

01 Энергетический спектр и оптические свойства фуллерена C₇₀ в модели Хаббарда

© А.В. Силантьев

Марийский государственный университет,
424000 Йошкар-Ола, Россия

e-mail: kvvant@rambler.ru

Поступила в редакцию 20.09.2017 г.

В рамках модели Хаббарда в приближении среднего поля вычислен энергетический спектр фуллерена C₇₀. Используя методы теории групп, определены неприводимые представления, которые соответствуют энергетическим состояниям, а также определены разрешенные переходы в энергетическом спектре фуллерена C₇₀. На основе этого спектра предложена интерпретация наблюдаемых экспериментально полос оптического поглощения фуллерена C₇₀.

DOI: 10.21883/OS.2018.02.45517.211-17

Введение

Фуллерен C₇₀ был открыт в 1985 г. одновременно с фуллереном C₆₀ при изучении масс-спектров паров графита, образующихся под действием лазерного излучения [1]. На масс-спектре паров графита было обнаружено два пика: большой и маленький. Исследования этих пиков показало, что большой пик соответствует фуллерену C₆₀, а маленький пик соответствует фуллерену C₇₀. Дальнейшие исследования фуллерена C₇₀ показали, что он состоит из 12 изолированных пентагонов, 25 гексагонов и обладает группой симметрии D_{5h}, а по форме напоминает мяч для игры в регби [2]. Отметим, что из 70 атомов углерода можно построить 8149 изомеров фуллерена C₇₀ [3]. Из такого довольно большого количества изомеров устойчивым является только фуллерен C₇₀ с группой симметрии D_{5h}. Из всех изомеров он является единственным, который удовлетворяет эмпирическому правилу изолированных пентагонов [4], согласно которому наиболее стабильными являются фуллерены, которые содержат изолированные пентагоны. Из диаграммы Шлегеля, которая изображена на рис. 1, видно, что фуллерен C₇₀ с группой симметрии D_{5h} имеет восемь неэквивалентных связей, обозначенных буквами a, b, c, d, e, f, g, h; и пять групп неэквивалентных атомов углерода: G₁ = {1, 2, 3, 4, 5, 62, 63, 66, 67, 70}, G₂ = {6, 9, 12, 15, 18, 61, 64, 65, 68, 69}, G₃ = {7, 8, 10, 11, 13, 14, 16, 17, 19, 20, 43, 44, 47, 48, 51, 52, 55, 56, 59, 60}, G₄ = {21, 22, 25, 26, 29, 30, 33, 34, 37, 38, 41, 42, 45, 46, 49, 50, 53, 54, 57, 58}, G₅ = {23, 24, 27, 28, 31, 32, 35, 36, 39, 40}.

Проведенные исследования углеродных фуллеренов и нанотрубок показали, что в этих системах углерод находится в sp²-гибритизированном состоянии. Следовательно, в углеродных фуллеренах каждый атом углерода имеет три гибритизированные орбитали, которые образуют между атомами углерода достаточно

сильные σ-связи. Эти связи формируют остов молекулы, а негибритизированные p-орбитали, расположенные перпендикулярно σ-связям, содержат по одному так называемому π-электрону, которые могут перескакивать с одного атома углерода на другой в пределах молекулы. Поскольку σ-электроны находятся достаточно глубоко по отношению к π-электронам, то можно считать, что в основном именно π-электроны определяют электронные и химические свойства фуллеренов. Для описания электронной структуры органических молекул, в которых атомы углерода находятся в sp²-гибритизированном состоянии, Хюккель предложил модель, в которой рассматриваются только π-электроны [5]. В этой модели считается, что π-электроны не взаимодействуют между собой, а могут лишь перескакивать с узла на узел. Несмотря на то, что модель Хюккеля является довольно простой, тем не менее в рамках этой модели удалось описать многие физические и химические свойства органических молекул с ненасыщенными связями [6].

Однако еще задолго до открытия наносистем было известно, что в углеродных системах кулоновское взаимодействие π-электронов, находящихся на одном узле, довольно велико и может достигать значений ~ 10 eV [7]. В работе [8] отмечается, что значение эффективной энергии кулоновского взаимодействия двух π-электронов, находящихся на одном узле, сильно зависит от того, как эту величину вычислять. Если при вычислении эффективной энергии кулоновского взаимодействия двух электронов не учитывать экранирование, которое создается ядром и электронами, которые лежат более глубоко, чем π-электроны, то в этом случае получим U ~ 17 eV. Если эффективную энергию взаимодействия π-электронов вычислять в приближении Хартри, то в этом случае мы получим U ~ 11 eV. Если же учесть еще вклад, который вносит взаимодействие от электронов, находящихся на соседних узлах, то получим U ~ 5 eV.

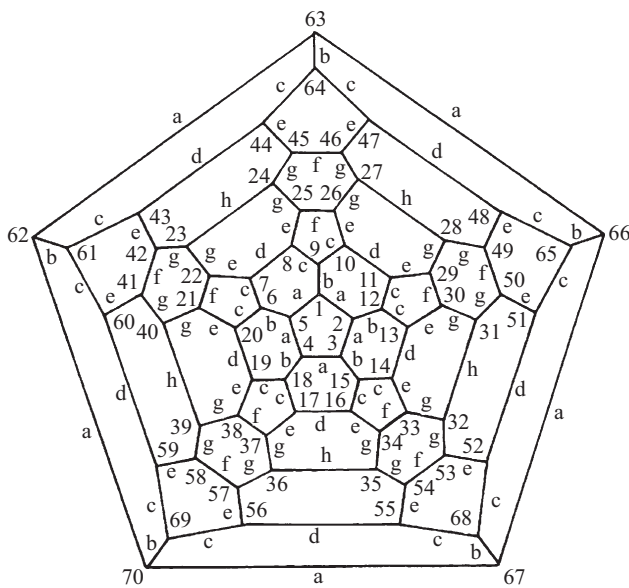


Рис. 1. Диаграмма Шлегеля фуллерена C_{70} с указанием положения атомов углерода и связей между атомами углерода.

В целом ряде работ [9–11], которые посвящены исследованию различных углеродных наносистем, отмечается, что при исследовании электронной структуры этих систем необходимо учитывать кулоновское взаимодействие π -электронов, находящихся на одном узле. Простейшей моделью, в которой учитывается взаимодействие двух электронов, находящихся на одном узле, является модель Хаббарда [12], подробный обзор которой содержится в работах [13,14]. Отметим, что в настоящее время для описания электронных свойств систем с сильным кулоновским взаимодействием кроме простой модели Хаббарда [15–17] также используются различные модификации этой модели: расширенная модель Хаббарда [18,19], $(t-J)$ -модель [14,20]. Следует сказать, что при исследовании различных физических систем в рамках модели Хаббарда давно широко используется приближение среднего поля [21]. В целом ряде работ [22–25] при исследовании физических свойств наносистем в рамках модели Хаббарда также используется приближение среднего поля. В работе [23] в рамках модели Хаббарда в приближении среднего поля исследуются физические свойства углеродных нанотрубок. В работе [25] в рамках модели Хаббарда в приближении среднего поля были получены энергетический спектр фуллерена C_{60} , а также оптический спектр поглощения этого фуллерена. Полученные в работе [25] результаты достаточно хорошо согласуются с экспериментальными данными.

Целью настоящей работы является исследование энергетического спектра фуллерена C_{70} с группой симметрии D_{5h} в рамках модели Хаббарда в приближении среднего поля.

Энергетический спектр фуллерена C_{70}

Для описания π -электронной системы фуллерена C_{70} воспользуемся моделью Хаббарда [12]:

$$H = \sum_{\sigma,i} \varepsilon_i n_{i\sigma} + \sum_{\sigma,i \neq j} t_{ij} c_{i\sigma}^+ c_{j\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{\sigma,i} U_i n_{i\sigma} n_{i\bar{\sigma}}, \quad (1)$$

где $c_{i\sigma}^+$, $c_{i\sigma}$ — операторы рождения и уничтожения электронов со спином σ на узле i ; $n_{i\sigma}$ — оператор числа частиц со спином σ на узле i ; ε_i — энергия одноэлектронного атомного состояния на узле i ; t_{ij} — интеграл переноса, описывающий перескоки электронов с узла i на узел j ; U_i — энергия кулоновского отталкивания двух электронов с разными спинами, которые находятся на i -м узле; $\bar{\sigma} = -\sigma$.

Найдем энергетический спектр фуллерена C_{70} в приближении среднего поля. Для этого, как известно [14], в гамильтониане (1) необходимо сделать следующую замену:

$$n_{i\sigma} n_{i\bar{\sigma}} \rightarrow n_{i\sigma} \langle n_{i\bar{\sigma}} \rangle + n_{i\bar{\sigma}} \langle n_{i\sigma} \rangle, \quad (2)$$

где $\langle n_{i\sigma} \rangle$ — среднее число электронов со спином σ на узле i .

Подставляя соотношение (2) в гамильтониан (1), получим гамильтониан модели Хаббарда в приближении среднего поля:

$$H = \sum_{\sigma,i} \varepsilon'_{i\sigma} n_{i\sigma} + \sum_{\sigma,i \neq j} t_{ij} c_{i\sigma}^+ c_{j\sigma}, \quad (3)$$

где

$$\varepsilon'_{i\sigma} = \varepsilon_i + U \langle n_{i\bar{\sigma}} \rangle. \quad (4)$$

Как известно [26], для того чтобы найти энергетический спектр квантовой системы, достаточно вычислить для этой системы антикоммутирующие функции Грина:

$$\langle\langle c_{f\sigma}^+ | c_{f\sigma} \rangle\rangle = \left\langle \left[c_{f\sigma}^+(\tau), c_{f\sigma}(0) \right]_+ \right\rangle. \quad (5)$$

Полюса Фурье-образов антикоммутирующих функций Грина (5) определяют энергетический спектр квантовой системы. Поскольку в фуллерене C_{70} имеется пять неэквивалентных узлов, то для того чтобы найти энергетический спектр фуллерена C_{70} , необходимо вычислить антикоммутирующие функции Грина для любых пяти неэквивалентных узлов данного фуллерена.

Можно показать [23,25], что Фурье-образ антикоммутирующей функции Грина в приближении среднего поля имеет следующий вид:

$$\langle\langle c_{j\sigma}^+ | c_{j\sigma} \rangle\rangle = \frac{i}{2\pi} \sum_{m=1}^p \frac{Q_{j,m}}{E - E_m + i\hbar}, \quad (6)$$

$$E_k = \varepsilon'_\sigma + e_k, \quad k = 1 \dots p,$$

где p — число энергетических состояний квантовой системы, E_m — энергия m -го состояния квантовой системы, $Q_{j,m}$ — спектральная плотность m -го энергетического состояния.

Таблица 1. Энергетический спектр фуллерена C₇₀: значения энергии уровней, кратность их вырождения и неприводимые представления группы D_{5h}, к которым они относятся

| № | e_j | E_j, eV | g_j | Γ_j | № | e_j | E_j, eV | g_j | Γ_j |
|----|---------|-----------|-------|------------|----|--------|-----------|-------|------------|
| 1 | -4.8461 | -9.826 | 1 | a_1' | 22 | 0.5878 | -4.392 | 1 | a_1'' |
| 2 | -4.5669 | -9.546 | 1 | a_2'' | 23 | 0.6761 | -4.303 | 2 | e_1'' |
| 3 | -4.4967 | -9.476 | 2 | e_1' | 24 | 1.2018 | -3.778 | 2 | e_1' |
| 4 | -3.9516 | -8.931 | 2 | e_1'' | 25 | 1.364 | -3.616 | 1 | a_1' |
| 5 | -3.9247 | -8.904 | 1 | a_1' | 26 | 1.852 | -3.127 | 2 | e_1' |
| 6 | -3.878 | -8.857 | 2 | e_2' | 27 | 1.883 | -3.096 | 2 | e_2' |
| 7 | -3.2102 | -8.19 | 2 | e_1' | 28 | 1.8881 | -3.091 | 1 | a_2' |
| 8 | -3.0307 | -8.01 | 2 | e_2'' | 29 | 1.9275 | -3.052 | 2 | e_2'' |
| 9 | -3.0238 | -8.00 | 1 | a_2'' | 30 | 2.0269 | -2.953 | 1 | a_2'' |
| 10 | -2.921 | -7.90 | 2 | e_2' | 31 | 2.1758 | -2.804 | 1 | a_1' |
| 11 | -2.2182 | -7.198 | 2 | e_2' | 32 | 2.2289 | -2.751 | 2 | e_1'' |
| 12 | -2.1808 | -7.16 | 1 | a_1' | 33 | 2.5035 | -2.476 | 2 | e_2'' |
| 13 | -2.1779 | -7.157 | 2 | e_1'' | 34 | 2.7343 | -2.245 | 2 | e_2' |
| 14 | -2.0552 | -7.035 | 2 | e_1' | 35 | 3.0201 | -1.959 | 2 | e_1' |
| 15 | -1.96 | -6.939 | 2 | e_2'' | 36 | 3.2244 | -1.755 | 1 | a_1'' |
| 16 | -1.6291 | -6.609 | 1 | a_2' | 37 | 3.4838 | -1.496 | 2 | e_1'' |
| 17 | -1.4901 | -6.47 | 2 | e_2'' | 38 | 3.6681 | -1.311 | 2 | e_2' |
| 18 | -1.4678 | -6.447 | 2 | e_1' | 39 | 4.2428 | -0.737 | 2 | e_2'' |
| 19 | -1.4018 | -6.381 | 2 | e_2' | 40 | 4.3183 | -0.661 | 2 | e_1' |
| 20 | -1.097 | -6.076 | 2 | e_1'' | 41 | 4.3266 | -0.653 | 2 | e_2' |
| 21 | -0.9589 | -5.938 | 1 | a_2'' | 42 | 4.4424 | -0.537 | 1 | a_2' |

ведены в табл. 1. Согласно полученным результатам, в энергетическом спектре фуллерена C₇₀ имеется 42 энергетических уровня.

Согласно (6), выражения для E_{НОМО} и E_{ЛУМО} можно представить в следующем виде:

$$E_{НОМО} = \varepsilon' + e_{21}, \quad E_{ЛУМО} = \varepsilon' + e_{22}, \quad (15)$$

где e_{21} — энергия верхней заполненной молекулярной орбитали относительно ε' , e_{22} — энергия нижней вакантной молекулярной орбитали относительно ε' .

Подставляя соотношения (15), а также $e_{21} = -0.9589 eV$, $e_{22} = 0.5878 eV$, которые взяты из табл. 1 в формулу (10), получим

$$\Delta = e_{22} - e_{21} = 1.5467 eV. \quad (16)$$

Таким образом, численное значение для энергетической щели Δ , полученное нами, находится в хорошем соответствии со значением для энергетической щели $\Delta \approx 1.55 eV$, которое получено в работе [28].

Для того чтобы найти энергетический спектр фуллерена C₇₀, нам необходимо еще определить численное

значение для параметра ε' . Для того чтобы найти численное значение для ε' , поступим следующим образом. Экспериментальные исследования фуллерена C₇₀, находящегося в газовой фазе, показали, что энергия ионизации и энергия сродства этой молекулы имеют следующие значения: $E_I = 7.61 eV$, $E_A = 2.72 eV$ [30]. Как известно [25], энергия ионизации, энергия сродства, E_{НОМО} и E_{ЛУМО} молекулы связаны между собой следую-

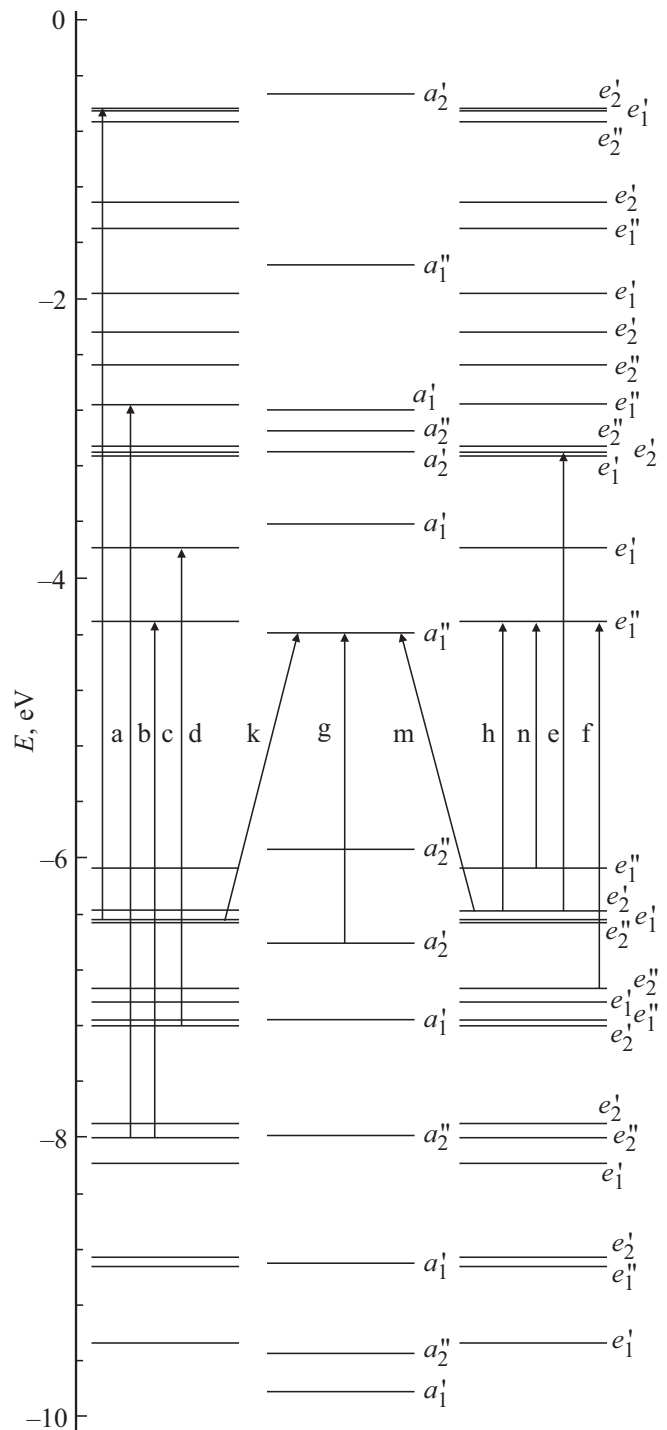


Рис. 2. Энергетический спектр фуллерена C₇₀.

шим образом:

$$E_I = -E_{\text{HOMO}} + U_0,$$

$$E_A = -E_{\text{LUMO}} - U_0, \quad (17)$$

где U_0 — энергия кулоновского взаимодействия электрона с заряженными частицами, входящими в молекулу, при ионизации нейтральной молекулы.

Подставляя выражения (15) в соотношения (17) и решая полученную систему уравнений, мы получим для ϵ' следующее выражение:

$$\epsilon' = -\frac{1}{2}(E_I + E_A + e_{21} + e_{22}). \quad (18)$$

Подставляя в соотношение (18) численные значения физических величин, входящих в это выражение, мы получим

$$\epsilon' = -4.97945 \text{ eV}. \quad (19)$$

Теперь, зная численные значения для ϵ' и e_k , можно найти энергетический спектр фуллерена C₇₀:

$$E_k = \epsilon' + e_k. \quad (20)$$

Результаты вычислений приведены в табл. 1, а также на рис. 2. Из приведенных результатов следует, что энергетический спектр фуллерена C₇₀ состоит из 42 энергетических состояний, из которых 14 энергетических состояний невырождены, а 28 энергетических состояний являются двукратно вырожденными.

Энергетические состояния фуллерена C₇₀ можно классифицировать в соответствии с неприводимыми представлениями группы D_{5h}. Как известно, группа D_{5h} имеет четыре одномерных неприводимых представления a'_1, a''_1, a'_2, a''_2 и четыре двумерных неприводимых представления e'_1, e''_1, e'_2, e''_2 [31]. Каждому энергетическому уровню фуллерена C₇₀ соответствует одно из восьми неприводимых представлений, как это показано на рис. 2 и в табл. 1. Следовательно, в энергетическом спектре фуллерена C₇₀ отсутствуют случайные вырождения энергетических состояний.

Обсуждение результатов

Рассмотрим структуру энергетического спектра фуллерена C₇₀. Как видно из соотношений (6), (20), (19) и рис. 2, в энергетической зоне фуллерена C₇₀ имеется сорок два энергетических уровня, которые сосредоточены вблизи энергии $\epsilon' = -4.97945 \text{ eV}$.

Из соотношений, представленных в (17), видно, что одной из физических характеристик фуллерена C₇₀ является величина U_0 . Зная энергетический спектр фуллерена C₇₀, найдем для этой молекулы U_0 . Из соотношений (9) и (17) следует, что между параметрами U_0 и Δ имеет место следующее соотношение:

$$U_0 = \frac{1}{2}(E_1 - E_A - \Delta). \quad (21)$$

Таблица 2. Экспериментальные и теоретические значения длин волн и энергий, которые соответствуют полосам поглощения в оптическом спектре фуллерена C₇₀

| Полосы поглощения | [33] λ, nm | [33] E, eV | Теория E, eV |
|-------------------|------------------------------|------------------------|--------------------------|
| a | 214 | 5.798 | 5.7944 |
| b | 236 | 5.257 | 5.2596 |
| c | 331 | 3.748 | 3.7068 |
| d | 360 | 3.446 | 3.42 |
| e | 378 | 3.282 | 3.2849 |
| f | 468 | 2.651 | 2.6362 |
| g | 550 | 2.256 | 2.2169 |
| h | 600 | 2.068 | 2.0779 |
| k | 620 | 2.001 | 2.0555 |
| m | 645 | 1.923 | 1.9896 |
| n | 665 | 1.866 | 1.7731 |

Подставляя численные значения физических величин, входящих в соотношение (21), получим

$$U_0 = 1.67 \text{ eV}. \quad (22)$$

Отметим, что в работе [25] было показано, что для фуллерена C₆₀ величина $U_0 = 1.64 \text{ eV}$. Таким образом, численное значение величины U_0 для фуллерена C₇₀ практически совпадает с численным значением для U_0 , полученным для фуллерена C₆₀ [25].

Одной из важнейших характеристик квантовой системы является ее спектр оптического поглощения.

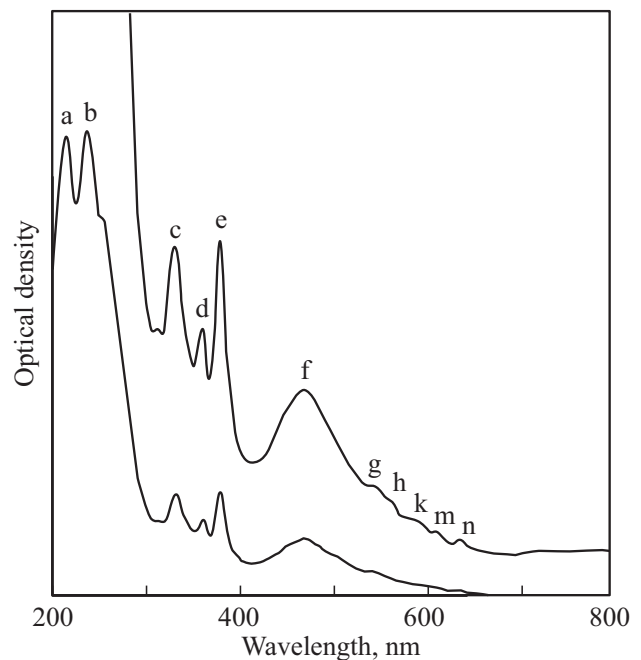


Рис. 3. Спектр поглощения фуллерена C₇₀ в растворе *n*-гексана [33]. На вставке изображен спектр поглощения фуллерена C₇₀ при более высокой его концентрации в растворе.

Таблица 3. Переходы, формирующие полосы поглощения a, b, c, d, e, f, g, h, k, m, n

| ΔE | $\Delta E, \text{eV}$ | δ | ΔE | $\Delta E, \text{eV}$ | δ | ΔE | $\Delta E, \text{eV}$ | δ |
|-----------------|-----------------------|----------|-----------------|-----------------------|----------|-------------------|-----------------------|----------|
| a | | | $E_{23}-E_2$ | 5.2430 | + | $E_{26}-E_{18}$ | 3.3198 | - |
| $E_{38}-E_{12}$ | 5.8489 | - | $E_{25}-E_6$ | 5.2420 | - | $E_{28}-E_{19}$ | 3.2899 | - |
| $E_{38}-E_{13}$ | 5.8460 | - | $E_{35}-E_{11}$ | 5.2384 | + | $E_{27}-E_{19}$ | 3.2849 | + |
| $E_{42}-E_{19}$ | 5.8442 | - | $E_{30}-E_7$ | 5.2371 | - | $E_{31}-E_{20}$ | 3.2728 | - |
| $E_{28}-E_4$ | 5.8397 | - | $E_{31}-E_8$ | 5.2065 | - | $E_{24}-E_{14}$ | 3.2570 | - |
| $E_{27}-E_4$ | 5.8346 | - | $E_{39}-E_{21}$ | 5.2017 | - | $E_{26}-E_{19}$ | 3.2539 | + |
| $E_{41}-E_{17}$ | 5.8168 | + | $E_{35}-E_{12}$ | 5.2010 | + | f | | |
| $E_{28}-E_5$ | 5.8128 | - | c | | | $E_{24}-E_{17}$ | 2.6919 | - |
| $E_{40}-E_{17}$ | 5.8084 | - | $E_{22}-E_7$ | 3.7979 | - | $E_{24}-E_{18}$ | 2.6696 | - |
| $E_{27}-E_5$ | 5.8077 | - | $E_{31}-E_{17}$ | 3.7190 | - | $E_{23}-E_{15}$ | 2.6362 | + |
| $E_{29}-E_6$ | 3.8056 | + | $E_{23}-E_8$ | 3.7068 | + | $E_{22}-E_{14}$ | 2.6430 | - |
| $E_{26}-E_4$ | 5.8036 | + | $E_{32}-E_{18}$ | 3.6967 | + | $E_{24}-E_{19}$ | 2.6036 | + |
| $E_{41}-E_{18}$ | 5.7944 | + | $E_{34}-E_{21}$ | 3.6933 | - | g | | |
| $E_{40}-E_{18}$ | 5.7861 | - | d | | | $E_{23}-E_{16}$ | 2.3052 | - |
| $E_{26}-E_5$ | 5.7768 | + | $E_{22}-E_{10}$ | 3.5088 | - | $E_{24}-E_{20}$ | 2.2988 | + |
| $E_{28}-E_6$ | 5.7661 | - | $E_{26}-E_{16}$ | 3.4811 | + | $E_{22}-E_{16}$ | 2.2169 | + |
| $E_{24}-E_2$ | 5.7687 | - | $E_{30}-E_{18}$ | 3.4947 | - | h, k, m, n | | |
| $E_{34}-E_8$ | 5.7650 | + | $E_{33}-E_{21}$ | 3.4624 | - | $E_{22}-E_{17}$ | 2.0779 | - |
| $E_{27}-E_6$ | 5.7611 | + | $E_{30}-E_{19}$ | 3.4288 | - | $E_{23}-E_{19}$ | 2.0779 | - |
| $E_{34}-E_9$ | 5.7582 | - | $E_{24}-E_{11}$ | 3.4200 | + | $E_{22}-E_{18}$ | 2.0555 | - |
| b | | | $E_{25}-E_{14}$ | 3.4192 | + | $E_{22}-E_{19}$ | 1.9896 | - |
| $E_{38}-E_{16}$ | 5.2972 | - | $E_{29}-E_{17}$ | 3.4177 | + | $E_{23}-E_{20}$ | 1.7731 | - |
| $E_{25}-E_5$ | 5.2887 | - | $E_{29}-E_{18}$ | 3.3953 | - | | | |
| $E_{41}-E_{21}$ | 5.2856 | - | e | | | | | |
| $E_{40}-E_{21}$ | 5.2772 | - | $E_{29}-E_{19}$ | 3.3294 | + | | | |
| $E_{32}-E_8$ | 5.2596 | + | $E_{32}-E_{20}$ | 3.3259 | - | | | |
| $E_{32}-E_9$ | 5.2527 | + | $E_{25}-E_{15}$ | 3.3240 | - | | | |

Исследование спектра оптического поглощения фуллерена C_{70} проводили как в газообразной фазе, так и в растворах. Исследование оптического спектра поглощения фуллерена C_{70} , находящегося в газообразной фазе при температуре 925 К, показало, что в этом спектре наблюдались три полосы поглощения с энергиями 2.629, 3.285 и 3.778 eV [32]. Исследование оптического спектра поглощения фуллерена C_{70} , находящегося в растворах, показало, что в его спектре кроме трех полос поглощения наблюдается еще целый ряд полос поглощения. В работе [33] был получен спектр поглощения фуллерена C_{70} , находящегося в растворе *n*-гексана, рис. 3, при этом в этом спектре наблюдалось шесть явно выраженных полос поглощения: a, b, c, d, e, f. Из этих шести полос поглощения две полосы поглощения a и b имеют довольно большую интенсивность, три полосы поглощения c, d и e имеют небольшую интенсивность, а одна полоса поглощения f является довольно широкой и имеет небольшую интенсивность. В работе [33] было проведено исследование спектра поглощения фуллерена C_{70} при разной концентрации раствора. Эти исследования показали, что при увеличении концентрации раствора кроме шести полос поглощения появляется еще несколько полос поглощения с очень малой интенсивностью. В спектре оптического поглощения фуллерена C_{70} , который изображен на рис. 3, можно выделить еще пять

полос поглощения g, h, k, m и n, которые характеризуются очень малой интенсивностью. В табл. 2 приведены экспериментальные значения для энергий, которые соответствуют оптическим переходам, где буквы соответствуют местоположению полос поглощения на кривой, изображенной на рис. 3. Как видно, энергии, которые соответствуют трем полосам поглощения для фуллерена C_{70} , находящегося в газовой фазе, близки к энергиям, которые соответствуют трем полосам поглощения для фуллерена C_{70} , находящегося в растворе *n*-гексана.

Используя энергетический спектр фуллерена C_{70} , который был получен в настоящей работе, можно найти переходы, которые обуславливают оптический спектр этой молекулы. Для этого прежде всего найдем с помощью теории групп, какие переходы разрешены, а какие запрещены в фуллерене C_{70} с точки зрения симметрии. Можно показать, что в энергетическом спектре молекулярной системы с симметрией D_{5h} разрешены следующие переходы:

$$\begin{aligned}
 a'_1 &\leftrightarrow a'_2, & a'_2 &\leftrightarrow a''_1, \\
 e'_1 &\leftrightarrow e''_1, & e'_2 &\leftrightarrow e''_2, \\
 e'_1 &\leftrightarrow \{a'_1, a'_2, e'_2\}, & e'_2 &\leftrightarrow e'_2, \\
 e''_1 &\leftrightarrow \{a''_1, a''_2, e''_2\}, & e''_2 &\leftrightarrow e''_2.
 \end{aligned} \tag{23}$$

Остальные переходы в энергетическом спектре молекулярной системы с симметрией D_{5h} являются запрещенными.

Зная энергетический спектр фуллерена C₇₀, можно дать следующую интерпретацию его оптического спектра поглощения. Полосы оптического поглощения, которые соответствуют энергиям $E_a, E_b, E_c, E_d, E_e, E_f, E_h, E_k, E_m, E_n$ на рис. 3, можно интерпретировать как полосы, формирующиеся переходами, представленными в табл. 3. В табл. 3 символ δ показывает, какие переходы с точки зрения симметрии разрешены, а какие запрещены. Если $\delta = +$, то такой переход разрешен с точки зрения симметрии, если же $\delta = -$, то такой переход является запрещенным. Следует сказать, что в фуллерене C₇₀ атомы углерода совершают малые колебания около положения равновесия. Это приводит к тому, что происходит нарушение симметрии молекулы C₇₀. В результате этого запрещенные согласно симметрии системы оптические переходы становятся разрешенными с небольшой интенсивностью. Поэтому эти переходы могут вносить небольшой вклад в наблюдаемые полосы оптического поглощения. На рис. 2 показаны некоторые переходы, представленные в табл. 3:

$$\begin{aligned} E_a &= E_{41}(e'_2) - E_{18}(e'_1), & E_b &= E_{32}(e''_1) - E_8(e''_2), \\ E_c &= E_{23}(e''_1) - E_{37}(e''_2), & E_d &= E_{24}(e'_1) - E_{13}(e'_2), \\ E_e &= E_{27}(e'_2) - E_{19}(e'_2), & E_f &= E_{23}(e''_1) - E_{15}(e''_2), \\ E_g &= E_{22}(a''_1) - E_{16}(a'_2), & E_h &= E_{23}(e''_1) - E_{19}(e'_2), \\ E_k &= E_2(a''_1) - E_{42}(e'_1), & E_m &= E_{22}(a''_1) - E_{19}(e'_2), \\ E_n &= E_{23}(e''_1) - E_{20}(e''_1). \end{aligned} \quad (24)$$

В табл. 2 приведены численные значения энергий, которые соответствуют переходам (24). Из табл. 2 видно, что энергии, которые соответствуют этим переходам, близки к экспериментальным значениям [33]. Из табл. 3 видно, что переходы E_h, E_k, E_m, E_n являются запрещенными. Однако эти переходы могут себя проявлять при нарушении симметрии фуллерена C₇₀ и иметь при этом очень малую интенсивность. Как видно из рис. 3, полосы оптического поглощения, которые соответствуют энергиям E_h, E_k, E_m, E_n , имеют очень небольшую интенсивность.

Заключение

Таким образом, спектр оптического поглощения фуллерена C₇₀, который наблюдается экспериментально, достаточно хорошо согласуется со спектром оптического поглощения этого фуллерена, который получен из энергетического спектра фуллерена C₇₀ в рамках модели Хаббарда в приближении среднего поля. Отметим, что в работе [25] был исследован энергетический спектр фуллерена C₆₀ в рамках модели Хаббарда в приближении среднего поля. Эти исследования показали, что спектр оптического поглощения фуллерена

C₆₀, который был получен экспериментально, также достаточно хорошо согласуется со спектром оптического поглощения фуллерена C₆₀, который был получен в рамках модели Хаббарда в приближении среднего поля. Таким образом, хорошее соответствие между экспериментальными данными и теоретическими результатами показывает, что модель Хаббарда достаточно хорошо описывает электронные свойства углеродных наносистем.

Список литературы

- [1] Kroto H.W., Heath J.R., O'Brien S.C., Curl R.F., Smalley R.E. // Nature. 1985. V. 318. P. 162–163.
- [2] McKenzie D.R., Davis C.A., Cockayne D.J.H., Muller D.A., Vassallo A.M. // Nature. 1992. V. 355. P. 622–624.
- [3] Fowler P.W. // Contemporary Physics. 1996. V. 37. P. 235–247.
- [4] Kroto H.W. // Nature. 1987. V. 329. P. 529–531.
- [5] Huckel E. // Z. Phys. 1930. V. 69. P. 423–456.
- [6] Минкин В.И., Симкин Б.Я., Миняев Р.М. Теория строения молекул. Ростов-на-Дону: Феникс, 1997. 558 с.
- [7] Левин А.А. Введение в квантовую химию твердого тела. М.: Химия, 1974. 562 с.
- [8] Harris R.A., Falicov L.M. // J. Chem. Phys. 1969. V. 51. P. 5034–5041.
- [9] Wehling T.O., Sasioglu E., Friedrich C., Lichtenstein A.I., Katsnelson M.I., Blugel S. // Phys. Rev. Lett. 2011. V. 106. P. 236805(1)–236805(4).
- [10] Chakravarty S., Gelfand M., Kivelson S. // Science. 1991. V. 254. P. 970–974.
- [11] Зайцев Р.О. // Письма в ЖЭТФ. 2012. Т. 95. С. 423–428.
- [12] Hubbard J. // Proc. Roy. Soc. London A. 1963. V. 276. P. 238–257.
- [13] Хомский Д.И. // ФММ. 1970. Т. 29. С. 31–57.
- [14] Изюмов Ю.А., Кацнельсон М.И., Скрябин Ю.Н. Магнетизм коллективизированных электронов. М.: Наука, 1994. 366 с.
- [15] Силантьев А.В. // Известия вузов. Поволжский регион. Физико-математические науки. 2015. № 1. С. 168–182.
- [16] Harris A.B., Lange R.V. // Phys. Rev. 1967. V. 157. P. 295–314.
- [17] Силантьев А.В. // Известия вузов. Физика. 2013. Т. 56. № 2. С. 70–79.
- [18] Van Dongen P.G.J. // Phys. Rev. Lett. 1991. V. 67. P. 757–761.
- [19] Силантьев А.В. // Известия вузов. Физика. 2014. Т. 57. № 11. С. 37–45.
- [20] Kohno M. // Phys. Rev. B. 1997. V. 55. P. 1435–1441.
- [21] Oles A.M. // Phys. Rev. B. 1983. V. 28. P. 327–339.
- [22] Иванченко Г.С., Лебедев Н.Г. // ФТТ. 2007. Т. 49. № 1. С. 183–189.
- [23] Силантьев А.В. // Известия вузов. Поволжский регион. Физико-математические науки. 2016. № 1. С. 102–112.
- [24] Силантьев А.В. // Известия вузов. Поволжский регион. Физико-математические науки. 2016. № 3. С. 103–114.
- [25] Силантьев А.В. // ФММ. 2017. Т. 118. № 1. С. 3–11.
- [26] Тябликов С.В. Методы квантовой теории магнетизма. М.: Наука, 1975. 527 с.

- [27] *Bühl M., Hirsch A.* // Chem. Rev. 2001. V. 101. P. 1153–1183.
- [28] *Nakao K., Kurita N., Fujita M.* // Phys. Rev. B. 1994. V. 49. P. 11415–11420.
- [29] *Hedberg K., Hedberg L., Buhl M., Bethune D.S., Brown C.A., Johnson R.D.* // J. Am. Chem. Soc. 1997. V. 119. P. 5314–5320.
- [30] *Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Eklund P.C.* Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes. San Diego: Academic Press, 1996. 965 p.
- [31] *Каплан И.Г.* Симметрия многоэлектронных систем. М.: Наука, 1969. 407 с.
- [32] *Coheur P.F., Carleer M., Colin R.* // J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 1996. V. 29. P. 4987–4995.
- [33] *Hare J.P., Kroto H.W., Taylor R.* // Chem. Phys. Lett. 1991. V. 177. P. 394–398.