти индексы равны j_1 и j_2 ; если $a_3 = 2$, то они будут j_1 и j_3 ; если $a_3 = 3$ — то j_2 и j_3 .) Но случай двухэлектронных переходов подробно рассмотрен выше, когда мы анализировали конфигурацию t_{1u}^2 . При этом существуют только две возможности

$$i_1 \rightarrow j'_1, i_2 \rightarrow j'_2 \text{ при } a_2 = 1,$$

$$i_1 \rightarrow j'_2, i_2 \rightarrow j'_1 \text{ при } a_2 = 2.$$

Четность первого перехода $P_2 = +1$, второго — $P_2 = -1$. Таким образом, трехэлектронные переходы описываются парой индексов (a_3, a_2) , где $a_3 = 1-3$, а $a_2 = 1, 2$.

В общем случае n электронов переходы классифицируют с помощью $(n-1)$ индексов $(a_n, a_{n-1}, a_{n-2}, \dots, a_2)$, где $a_k = 1, 2, \dots, k$. Четность трехэлектронных переходов (a_3, a_2) находится как

$$P = P_3(a_3)P_2(a_2),$$

в общем случае

$$P = P_n(a_n)P_{n-1}(a_{n-1}) \dots P_2(a_2).$$

Всего число переходов для трех t_{1u} -электронов составляет $3 \cdot 2 = 6$, в общем случае — $n!$. Теперь нужно вычислить вклад каждого варианта в матричный элемент $V^{(3)}$ (см. уравнение (65))

$$\begin{aligned} \langle I'|V^{(3)}|J'\rangle^{(a_3, a_2)} &= \\ &= P_3(a_3)P_2(a_2) \sum_{l, \tau} v_l c_{l, \tau}(i_1, j'_1) c_{l, \tau}(i_2, j'_2) \delta(i_3, j_{a_3}) + p.i. \end{aligned}$$

Здесь через $p.i.$ обозначены другие парные кулоновские взаимодействия $V(r_a, r_b)$. В случае трех электронов таких

членов три (см. уравнение (65)). Первый из них приводится в явном виде, два других получаются заменой $c_{l, \tau}(i_1, j'_1) c_{l, \tau}(i_2, j'_2) \delta(i_3, j_{a_3})$ на $c_{l, \tau}(i_1, j'_1) c_{l, \tau}(i_3, j_{a_3}) \delta(i_2, j'_2)$ и $c_{l, \tau}(i_2, j'_2) c_{l, \tau}(i_3, j_{a_3}) \delta(i_1, j'_1)$ (при этом четность переходов не меняется). Для n электронов находим $n(n-1)/2$ различных парных взаимодействий. В результате для матричного элемента $\langle I'|V^{(3)}|J'\rangle$ получаем

$$\langle I'|V^{(3)}|J'\rangle = \sum_{a_3=1}^3 \sum_{a_2=1}^2 \langle I'|V^{(3)}|J'\rangle^{(a_3, a_2)}.$$

Далее, как и в случае двух электронов, вычисляется матрица взаимодействий размерностью 20×20 и решается соответствующее секулярное уравнение. Энергия конфигурации t_{1u}^3 записывается следующим образом:

$$E_{p'}[t_{1u}^3] = 3U_0 + \sum_{l=2}^{10} v_l \lambda_l(p'). \quad (66)$$

Здесь суммирование ведется только по четным l , $p' = 1-20$, коэффициенты λ_l приведены в табл. 9. Уровни энергии группируются в три терма: четырехкратно вырожденный ($t_{1u}^3; 1$) (основное состояние), десятикратно вырожденный ($t_{1u}^3; 2$) и шестикратно вырожденный ($t_{1u}^3; 3$).

Такая же классификационная схема электронных переходов использована для вычисления матричных элементов любого одноэлектронного оператора A . К данной категории относятся операторы электрон-ядерного взаимодействия, кристаллического поля, внешнего магнитного поля, спин-орбитального взаимодействия, а также электронный дипольный оператор. Главное отличие от предыдущего случая (кулоновского электронного взаимодействия) заключается в том, что взаимодействие происходит с одним электроном, а интегрирование по остальным переменным дает множитель Кронекера. К примеру, для трех t_{1u} -электронов получаем

$$A = A_1 + A_2 + A_3,$$

где A_k относится к электрону k . Для каждого «подслучая» (a_3, a_2) находим

$$\langle I'|A|J'\rangle^{(a_3, a_2)} = P_3(a_3)P_2(a_2) \sum_{l, \tau} \langle i_1|A|j'_1\rangle \delta(i_2, j'_2) \delta(i_3, j_{a_3}) + c.p.$$

Здесь через $c.p.$ обозначены два других вклада, которые получаются из первого циклической перестановкой индексов, т.е. $i_1 \rightarrow i_2 \rightarrow i_3$ и $j'_1 \rightarrow j'_2 \rightarrow j'_{a_3}$. В общем случае n электронов будет n таких членов для каждого матричного элемента $\langle I'|A|J'\rangle^{(a_n, a_{n-1}, \dots, a_2)}$.

В заключение отметим, что оператор вращения или инверсии (R) группы I_h действует на все электроны одновременно. Поэтому он записывается как

$$R = R_n R_{n-1} \dots R_1,$$

где R_k — соответствующий одноэлектронный оператор.

Для расчета многоэлектронных матричных операторов опять используем изложенную классификационную схему. Например, в случае трех t_{1u} -электронов получаем

$$\langle I|R|J\rangle = \sum_{a_3=1}^3 \sum_{a_2=1}^2 \langle I|R|J\rangle^{(a_3, a_2)},$$

где

$$\langle I|R|J\rangle^{(a_3, a_2)} = P^{(a_3, a_2)} \langle i_1|R|j'_1\rangle \langle i_2|R|j'_2\rangle \langle i_3|R|j'_{a_3}\rangle.$$

Эти выражения использовали для определения характера молекулярных термов, чтобы установить, к какому неприводимому представлению они относятся. Заметим, что орбитальная часть преобразуется по одному из неприводимых представлений группы I_h , тогда как спиновая часть в зависимости от четности ($2S$) преобразуется как обычное (t_{1u}^2) или двойное (t_{1u}^3) представление группы $SO(3)$. Напомним, что молекулярные термы C_{60} обозначаются $^{2S+1}\Gamma$, где $2S+1$ описывает спиновую мультиплетность, а Γ является одним из неприводимых представлений группы I_h .^{8, 43, 68, 80}

Таким образом, молекулярными термами для конфигурации t_{1u}^2 являются уровни $^3T_{1g}$, 1H_g , 1A_g , а для t_{1u}^3 — уровни 4A_u , 2H_u , $^2T_{1u}$ (см. табл. 9).

2. Другие ионные конфигурации

Вместо электронных состояний в ВЗМО удобнее рассматривать комплементарные дырочные конфигурации $(h_u^+)^m = h_u^{10-m}$ ($m = 2-5$). Такие состояния реализуются в катионах C_{60}^{m+} . (Катион C_{60}^{2+} образуется, в частности, в соединениях $(AsF_6)_2C_{60}$ и $(SbF_6)C_{60}$.⁴⁰⁻⁴²) В теории атомных оболочек конфигурация из m дырок на одной оболочке считается эквивалентной соответствующей электронной.⁷⁶ То же относится и к молекулярным ионам C_{60}^{m+} , хотя здесь существуют определенные нюансы (см. ниже раздел V.3). Отметим, что расщепление термов конфигурации из m дырок $(h_u^+)^m$ совпадает с расщеплением термов такого же количества электронов (h_u^m) , хотя, естественно, абсолютные значения энергий различаются. Поскольку нас интересует главным образом расщепление термов, то в дальнейшем воспользуемся этой условной эквивалентностью. Фактически вместо дырочной $(h_u^+)^m$ ниже рассмотрена соответствующая электронная конфигурация h_u^m .

При определении базисных функций учтем, что индекс i_{h_u} меняется от 1 до 10 (пятикратное вырождение обусловлено орбитальным индексом, см. выражения (38)–(42)), а двукратное — спином). В результате для энергии термов получаем

$$E_p[h_u^m] = E_0 + \sum_{l=2}^{10} v_l \mu_l^{(m)}(p), \quad (67)$$

где суммирование ведется по четным l ; E_0 — некоторая средняя энергия всех термов, для нас не имеющая значения. Коэффициенты $\mu_l^{(m)}(p)$ характеризуют симметрию молекулярного терма, для случая двух электронов (дырок) их значения приведены в табл. 10; для остальных случаев — в работе¹². Эти коэффициенты аналогичны λ_l для электрон-

Таблица 10. Значения коэффициентов $\mu_l(p) \cdot 10^3$ для молекулярной конфигурации h_u^2 .

Терм	Кратность	$l = 2$	$l = 4$	$l = 6$	$l = 8$	$l = 10$
$^3T_{1g}$	9	–25.702	–4.238	–8.063	–30.424	–11.151
3G_g	12	–18.835	–4.238	–35.245	–2.015	–19.244
$^3T_{2g}$	9	–10.987	–39.553	11.212	–28.746	–11.503
1G_g	4	–18.050	0.471	29.597	13.426	11.721
1A_g	1	74.162	59.330	57.274	74.228	136.987
1H_g	5	–18.492 ^a	0.471 ^a	–12.595 ^a	29.970 ^a	6.970 ^a
1H_g	5	55.180 ^a	16.951 ^a	8.429 ^a	–18.442 ^a	64.255 ^a

^a Данные коэффициенты зависят от интегралов v_l , т.е. определены неоднозначно.

ных термов t_{1u} -оболочки. Напомним, что электронные конфигурации h_u^2 и h_u^3 соответствуют дырочным конфигурациям $(h_u^+)^2$ и $(h_u^+)^3$. Оказывается, что некоторые из этих коэффициентов зависят от v_l , чего не наблюдалось в случае t_{1u}^2 или t_{1u}^3 (см. табл. 9). Появление таких параметров обусловлено наличием одинаковых представлений в спектре энергий. В случае h_u^2 это два 1H_g -уровня, в случае h_u^3 — четыре 2H_u - и два 2G_u -уровня. В подходе Плахутина значениям этих коэффициентов соответствуют недиагональные члены взаимодействия (см. табл. 2 и 3 в работе⁴⁵). Появление неоднозначно определенных коэффициентов μ_l означает, что задача вычисления расщепления термов (67) больше не сводится к независимым вычислениям v_l и μ_l . «Случайное» вырождение уровней $^2T_{1u}$ и $^2T_{2u}$ конфигурации h_u^3 рассмотрено выше (см. раздел II.4).

Кроме дырочных конфигураций $(h_u^+)^m$ в работах^{12, 36} изучались возбужденные конфигурации $t_{1u}t_{1g}$ и $t_{1u}^2t_{1g}$, потому что их используют для вычисления электронных дипольных переходов $t_{1u}^2 \rightarrow t_{1u}t_{1g}$ и $t_{1u}^3 \rightarrow t_{1u}^2t_{1g}$ в анионах C_{60}^{2-} и C_{60}^{3-} . Экситонные конфигурации нейтральной молекулы вычислены в работе¹¹.

V. Энергетический спектр многоэлектронных термов. Правила Хунда

1. Энергии расщепления

Чтобы получить количественные значения расщепления молекулярных термов, нужно, пользуясь выражением (59), рассчитать радиальные интегралы v_l , а для этого необходимо знать радиальную зависимость $u(r)$ молекулярных орбиталей. Для такого расчета можно использовать радиальные функции $u_l(r)$ ($l = 5, 6, 7$), полученные в рамках модели Хюккеля (см. раздел III, рис. 5). Кроме $u_l(r)$ мы будем использовать три модельные зависимости $u(r)$, рассмотренные в работах^{12, 36}. В первой (I) — самой грубой — модели вводится зависимость

$$u(r) = \frac{\delta(r - r_{C_{60}})}{r^2}, \quad (68)$$

где δ — дельта-функция, $r_{C_{60}} = 3.55 \text{ \AA}$ — радиус сферы, проходящий через углеродные ядра молекулы C_{60} . В результате для v_l получаем

$$v_l = \frac{4\pi}{2l+1} \frac{1}{r_{C_{60}}}. \quad (69)$$

Во второй модели (II) использована экспоненциально убывающая зависимость типа слэтеровских орбиталей

$$u(r) = C \exp(-\sqrt{|E|} |r - r_{C_{60}}|), \quad (70)$$

где C находится из условия нормировки, $E = -5.863 \text{ эВ}$ — одноэлектронная энергия атомной p_z -орбитали, рассчитанная методом DFT LDA. (Такая зависимость получается для p_z -орбитали в пределе больших расстояний от ядра.)

В третьей модели (III)

$$u(r) = C' R_{p_z}(|r - r_{C_{60}}|), \quad (71)$$

где C' — нормировочный множитель, R_{p_z} — радиальная компонента атомной p_z -орбитали. Эта компонента определялась численно в расчете атома углерода методом DFT LDA.¹² Найденные значения v_l приведены в табл. 11.

Таблица 11. Рассчитанные молекулярные интегралы v_l (эВ) для трех моделей зависимости $u(r)$ работы¹² и полученные в модели Хюккеля ($l = 5, 6, 7$).

Модель	$l = 2$	$l = 4$	$l = 6$	$l = 8$	$l = 10$	$l = 12$
I	10.195	5.664	3.921	2.998	2.427	2.039
II	6.919	3.064	1.752	1.137	0.797	0.589
III	6.798	2.965	1.673	1.074	0.747	0.550
$l = 5$	5.941	2.439	1.327	0.834	0.574	0.419
$l = 6$	6.087	2.542	1.399	0.885	0.611	0.448
$l = 7$	6.254	2.656	1.476	0.941	0.652	0.480

Модель	$l = 1$	$l = 3$	$l = 5$	$l = 7$	$l = 9$	$l = 11$
I	16.991	7.282	4.634	3.398	2.683	2.216
II	13.145	4.390	2.270	1.395	0.944	0.681
III	13.018	4.279	2.181	1.324	0.889	0.637
$l = 5$	11.874	3.615	1.758	1.038	0.686	0.487
$l = 6$	12.013	3.740	1.843	1.098	0.729	0.520
$l = 7$	12.204	3.878	1.937	1.163	0.777	0.556

Примечание. В случае $l = 7$ дополнительные значения $v_{l=13} = 0.418$, $v_{l=14} = 0.368$ эВ.

Отметим близость параметров v_l , рассчитанных в моделях II и III. Параметры v_l в модели I намного больше, что обусловлено сильным радиальным сжатием (дельта-функция). С помощью грубой модели I можно оценить v_l по порядку величины. Модели II и III, а также значения, полученные в модели Хюккеля (в табл. 11 обозначена как $l = 5$), являются реалистичными и адекватными. Функции $u_l(r)$ в модели Хюккеля более размыты по сравнению с $u(r)$ моделей II и III, что приводит к несколько меньшим значениям v_l (рис. 6). Отметим, что в отличие от $u_l(r)$ ($l = 5, 6, 7$) радиальные зависимости $u(r)$ в моделях II и III не зависят от l . В целом параметры v_l в моделях II, III и $l = 5$ близки к истинным; ниже это будет продемонстрировано при сравнении с результатами точных квантовохимических расчетов.

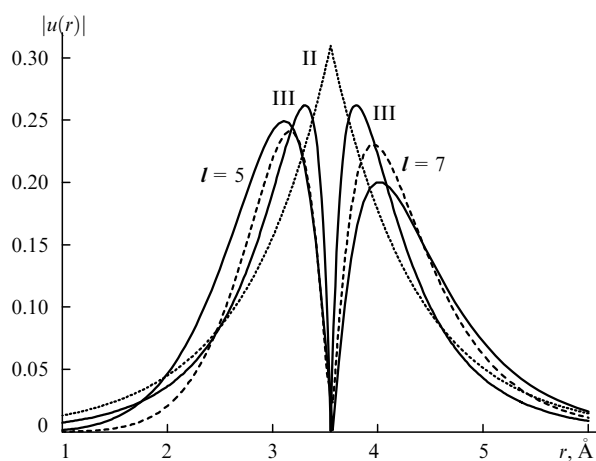


Рис. 6. Абсолютные значения различных радиальных зависимостей для молекулярных π -орбиталей фуллерена C_{60} . Радиальные зависимости в моделях II и III (для всех l -компонент) использовались в работах^{12,36}. Компоненты с $l = 5, 6, 7$, полученные в модели Хюккеля, обсуждаются в данном обзоре. Точка с нулевым значением $u(r)$ соответствует радиусу фуллерена C_{60} (3.55 Å).

Таблица 12. Энергии молекулярных термов (эВ) и их вырождение (числа в скобках) для электронных конфигураций t_{1u}^2 и t_{1u}^3 .

Модель, метод	Конфигурация t_{1u}^2			Конфигурация t_{1u}^3		
	$^3T_{1g}(9)$	$^1H_g(5)$	$^1A_g(1)$	$^4A_u(4)$	$^2H_u(10)$	$^2T_{1u}(6)$
I	-0.225	0.225	0.898	-0.674	0.0	0.449
II	-0.0995	0.0995	0.398	-0.298	0.0	0.199
III	-0.095	0.095	0.380	-0.285	0.0	0.191
$l = 5$	-0.0765	0.0765	0.306	-0.230	0.0	0.154
КВ в ПАП ^a	-0.095	0.095	0.380	-0.285	0.0	0.190

Примечание. Данные для моделей I–III взяты из работы¹². Модель $l = 5$ соответствует радиальной зависимости, полученной в модели Хюккеля. ^a Метод конфигурационного взаимодействия в схеме полного активного пространства.

Теперь с помощью уравнений (64) и (66) можно получить спектр энергий для конфигураций t_{1u}^2 и t_{1u}^3 (табл. 12). Заметим, что молекулярные термы этих конфигураций в определенной степени похожи на атомные термы конфигураций p^2 ($^3P, ^1D, ^1S$) и p^3 ($^4S, ^2D, ^2P$) соответственно.⁷⁶ Это обусловлено тем, что угловые функции $Y_{1,1}^{1,c}, Y_{1,1}^{1,s}$ и $Y_{1,0}^0$, которые являются атомными p_x, p_y - и p_z -орбиталями, одновременно принадлежат к неприводимому представлению t_{1u} группы I_h .⁹³ Отметим, что в моделях II и III в конфигурациях t_{1u}^2 и t_{1u}^3 полное расщепление практически одинаковое — 0.5 эВ. (Полное расщепление — это разность энергий самого высокого и самого низкого уровней группы.) Эта величина меньше, чем полное расщепление конфигураций t_{1g}^2 и t_{1g}^3 , которое составляет 0.75 эВ.¹²

Расщепления для дырочных конфигураций $(h_u^+)^m$ приведены в табл. 13 и 14. Полное расщепление $(h_u^+)^2$ и $(h_u^+)^3$ в моделях II, III составляет ~ 1.2 эВ. Это значение намного больше, чем для электронных конфигураций t_{1u}^2 и t_{1u}^3 . Для четырех и трех h_u -дырок полное расщепление в два раза больше (~ 2.4 эВ).¹² Заметим также, что дырочные термы характеризуются присутствием многих уровней в непосредственной близости от основного состояния. Во всех случаях выполняется первое правило Хунда,^{63,82} т.е. терм основного электронного состояния обладает максимальной спиновой мультиплетностью.

Обратим внимание на то, что в табл. 12–14 приведены энергии расщепления, т.е. фактически разности энергий. Чтобы получить абсолютное значение энергии, нужно рассчитать энергию отталкивания сферически симметричной компоненты и, кроме того, — все одноэлектронные вклады,

Таблица 13. Энергии (эВ) электронных молекулярных термов $(h_u^+)^2$, рассчитанные в моделях II и III (см. ¹²), в модели Хюккеля с $l = 5$, а также методом конфигурационного взаимодействия.

Терм	Кратность вырождения	II	III	$l = 5$	КВ в ПАП
$^3T_{1g}$	9	-0.154	-0.150	-0.128	-0.132
3G_g	12	-0.129	-0.124	-0.104	-0.119
$^3T_{2g}$	9	-0.125	-0.121	-0.099	-0.125
1G_g	4	0.047	0.043	0.029	0.047
1H_g	5	0.054	0.050	0.035	0.053
1H_g	5	0.504	0.494	0.427	0.460
1A_g	1	1.083	1.050	0.880	0.999

Таблица 14. Энергии (эВ) электронных молекулярных термов (h_u^+)³, рассчитанные в моделях II и III (см.¹²), в модели Хьюккеля с $I = 5$, а также методом конфигурационного взаимодействия.

Терм	Кратность вырождения	II	III	$I = 5$	КВ в ПАП
$^4T_{1u}$	12	−0.425	−0.412	−0.348	−0.382
4G_u	16	−0.400	−0.387	−0.324	−0.369
$^4T_{2u}$	12	−0.396	−0.383	−0.320	−0.375
$^2T_{2u}$	6	−0.148	−0.148	−0.137	−0.122
2H_u	10	−0.132	−0.132	−0.122	−0.112
$^2T_{1u}$	6	−0.119	−0.119	−0.109	−0.114
2H_u	10	−0.114	−0.114	−0.105	−0.106
2G_u	8	0.205	0.200	0.171	0.189
$^2T_{1u} + ^2T_{2u}$ (см. ^a)	12	0.217	0.213	0.183	0.198
2H_u	10	0.438	0.430	0.374	0.399
2G_u	8	0.442	0.434	0.378	0.400
2H_u	10	0.813	0.789	0.661	0.750

^a Уровень ($^2T_{1u} + ^2T_{2u}$) отвечает случайному вырождению двух термов (см. раздел II.4).

включая энергию внутренних электронных оболочек, что не является целью настоящей работы. Однако в некоторых случаях для сравнения мы будем пользоваться оценкой разности одноэлектронных энергий между двумя уровнями. Так, при возбуждении одного t_{1u} -электрона на уровень t_{1g} его одноэлектронная энергия повышается на ~ 1.153 эВ (см.³³)

$$\Delta\epsilon_1 = \epsilon(t_{1g}) - \epsilon(t_{1u}) \approx 1.153 \text{ эВ.} \quad (72)$$

Эта разность энергий обусловлена взаимодействием одного валентного электрона с ядрами углерода и внутренними электронами σ - и π -типа. Таким образом, при сравнении, к примеру, абсолютной энергии t_{1g}^2 с энергией t_{1u}^2 видно, что к первой следует добавить величину $2\Delta\epsilon_1$. Для энергии трехэлектронных конфигураций t_{1u}^3 и t_{1g}^3 нужно добавить величину $3\Delta\epsilon_1$. Аналогично, при возбуждении одного электрона с h_u на t_{1u} -оболочку одноэлектронная энергия увеличивается на (см.³³)

$$\Delta\epsilon_2 = \epsilon(t_{1u}) - \epsilon(h_u) \approx 2.69 \text{ эВ.}$$

С помощью $\Delta\epsilon_2$ можно корректировать разность энергий между конфигурациями t_{1u} и h_u .

В работе¹² можно найти рассчитанные молекулярные термы конфигураций $t_{1u}t_{1g}$ и $t_{1u}^2t_{1g}$, которые играют важную роль при расчете дипольных оптических переходов с конфигураций t_{1u}^2 и t_{1u}^3 . В обоих случаях t_{1u} -электрон переходит на более высокую t_{1g} -оболочку. Поэтому при сравнении энергии этих конфигураций и конфигураций t_{1u}^2 и t_{1u}^3 к энергиям первых нужно добавить величину $\Delta\epsilon_1$. Интересно отметить, что конфигурации t_{1u}^2 и $t_{1u}t_{1g}$, а также t_{1u}^3 и $t_{1u}^2t_{1g}$ характеризуются разной четностью состояний. Это означает, что между ними нет никакого взаимодействия.

2. Первое правило Хунда для основного состояния

Мы уже отмечали, что во всех рассмотренных выше случаях (см. табл. 12–14)¹² соблюдается первое правило Хунда для основного состояния, иными словами, основное состояние обладает максимальной мультиплетностью.^{63,82} Однако наш теоретический анализ ограничен активным простран-

ством одной молекулярной оболочки (t_{1u} , t_{1g} или h_u). Известно, что между термами одинаковой четности и симметрии возникает конфигурационное взаимодействие, например, между уровнями t_{1u}^2 и t_{1g}^2 , которые обладают одинаковой полной четностью. Возбуждение двух электронов с уровня t_{1u} на t_{1g} сопровождается увеличением одноэлектронной энергии на $2\Delta\epsilon_1 \approx 2.3$ эВ (см. уравнение (72)). Такая большая разность между центрами конфигураций способствует уменьшению взаимодействия между удаленными уровнями. Влияние $\Delta\epsilon_1$ на энергию конфигурационного взаимодействия между t_{1u}^2 и t_{1g}^2 изучалось в работе¹². При этом в расчетах учитывались взаимодействия между двумя термами $^3T_{1g}$, двумя уровнями 1H_g и двумя уровнями 1A_g при различных значениях $\Delta\epsilon_1$. Как и ранее, использовался метод мультипольного разложения кулоновского отталкивания (см. раздел IV). Оказалось, что термы группируются в двух энергетических интервалах. Внизу находятся молекулярные термы преимущественно t_{1u}^2 -конфигурации, сверху — преимущественно t_{1g}^2 -конфигурации. Три самых низких терма, энергии которых рассчитаны при различных значениях $\Delta\epsilon_1$ (в данном случае эта величина считается независимым параметром), показаны на рис. 7.

Отметим интересную особенность: спиновый триплет $^3T_{1g}$ пересекается со спиновым синглетом 1A_g в точке 0.58 эВ, и затем происходит инверсия этих термов. Таким образом, при $\Delta\epsilon_1 < 0.58$ эВ основным состоянием является спин-синглетный терм 1A_g , тогда как при $\Delta\epsilon_1 > 0.58$ эВ основным состоянием является спиновый триплетный терм $^3T_{1g}$. С помощью данных, представленных на рис. 7, можно объяснить, почему в расчетах Негри с соавт.¹⁰² в качестве основного состояния молекулярного иона C_{60}^{2-} был получен уровень 1A_g . Главная причина — маленькая разность между одноэлектронными энергиями оболочек t_{1g} и t_{1u} (см. уравнение (72)). Действительно, в работе¹⁰² найдено $\Delta\epsilon_1 = 0.64$ эВ, что почти в два раза меньше значения 1.153 эВ, полученного в качестве экспериментальной оценки³³ для иона C_{60}^- . Низколежащая оболочка t_{1g} приводит к завышению конфигурационного смешивания $^1A_g[t_{1u}^2] - ^1A_g[t_{1g}^2]$ с последующим снижением энергии 1A_g -терма ниже $^3T_{1g}$ -уровня.

Данный результат можно проверить, проведя неэмпирический расчет методом Хартри–Фока с последующим ис-

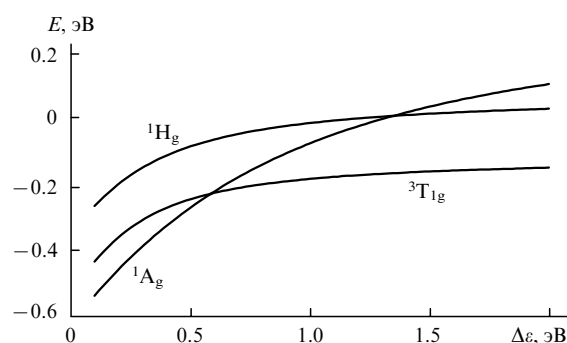


Рис. 7. Зависимости энергии трех нижних электронных уровней взаимодействующих конфигураций $t_{1u}^2 + t_{1g}^2$ от $\Delta\epsilon_1$ — разности между одноэлектронными уровнями t_{1g} и t_{1u} в модели псевдоатома C_{60} .¹²

Основным состоянием является спиновый синглетный терм 1A_g , если $\Delta\epsilon_1 < 0.58$ эВ, и спиновый триплетный терм $^3T_{1g}$, если $\Delta\epsilon_1 > 0.58$ эВ. В последнем случае, который соответствует реальной ситуации, выполняется первое правило Хунда.

пользованием конфигурационного взаимодействия в полном активном пространстве двух молекулярных оболочек: t_{1u} и t_{1g} (НСМО и НСМО+1). С помощью программы AlgoQMT¹⁰⁷ с молекулярными орбиталями нейтрального фуллерена (используя данинговский базис⁹⁰ aug-cc-pVTZ без f -функций, а также разложение единичного оператора,¹⁰⁸ в дополнительном базисе¹¹ HCNO.001), получаем

$$E(^1A_g) - E(^3T_{1g}) = 0.056 \text{ эВ},$$

$$E(^1H_g) - E(^3T_{1g}) = 0.170 \text{ эВ}.$$

При дальнейшем увеличении активного пространства до 11 электронных оболочек C_{60} (от НСМО до НСМО+10 включительно) порядок молекулярных термов не меняется

$$E(^1A_g) - E(^3T_{1g}) = 0.073 \text{ эВ},$$

$$E(^1H_g) - E(^3T_{1g}) = 0.096 \text{ эВ}.$$

Это означает, что основным состоянием C_{60}^{3-} все-таки является спиновый триплетный терм $^3T_{1g}$, в полном соответствии с правилами Хунда.

В то же время расчеты для трехэлектронной конфигурации (C_{60}^{3-}) показали, что в этом случае в большом активном пространстве происходит изменение симметрии терма основного состояния. В активном пространстве t_{1u} -оболочки (см. табл. 12) основным является уровень 4A_u . В активном пространстве t_{1u} и t_{1g} (НСМО и НСМО+1) эта ситуация сохраняется

$$E(^2H_u) - E(^4A_u) = 0.352 \text{ эВ},$$

$$E(^2T_{1u}) - E(^4A_u) = 0.370 \text{ эВ}.$$

Однако в расширенном активном пространстве четырех электронных оболочек (от НСМО до НСМО+3 включительно) получено, что основным становится уровень $^4T_{1u}$; за ним следуют $^2T_{1u}$ (0.014 эВ) и 4H_u (0.029 эВ). Отметим, что и в этом случае основной терм обладает максимальной мультиплетностью, в соответствии с первым правилом Хунда. Тем не менее изменение основного состояния с 4A_u на $^4T_{1u}$ стало довольно неожиданным. Данный результат непосредственно влияет на характер оптических переходов в C_{60}^{3-} (см. ниже раздел VI.2).

3. Фундаментальные характеристики мультипольного разложения и их связь с теорией интегральных инвариантов

Энергии индивидуальных термов в конфигурации γ^N ($\gamma = t, g, h$), получаемые методом мультипольного разложения, могут быть представлены в общем виде^{12, 50}

$$E(^{2S+1}\Gamma, \gamma^N) = \sum_l v_l \times \lambda_l(^{2S+1}\Gamma, \gamma^N), \quad (73)$$

В частности, выражение для энергии термов в икосаэдрической конфигурации t^2 , приведенное в уравнении (64), приобретает вид (73), если положить^{12, 50}

$$U_0 = v_0 \times \lambda_0(^{2S+1}\Gamma, t^2).$$

По определению, энергия (73) соответствует части полной энергии терма, включающей межэлектронное кулоновое взаимодействие в открытой оболочке γ^N , и следова-

тельно, точно соответствует энергии, определенной в теории интегральных инвариантов (см. уравнение (2)).

С учетом этого можно установить взаимосвязь коэффициентов $\lambda_l(^{2S+1}\Gamma, \gamma^N)$ и $c^{(k)}(^{2S+1}\Gamma, \gamma^N)$ и соответствующих энергетических характеристик v_l и $H^k(\gamma\gamma)$, входящих в уравнения (73) и (2).

Величины v_l и $H^k(\gamma\gamma)$ не зависят, по определению, от состояния (терма) системы и являются характеристиками лишь электронной оболочки γ . Вся информация о рассчитываемом состоянии ($^{2S+1}\Gamma, \gamma^N$) содержится в коэффициентах $\lambda_l(^{2S+1}\Gamma, \gamma^N)$ и $c^{(k)}(^{2S+1}\Gamma, \gamma^N)$, обозначенных ниже для краткости как λ_l и $c^{(k)}$. Принципиальное различие между λ_l и $c^{(k)}$ состоит в том, что первые зависят также от номера l компоненты мультипольного разложения, т.е. коэффициенты λ_l представляют собой функции двух различных физических характеристик. Прямой способ разделения этих двух зависимостей, предложенный Плахутиным,⁵⁰ состоит в представлении коэффициентов λ_l в виде

$$\lambda_l(^{2S+1}\Gamma, \gamma^N) = \sum_k \beta_l^{(k)} \times c^{(k)}(^{2S+1}\Gamma, \gamma^N), \quad (74)$$

где $\beta_l^{(k)}$ — новые коэффициенты, обсуждаемые ниже. Подставив (74) в уравнение (73) и сравнив полученное выражение с уравнением (2), найдем связь между соответствующими энергетическими характеристиками:⁵⁰

$$H^k(\gamma\gamma) = \sum_l \beta_l^{(k)} v_l. \quad (75)$$

Из этого соотношения следует, что коэффициенты $\beta_l^{(k)}$ не зависят от состояния (терма) системы, а являются характеристиками только электронной оболочки γ ($\gamma = t, g, h$) и компоненты мультипольного разложения l ($l = 0, 1, 2, \dots$).

С позиции теории групп последнее означает, что именно коэффициенты $\beta_l^{(k)}$ — фундаментальные (приведенные по симметрии) характеристики мультипольного разложения, в то время как коэффициенты λ_l (основные расчетные величины в существующем варианте¹² метода мультипольного разложения) являются составными характеристиками. Фундаментальность коэффициентов $\beta_l^{(k)}$ можно продемонстрировать на примере данных работы⁵⁰ для конфигурации t_{1u}^N (I_h), в которой установлена следующая взаимосвязь между инвариантами $H^k(t_{1u}t_{1u})$ ($k = 0, 1$) и соответствующими характеристиками мультипольного разложения:

$$H^0(t_{1u}t_{1u}) = \beta_0^{(0)} v_0 + \beta_6^{(0)} v_6 + \beta_{10}^{(0)} v_{10}, \quad (76)$$

$$H^1(t_{1u}t_{1u}) = \sum_{l=0}^{10} \beta_l^{(1)} v_l$$

(все коэффициенты $\beta_l^{(0)}$ с $l = 1-5$ и $l = 7-9$ в этом случае равны нулю по симметрии). Очевидно, что инвариант $H^0(t_{1u}t_{1u})$ соответствует полносимметричной части мультипольного разложения, которая состоит из вкладов с $l = 0, 6$, и 10. В теории мультипольного разложения эта информация содержится именно в коэффициентах $\beta_l^{(k)}$, и уравнение (76) служит иллюстрацией этого утверждения.

Соотношения (74)–(76) устанавливают связь между основными характеристиками метода мультипольного разложения и теории интегральных инвариантов. Используя данные соотношения и известное разложение двухэлектронных интегралов по интегральным инвариантам (см. уравнение (1)), можно получить также непосредственную связь

между этими интегралами и основными характеристиками мультипольного разложения (γ_l и $\beta_l^{(k)}$). Для рассматриваемого случая $\gamma = t_{1u}$ (I_h) разложение двухэлектронных интегралов имеет следующий вид:⁵⁰

$$J_{mm} = H^0(t_{1u}t_{1u}) + 4H^1(t_{1u}t_{1u}), \quad (77)$$

$$J_{mn} = H^0(t_{1u}t_{1u}) - H^1(t_{1u}t_{1u}), \quad m \neq n,$$

$$K_{mn} = H^1(t_{1u}t_{1u}), \quad m \neq n,$$

где индексы $m, n = 1, 2, 3$ нумеруют орбитали t_{1u} .

Использование результатов теории интегральных инвариантов в методе мультипольного разложения позволяет также установить взаимосвязь между коэффициентами λ_l для термов конфигурации γ^N и аналогичными коэффициентами для термов комплементарной (дополнительной) конфигурации

$$\gamma^{N_{\max}-N} \equiv \gamma^{2 \dim \gamma - N},$$

где $N_{\max} = 2 \dim \gamma$ — максимально возможное число электронов в конфигурации γ^N , соответствующее замкнутой оболочке. Указанная взаимосвязь выражается формулой⁵⁰

$$\begin{aligned} \lambda_l(2S_1+1\Gamma, \gamma^{2 \dim \gamma - N}) &= \lambda_l(2S_1+1\Gamma, \gamma^N) + \\ &+ (1-2f_N) \times \lambda_l(1A, \gamma^{2 \dim \gamma}), \end{aligned} \quad (78)$$

(в данном уравнении использованы те же обозначения, что и в уравнении (6)).

Из уравнения (78) с очевидностью следует, что энергетическая щель между двумя любыми термами конфигурации γ^N (например, термами $2S_1+1\Gamma_1$ и $2S_2+1\Gamma_2$), рассчитанная по уравнению (73), равна энергетической щели между двумя одноименными термами в «дырочной» конфигурации $\gamma^{2 \dim \gamma - N}$, т.е.

$$\begin{aligned} E(2S_1+1\Gamma_1, \gamma^{2 \dim \gamma - N}) - E(2S_2+1\Gamma_2, \gamma^{2 \dim \gamma - N}) &= \\ = E(2S_1+1\Gamma_1, \gamma^N) - E(2S_2+1\Gamma_2, \gamma^N). \end{aligned} \quad (79)$$

Этот результат подтвердил корректность величин расщепления¹² между термами дырочных конфигураций h_u^{10-N} в катионах C_{60} , рассчитанных в предположении равенства коэффициентов λ_l для одноименных термов электронной (γ^N) и дырочной ($\gamma^{N_{\max}-N}$) конфигураций.

В заключение отметим, что метод мультипольного разложения,¹² разработанный для описания различных физических характеристик ионов C_{60}^+ , имеет глубокую связь с другими известными подходами, такими как теория интегральных инвариантов⁴⁴ и метод ROHF.⁶⁹ Для систем с одной открытой оболочкой (конфигурация γ^N) эта связь явным образом вытекает из эквивалентности выражений для энергии (см. уравнения (2), (4) и (73)), а также из детального соответствия между другими характеристиками этих методов (см. уравнения (74)–(77)). Более подробно эта связь обсуждена в работе⁵⁰.

Наличие указанной связи позволяет выявить также ряд нерешенных теоретических проблем в самом методе мультипольного разложения. Важнейшей из них является определение из первых принципов фундаментальной характеристики метода — коэффициентов $\beta_l^{(k)}$. В настоящее время эти коэффициенты определены лишь неявным образом⁵⁰ — через коэффициенты λ_l и $c^{(k)}$ (см. уравнение (74)).

4. Магнитные моменты

Открытые оболочки молекулярных ионов $C_{60}^{m\pm}$ обладают магнитными моментами. Чтобы рассчитать их в модели псевдоатома C_{60} , добавим к исходному многоэлектронному кулоновскому взаимодействию $V(r, r')$ магнитное взаимодействие электронов во внешнем магнитном поле H :

$$V_{\text{mag}} = -M_z H, \quad (80)$$

где

$$M_z = \sum_{k=1}^n M_z(k)$$

— сумма одноэлектронных вкладов с

$$\mathbf{M}(k) = \mu_B (\mathbf{L}(k) + 2\mathbf{S}(k)). \quad (81)$$

Здесь μ_B — магнетон Бора, $\mathbf{L}$ — орбитальный момент, $\mathbf{S}$ — спиновый момент, индекс k пробегает значения от 1 до n для электронов и от 1 до m для дырок. Очевидно, что магнитный момент (см. уравнение (81)) принадлежит к группе одноэлектронных операторов (см. выше раздел IV.1). С помощью матрицы электронной плотности $\langle I | V_{\text{mag}} | J \rangle$ можно выразить матричные элементы одночастичного оператора через $\langle i | M_z | j \rangle$.

В свою очередь, известны выражения для одночастичных матричных элементов спинвого момента.⁶³ Они не зависят от ориентации молекулы.

Для расчета орбитального момента сначала рассмотрим фуллерен C_{60} , который находится в стандартной ориентации по Кохан.⁹³ Для действительных сферических гармоник

$$\begin{aligned} L_z Y_l^{m,c} &= i m Y_l^{m,s}, \\ L_z Y_l^{m,s} &= -i m Y_l^{m,c}, \end{aligned}$$

где m — азимутальное квантовое число. С учетом этих соотношений для орбитального момента t_{1u} -состояний (уравнения (43)–(45)) находим

$$\langle t_{1u}, 2 | L_z | t_{1u}, 3 \rangle = 2.5i$$

и аналогичное выражение для комплексно сопряженной величины. Другие матричные элементы L_z равны нулю. (Здесь и далее все магнитные моменты приведены в магнетонах Бора.) Для h_u -состояний (см. уравнения (38)–(42)) находим

$$\langle h_u, 2 | L_z | h_u, 3 \rangle = \frac{i}{2},$$

$$\langle h_u, 4 | L_z | h_u, 5 \rangle = i$$

и аналогичные выражения для комплексно сопряженных величин (остальные равны нулю).

Исследовать магнитные свойства молекулы C_{60} под действием внешнего поля можно двумя способами. Первый заключается в активном вращении молекулы как трехмерного объекта, при этом магнитное поле все время направлено вдоль оси z , а положение молекулы задается тремя углами Эйлера $\omega = (\alpha, \beta, \gamma)$. Во втором подходе положение молекулы остается постоянным, а меняется направление магнитного поля. В этом случае нужно использовать матричные элементы для всех трех компонент орбитального момента.

После вычисления матричных элементов V_{mag} диагонализуем матрицу

$$H = \sum_{a,b} V(\mathbf{r}_a, \mathbf{r}_b) + V_{\text{mag}}(a).$$

При этом молекулярные вырождения снимаются, и можно вычислить магнитные моменты каждого подуровня p , воспользовавшись формулой

$$M(p) = \langle p | M_z | p \rangle, \quad (82)$$

где $|p\rangle$ — соответствующий собственный вектор.

Рассмотрим основное состояние системы из двух t_{1u} -электронов (дырок) — терм ${}^3T_{1g}$. Его спиновая мультиплетность равна 3, число пространственных компонент — 3, поэтому общее вырождение — 9, т.е. $p = 1-9$. Таким образом, в соответствии с уравнением (82), получаем 9 значений магнитного момента

$$M = 0; \pm 0.5; \pm 2; \pm 2.5; \pm 4.5.$$

Аналогично для терма 1H_g находим

$$M = 0; \pm 2.5; \pm 5;$$

для терма 1A_g спиновый и орбитальный моменты равны нулю, или

$$M = 0.$$

Для системы из трех электронов

$$M = \pm 1; \pm 3 \text{ (основное состояние } {}^4A_u);$$

для терма 2H_u

$$M = \pm 1; \pm 1.5; \pm 3.5; \pm 4; \pm 6;$$

для терма ${}^2T_{1u}$

$$M = \pm 1; \pm 1.5; \pm 3.5.$$

Из приведенных выше значений M видно, что схема сложения орбитального и спинового моментов совершенно иная, чем для атомов.

В случае конфигурационного взаимодействия меняются и магнитные моменты. В разделе V.2 уже обсуждалось смешивание конфигураций t_{1u}^2 и t_{1g}^2 аниона C_{60}^{2-} . Оказывается,¹² что при этом магнитные моменты основного терма ${}^3T_{1g}$ можно представить в следующем виде:

$$M = 0; \pm g; \pm 2; \pm(2+g); \pm(4+g). \quad (83)$$

В отсутствие смешивания, т.е. в случае терма ${}^3T_{1g}$ конфигурации t_{1u}^2 , получаем значения M по формуле (83), если положить $g = 0.5$. В общем случае параметр g зависит от $\Delta\epsilon_1$.¹²

Магнитные моменты дырочных конфигураций $(h_u^+)^m$, где $m = 2-5$, приведены в работе¹². Как правило, магнитные моменты описываются формулой, подобной (83), хотя в некоторых случаях необходимо использовать два различных параметра g , т.е. g_1 и g_2 .¹² К примеру, магнитные моменты терма 1H_u конфигурации $(h_u^+)^3$ описываются следующим выражением:

$$M = \pm(g_1; g_2; 1; 2 - g_2; 2 - g_1),$$

$$g_1 = 0.6529, g_2 = 0.8265.$$

Интересно, что магнитные моменты не зависят от ориентации молекулы. Это справедливо как для t_{1u} -, так и для h_u -оболочки, так что, скорее всего, возможно какое-то теоре-

тико-групповое объяснение данного факта. Попробуем разобраться в ситуации на примере только одного t_{1u} -электрона в магнитном поле. Приложим внешнее магнитное поле $\mathbf{H}$ в направлении $\mathbf{n} = \mathbf{H}/H$. Тогда

$$n_x = \sin \theta \cos \varphi,$$

$$n_y = \sin \theta \sin \varphi,$$

$$n_z = \cos \theta,$$

$$V_{\text{mag}} = \mathbf{H}\mathbf{L} = H\mathbf{L}_n.$$

Матрица L_n записывается так:

$$L_n = n_x L_x + n_y L_y + n_z L_z.$$

С помощью уравнений (43)–(45) для трех компонент t_{1u} после вычисления матричных элементов получаем

$$L_n = \begin{pmatrix} 0 & -M_0 n_y i & M_0 n_x i \\ M_0 n_y i & 0 & M_0 n_z i \\ -M_0 n_x i & -M_0 n_z i & 0 \end{pmatrix},$$

где $M_0 = 2.5 \mu_B$. Как и раньше, магнитные моменты находим путем диагонализации матрицы L_n . Получаем $M = 0$ и $M = \pm 2.5 \mu_B$ для любого направления $\mathbf{H}$. Похожий результат получается для одного h_u -электрона (дырки). В этом случае магнитные моменты равны $0; \pm 1/2; \pm 1 \mu_B$ для любого направления $\mathbf{H}$. По-видимому, такой результат для одного электрона обуславливает независимость магнитных моментов от вращения молекулы и в случае нескольких электронов.

VI. Электронные и оптические переходы

В этом разделе мы рассмотрим электронные дипольные и соответствующие оптические переходы для C_{60}^{n-} и нейтральной молекулы C_{60} . Сразу отметим, что картина таких оптических переходов не будет полной, поскольку в ней не учитываются электрон-колебательные взаимодействия (так называемые взаимодействия Герцберга – Теллера¹⁰⁹), которые могут опосредованно изменить симметрию начального и конечного состояний.^{8,109} В дальнейшем изучим только электронную часть этой сложной проблемы.

1. Молекулярные ионы C_{60}^{2-} и C_{60}^{3-}

Оптические переходы имеют место, если среднее значение электронного дипольного оператора $\mathbf{P}$ не равно нулю. Оператор электрического дипольного момента

$$\mathbf{P} = -e \sum_i \mathbf{r}_i \quad (84)$$

является нечетным по отношению к операции инверсии. Отсюда следует, что матричный элемент $\mathbf{P}$ равен нулю для состояний одинаковой четности. Таким образом, все спектральные линии, обусловленные дипольным излучением электрона, наблюдаются только для переходов с изменением четности (правило Лапорта⁷⁶). В применении к молекулярным ионам C_{60}^{2-} и C_{60}^{3-} это означает, что мы должны рассмотреть следующие переходы:

$$t_{1u}^2 \rightarrow t_{1u} t_{1g}, \quad (85)$$

$$t_{1u}^3 \rightarrow t_{1u}^2 t_{1g}.$$

Интенсивность линии при переходе с уровня A на уровень B вычисляется по формуле⁷⁶

$$I(A, B) = N(a)h\nu \frac{64\pi^4 \sigma^3}{3h} S(A, B),$$

где $N(a)$ — число ионов C_{60}^{n-} в состоянии a ,

$$\nu = \frac{E_A - E_B}{h}$$

— частота линии, $\sigma = h\nu/c$ — волновое число. Силу линии $S(A, B)$ находим из уравнения

$$S(A, B) = \sum_{a,b} \left| \langle a | \mathbf{P} | b \rangle \right|^2. \quad (86)$$

Далее мы вычислим $S(A, B)$ для переходов (85). Матричные элементы дипольного оператора находятся так:

$$\langle a | \mathbf{P} | b \rangle = \sum_{I, J} \langle a | I \rangle \langle I | \mathbf{P} | J' \rangle \langle J' | b \rangle,$$

где $|I\rangle$ и $|J'\rangle$ — базисные состояния конфигураций t_{1u}^2 и $t_{1u}t_{1g}$ соответственно, $\langle a | I \rangle$ и $\langle b | J' \rangle$ — собственные векторы уровней a и b . Поскольку оператор (84) является одноэлектронным, то для $\langle I | \mathbf{P} | J' \rangle$ можно получить выражение, воспользовавшись методом, изложенным в разделе IV. Напомним, что $\langle I | = \langle i_{u1}, i_{u2} |$, где i_{u1} и i_{u2} ($i_{u1} > i_{u2}$) — индексы, нумерующие 6 состояний t_{1u} , и $|J'\rangle = |j_u, j_g\rangle$ (см. уравнение (52)). Из четности состояний следует, что ненулевые матричные элементы должны быть типа $\langle i_u | \mathbf{P} | j_g \rangle$. Их можно найти, применив технику, изложенную в разделе IV.1 и выделив в явном виде две части — угловую и радиальную. Детали можно найти в работе ¹². Зная собственные векторы и собственные значения t_{1u}^2 и $t_{1u}t_{1g}$, можно вычислить силу линий, используя уравнение (86). Полученные результаты приведены в табл. 15 (модель псевдоатома) и 16 (метод конфигурационных взаимодействий).

Так же рассматриваем оптические переходы (85) для C_{60}^{3-} . Для этого нужно вычислить матричные элементы $\mathbf{P}$ между трехэлектронными базисными векторами

$$\langle I, t_{1u}^3 | = \langle i_1, i_2, i_3 |,$$

$$|J, [t_{1u}^2 t_{1g}] \rangle = |j_1, j_2, j_g \rangle.$$

Получившиеся силы линий приведены в табл. 17 (модель псевдоатома) и 18 (метод конфигурационного взаимодействия).

Для иона C_{60}^{2-} наблюдаются три оптических перехода из основного термина $^3T_{1g}$ (см. табл. 15)

$$E(^3T_{1g} \rightarrow ^3H_{1u}) = \Delta\varepsilon_1 - 0.350 \text{ эВ},$$

$$E(^3T_{1g} \rightarrow ^3T_{1u}) = \Delta\varepsilon_1 - 0.267 \text{ эВ},$$

$$E(^3T_{1g} \rightarrow ^3A_u) = \Delta\varepsilon_1 + 0.624 \text{ эВ}.$$

При $\Delta\varepsilon_1 = 1.153$ эВ (см. уравнение (72)), получаем

$$E(^3T_{1g} \rightarrow ^3H_{1u}) = 0.803 \text{ эВ},$$

$$E(^3T_{1g} \rightarrow ^3T_{1u}) = 0.886 \text{ эВ},$$

$$E(^3T_{1g} \rightarrow ^3A_u) = 1.777 \text{ эВ}.$$

Эти значения следует соотнести с двумя доминирующими полосами перехода: 1.305 (950 нм) и 1.494 эВ (830 нм), которые наблюдались в ИК-спектрах раствора C_{60} .³³ Получается, что два первых перехода можно условно соотнести с экспериментальными, если взять несколько большее значе-

Таблица 15. Энергии $E_{ab} = \Delta\varepsilon_1 + \varepsilon_{ab}$ (эВ) и силы линий (в условных единицах) электронных переходов ($t_{1u}^2; a \rightarrow (t_{1u}t_{1g}; b)$), рассчитанные в модели III работы ¹².

b	$a = ^3T_{1g}$		$a = ^1H_g$		$a = ^1A_g$	
	ε_{ab}	S	ε_{ab}	S	ε_{ab}	S
1A_u						
3H_u	-0.350	0.482				
$^3T_{1u}$	-0.267	0.289				
1H_u			0.392	0.482		
3A_u	0.624	0.386				
$^1T_{1u}$			0.609	0.161	0.323	0.129

Примечание. Здесь и в табл. 17 $\Delta\varepsilon_1$ — феноменологический одноэлектронный параметр (подробнее см. текст). Силы линий приведены только в том случае, если они не равны нулю, $S(a, b) \neq 0$.

Таблица 16. Энергии (E_{ab} , эВ) и силы осцилляторов (f) низлежащих электронных переходов ($t_{1u}^2; a \rightarrow (t_{1u}t_{1g}; b)$), рассчитанные методом конфигурационного взаимодействия в полном активном пространстве $t_{1u} + t_{1g}$.

b	$a = ^3T_{1g}$		$a = ^1A_g$		$a = ^1H_g$	
	E_{ab}	f	E_{ab}	f	E_{ab}	f
1A_u						
3H_u	1.338	4.256				
$^3T_{1u}$	1.270	4.510				
1H_u					2.631	7.503
3A_u	3.063	7.797				
$^1T_{1u}$			2.704	1.208	2.704	5.113

Таблица 17. Энергии $E_{ab} = \Delta\varepsilon_1 + \varepsilon_{ab}$ (эВ) и силы линий (в условных единицах) электронных переходов ($t_{1u}^3; a \rightarrow (t_{1u}^2 t_{1g}; b)$), рассчитанные в модели III работы ¹².

b	$a = ^4A_u$		$a = ^2H_u$		$a = ^2T_{1u}$	
	ε_{ab}	S	ε_{ab}	S	ε_{ab}	S
4H_g						
$^2T_{1g}$			-0.913	0.002	-1.103	$< 10^3$
2G_g						
$^2G_u + ^2T_{2u}$			-0.330	0.450		
$^4T_{1g}$	-0.010	0.771				
2H_g			-0.158	0.120	-0.349	0.205
$^2T_{1g}$			0.058	0.072	-0.132	0.120
2H_g			0.508	0.683	0.318	0.277
2A_g					0.589	0.193
$^2T_{1g}$			0.780	0.602	0.920	0.362

ние $\Delta\varepsilon_1 \approx 1.7$ эВ. Это допустимо, поскольку в контексте работы ¹², параметр $\Delta\varepsilon_1$ в уравнении (72) является феноменологическим.

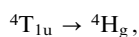
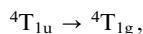
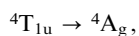
Расчеты методом конфигурационного взаимодействия в полном активном пространстве $t_{1u} + t_{1g}$ (НСМО и НСМО + 1) молекулярных орбиталей нейтральной молекулы C_{60} (см.¹¹) (даннингский базис ⁹⁰ aug-cc-pVTZ без f -функций, с применением разложения единичного оператора,¹⁰⁸ вспомогательный базис ¹¹ HCN0.001) (см. табл. 16), хорошо согласуются с результатами, полученными в модели псевдоатома. Таким образом, теоретические вычисления в целом согласуются с

Таблица 18. Энергии (E_{ab} , эВ) и силы осцилляторов (f) низлежащих электронных переходов (t_{1u}^3 ; a) $\rightarrow$ ($t_{1u}^2 t_{1g}$; b), рассчитанные методом конфигурационного взаимодействия в полном активном пространстве $t_{1u} + t_{1g}$.

b	$a = {}^4A_u$		$a = {}^2H_u$		$a = {}^2T_{1u}$	
	E_{ab}	f	E_{ab}	f	E_{ab}	f
4H_g						
${}^2T_{1g}$			1.297	0.022	1.297	0.020
2G_g						
${}^2G_u + {}^2T_{2u}$			1.918	3.245		
${}^4T_{1g}$	2.197	8.914				
2H_g			1.725	0.604	1.725	2.048
${}^2T_{1g}$			1.937	1.114	1.937	3.192
2H_g			2.897	11.416	2.897	1.744
2A_g					3.097	3.480
${}^2T_{1g}$			3.708	16.927	3.708	4.037

экспериментальными данными для S_{60}^{2-} , хотя и предсказывают третью полосу перехода при 3.063 эВ.

В случае молекулярного иона S_{60}^{3-} согласие результатов расчета и эксперимента не такое хорошее. Модель псевдоатома S_{60} ,¹² а также метод конфигурационного взаимодействия в активном пространстве t_{1u} (НСМО) или $t_{1u} + t_{1g}$ (НСМО и НСМО + 1) в качестве основного состояния дают уровень 4A_u (см. раздел V.2). С помощью данных табл. 17 находим, что для основного состояния существует только один оптический переход — ${}^4A_u \rightarrow {}^4T_{1g}$. С помощью метода конфигурационного взаимодействия (см. табл. 18) находим энергию такого перехода: ~ 2.2 эВ. Это противоречит экспериментальным данным, которые определили три оптических полосы: 1350 (0.919 эВ), 960 (1.292 эВ) и 770 нм (1.61 эВ).³³ В принципе, линия ${}^4A_u \rightarrow {}^4T_{1g}$ может расщепиться под действием кристаллического поля, ян–теллеровского искажения или вследствие механизма Герцберга–Теллера.¹⁰⁹ Однако величина этого расщепления (~ 0.3 эВ) слишком большая, да и сама исходная энергия перехода (2.2 эВ) довольно высокая. В данном случае есть и другое объяснение. В разделе V.2 мы видели, что в большом активном пространстве основным становится другой электронный уровень, а именно ${}^4T_{1u}$. При этом разрешенными оказываются переходы



т.е. вид оптического спектра радикально меняется. По-видимому, вопрос о природе расщепления может быть решен только в ходе дополнительных экспериментальных и теоретических исследований.

2. Нейтральная молекула

Интерпретация оптических переходов в нейтральной молекуле S_{60} также осложнена. В экспериментальных спектрах поглощения S_{60} в аргоне¹⁰ и *n*-гексане⁹ зафиксированы три главные полосы (рис. 8) в диапазоне до 6 эВ (> 200 нм): 3.78 эВ (сила осциллятора $f = 0.37$), 4.84 эВ ($f = 2.27$) и 5.88 эВ ($f = 3.09$). Полуэмпирические методы конфигурационного взаимодействия, за исключением метода CNDO/S,^{84,85} не смогли описать первую полосу с энергией 3.78 эВ (табл. 19).

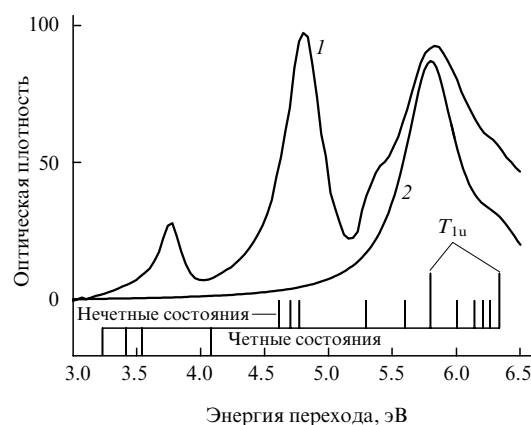


Рис. 8. Экспериментальная оптическая плотность S_{60} (в произвольных величинах) в *n*-гексане (1)⁹ и рассчитанные энергии синглетных возбуждений нейтральной молекулы (2).¹¹ Нижняя линия показывает электронные вклады от двух разрешенных дипольных переходов с основного состояния (1A_g) на два возбужденных ${}^1T_{1u}$ -уровня, взятых с полушириной 0.5 эВ.

Проведенные недавно неэмпирические расчеты¹¹ не привели к улучшению согласия с экспериментом. Наоборот, оказалось, что два нижних перехода ${}^1A_g \rightarrow {}^1T_{1u}$ находятся довольно высоко, при энергии 5.8 (214 нм) и 6.3 эВ (197 нм) (см. рис. 8). Данный результат получен в рамках расчета методом конфигурационных взаимодействий с однократными и двукратными возбуждениями (42 коррелированных электрона в активном пространстве 160–248 молекулярных орбиталей).¹¹ Происхождение этих переходов следующее. Первая полоса возникает вследствие возбуждения с ВЗМО на НСМО + 1 ($6h_u \rightarrow 3t_{1g}$) при 6.44 эВ, а вторая — вследствие перехода с ВЗМО–1 на НСМО ($10h_g \rightarrow 7t_{1u}$) при 6.96 эВ. Конфигурационное взаимодействие между этими и другими уровнями ${}^1T_{1u}$ -типа приводит к их дальнейшему понижению.

Таблица 19. Некоторые характерные молекулярные возбуждения нейтральной молекулы S_{60} , рассчитанные с помощью полуэмпирических моделей конфигурационного взаимодействия и неэмпирическим методом Хартри–Фока с конфигурационным взаимодействием.

Терм	Метод PPP, $N_{CSF} = 134$ (см. ¹⁰⁰)		Метод QCFF/ π , $N_{CSF} = 226$ (см. ⁹⁹)	Метод CNDO/S, $N_{CSF} = 900$ (см. ^{84,85})	Метод <i>ab initio</i> CIS $N_{CSF} = 2857$ (см. ¹¹)
	плоская	объемная			
1^3T_{2g}	2.456	2.232	2.06		2.549
1^1G_u	3.603	3.381	3.21		4.700
1^1H_u	3.635	3.391	3.15		4.771
1^1T_{1u}	4.227	4.000	4.08	3.40	5.796
2^1T_{1u}	4.750	4.681	4.53	4.06	6.335

Примечание. 1. Приняты следующие обозначения методов: PPP — Pariser–Parr–Pople method, QCFF/ π — Quantum-mechanical Consistent Force Field method for π -electrons; CNDO/S — Complete Neglect of Differential Overlap for Spectroscopy, CIS — Configuration Interaction with Single excitations. 2. Значения энергии приведены в эВ; N_{CSF} — число конфигурационных функций, 1^3T_{2g} — самый нижний возбужденный уровень S_{60} .

Таким образом, при рассмотрении только электронного механизма (без учета вибронного взаимодействия) с помощью неэмпирических расчетов¹¹ можно объяснить лишь оптическую полосу при 5.88 эВ.¹⁰ Однако, начиная с 2.55 эВ (1^3T_{2g}), в C_{60} существует довольно много других возбужденных молекулярных уровней симметрии (см. табл. 19). Поэтому, возможно, что полосы 3.78 и 4.84 эВ, найденные экспериментально в спектре поглощения,⁹ становятся оптически активными только вследствие подмешивания к ним молекулярных колебательных мод.¹⁰⁹

Интерпретация оптических переходов в фуллерене до определенной степени напоминает ситуацию с оптическими переходами в бензоле. В молекуле бензола первый разрешенный электронный оптический переход ($1^1A_{1g} \rightarrow 1^1E_{1u}$) происходит, как и в C_{60} , при довольно высокой энергии ~ 7 эВ. В то же время существуют две нижние полосы — при 4.90 (1^1B_{2u}) и 6.20 эВ (1^1B_{1u}),^{110, 111} запрещенные для электронных переходов, появление которых в спектре обусловлено вибронным взаимодействием. Естественно, что четкая интерпретация спектров для молекулы бензола стала возможна благодаря многочисленным экспериментальным и теоретическим работам. В случае с молекулой фуллерена мы, по-видимому, только начинаем такие исследования.

VII. Заключение

В обзоре рассмотрены различные теоретические подходы — полуэмпирические (модельные), неэмпирические и теоретико-групповые — к исследованию электронного строения и спектров фуллерена C_{60} (I_h) и его ионов в различных электронных состояниях, а также ряда других физических характеристик, таких как магнитные моменты и интенсивности оптических переходов, и проведено сопоставление полученных результатов с экспериментальными данными.

Рассмотрена общая структура энергетического спектра состояний, возникающих из икосаэдрических электронных конфигураций g^N и h^N (раздел II). Подобные конфигурации, в которых кратность вырождения молекулярных орбиталей равна 4 и 5 соответственно, не имеют аналогов в системах более низкой симметрии, и для их анализа были разработаны новые подходы^{43, 68} (см. подразделы II.1 и II.4). Общая структура обсуждаемых спектров впервые получена в рамках теории «интегральных инвариантов»^{43–50} — нового теоретико-группового подхода, молекулярного аналога атомной теории Слэтера–Рака. Анализ полученных спектров^{44, 47} выявил ряд их уникальных особенностей, среди которых важнейшая — так называемое случайное вырождение термов (см. табл. 3 и 5). Последующий квантово-механический анализ^{68, 80} с использованием спинорного представления для g - и h -орбиталей (в рамках теории унитарной группы) показал, что вырождение g^N - и h^N -термов не случайное, а обусловлено глубокими причинами чисто симметричного характера — это вырождение появляется как результат существования дополнительных (скрытых) элементов симметрии в икосаэдрических группах (I , I_h).

Обсужден новый подход¹² к описанию спектральных характеристик в ионах фуллерена и его различных производных — типа молекулярных кристаллов AC_{60} , в которых электронное состояние C_{60} является открыто-оболочечным. Этот подход основан на мультипольном разложении межэлектронного взаимодействия в открытой оболочке γ^N ($\gamma = t, h$) и представлении энергии электронных состояний (термов) в виде суммы соответствующих мультипольных вкладов (раздел IV). Главная идея подхода состоит в пред-

ставлении молекулярных орбиталей фуллерена C_{60} в виде разложения по атомным орбиталям, центрированным в начале координат (в центре молекулы C_{60}) (раздел III). Последовательная реализация такого подхода позволяет описать молекулу фуллерена C_{60} как своеобразный (псевдо)-атом икосаэдрической симметрии (I_h).

С использованием аналогии между моделью псевдоатома C_{60} и классической теорией Кондона и Шортли,⁷⁶ рассмотрены практические аспекты применения мультипольного разложения для расчетов многоэлектронного спектра энергий (раздел V), а также оптических переходов и магнитных моментов (раздел VI). Энергетический спектр ионов $C_{60}^{m\pm}$, впервые полученный в модели псевдоатома,¹² хорошо согласуется с результатами квантовохимических расчетов многоконфигурационным методом самосогласованного поля в схеме полного активного пространства. Такое сравнение было сделано в работе⁸³. Для основного состояния всех открытых оболочек выполняются правила Хунда. В случае t_{1u}^n -конфигураций можно ввести только один параметр J , который полностью определяет расщепление термов. При этом

$$E(1H_g) - E(3T_{1g}) = 2J,$$

$$E(1A_g) - E(1H_g) = 3J,$$

$$E(2H_u) - E(4A_u) = 3J,$$

$$E(2T_{1u}) - E(2H_u) = 2J.$$

Параметр J можно найти путем усреднения по рассчитанным энергиям расщепления, полученным разными квантовохимическими методами (табл. 20).

В случае дырочных конфигураций $(h_u^+)^m = h_u^{10-m}$ расщепление⁴⁵ описывается параметрами⁸³ F_2 , F_3 , F_4 , F_5 . К примеру, расщепление между самым верхним и самым нижним уровнем конфигурации $(h_u^+)^2$ равно

$$\frac{4}{3}F_2 + \frac{5}{4}F_3 + \frac{11}{12}F_4 - \frac{\sqrt{5}}{2}F_5.$$

Таблица 20. Значения параметра J (10^{-3} эВ), определяющего расщепление термов t_{1u}^n аниона C_{60}^{n-} (см. текст), найденные различными квантовохимическими методами.

Метод	$n=2$	$n=3$	$n=4$	Среднее	Ссылки
CAS SCF	114.1	113.6	112.7	113.5	83, 112
Ограниченного конфигурационного взаимодействия	29–146	8–388	8.5–380	15–305	113
MNDO + CI	50	—	—	50	114
INDO + CI	120	185	—	153	115
LDA	—	—	—	32	98
Псевдоатома	99.95	99.95	99.95	99.95	12
Псевдоатома-2	76.7	76.7	76.7	76.7	Данная работа

Примечания. 1. Приняты следующие обозначения методов: MNDO — Modified Neglect of Differential Overlap, CI — Configuration Interaction, INDO — Intermediate Neglect of Differential Overlap, LDA — Local Density Approximation (in DFT), CAS SCF — Complete Active Space Self Consistent Field method. 2. Модель псевдоатома-2 относится к радиальной зависимости $l=5$, полученной в модели Хьюккеля (см. рис. 4).

Таблица 21. Значения параметров F_i (10^{-3} эВ), определяющих расщепление термов $(h_u^+)^m$ катиона C_{60}^{m+} ($m=2-8$), найденные различными квантовохимическими методами.

Метод	F_2	F_3	F_4	$ F_5 $	Ссылки
LDA	105	155	47	0	98
CAS SCF	193.5	584.2	184.5	2.3	83
Псевдоатома, II	193	640	180	13	12
Псевдоатома, III	185	625	172	13	12

Эффективные параметры F_i , полученные различными квантовохимическими методами, приведены в табл. 21. Видно, что модель псевдоатома¹² дает значения расщепления, наиболее близкие к методу CAS SCF, и «работает» лучше, чем метод функционала электронной плотности в приближении локальной плотности.

Обсуждены соотношения между экспериментальными и рассчитанными энергиями оптических переходов. Для аниона C_{60}^{2-} две линии (${}^3T_{1g} \rightarrow {}^3H_u$ и ${}^3T_{1g} \rightarrow {}^3T_{1u}$) можно условно сопоставить с двумя инфракрасными полосами при 950 и 830 нм. Однако из расчетов следует также существование третьей полосы ${}^3T_{1g} \rightarrow {}^3A_u$. В случае аниона C_{60}^{3-} ситуация более сложная. В активном пространстве t_{1u} -оболочки основным состоянием является терм 4A_u , который допускает только один разрешенный оптический переход: ${}^4A_u \rightarrow {}^4T_{1g}$. В эксперименте же наблюдаются три полосы.³³ Вместе с тем, в большом активном пространстве основное состояние C_{60}^{3-} становится другим (${}^4T_{1u}$), что приводит к радикальному изменению всего спектра.

Таким образом, соответствие теоретических и экспериментальных данных для анионов фуллеренов в целом неудовлетворительное. Отметим в этой связи, что в настоящее время даже оптический спектр поглощения нейтральной молекулы C_{60} далек от полного понимания. Неэмпирические расчеты¹¹ показывают, что первые разрешенные электронные переходы находятся в области относительно высоких энергий: 5.8 и 6.3 эВ. Получается, что все лежащие ниже оптические полосы (3.78 и 4.84 эВ) следует отнести за счет электронно-колебательного взаимодействия.¹⁰⁹ Для полной ясности необходимо провести дополнительные исследования. Желательно было бы также получить больше экспериментальных данных как для молекулы фуллерена, так и для ионов C_{60}^{n-} и C_{60}^{m+} .

У модели псевдоатома^{12, 36} есть ряд важных достоинств, которые можно использовать для описания соединений на основе фуллерена. Главное — это то, что 60 атомов углерода фактически заменяются одним псевдоатомом C_{60} , что позволяет избавиться от ненужных деталей и сконцентрироваться на наиболее важных эффектах. К примеру, в работе⁸⁷ удалось получить распределение электронной плотности на C_{60} в одномерной полимерной цепочке из молекул фуллерена в AC_{60} ($A = K, Rb, Cs$), которое неплохо согласуется с экспериментальными данными. Другой пример — описание основного синглетного состояния в молекулярном комплексе $C_{60}-A-C_{60}$ ($A = K, Rb, Cs$).⁸⁶ Три компоненты t_{1u} (см. уравнения (43)–(45)) можно использовать для расчета зонной структуры в AC_{60} .^{116, 117} Модель псевдоатома можно объединить с описанием C_{60} как кластера взаимодействующих ван-дер-ваальсовских центров^{94, 95, 118, 119} для объяснения более сложных физико-химических явлений.

Авторы выражают глубокую благодарность К.Г.Мишелю, Б.Верберку, И.В.Бодренко, Е.В.Ткале, А.В.Бибикову,

А.Ю.Ермилову, Г.В.Ионовой за многочисленные дискуссии и плодотворные обсуждения.

Работа выполнена при государственной поддержке ведущих научных школ РФ (грант НШ-7853.2010.3), а также поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (проект 09-03-00113) и Отделением химии и новых материалов Российской академии наук (грант 2009/5.1.9).

Литература

1. H.W.Kroto, J.R.Heath, S.C.O'Brien, R.F.Curl, R.E.Smalley. *Nature (London)*, **318**, 162 (1985)
2. H.Kuzmany, B.Burger, J.Kürti. In *Optical and Electronic Properties of Fullerenes and Fullerene-Based Materials*. (Eds J.Shinar, Z.V.Vardeny, Z.H.Kafafi). Marcel Dekker, 2000
3. A.L.Buchachenko. *J. Phys. Chem. B*, **105** 5839 (2001)
4. A.Hirsch. In *Topics in Current Chemistry. Vol. 199*. Springer Verlag, Berlin; Heidelberg 1999. P. 1
5. L.Forro, L.Mihály. *Rep. Progr. Phys.*, **64**, 649 (2001)
6. K.Tanigaki, K.Prassides. *J. Mater. Chem.*, **5**, 1515 (1995)
7. O.Gunnarsson. *Rev. Mod. Phys.*, **69**, 575 (1997)
8. M.S.Dresselhaus, G.Dresselhaus, P.C.Eklund. *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*. Academic Press, San Diego, 1996
9. S.Leach, M.Vervloet, A.Desprès, E.Brèhert, J.P.Hare, T.J.Dennis, H.W.Kroto, R.Taylor, D.R.M.Walton. *Chem. Phys.*, **160**, 451 (1992)
10. Z.Gasyana, P.N.Schatz, J.P.Hare, T.J.Dennis, H.W.Kroto, R.Taylor, D.R.M.Walton. *Chem. Phys. Lett.*, **183**, 283 (1991)
11. A.V.Nikolaev, I.V.Bodrenko, E.V.Tkalya. *Phys. Rev. A*, **77**, 012503 (2008)
12. A.V.Nikolaev, K.H.Michel. *J. Chem. Phys.*, **117**, 4761 (2002)
13. В.И.Соколов, И.В.Станкевич. *Успехи химии*, **62**, 455 (1993); [*Russ. Chem. Rev.*, **62**, 419 (1993)]
14. H.W.Kroto. *Chem. Soc. Rev.*, **11**, 435 (1982)
15. A.Leger, L.d'Hendecourt, L.Verstraete, W.Schmidt. *Astr. Astrophys.*, **203**, 145 (1987)
16. T.G.Dietz, M.A.Duncan, D.E.Powers, R.E.Smalley. *J. Chem. Phys.*, **74**, 6511 (1981)
17. R.D.Johnson, G.Meijer, J.R.Salem, D.S.Bethune. *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 3619 (1991)
18. W.I.F.David, R.M.Ibberson, J.C.Matthewman, K.Prassides, T.J.S.Dennis, J.P.Hare, H.W.Kroto, D.R.M. Walton. *Nature (London)*, **353**, 147 (1991)
19. A.K.Soper, W.I.F.David, D.S.Sivia, T.J.S.Dennis, J.P.Hare, K.Prassides. *J. Phys. Condens. Matter*, **4**, 6087 (1992)
20. W.Krätschmer, L.D.Lamb, K.Fostiropoulos, D.R.Huffman. *Nature (London)*, **347**, 354 (1990)
21. W.Krätschmer, D.R.Huffman. *Carbon*, **30**, 1143 (1992)
22. R.F.Curl. In *The Fullerene*. (Eds H.W.Kroto, J.E.Fischer, D.E.Cox). Pergamon Press, Oxford, 1993. P. 11
23. J.Winter, H.Kuzmany. *Solid State Commun.*, **84**, 935 (1992)
24. Q.Zhu, O.Zhou, J.E.Fischer, A.R.McGhie, W.J.Romanov, R.M.Strongin, M.A.Cichy, A.B.Smith III. *Phys. Rev. B*, **47**, 13948 (1993)
25. P.W.Stephens, L.Mihály, P.A.Lee, R.L.Whetten, S.M.Huang, R.Kaner, F.Diederich, K.Holczner. *Nature (London)*, **351**, 632 (1991)
26. T.Yildirim, J.E.Fischer, A.B.Harris, P.W.Stephens, D.Liu, L.Brard, R.M.Strongin, A.B.Smith III. *Phys. Rev. Lett.*, **71**, 1383 (1993)
27. T.Yildirim, O.Zhou, J.E.Fischer, R.A.Strongin, M.A.Cichy, A.B.Smith III, C.L.Lin, R.Jelinek. *Nature (London)*, **360**, 568 (1992)
28. M.J.Rosseinsky, D.W.Murphy, R.M.Fleming, R.Tycko, A.P.Ramirez, T.Siegrist, G.Dabbagh, S.E.Barrett. *Nature (London)*, **356**, 416 (1992)

29. R.M.Fleming, M.J.Rosseinsky, A.P.Ramirez, D.W.Murphy, J.C.Tully, T.Siegrist, R.Tycko, S.H.Glarum, P.Marsh, G.Dabbagh, S.M.Zahurak, A.V.Makhija, C.Hampton. *Nature (London)*, **352**, 701 (1991)
30. K.Tanigaki, S.Kuroshima, J.Fujita, T.W.Ebbesen. *Appl. Phys. Lett.*, **63**, 2351 (1993)
31. R.Tycko, G.Dabbagh, M.Rosseinsky, D.W.Murphy, R.M.Fleming, A.P.Ramirez, J.C.Tully. *Science*, **253**, 884 (1991)
32. R.Tycko, G.Dabbagh, D.W.Murphy, Q.Zhu, J.E.Fischer. *Phys. Rev. B*, **48**, 9097 (1993)
33. C.A.Reed, R.D.Bolskar. *Chem. Rev.*, **100**, 1075 (2000)
34. M.Boyle, K.Hoffmann, C.P.Schulz, I.V.Hertel, R.D.Levine, E.E.B.Campbell. *Phys. Rev. Lett.*, **87**, 273401 (2001)
35. A.V.Nikolaev, K.H.Michel. *J. Chem. Phys.*, **120**, 8334 (2004)
36. A.V.Nikolaev, K.H.Michel. *Adv. Quantum Chem.*, **44**, 305–312 (2003)
37. Д.А.Бочвар, Е.Г.Гальперн. *Докл. АН СССР*, **209**, 610 (1973)
38. R.C.Haddon, L.E.Brus, K.Raghavachari. *Chem. Phys. Lett.*, **125**, 459 (1986)
39. R.C.Haddon. *Science*, **261**, 1545 (1993)
40. A.M.Panich, I.Felner, A.I.Shames, S.Goren, P.K.Ummat, W.R.Datars. *Solid State Commun.*, **129**, 81 (2004)
41. A.M.Panich, H.M.Vieth, P.K.Ummat, W.R.Datars. *Physica B*, **327**, 102 (2003)
42. A.M.Panich, P.K.Ummat, W.R.Datars. *Solid State Commun.*, **121**, 367 (2002)
43. B.N.Plakhutin. *Chem. Phys. Lett.*, **227**, 396 (1994)
44. Б.Н.Плахутин. Дис. д-ра физ.-мат. наук. МГУ, Москва, 1995
45. B.N.Plakhutin, R.Carbo-Dorca. *Phys. Lett. A*, **267**, 370 (2000)
46. B.N.Plakhutin, R.Carbo-Dorca. *Phys. Lett. A*, **279**, 102 (2001)
47. B.N.Plakhutin. In *Reviews of Modern Quantum Chemistry. Vol. I*. (Ed. K.D.Sen). World Scientific, 2002. P. 16
48. Б.Н.Плахутин. *Журн. структ. химии*, **38**, 3 (1997)
49. Б.Н.Плахутин. *Журн. структ. химии*, **39**, 3 (1998)
50. B.N.Plakhutin. *J. Chem. Phys.*, **119**, 11429 (2003)
51. A.V.Nikolaev, K.Prassides, K.H.Michel. *J. Chem. Phys.*, **108**, 4912 (1998)
52. A.V.Nikolaev, K.H.Michel, J.R.D.Copley. In *Correlations, Coherence and Order*. (Eds D.V.Shopova, D.I.Uzunov). Plenum Press, London; New York, 1999. P. 183
53. C.P.Moate, M.C.M.O'Brien, J.L.Dunn, C.A.Bates, Y.M.Liu, V.Z.Polinger. *Phys. Rev. Lett.*, **77**, 4362 (1996)
54. J.L.Dunn, C.A.Bates. *Phys. Rev. B*, **52**, 5996 (1995)
55. J.L.Dunn, H.Li. *Phys. Rev. B*, **71**, 115411 (2005)
56. I.D.Hands, J.L.Dunn, C.S.A.Rawlinson, C.A.Bates. In *The Jahn-Teller Effect, Fundamentals and Implications for Physics and Chemistry*. Springer Series in Chemical Physics, **97**. Springer, Berlin; Heidelberg, 2009. P. 517
57. A.Ceulemans, P.W.Fowler. *J. Chem. Phys.*, **93**, 1221 (1990)
58. P.W.Fowler, A.Ceulemans. *Mol. Phys.*, **54**, 767 (1985)
59. M.C.M.O'Brien. *Phys. Rev. B*, **53**, 3775 (1996)
60. C.C.Chancey, M.C.M.O'Brien. *The Jahn-Teller Effect in C₆₀ and Other Icosahedral Complexes*. Princeton University Press, Princeton, NJ, 1997
61. A.Auerbach, N.Manini, E.Tosatti. *Phys. Rev. B*, **49**, 12998 (1994)
62. E.Tosatti, N.Manini, O.Gunnarsson. *Phys. Rev. B*, **54**, 17184 (1996)
63. Л.Д.Ландау, Е.М.Лифшиц. *Квантовая механика — нерелятивистская теория. Т. III*. Наука, Москва, 1989
64. И.Б.Берсукер, В.З.Полингер. *Вибронные взаимодействия в молекулах и кристаллах*. Наука, Москва, 1983
65. A.Hug, P.W.Stephens, G.M.Bendele, R.M.Ibberson. *Chem. Phys. Lett.*, **347**, 13 (2001)
66. J.C.Slater. *Quantum Theory of Atomic Structure. Vols I, II*. McGraw-Hill, New York, 1960
67. G.Racah. *Phys. Rev.*, **62**, 438 (1942)
68. B.R.Judd, E.Lo. *J. Phys. B*, **32**, 1073 (1999)
69. C.C.J.Roothaan. *Rev. Mod. Phys.*, **2**, 179 (1960)
70. Б.Н.Плахутин, А.В.Арбузников. *Журн. структ. химии*, **38**, 605 (1997)
71. Е.В.Горелик, Б.Н.Плахутин. *Журн. структ. химии*, **46**, 799 (2005)
72. Н.А.Bethe. *Ann. Phys.*, **3**, 133 (1929)
73. М.Хамермеш. *Теория групп и ее применение к физическим проблемам*. Мир, Москва, 1966
74. И.Б.Берсукер. *Электронное строение и свойства координационных соединений*. Химия, Ленинград, 1976.
75. Б.Н.Плахутин. *Журн. структ. химии*, **39**, 183 (1998)
76. E.U.Condon, G.H.Shortley. *The Theory of Atomic Spectra*. University Press, Cambridge, 1967
77. B.R.Judd. In *Structure of Matter. Rutherford Centenary Symposium*. (Ed. B.G.Wybourne). Christchurch, New Zeland, 1972
78. B.N.Plakhutin, E.R.Davidson. *J. Phys. Chem. A*, **113**, 12386 (2009)
79. E.Lo, B.R.Judd. *Phys. Rev. Lett.*, **82**, 3224 (1999)
80. B.R.Judd, E.Lo. *J. Chem. Phys.*, **111**, 5706 (1999)
81. J.B.Rose, V.McKoy. *J. Chem. Phys.*, **55**, 5435 (1971)
82. F.Hund. *Z. Phys.*, **33**, 345 (1925)
83. M.Wierzbowska, M.Lüders, E.Tosatti. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **37**, 2685 (2004)
84. M.Braga, S.Larsson, A.Rosen, A.Volosov. *Astr. Astrophys.*, **245**, 232 (1991)
85. M.Braga, A.Rosen, S.Larsson. *Z. Phys. D*, **19**, 435 (1991)
86. A.V.Nikolaev, K.H.Michel. *J. Chem. Phys.*, **122**, 064310 (2005)
87. A.V.Nikolaev, K.H.Michel. *Solid State Commun.*, **117**, 739 (2001)
88. K.H.Michel, A.V.Nikolaev. *Phys. Rev. Lett.*, **85**, 3197 (2000)
89. A.V.Nikolaev. *Int. J. Quantum Chem.*, (2010) (in the press); DOI 10.1002/qua. 22540
90. T.H.Dunning Jr. *J. Chem. Phys.*, **90**, 1007 (1989)
91. J.C.Greer. *Chem. Phys. Lett.*, **326**, 567 (2000)
92. C.J.Bradley, A.P.Cracknell. *The Mathematical Theory of Symmetry in Solids*. Clarendon, Oxford, 1972
93. N.V.Cohan. *Proc. Camb. Phil. Soc. Math. Phys. Sci.*, **54**, 28 (1958)
94. K.H.Michel, J.R.D.Copley, D.A.Neumann. *Phys. Rev. Lett.*, **68**, 2929 (1992)
95. K.H.Michel. *Z. Phys. B, Cond. Matter*, **88**, 71 (1992)
96. M.Tinkham. *Group Theory and Quantum Mechanics*. McGraw-Hill, New York, 1964
97. B.Verberck, V.N.Popov, A.V.Nikolaev, D.Lamoen. *J. Chem. Phys.*, **121**, 321 (2004)
98. M.Lüders, A.Bordon, N.Manini, A.Dal Corso, M.Fabrizio, E.Tosatti. *Phil. Mag. B*, **82**, 1611 (2002)
99. F.Negri, G.Orlandi, F.Zerbetto. *Chem. Phys. Lett.*, **144**, 31 (1988)
100. I.László, L.Udvardi. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **183**, 271 (1989)
101. E.Westin, A.Rosén, G.Te Velde, E.J.Baerends. *J. Phys. B*, **29**, 5087 (1996)
102. F.Negri, G.Orlandi, F.Zerbetto. *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 2909 (1992)
103. A.V.Nikolaev. *Phys. Rev. B*, **71**, 165102 (2005)
104. А.Ю.Ермилов, А.В.Щербинин, В.И.Пупышев, Н.Ф.Степанов. *Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия*, **37**, 215 (1996)
105. П.Н.Дьячков, Б.С.Кузнецов. *Докл. АН*, **395**, 1 (2004)
106. Б.С.Кузнецов. Дис. канд. хим. наук. ИОНХ РАН, Москва, 2005
107. A.Artemyev, A.Bibikov, V.Zayets, I.Bodrenko. *J. Chem. Phys.*, **123**, 024103 (2005)
108. O.Vahtras, J.Almlöf, M.F.Feyereisen. *Chem. Phys. Lett.*, **213**, 514 (1993)
109. G.Herzberg. *Molecular Spectra and Molecular Structure. Vol. 3*. Van Nostrand, Princeton, 1966
110. T.Hashimoto, H.Nakano, K.Hirao. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **451**, 25 (1998)
111. A.Hiraya, K.Shobatake. *J. Chem. Phys.*, **94**, 7700 (1991)

112. M.M.Franci, W.J.Pietro, W.J.Hehre, J.S.Binkley, M.S.Gordon, D.J.DeFrees, J.A.Pople. *J. Chem. Phys.*, **77**, 3654 (1982)
113. R.Saito, G.Dresselhaus, M.S.Dresselhaus. *Chem. Phys. Lett.*, **210**, 159 (1993)
114. R.L.Martin, J.P.Ritchie. *Phys. Rev. B*, **48**, 4845 (1993)
115. M.Okada, Y.Huang, T.Yamabe, K.Tanaka. *J. Phys. Chem. Solids*, **58**, 1901 (1997)
116. B.Verberck, A.V.Nikolaev, K.H.Michel. *Phys. Rev. B*, **66**, 165425 (2002)
117. B.Verberck, K.H.Michel, A.V.Nikolaev. *J. Chem. Phys.*, **116**, 10462 (2002)
118. K.H.Michel, B.Verberck, A.V.Nikolaev. *Phys. Rev. Lett.*, **95**, 185506 (2005)
119. B.Verberck, K.H. Michel. *Int. J. Quantum Chem.*, **107**, 2294 (2007)

C₆₀ FULLERENE AS A PSEUDOATOM OF THE ICOSAHEDRAL SYMMETRY

A.V.Nikolaev, B.N.Plakhutin

A.N.Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences

31, Leninsky prosp., 119991 Moscow, Russian Federation, Fax +7(495)952–5308

G.K.Borshkov Institute of Catalysis, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences

5, Prosp. Acad. Lavrentieva, 630090 Novosibirsk, Russian Federation, Fax +7(383)330–8056

The unique features of the electronic structure and spectra of the C₆₀ (*I_h*) fullerene and its ions related to the icosahedral symmetry are discussed. The problems of so-called «accidental» degeneracy of terms in open electronic shells g^N and h^N (corresponding to four- and five-fold degeneracy of molecular orbitals) and abnormal («non-Bethe») splitting of terms in the h^N configuration are considered. The problem of description of these terms arises in the study of ionized and excited states of the C₆₀ molecule and its derivatives. A novel approach to the description of C₆₀^{*m*±} ions based on representing the C₆₀ (*I_h*) fullerene as a (pseudo)atom with icosahedral symmetry is considered in detail. The approach is based on the representation of molecular orbitals of C₆₀ as an expansion in terms of atomic orbitals centred at the origin of coordinates (at the centre of the C₆₀ molecule) and the multipolar expansion of the electron repulsion. The energy spectra of the fullerene and C₆₀^{*m*±} ions, magnetic moments and optical dipole transitions are considered. The results are compared with *ab initio* calculations and with available experimental data.

Bibliography — 119 references.

Received 28th January 2010