

01 Энергетический спектр и оптические свойства фуллерена $C_{80}(I_h)$ в модели Хаббарда

© А.В. Силантьев

Марийский государственный университет,
424001 Йошкар-Ола, Россия

e-mail: kvvant@rambler.ru

Поступила в редакцию 19.04.2021 г.

В окончательной редакции 28.06.2021 г.

Принята к публикации 05.07.2021 г.

В рамках модели Хаббарда в приближении среднего поля получены в аналитическом виде антикоммутирующие функции Грина и энергетические спектры фуллерена C_{80} и эндоэдрального фуллерена $Y_3N@C_{80}$ с группами симметрии I_h . Используя методы теории групп, проведена классификация энергетических состояний, а также определены разрешенные переходы в энергетических спектрах молекул C_{80} и $Y_3N@C_{80}$ с группами симметрии I_h .

Ключевые слова: фуллерен, эндоэдральный фуллерен, модель Хаббарда, энергетический спектр, разрешенные переходы.

DOI: 10.21883/OS.2021.10.51486.2188-21

Введение

Статья посвящается 90-летию профессора Санкт-Петербургского государственного университета Михаила Олеговича Буланина.

В настоящее время большое число теоретических и экспериментальных исследований посвящено изучению как физических, так и химических свойств фуллеренов. Показано, что наиболее устойчивыми являются фуллерены, которые подчиняются правилу изолированных пентагонов [1]. Однако также показано, что целый ряд фуллеренов, подчиняющихся правилу изолированных пентагонов, являются неустойчивыми молекулами, которые становятся устойчивыми после внедрения внутрь углеродной оболочки инородных атомов или молекул. Одним из таких фуллеренов является фуллерен C_{80} с группой симметрии I_h , который в виде пустой молекулы выделить не удастся. Однако целый ряд стабильных эндоэдральных фуллеренов $M@C_{80}$ обладают группой симметрии I_h , например, $La_2@C_{80}$ [2], $Sc_3NC@C_{80}$ [3], $Sc_3N@C_{80}$ [4], $Y_3N@C_{80}$ [5].

Фуллерен C_{80} состоит из 12 пентагонов и 30 гексагонов. Отметим, что из 80 атомов углерода можно построить 31924 изомера фуллерена C_{80} . Среди этих изомеров только семь имеют изолированные пентагоны: $C_{80}(I_h)$, $C_{80}(C_{2v})$, $C_{80}(C_{2v'})$, $C_{80}(D_{5h})$, $C_{80}(D_{5d})$, $C_{80}(D_2)$, $C_{80}(D_3)$ [6]. Среди семи изомеров фуллерена C_{80} особое внимание привлекает фуллерен C_{80} с группой симметрии I_h , который изображен на рис. 1. Это связано с тем, что он является первым высшим фуллереном после фуллерена C_{60} , который имеет самую высокую симметрию усеченного икосаэдра I_h . Из диаграммы Шлегеля, изображенной на рис. 1, видно, что фуллерен C_{80} с группой симметрии I_h содержит две группы неэквивалентных

связей и две группы неэквивалентных атомов углерода. Одну группу эквивалентных связей составляют связи, расположенные на границе гексагона и пентагона, а другую группу эквивалентных связей составляют связи, расположенные на границе двух гексагонов. Одну группу эквивалентных атомов составляют атомы, которые находятся в вершинах пентагона. Другую группу эквивалентных атомов составляют атомы, которые находятся в вершинах сочленения трех гексагонов. Отметим, что в фуллерене C_{60} все атомы углерода эквивалентны. Исследованию свойств фуллерена C_{80} посвящено довольно много работ [7–9].

Большой класс наносистем представляют собой эндоэдральные фуллерены, которые характеризуются прочной фуллереновой клеткой, внутри которой могут находиться атомы и молекулы. При этом происходит переход валентных электронов от находящихся внутри частиц к фуллереновой клетке. Это приводит к изменению у фуллерена физических и химических свойств [10–12]. Среди эндоэдральных фуллеренов большой интерес вызывают триметаллические нитридные эндоэдральные фуллерены, которые отличаются от других эндоэдральных фуллеренов целым рядом свойств. Например, в конечных продуктах реакции триметаллических эндоэдральных фуллеренов содержится намного больше, чем пустых фуллеренов, моно- и диметаллофуллеренов. Триметаллические эндоэдральные фуллерены обладают высокой стабильностью при высоких температурах, а также не разрушаются на воздухе [13–15]. Среди триметаллических нитридных эндоэдральных фуллеренов можно выделить $Y_3N@C_{80}$. Повышенный интерес к эндоэдральному фуллерену $Y_3N@C_{80}$, кроме перечисленных выше свойств, связан еще с тем, что, как и

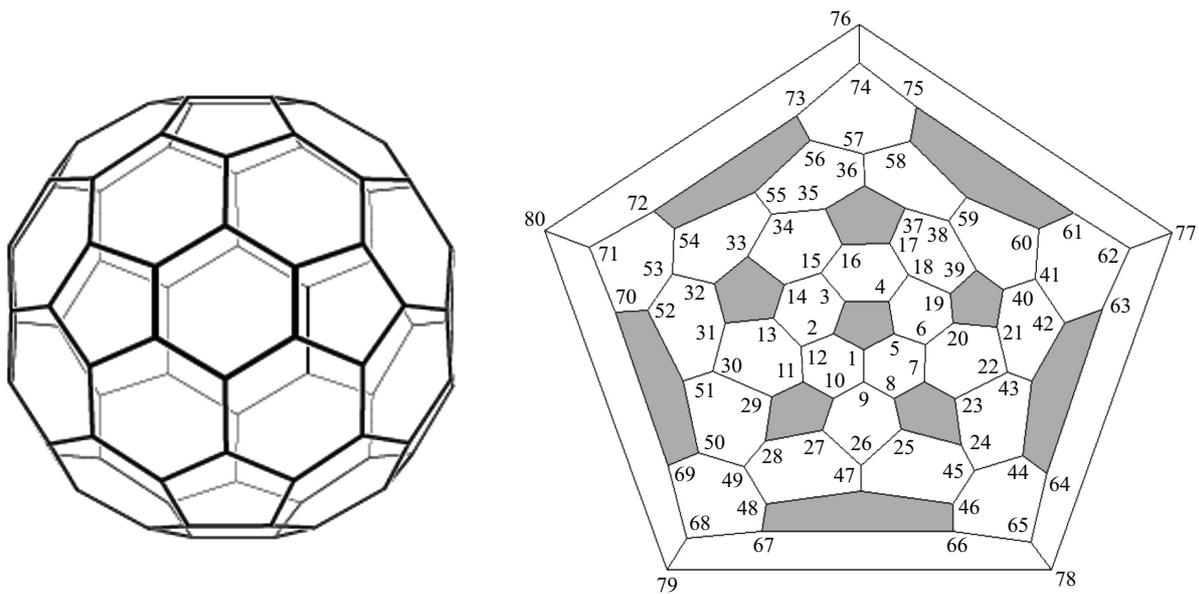


Рис. 1. Фуллерен C_{80} с группой симметрии I_h и его диаграмма Шлегеля с указанием положения атомов углерода, связей между атомами углерода и пентагонов.

фуллерены C_{60} и C_{80} , он обладает самой высокой среди фуллеренов симметрией I_h .

Для описания электронных свойств углеродных наносистем широко используется модель Хаббарда [16]. В рамках этой модели были изучены электронные и оптические свойства различных наносистем [17–24]. Так, например, в рамках модели Хаббарда в приближении среднего поля были получены энергетические спектры и спектры оптического поглощения фуллерена C_{60} [17], фуллерена C_{70} [18], фуллерена C_{36} с группой симметрии D_{6h} [19], фуллерена C_{28} с группой симметрии T_d [20], фуллерена C_{26} с группой симметрии D_{3h} [21], фуллерена C_{24} с группами симметрии O_h, D_6 и D_{6d} [22] и фуллерена C_{20} с группами симметрии I_h, D_{5d} и D_{3d} [23], а в работе [24] были исследованы электронные свойства углеродных нанотрубок. Полученные в работах [17,18] результаты достаточно хорошо согласуются с экспериментальными данными.

Целью данной работы является исследование энергетических спектров фуллерена C_{80} и эндодрального фуллерена $Y_3N@C_{80}$ с группами симметрии I_h в рамках модели Хаббарда в приближении среднего поля.

Энергетический спектр фуллерена C_{80}

Для описания π -электронной системы фуллерена C_{80} воспользуемся моделью Хаббарда [16]:

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

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, находящихся на i -м узле; $\bar{\sigma} = -\sigma$.

Для того чтобы найти энергетический спектр фуллерена C_{80} в приближении среднего поля, сделаем в гамильтониане (1) 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 $\langle n_{i\bar{\sigma}} \rangle$ — среднее число электронов со спином σ на узле i .

Подставляя выражение (2) в соотношение (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

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

Используя гамильтониан (3) и рис. 1, запишем уравнения движения для всех операторов рождения $c_{j\sigma}^+(\tau)$, заданных в представлении Гейзенберга:

$$\begin{cases} \frac{dc_{1\sigma}^+}{d\tau} = \varepsilon'_\sigma c_{1\sigma}^+ + t_a(c_{2\sigma}^+ + c_{5\sigma}^+) + t_b c_{9\sigma}^+ \\ \dots \\ \frac{dc_{80\sigma}^+}{d\tau} = \varepsilon'_\sigma c_{80\sigma}^+ + t_a(c_{76\sigma}^+ + c_{79\sigma}^+) + t_b c_{71\sigma}^+ \end{cases} \quad (5)$$

Используя решение системы уравнений (5), найдем фурье-образы антикоммутирующих функций Грина:

$$\langle\langle c_{j\sigma}^+ | c_{j\sigma} \rangle\rangle = \frac{i}{2\pi} \sum_{m=1}^{20} \frac{Q_{j,m}}{E - E_m + i\hbar}, \quad (6)$$

$$\begin{aligned}
 E_m &= \varepsilon' + e_m, \\
 Q_{1,1} &= -\frac{e_1}{120\sqrt{t^2 + 3t_1^2}}, \\
 Q_{1,m} &= -\frac{1}{20} \left[4e_m^5 + 18t_1^4 e_m - 9te_m^4 + 36t_1^2 te_m^2 - 2t^2 e_m^3 \right. \\
 &\quad - 27tt_1^4 - 18t_1^2 e_m^3 - 10t^2 t_1^2 e_m + 8t^3 e_m^2 \left. \right] \left[8t^4 e_m - 24t^3 e_m^2 \right. \\
 &\quad + 4t^3 t_1^2 + 4t^2 e_m^3 + 20t^2 t_1^2 e_m + 15te_m^4 - 54tt_1^2 e_m^2 + 27tt_1^4 - 6e_m^5 \\
 &\quad \left. + 24t_1^2 e_m^3 - 18t_1^4 e_m \right]^{-1}, \quad m = 2, 5, 8, 9, 15, 20; \\
 Q_{1m} &= -\frac{2te_m^2 + 3t^2 e_m - tt_1^2 + 6t_1^2 e_m - 3e_m^2}{12(2t^3 + tt_1^2 - 6(t^2 + t_1^2)e_m - 3te_m^2 + 4e_m^3)}, \\
 &\quad m = 3, 7, 13, 17; \\
 Q_{1,m} &= -\frac{2e_m^2 - 3t_1^2 + te_m}{15(t^2 + 3t_1^2 - 2te_m - 3e_m^2)}, \\
 &\quad m = 4, 6, 11, 12, 18, 19; \\
 Q_{1,10} &= Q_{1,16} = \frac{2}{15}, \\
 Q_{1,14} &= \frac{e_{14}}{120\sqrt{t^2 + 3t_1^2}}, \\
 Q_{2,1} &= 3Q_{1,14}, \\
 Q_{2,m} &= -\frac{3}{10} (e_m - 2t)(e_m^4 - te_m^3 - 3(t_1^2 + t^2)e_m^2 + 2t^3 e_m \\
 &\quad + 3tt_1^2 e_m + t^2 t_1^2) \left[8t^4 e_m - 24t^3 e_m^2 + 4t^3 t_1^2 + 4t^2 e_m^3 \right. \\
 &\quad + 20t^2 t_1^2 e_m + 15te_m^4 - 54tt_1^2 e_m^2 + 27tt_1^4 - 6e_m^5 + 24t_1^2 e_m^3 \\
 &\quad \left. - 18t_1^4 e_m \right]^{-1}, \quad m = 2, 5, 8, 9, 15, 20; \\
 Q_{2,m} &= \frac{(e_m - 2t)(-t^2 + e_m^2 + te_m)}{4(2t^3 + tt_1^2 - 6(t^2 + t_1^2)e_m - 3te_m^2 + 4e_m^3)}, \\
 &\quad m = 3, 7, 13, 17; \\
 Q_{2,m} &= -\frac{-t^2 + e_m^2 + te_m}{5(t^2 + 3t_1^2 - 2te_m - 3e_m^2)}, \\
 &\quad m = 4, 6, 11, 12, 18, 19; \\
 Q_{2,10} &= Q_{2,16} = 0, \\
 Q_{2,14} &= 3Q_{1,14}, \\
 e_1 &= t - \sqrt{t^2 + 3t_1^2}, \\
 e_2 &= x_1, \\
 e_3 &= \frac{1}{4} \left(t - (9t^2 + 8t_1^2 + 4z)^{1/2} \right. \\
 &\quad \left. - \sqrt{\frac{2(9t^2 + 8t_1^2 - 2z - t(9t^2 + 8t_1^2 + 4z))^{1/2}}{-4((z - t_1^2 - t^2)^2 - 28t^2 t_1^2)^{1/2}}} \right),
 \end{aligned}$$

(7)

$$\begin{aligned}
 e_4 &= -\frac{2}{3} \sqrt{4t^2 + 9t_1^2} \cos\left(\frac{\varphi_2}{3}\right) - \frac{t}{3}, \\
 e_5 &= x_2, \\
 e_6 &= -\frac{2}{3} \sqrt{4t^2 + 9t_1^2} \cos\left(\frac{\varphi_1}{3}\right) - \frac{t}{3}, \\
 e_7 &= \frac{1}{4} \left(t + (9t^2 + 8t_1^2 + 4z)^{1/2} \right. \\
 &\quad \left. - \sqrt{\frac{2(9t^2 + 8t_1^2 - 2z + t(9t^2 + 8t_1^2 + 4z))^{1/2}}{+4((z - t_1^2 - t^2)^2 - 28t^2 t_1^2)^{1/2}}} \right), \\
 e_8 &= x_3, \\
 e_9 &= x_4, \\
 e_{10} &= (-1 + \sqrt{5})t/2, \\
 e_{11} &= \frac{2}{3} \sqrt{4t^2 + 9t_1^2} \cos\left(\frac{\varphi_1}{3} + \frac{\pi}{3}\right) - \frac{t}{3}, \\
 e_{12} &= \frac{2}{3} \sqrt{4t^2 + 9t_1^2} \cos\left(\frac{\varphi_2}{3} + \frac{\pi}{3}\right) - \frac{t}{3}, \\
 e_{13} &= \frac{1}{4} \left(t + (9t^2 + 8t_1^2 + 4z)^{1/2} \right. \\
 &\quad \left. + \sqrt{\frac{2(9t^2 + 8t_1^2 - 2z + t(9t^2 + 8t_1^2 + 4z))^{1/2}}{+4((z - t_1^2 - t^2)^2 - 28t^2 t_1^2)^{1/2}}} \right), \\
 e_{14} &= t + \sqrt{t^2 + 3t_1^2}, \\
 e_{15} &= x_5, \\
 e_{16} &= -(1 + \sqrt{5})t/2, \\
 e_{17} &= \frac{1}{4} \left(t - (9t^2 + 8t_1^2 + 4z)^{1/2} \right. \\
 &\quad \left. + \sqrt{\frac{2(9t^2 + 8t_1^2 - 2z - t(9t^2 + 8t_1^2 + 4z))^{1/2}}{-4((z - t_1^2 - t^2)^2 - 28t^2 t_1^2)^{1/2}}} \right), \\
 e_{18} &= \frac{2}{3} \sqrt{4t^2 + 9t_1^2} \sin\left(\frac{\varphi_2}{3} + \frac{\pi}{6}\right) - \frac{t}{3}, \\
 e_{19} &= \frac{2}{3} \sqrt{4t^2 + 9t_1^2} \cos\left(\frac{\varphi_1}{3} - \frac{\pi}{3}\right) - \frac{t}{3}, \\
 e_{20} &= x_6, \\
 z &= \frac{2}{\sqrt{3}} \sqrt{3t_1^4 + 35t^2 t_1^2 + 5t^4} \cos\left(\frac{\varphi_3}{3}\right), \\
 \varphi_1 &= \arccos\left(\frac{t(11t^2 + 54t_1^2)}{2(4t^2 + 9t_1^2)^{3/2}}\right), \\
 \varphi_2 &= \arccos\left(\frac{t(11t^2 - 54t_1^2)}{2(4t^2 + 9t_1^2)^{3/2}}\right), \\
 \varphi_3 &= \arccos\left(\frac{3^{3/2} t_1^2 (29t^4 - t_1^4 + 25t^2 t_1^2)}{(5t^4 + 35t^2 t_1^2 + 3t_1^4)^{3/2}}\right),
 \end{aligned}$$

(8)

тических уровней фуллерена C_{80} :

$$\begin{aligned} g_1 &= g_{14} = 1, \\ g_2 &= g_5 = g_8 = g_9 = g_{15} = g_{20} = 3, \\ g_4 &= g_6 = g_{11} = g_{12} = g_{18} = g_{19} = 4, \\ g_3 &= g_7 = g_{13} = g_{17} = 5, \\ g_{10} &= g_{16} = 8. \end{aligned} \quad (11)$$

Таким образом, соотношения (8) и (11) описывают энергетический спектр фуллерена C_{80} с группой симметрии I_h в модели Хаббарда в приближении среднего поля. Результаты данных вычислений показали, что энергетический спектр фуллерена C_{80} с группой симметрии I_h состоит из 20 энергетических состояний, из которых E_{10} и E_{16} являются случайно вырожденными, причем случайное вырождение не снимается при изменении параметров данного фуллерена.

Обсуждение результатов

Исследования фуллерена C_{80} с группой симметрии I_h [27] показали, что расстояния между атомами углерода в этом фуллерене имеют следующие значения:

$$x_{1,2} = 1.425 \text{ \AA}, \quad x_{1,9} = 1.458 \text{ \AA}. \quad (12)$$

Найдем теперь численные значения для интегралов переноса, которые соответствуют фуллерену C_{80} . Для этого воспользуемся следующим соотношением [18,23]:

$$t_s = -8957.33 \exp(-6.0207x_s). \quad (13)$$

Из (12) и (13) следует, что для фуллерена C_{80} с группой симметрии I_h интегралы переноса имеют следующие численные значения:

$$t_{1,2} = -1.683 \text{ eV}, \quad t_{1,9} = -1.380 \text{ eV}. \quad (14)$$

Теперь для того, чтобы получить численные значения для величин e_k , подставим (14) в соотношение (7). Полученные численные значения приведены в табл. 1.

Как следует из (6), энергетический спектр фуллерена C_{80} описывается следующей формулой:

$$E_k = \varepsilon' + e_k, \quad (15)$$

где $\varepsilon' = -4.979 \text{ eV}$. Отметим, что численное значение для параметра ε' было получено в работе [18] исходя из экспериментально наблюдаемого оптического спектра поглощения фуллерена C_{70} в рамках модели Хаббарда в приближении среднего поля.

Теперь, подставляя численные значения для e_k из табл. 1, а также численное значение для ε' в соотношение (15) получим энергетический спектр фуллерена C_{80} с группой симметрии I_h . Результаты вычислений приведены в табл. 1, а также на рис. 3. Как видно

из соотношения (15) и рис. 3, энергетические уровни фуллерена C_{80} сосредоточены вблизи энергии

$$\varepsilon' = \varepsilon + U \langle n_{\bar{\sigma}} \rangle. \quad (16)$$

Из соотношений (15), (8), рис. 3 и табл. 1 следует, что в основном состоянии у фуллерена C_{80} с группой симметрии I_h энергетический уровень, который соответствует энергии E_{11} , четырехкратно вырожден и содержит два электрона. Тогда согласно правилу Хунда [28] два электрона, находящиеся на энергетическом уровне E_{11} , должны располагаться на разных орбиталях. Таким образом, у фуллерена C_{80} на двух орбиталях с энергией E_{11} будут находиться два неспаренных электрона, а оставшиеся две орбитали с этой же энергией будут свободными. Это приводит к тому, что данная молекула является неустойчивой. Стабилизацию фуллерена C_{80} можно осуществить при помощи образования эндофуллеренов $M@C_{80}$ с молекулами, которые помещаются внутрь фуллерена и способны принимать электронные конфигурации M^{6+} . В качестве таких молекул могут выступать, например, La_2 , Y_3N , Lu_2CeN . При образовании эндоэдральных фуллеренов $M@C_{80}$ шесть валентных электронов молекулы M переходят в оболочку фуллерена C_{80} на энергетический уровень с энергией E_{11} . В результате этого энергетический уровень с энергией E_{11} становится полностью заполненным. Считается, что внедрение атомов металла и молекул внутрь фуллерена не приводит к существенному изменению его энергетических уровней. Поэтому в первом приближении можно считать, что влияние внедренной молекулы приводит лишь к добавлению лишних электронов в остов фуллерена [29].

Проведенные в работе [30] исследования показали, что эндоэдральный фуллерен $Y_3N@C_{80}$ как и фуллерен C_{80} обладает группой симметрии I_h . Кроме того, эти исследования показали, что расстояния между атомами углерода в этой молекуле имеют следующие значения:

$$x_{1,2} = 1.45 \text{ \AA}, \quad x_{1,9} = 1.45 \text{ \AA}. \quad (17)$$

Подставляя (17) в соотношение (13), получим численные значения для интегралов переноса у молекулы $Y_3N@C_{80}$:

$$t_{1,2} = -1.44809 \text{ eV}, \quad t_{1,9} = -1.44809 \text{ eV}. \quad (18)$$

Подставляя (18) в соотношение (8), получим для эндоэдрального фуллерена $Y_3N@C_{80}$ численные значения для величин e_k , которые приведены в табл. 2.

Из соотношения (16) следует, что при помещении молекулы внутрь фуллерена происходит смещение энергии ε' :

$$\varepsilon' = \begin{cases} \varepsilon'_{C_n}, & \text{для } C_n \\ \varepsilon'_{C_n} + qU/n, & \text{для } M^{+q}@C_n^{-q} \end{cases}, \quad (19)$$

где ε'_{C_n} — это ε' , который соответствует фуллерену C_n ; q — число электронов, перешедших с молекулы, находящейся внутри фуллерена C_n , на этот фуллерен.

Таблица 1. Энергетический спектр фуллера C_{80} с группой симметрии I_h : значения энергии уровней, кратность их вырождения и неприводимые представления группы I_h , к которым они относятся

№	e_j , eV	E_j , eV	g_j	$E(\Gamma_j)$	№	e_j , eV	E_j , eV	g_j	$E(\Gamma_j)$
1	-4.606	-9.585	1	$E_1(a_g)$	12	1.095	-3.885	4	$E_{12}(g_u)$
2	-4.327	-9.307	3	$E_2(t_{1u})$	13	1.562	-3.418	5	$E_{13}(h_g)$
3	-3.798	-8.777	5	$E_3(h_g)$	14	1.846	-3.134	1	$E_{14}(a_g)$
4	-3.134	-8.114	4	$E_4(g_u)$	15	2.141	-2.838	3	$E_{15}(t_{1u})$
5	-2.974	-7.954	3	$E_5(t_{2u})$	16	2.233	-2.747	5 + 3	$E_{16,1}(h_u), E_{16,2}(t_{2g})$
6	-2.345	-7.325	4	$E_6(g_g)$	17	2.988	-1.992	5	$E_{17}(h_g)$
7	-2.132	-7.111	5	$E_7(h_g)$	18	3.420	-1.560	4	$E_{18}(g_u)$
8	-1.757	-6.737	3	$E_8(t_{2u})$	19	4.129	-0.850	4	$E_{19}(g_g)$
9	-1.427	-6.407	3	$E_9(t_{1u})$	20	4.204	-0.776	3	$E_{20}(t_{2u})$
10	-0.853	-5.832	5 + 3	$E_{10,1}(h_u), E_{10,2}(t_{1g})$					
11	-0.404	-5.383	4	$E_{11}(g_g)$					

Таблица 2. Энергетический спектр эндоэдрального фуллера $Y_3N@C_{80}$ с группой симметрии I_h : значения энергии уровней, кратность их вырождения и неприводимые представления группы I_h , к которым они относятся

№	e_j , eV	E_j , eV	g_j	$E(\Gamma_j)$	№	e_j , eV	E_j , eV	g_j	$E(\Gamma_j)$
1	-4.344	-8.899	1	$E_1(a_g)$	12	1.033	-3.522	4	$E_{12}(g_u)$
2	-4.081	-8.636	3	$E_2(t_{1u})$	13	1.448	-3.107	5	$E_{13}(h_g)$
3	-3.581	-8.136	5	$E_3(h_g)$	14	1.448	-3.107	1	$E_{14}(a_g)$
4	-3.014	-7.569	3	$E_5(t_{2u})$	15	1.738	-2.817	3	$E_{15}(t_{1u})$
5	-2.769	-7.324	4	$E_4(g_u)$	16	2.343	-2.212	5 + 3	$E_{16,1}(h_u), E_{16,2}(t_{2g})$
6	-2.118	-6.673	5	$E_7(h_g)$	17	2.803	-1.752	5	$E_{17}(h_g)$
7	-1.994	-6.549	4	$E_6(g_g)$	18	3.184	-1.371	4	$E_{18}(g_u)$
8	-1.448	-6.003	3	$E_8(t_{2u})$	19	3.839	-0.716	4	$E_{19}(g_g)$
9	-1.448	-6.003	3	$E_9(t_{1u})$	20	3.909	-0.646	3	$E_{20}(t_{2u})$
10	-0.895	-5.450	5 + 3	$E_{10,1}(h_u), E_{10,2}(t_{1g})$					
11	-0.397	-4.951	4	$E_{11}(g_g)$					

Из соотношения (19) следует, что:

$$\begin{aligned} \varepsilon'_{Y_3N@C_{80}} &= \varepsilon'_{C_{80}} + \frac{qU}{n} = -4.979 + \frac{6 \cdot 5.662}{80} \\ &= -4.554 \text{ eV}, \end{aligned} \quad (20)$$

где $U = 5.662 \text{ eV}$ [31], $\varepsilon' = -4.979 \text{ eV}$ [18].

Теперь, подставляя численные значения для e_k из табл. 2, а также численное значение для $\varepsilon' = \varepsilon_{Y_3N@C_{80}}$ в соотношение (15) получим энергетический спектр эндоэдрального фуллера $Y_3N@C_{80}$ с группой симметрии I_h . Результаты вычислений приведены в табл. 2, а также на рис. 4.

Из рис. 3, 4, табл. 1, 2 видно, что энергетические спектры молекул C_{80} и $Y_3N@C_{80}$ отличаются друг от друга относительным расположением энергетических состояний $E_4(g_u)$, $E_5(t_{2u})$ и $E_6(g_g)$, $E_7(h_g)$. Кроме того, у молекулы $Y_3N@C_{80}$ энергетические уровни $E_8(t_{2u})$, $E_9(t_{1u})$ и $E_{13}(h_g)$, $E_{14}(a_g)$ соответственно становятся вырожденными.

Важной характеристикой любой молекулы является ее спектр оптического поглощения. Используя полученные выше энергетические спектры молекул C_{80} и $Y_3N@C_{80}$

с группой симметрии I_h , можно найти переходы, которые обуславливают оптические спектры этих молекул. С помощью теории групп [32] можно показать, что в энергетическом спектре молекулы с группой симметрии I_h разрешены следующие переходы:

$$\begin{aligned} t_{1g} &\leftrightarrow a_u, \quad t_{1g} \leftrightarrow h_u, \quad t_{1u} \leftrightarrow a_g, \\ t_{1u} &\leftrightarrow t_{1g}, \quad t_{1u} \leftrightarrow h_g, \quad t_{2u} \leftrightarrow g_g, \\ t_{2u} &\leftrightarrow h_g, \quad t_{2g} \leftrightarrow g_u, \quad t_{2g} \leftrightarrow h_u, \\ g_u &\leftrightarrow g_g, \quad g_u \leftrightarrow h_g, \quad g_g \leftrightarrow h_u, \\ h_g &\leftrightarrow h_u. \end{aligned} \quad (21)$$

Из энергетических спектров молекул C_{80} и $Y_3N@C_{80}$ с группой симметрии I_h и соотношений (21) следует, что у фуллера C_{80} имеется 44 разрешенных перехода, а у молекулы $Y_3N@C_{80}$ имеется 40 разрешенных переходов. Разрешенные переходы молекул C_{80} и $Y_3N@C_{80}$ приведены на рис. 3, 4 и табл. 3, 4 соответственно. Из рис. 3, 4 видно, что в результате внедрения молекулы Y_3N в фуллерен C_{80} четыре разрешенных перехода $E_{11}(g_g) \rightarrow E_{12}(g_u)$, $E_{11}(g_g) \rightarrow E_{16,1}(h_u)$, $E_{11}(g_g) \rightarrow E_{18}(g_u)$, $E_{11}(g_g) \rightarrow E_{20}(t_{2u})$ исчезают, так как

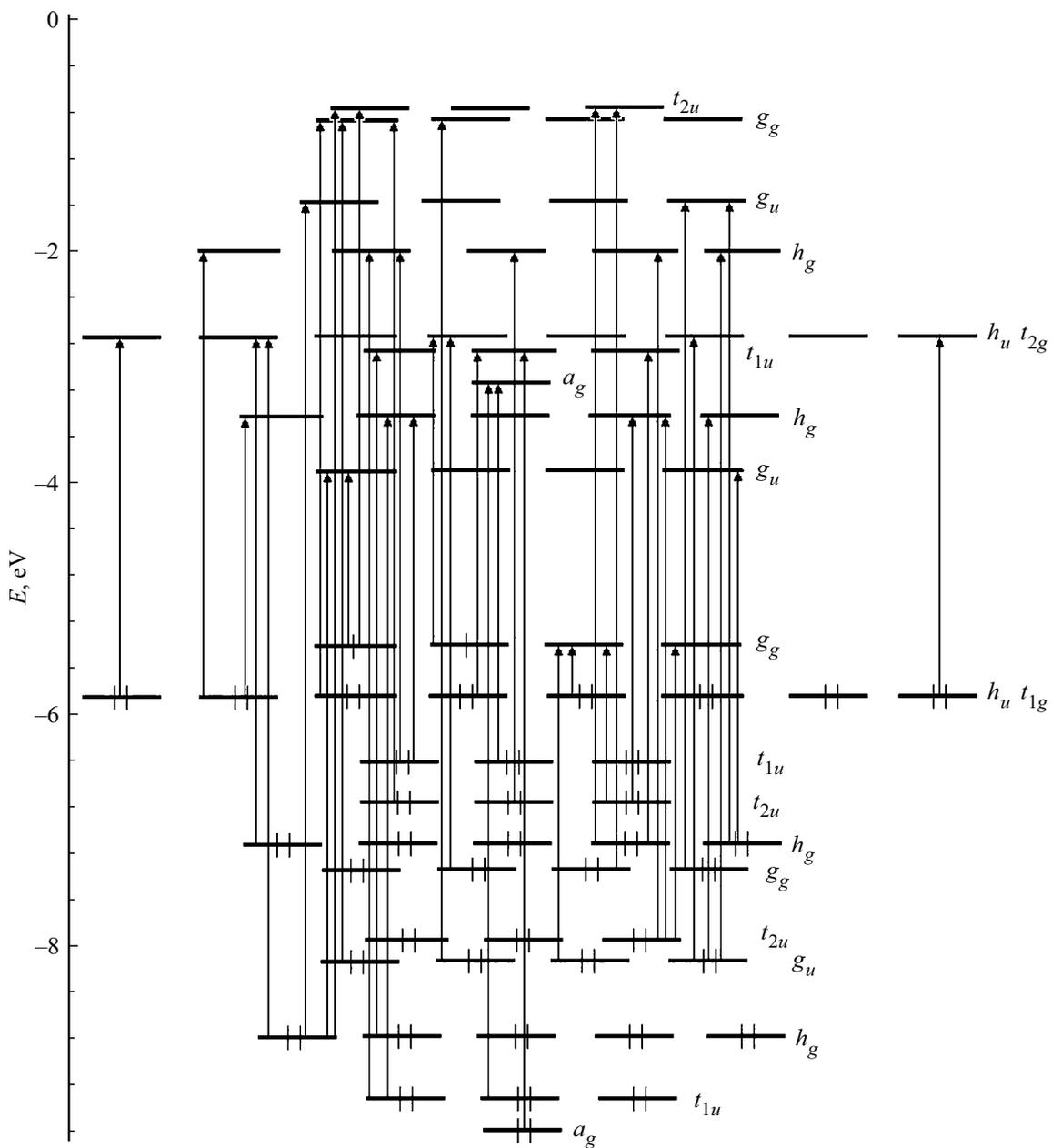


Рис. 3. Энергетический спектр фуллерена C_{80} с группой симметрии I_h .

шесть электронов, перешедших с молекулы Y_3N на фуллерен C_{80} , заполняют шесть свободных энергетических состояний на энергетическом уровне с энергией E_{11} .

В работе [33] были проведены экспериментальные исследования спектра оптического поглощения эндоэдрального фуллерена $Y_3N@C_{80}$ с группой симметрии I_h , находящегося в растворе толуола. Показано, что в оптическом спектре поглощения молекулы $Y_3N@C_{80}$ можно выделить (рис. 5) пять явно выраженных полос поглощения: a , b , c , d , e . Из этих пяти полос поглощения две полосы поглощения a и b имеют довольно большую интенсивность, а остальные три полосы поглощения c , d и e имеют довольно малую интенсивность

и наблюдаются при увеличении концентрации раствора. В табл. 5 приведены экспериментальные значения для энергий, которые соответствуют оптическим переходам, где буквенные индексы соответствуют местоположению полос поглощения на кривой, изображенной на рис. 5.

Зная энергетический спектр эндоэдрального фуллерена $Y_3N@C_{80}$, можно дать следующую интерпретацию его оптического спектра поглощения. Полосы оптического поглощения, которые соответствуют энергиям E_a, E_b, E_c, E_d, E_e на рис. 5, можно интерпретировать как полосы, формирующиеся переходами, представленными в табл. 5. Из табл. 5 видно, что энергии, которые соответствуют представленным в табл. 5 переходам,

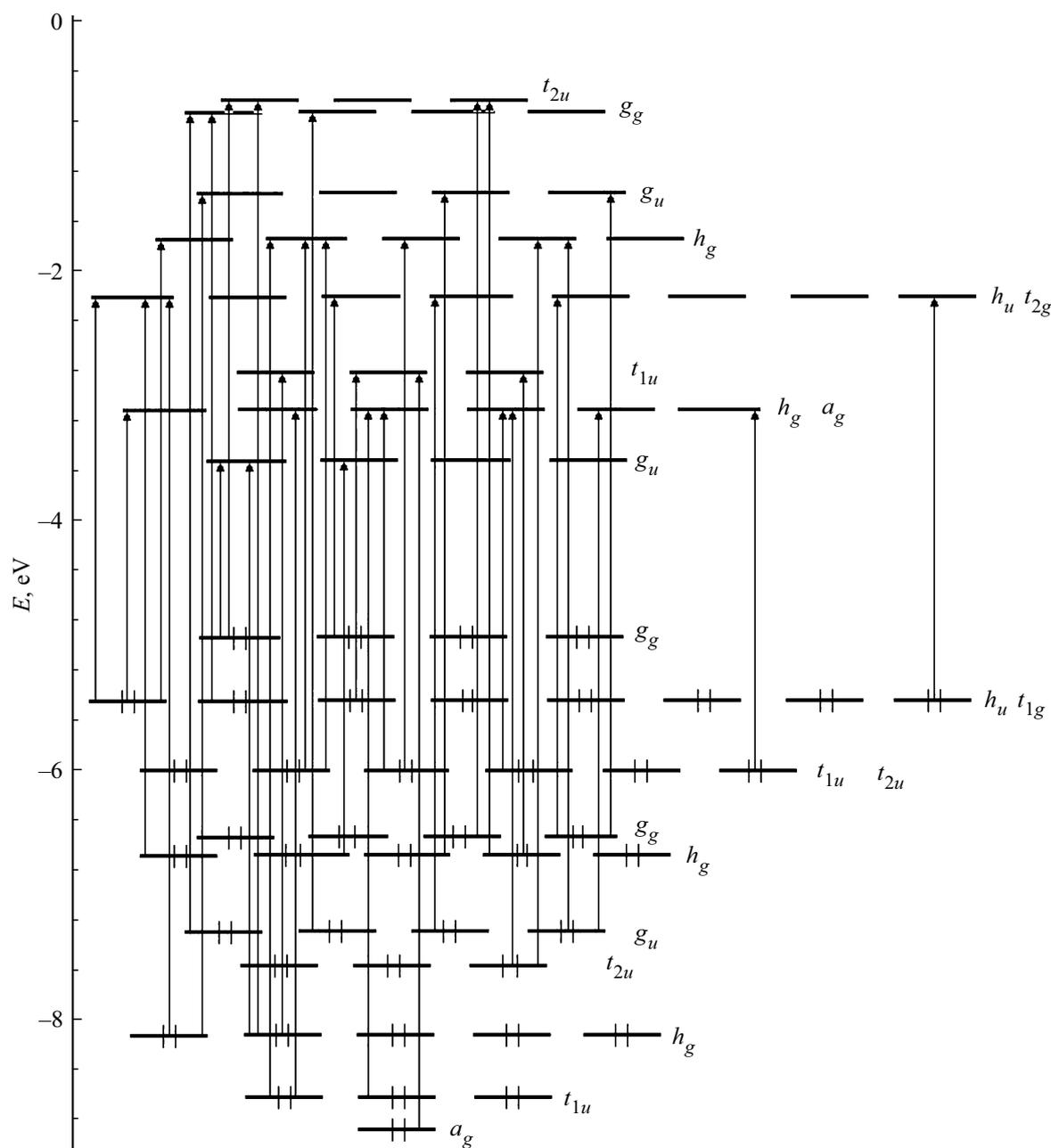


Рис. 4. Энергетический спектр эндоэдрального фуллера $Y_3N@C_{80}$ с группой симметрии I_h .

близки к экспериментальным значениям [27]. Из табл. 5 и соотношений (21) видно, что переходы E_a, E_b , являются разрешенными, а E_c, E_d, E_e соответствуют запрещенным переходам. Этим можно объяснить значительное различие в интенсивности указанных полос поглощения. Запрещенные переходы могут себя проявлять вследствие нарушения симметрии эндоэдрального фуллера $Y_3N@C_{80}$. Нарушение симметрии молекулы $Y_3N@C_{80}$ возникает вследствие того, что атомы в этой молекуле совершают малые колебания около положения равновесия. В результате нарушения симметрии запрещенные оптические переходы становятся разрешенными

с небольшой интенсивностью. Поэтому запрещенные переходы формируют полосы поглощения с очень малой интенсивностью.

Заключение

Исследование фуллера C_{80} с группой симметрии I_h в рамках модели Хаббарда в приближении среднего поля показало, что в основном состоянии в этом фуллере четырехкратно вырожденный энергетический уровень E_{11} содержит два неспаренных электрона, которые располагаются на разных орбиталях. Это приводит

Таблица 3. Разрешенные переходы в энергетическом спектре фуллерена C₈₀ с группой симметрии I_h

№	ΔE	ΔE, eV	№	ΔE	ΔE, eV	№	ΔE	ΔE, eV
1	E ₁₁ (g _g) – E _{10,1} (h _u)	0.449	16	E ₁₇ (h _g) – E _{10,1} (h _u)	3.841	31	E ₁₃ (h _g) – E ₂ (t _{1u})	5.889
2	E ₁₁ (g _g) – E ₈ (t _{2u})	1.353	17	E ₁₅ (t _{1u}) – E ₇ (h _g)	4.273	32	E ₁₅ (t _{1u}) – E ₃ (h _g)	5.939
3	E ₁₂ (g _u) – E ₁₁ (g _g)	1.498	18	E _{16,1} (h _u) – E ₇ (h _g)	4.365	33	E ₁₇ (h _g) – E ₅ (t _{2u})	5.962
4	E ₁₃ (h _g) – E _{10,1} (h _u)	2.414	19	E ₁₇ (h _g) – E ₉ (t _{1u})	4.415	34	E _{16,1} (h _u) – E ₃ (h _g)	6.030
5	E ₁₁ (g _g) – E ₅ (t _{2u})	2.570	20	E ₁₃ (h _g) – E ₅ (t _{2u})	4.535	35	E ₁₇ (h _g) – E ₄ (g _u)	6.122
6	E _{16,1} (h _u) – E ₁₁ (g _g)	2.637	21	E _{16,1} (h _u) – E ₆ (g _g)	4.578	36	E ₁₄ (a _g) – E ₂ (t _{1u})	6.173
7	E ₁₁ (g _g) – E ₄ (g _u)	2.730	22	E ₂₀ (t _{2u}) – E ₁₁ (g _g)	4.608	37	E ₂₀ (t _{2u}) – E ₇ (h _g)	6.336
8	E ₁₃ (h _g) – E ₉ (t _{1u})	2.989	23	E ₁₃ (h _g) – E ₄ (g _u)	4.696	38	E ₂₀ (t _{2u}) – E ₆ (g _g)	6.549
9	E ₁₅ (t _{1u}) – E _{10,2} (t _{1g})	2.994	24	E ₁₇ (h _g) – E ₈ (t _{2u})	4.745	39	E ₁₅ (t _{1u}) – E ₁ (a _g)	6.747
10	E _{16,2} (t _{2g}) – E _{10,1} (h _u)	3.086	25	E ₁₂ (g _u) – E ₃ (h _g)	4.892	40	E ₁₉ (g _g) – E ₅ (t _{2u})	7.103
11	E _{16,1} (h _u) – E _{10,2} (t _{1g})	3.086	26	E ₁₉ (g _g) – E _{10,1} (h _u)	4.982	41	E ₁₈ (g _u) – E ₃ (h _g)	7.217
12	E ₁₂ (g _u) – E ₇ (h _g)	3.226	27	E _{16,2} (t _{2g}) – E ₄ (g _u)	5.367	42	E ₁₉ (g _g) – E ₄ (g _u)	7.263
13	E ₁₄ (a _g) – E ₉ (t _{1u})	3.273	28	E ₁₈ (g _u) – E ₇ (h _g)	5.551	43	E ₁₇ (h _g) – E ₂ (t _{1u})	7.315
14	E ₁₃ (h _g) – E ₈ (t _{2u})	3.319	29	E ₁₈ (g _u) – E ₆ (g _g)	5.765	44	E ₂₀ (t _{2u}) – E ₃ (h _g)	8.001
15	E ₁₈ (g _u) – E ₁₁ (g _g)	3.823	30	E ₁₉ (g _g) – E ₈ (t _{2u})	5.886			

Таблица 4. Разрешенные переходы в энергетическом спектре эндоэдрального фуллерена Y₃N@C₈₀ с группой симметрии I_h

№	ΔE	ΔE, eV	№	ΔE	ΔE, eV	№	ΔE	ΔE, eV
1	E ₁₂ (g _u) – E ₁₁ (g _g)	1.430	15	E ₁₇ (h _g) – E ₈ (t _{2u})	4.251	29	E ₁₃ (h _g) – E ₂ (t _{1u})	5.529
2	E ₁₃ (h _g) – E _{10,1} (h _u)	2.343	16	E ₁₇ (h _g) – E ₉ (t _{1u})	4.251	30	E ₁₇ (h _g) – E ₄ (g _u)	5.572
3	E ₁₅ (t _{1u}) – E _{10,2} (t _{1g})	2.633	17	E ₂₀ (t _{2u}) – E ₁₁ (g _g)	4.305	31	E ₁₇ (h _g) – E ₅ (t _{2u})	5.817
4	E _{16,1} (h _u) – E ₁₁ (g _g)	2.740	18	E _{16,1} (h _u) – E ₆ (g _g)	4.337	32	E ₂₀ (t _{2u}) – E ₆ (g _g)	5.903
5	E ₁₄ (a _g) – E ₉ (t _{1u})	2.896	19	E _{16,1} (h _u) – E ₇ (h _g)	4.461	33	E _{16,1} (h _u) – E ₃ (h _g)	5.924
6	E ₁₃ (h _g) – E ₉ (t _{1u})	2.896	20	E ₁₃ (h _g) – E ₅ (t _{2u})	4.462	34	E ₂₀ (t _{2u}) – E ₇ (h _g)	6.027
7	E ₁₃ (h _g) – E ₈ (t _{2u})	2.896	21	E ₁₂ (g _u) – E ₃ (h _g)	4.614	35	E ₁₅ (t _{1u}) – E ₁ (a _g)	6.082
8	E ₁₂ (g _u) – E ₇ (h _g)	3.151	22	E ₁₉ (g _g) – E _{10,1} (h _u)	4.734	36	E ₁₉ (g _g) – E ₄ (g _u)	6.608
9	E _{16,2} (t _{2g}) – E _{10,1} (h _u)	3.238	23	E _{16,2} (t _{2g}) – E ₄ (g _u)	5.112	37	E ₁₈ (g _u) – E ₃ (h _g)	6.765
10	E _{16,1} (h _u) – E _{10,2} (t _{1g})	3.238	24	E ₁₈ (g _u) – E ₆ (g _g)	5.178	38	E ₁₉ (g _g) – E ₅ (t _{2u})	6.853
11	E ₁₈ (g _u) – E ₁₁ (g _g)	3.581	25	E ₁₉ (g _g) – E ₈ (t _{2u})	5.287	39	E ₁₇ (h _g) – E ₂ (t _{1u})	6.884
12	E ₁₇ (h _g) – E _{10,1} (h _u)	3.698	26	E ₁₈ (g _u) – E ₇ (h _g)	5.302	40	E ₂₀ (t _{2u}) – E ₃ (h _g)	7.490
13	E ₁₅ (t _{1u}) – E ₇ (h _g)	3.856	27	E ₁₅ (t _{1u}) – E ₃ (h _g)	5.319			
14	E ₁₃ (h _g) – E ₄ (g _u)	4.217	28	E ₁₄ (a _g) – E ₂ (t _{1u})	5.529			

Таблица 5. Экспериментальные и теоретические значения длин волн и энергий, которые соответствуют полосам поглощения в оптическом спектре Y₃N@C₈₀

Полосы поглощения	[27]	[27]	Теория	
	λ, nm	E, eV	E, eV	
a	407	3.053	2.896	E ₁₄ (a _g) – E ₉ (t _{1u}), E ₁₃ (h _g) – E ₉ (t _{1u}), E ₁₃ (h _g) – E ₈ (t _{2u})
			3.151	E ₁₂ (g _u) – E ₇ (h _g)
b	549	2.263	2.343	E ₁₃ (h _g) – E _{10,1} (h _u)
c	633	1.963	1.928	E ₁₂ (g _u) – E _{10,1} (h _u), E ₁₂ (g _u) – E _{10,2} (t _{1g})
d	665	1.868	1.845	E ₁₄ (a _g) – E ₁₁ (g _g)
e	694	1.790	1.845	E ₁₃ (h _g) – E ₁₁ (g _g)

к тому, что фуллерен C₈₀ с группой симметрии I_h является неустойчивой молекулой. Образование эндо-

фуллерена Y₃N@C₈₀ приводит к образованию устойчивой молекулы за счет перехода шести электронов от молекулы Y₃N на фуллерен C₈₀. Проведенные исследования также показали, что спектр оптического поглощения эндофуллерена Y₃N@C₈₀, который наблюдается экспериментально, достаточно хорошо согласуется со спектром оптического поглощения, полученным в рамках модели Хаббарда в приближении среднего поля.

Отметим также, что исследования оптических свойств фуллеренов C₆₀ и C₇₀, выполненные в рамках модели Хаббарда в приближении среднего поля в работах [17,18], показали хорошее соответствие между экспериментальными данными и теоретическими результатами. В работах [18,34,35] в рамках модели Хаббарда в приближении среднего поля были проведены исследования проводимости двухслойных углеродных нанотрубок. Результаты, полученные в работах [18,34,35], согласуются с экспериментальными данными и с результатами,

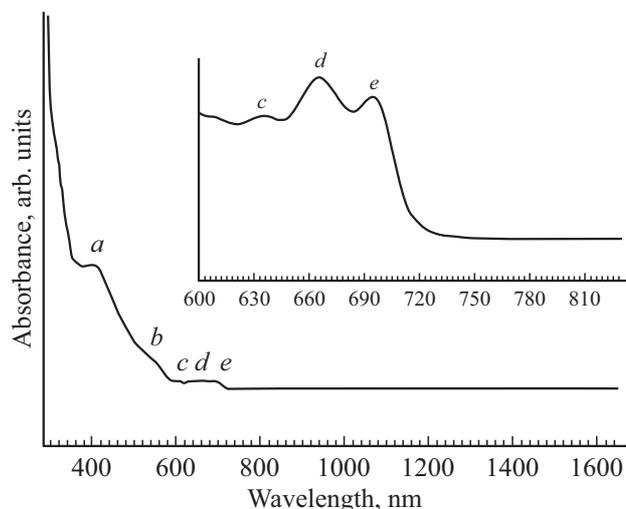


Рис. 5. Спектр поглощения $Y_3N@C_{80}$ в растворе толуола [27]. На вставке изображен спектр поглощения $Y_3N@C_{80}$ при более высокой его концентрации в растворе.

выполненными другими методами [36,37]. В работе [37] изучались углеродные нанотрубки методом потенциалов нулевого радиуса. В работе [38] в рамках модели Хаббарда с помощью функционала плотности и в приближении среднего поля были проведены исследования фуллерена C_{20} , которые показали, что результаты, полученные обоими методами, согласуются между собой. Это позволяет считать, что модель Хаббарда в приближении среднего поля достаточно хорошо описывает электронные свойства углеродных наносистем.

Конфликт интересов

Автор заявляет, что у него нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] Kroto H.W. // Nature. 1987. V. 329. P. 529.
 [2] Suzuki T, Maruyama Y, Kato T, Kikuchi K, Nakao Y, Achiba Y, Kobayashi K, Nagase S. // Angew. Chem. Int. Ed. Engf. 1995. V. 34. P. 1094.
 [3] Wang T-S, Feng L, Wu J-Y, Xu W, Xiang J-F, Tan K, Ma Y-H, Zheng J-P, Jiang L, Lu X, Shu C-Y, Wang C-R. // J. Am. Chem. Soc. 2010. V. 132. P. 16362.
 [4] Plonska-Brzezinska M.E., Athans A.J., Phillips J.P., Stevenson S., Echegoyen L. // J. Electroanal. Chem. 2008. V. 614. P. 171.
 [5] Cardona C.M., Elliott B., Echegoyen L. // J. Am. Chem. Soc. 2006. V. 128. P. 6480.
 [6] Fowler P.W., Manolopoulos D.E. An atlas of fullerenes. Clarendon: Oxford, 1995. 256 p.
 [7] Sankar M., Rathi P., Ganesan A., Seetharaman S., Karr P.A., D'Souza F. // Phys. Chem. B. 2020. V. 124. P. 5723.
 [8] Kostanyan A., Westerström R., Kunhardt D., Büchner B., Popov A.A., Greber T. // Phys. Rev. B. 2020. V. 101. P. 134429.

[9] Kostanyan A., Schlesier C., Westerström R., Dreiser J., Fritz F., Büchner B., Popov A.A., Piamonteze C., Greber T. // Phys. Rev. B. 2021. V. 103. P. 014404.
 [10] Shinohara H. // Rep. Prog. Phys. 2000. V. 63. P. 843.
 [11] Yang S.H. // Trends in Chem. Phys. 2001. V. 9. P. 31.
 [12] Dunsch L., Krause M., Noack J., Georgi P.J. // Phys. Chem. Sol. 2004. V. 65. P. 309.
 [13] Stevenson S., Rice G., Glass T., Harich K., Cromer F., Jordan M.R., Craft J., Hajdu E., Bible R., Olmstead M.M., Maitra K., Fisher A.J., Balch A.L., Dorn H.C. // Nature. 1999. V. 401. P. 55.
 [14] Dunsch L., Georgi P., Krause M., Wang C.R. // Synth. Mat. 2003. V. 135. P. 761.
 [15] Krause M., Kuzmany H., Georgi P., Dunsch L., Vietze K., Seifert G. // Chem. Phys. 2001. V. 115. P. 6596.
 [16] Hubbard J. // Proc. Roy. Soc. London A. 1963. V. 276. P. 238.
 [17] Силантьев А.В. // Физика металлов и металловедение. 2017. Т. 118. № 1. С. 3.
 [18] Силантьев А.В. // Опт. и спектр. 2018. Т. 124. № 2. С. 159.
 [19] Силантьев А.В. // Опт. и спектр. 2019. Т. 127. № 2. С. 191.
 [20] Силантьев А.В. // Физика металлов и металловедение. 2020. Т. 121. № 6. С. 557.
 [21] Силантьев А.В. // Физика металлов и металловедение. 2021. Т. 122. № 4. С. 339.
 [22] Силантьев А.В. // Физика металлов и металловедение. 2020. Т. 121. № 3. С. 227.
 [23] Силантьев А.В. // Физика металлов и металловедение. 2018. Т. 119. № 6. С. 541.
 [24] Иванченко Г.С., Лебедев Н.Г. // ФТТ. 2007. Т. 49. № 1. С. 183.
 [25] Тябликов С.В. Методы квантовой теории магнетизма. М.: Наука, 1975. 527 с.
 [26] Каплан И.Г. Симметрия многоэлектронных систем. М.: Наука, 1969. 407 с.
 [27] Глухова О.Е., Жбанов А.И., Резков А.Г. // ФТТ. 2005. Т. 47. № 2. С. 376.
 [28] Собельман И.И. Введение в теорию атомных спектров. М.: Наука, 1977. 527 с.
 [29] Елецкий А.В. // УФН. 2000. Т. 170. № 2. С. 113.
 [30] Basurto L., Amerikheirabadi F., Zope R., Baruah T. // J. Phys. Chem. Chem. Phys. 2015. V. 17. P. 5832.
 [31] Силантьев А.В. // ЖЭТФ. 2015. Т. 148. № 4. С. 749.
 [32] Хаммермеш М. Теория групп и ее применение к физическим проблемам. М.: Мир, 1966. 587 с.
 [33] Yang S., Popov A.A., Dunsch L. // Angew. Chem. Int. Ed. 2008. V. 47. P. 8196.
 [34] Попов А.М., Лозовик Ю.Е., Бичутская Е., Иванченко Г.С., Лебедев Н.Г., Криворотов Е.К. // ФТТ. 2009. Т. 51. № 6. С. 1230.
 [35] Колесников Д.В., Иванченко Г.С., Лебедев Н.Г. // ФТТ. 2016. Т. 58. № 6. С. 1168.
 [36] Zhou C., Kong J., Dai H. // Phys. Rev. Lett. V. 84. N 24. P. 5604.
 [37] Тищенко С.В. // ФНТ. 2006. Т. 32. № 10. С. 1256.
 [38] Lopez-Sandoval R., Pastor G.M. // Eur. Phys. J. D. 2006. V. 38. P. 507.