01

Энергетический спектр и оптические свойства фуллерена C₅₀(D_{5h}) в модели Хаббарда

© А.В. Силантьев

Марийский государственный университет, 424001 Йошкар-Ола, Россия e-mail: kvvant@rambler.ru

Поступила в редакцию 14.12.2021 г. В окончательной редакции 14.12.2021 г. Принята к публикации 10.02.2022 г.

В рамках модели Хаббарда в приближении среднего поля вычислены энергетические спектры фуллерена C_{50} и молекулы $C_{50}Cl_{10}$ с группами симметрии $D_{5\hbar}$. Используя методы теории групп, проведена классификация энергетических состояний, а также определены разрешенные переходы в энергетических спектрах молекул C_{50} и $C_{50}Cl_{10}$. Предложена интерпретация наблюдаемых экспериментально полос оптического поглощения молекулы $C_{50}Cl_{10}$.

Ключевые слова: модель Хаббарда, функции Грина, энергетический спектр, наносистемы, фуллерен С₅₀.

DOI: 10.21883/OS.2022.08.52899.3029-21

Введение

В настоящее время довольно много исследований посвящено изучению так называемых малых фуллеренов, т. е. фуллеренов C_n с n < 60. Особенностью малых фуллеренов является то, что у этих фуллеренов нет изомеров, которые содержали бы изолированные пентагоны. Одним из малых фуллеренов является фуллерен C_{50} . Фуллерен C_{50} был обнаружен в 1985 г. одновременно с фуллеренами C_{60} и C_{70} при изучении масс-спектров паров углеродных кластеров [1]. Изучение масс-спектров паров углеродных кластеров показало, что фуллерен C_{50} является более стабильным по сравнению с другими малыми фуллеренами [1,2].

Наряду с изучением физических свойств фуллерена С₅₀ проводились также исследования его химических свойств. В 2004 г. в результате применения модифицированного метода дугового разряда [3] в газовой среде, состоящей из CCl₄ (0.013 atm) и He (0.395 atm), впервые было получено соединение C₅₀Cl₁₀ в количестве примерно двух миллиграмм с чистотой 99.5% [4]. Исследования, проведенные при помощи ядерного магнитного резонанса, показали, что молекула C₅₀Cl₁₀ обладает симметрией D_{5h}. Кроме того, было показало, что статическая поляризуемость и вторая гиперполяризуемость С₅₀Cl₁₀ намного больше, чем у С₆₀. Поэтому С₅₀Cl₁₀ считается перспективным материалом для нелинейной оптики [5]. Исследования эндоэдральных фуллеренов $He@C_{50}$, Ne@C_{50} и Ar@C_{50} показали, что эти молекулы также обладают группой симметрии D_{5h} [6].

Фуллерен С₅₀ с группой симметрии D_{5h} состоит из 12 пентагонов и 15 гексагонов, как показано на рис. 1. Отметим, что из 50 атомов углерода можно построить 271 изомер фуллерена C₅₀ [7]. Из диаграммы Шлегеля, изображенной на рис. 1, видно, что фуллерен C₅₀ с группой симметрии D_{5h} содержит шесть неэквивалент-

ных связей и четыре группы неэквивалентных атомов углерода:

 $G_1 = \{1, 2, 4, 5, 8, 13, 15, 20, 21, 23, 29, 31, 37, 39, 40, \\ 42, 43, 45, 46, 48\},$

 $G_2 = \{3, 6, 7, 14, 22, 30, 38, 44, 49, 50\},\$

 $G_3=\{10,\,11,\,17,\,18,\,25,\,26,\,27,\,33,\,34,\,35\},$

 $G_4=\{9,\,12,\,16,\,19,\,24,\,28,\,32,\,36,\,41,\,47\}.$

К множеству G1 принадлежат атомы, которые находятся в вершинах сочленения одного пентагона и двух гексагонов, и, кроме того, каждый из них имеет одного ближайшего соседа из этого же множества G₁. К множеству G₂ принадлежат атомы, которые находятся в вершинах сочленения одного гексагона и двух пентагонов, и каждый из них имеет одного ближайшего соседа из этого же множества G2. К множеству G3 принадлежат атомы, которые находятся в вершинах изолированного пентагона. К множеству G₄ принадлежат атомы, которые находятся в вершинах сочленения одного пентагона и двух гексагонов, и, кроме того, каждый из них не имеет ни одного ближайшего соседа из этого же множества G₄. Исследования, проведенные при помощи ядерного магнитного резонанса, показали, что атомы хлора в молекуле C₅₀Cl₁₀ связаны с атомами углерода, которые принадлежат множеству G_2 [4], т.е. атомы хлора образуют вокруг фуллерена С50 структуру, которая напоминает кольцо у Сатурна, как показано на рис. 2. Исследованию физических и химических свойств фуллерена С₅₀ посвящено довольно много работ [8–10].

Для описания электронных свойств углеродных наносистем широко используется модель Хаббарда [11]. В рамках этой модели в приближении среднего поля были получены энергетические спектры и спектры оптического поглощения фуллерена C_{80} с группой симметрии I_h [12], фуллерена C_{70} [13], фуллерена C_{60} [14], фуллерена C_{36} с группой симметрии D_{6h} [15], фуллерена C_{28} с группой симметрии T_d [16], фуллерена C_{26} с



Рис. 1. Фуллерен С₅₀ с группой симметрии D_{5h} и его диаграмма Шлегеля с указанием положения атомов углерода, связей между атомами углерода и пентагонов.

группой симметрии D_{3h} [17], фуллерена C_{24} с группами симметрии O_h , D_6 и D_{6d} [18] и фуллерена C_{20} с группами симметрии I_h , D_{5d} и D_{3d} [19], а в работе [20] были исследованы электронные свойства углеродных нанотрубок. Полученные в работах [13–15] результаты достаточно хорошо согласуются с экспериментальными данными.

Целью данной работы является исследование энергетических спектров фуллерена C_{50} и молекулы $C_{50}Cl_{10}$ с группами симметрии D_{5h} в рамках модели Хаббарда в приближении среднего поля.

Энергетический спектр фуллерена С₅₀

Как известно, электронные свойства углеродных фуллеренов и нанотрубок в основном зависят от поведения π -электронов в этих молекулах. Для описания π -электронной системы в фуллерене C₅₀ воспользуемся



Рис. 2. Молекула C₅₀Cl₁₀.

моделью Хаббарда [11]:

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

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 узле i; $\bar{\sigma} = -\sigma$.

Для того чтобы получить энергетический спектр молекулы C_{50} в приближении среднего поля, в гамильтониане (1) следует сделать следующую замену:

$$n_{i\sigma}n_{i\bar{\sigma}} \to n_{i\sigma} \langle n_{i\bar{\sigma}} \rangle + n_{i\bar{\sigma}} \langle n_{i\sigma} \rangle, \qquad (2)$$

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

Подставив (2) в выражение (1), получим гамильтониан модели Хаббарда в приближении среднего поля:

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

где

$$\varepsilon_{i\sigma}' = \varepsilon_i + U\langle n_{i\bar{\sigma}}\rangle \tag{4}$$

Проведенные исследования показали, что у фуллерена С₅₀ с группой симметрии D_{5h} [21] расстояния между атомами углерода имеют следующие значения:

$$x_a = 1.399 \text{ Å}, \ x_b = 1.449 \text{ Å}, \ x_c = 1.444 \text{ Å},$$

 $x_d = 1.450 \text{ Å}, \ x_e = 1.400 \text{ Å}, \ x_g = 1.387 \text{ Å}.$ (5)

Оптика и спектроскопия, 2022, том 130, вып. 8

Для того чтобы найти численные значения для интегралов переноса, которые соответствуют молекуле С₅₀, воспользуемся следующим соотношением [13,14]:

$$t_s = -8957.33 \exp(-6.0207 x_s). \tag{6}$$

Подставляя (5) в формулу (6), получим численные значения интегралов переноса для фуллерена C₅₀ с группой симметрии D₅.

$$t_a = -1.96856 \,\mathrm{eV}, t_b = -1.45684 \,\mathrm{eV}, t_c = -1.50136 \,\mathrm{eV},$$

$$t_d = -1.44809 \,\mathrm{eV}, t_e = -1.95675 \,\mathrm{eV}, t_g = -2.511605 \,\mathrm{eV}.$$
(7)

Для того чтобы найти энергетический спектр фуллерена C₅₀, достаточно вычислить антикоммутаторные функции Грина [22] для всех неэквивалентных узлов этого фуллерена:

$$G_{f\sigma}(\tau) = \left\langle \left\langle c_{f\sigma}^{+} | c_{f\sigma} \right\rangle \right\rangle = \left\langle [c_{f\sigma}^{+}(\tau), c_{f\sigma}(0)]_{+} \right\rangle, \qquad (8)$$

где $\tau = it, t$ — время, i — мнимая единица.

Поскольку у фуллерена С₅₀ всего четыре неэквивалентных узла, то для нахождения энергетического спектра этого фуллерена достаточно вычислить функции Грина, например, для узлов 1, 3, 9 и 10.

Как известно, энергетический спектр квантовой системы определяется фурье-образами антикоммутаторных функций Грина, которые в приближении среднего поля имеют следующий вид [13,14]:

$$\left\langle \left\langle c_{j\sigma}^{+} | c_{j\sigma} \right\rangle \right\rangle = \frac{i}{2\pi} \sum_{m=1}^{p} \frac{Q_{j,m}}{E - E_m + ih},$$
$$E_m = \varepsilon' + e_m, \tag{9}$$

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

Отметим, что, зная спектральную плотность энергетических состояний, можно найти степень вырождения каждого энергетического уровня [13,14]:

$$g_i = \sum_{j=1}^{N} Q_{j,i},$$
 (10)

где g_i — степень вырождения *i*-го энергетического уровня, N — число узлов наносистемы.

Для того чтобы найти функции Грина (8), прежде всего найдем операторы рождения $c_{f\sigma}^+(\tau)$. Для этого запишем уравнения движения для всех операторов рождения $c_{f\sigma}^+(\tau)$, которые заданы в представлении Гейзенберга:

$$\frac{dc_{f\sigma}^+(\tau)}{d\tau} = [H, c_{f\sigma}^+(\tau)]. \tag{11}$$

Подставив гамильтониан (3) в уравнение движения (11), получим замкнутую систему дифференциальных уравнений:

$$\begin{cases} \frac{dc_{1\sigma}^{+}}{d\tau} = \varepsilon_{\sigma}^{\prime}c_{1\sigma}^{+} + t_{g}c_{2\sigma}^{+} + t_{c}c_{6\sigma}^{+} + t_{b}c_{9\sigma}^{+} \\ \dots \\ \frac{dc_{50\sigma}^{+}}{d\tau} = \varepsilon_{\sigma}^{\prime}c_{50\sigma}^{+} + t_{c}(c_{42\sigma}^{+} + c_{46\sigma}^{+}) + t_{e}c_{49\sigma}^{+} \end{cases}$$
(12)

Подставив численные значения для интегралов переноса (7) в систему уравнений (12) и решив полученную систему дифференциальных уравнений, получим выражения для операторов рождения $c_{f\sigma}^+(\tau)$. Используя данное решение и соотношения (8), (9), получим для фуллерена C₅₀ численные значения энергетических состояний e_k относительно энергии ε' и их степени вырождения. Численные значения для e_k и g_k приведены в табл. 1.

Энергетические состояния фуллерена C_{50} с группой симметрии D_{5h} можно классифицировать в соответствии с неприводимыми представлениями данной группы, которая имеет следующие неприводимые представления: a'_1 , a'_2 , a''_1 , a''_2 , e'_1 , e'_2 , e''_1 , e''_2 [23]. В табл. 1 показано, с какими неприводимыми представлениями группы D_{5h} связаны энергетические состояния фуллерена C_{50} .

Таким образом, результаты данных вычислений показали, что энергетический спектр фуллерена C_{50} с группой симметрии D_{5h} состоит из 30 энергетических состояний, десять из которых являются невырожденными, а двадцать дважды вырождены.

Как следует из (9), энергетический спектр фуллерена С₅₀ описывается следующей формулой:

$$E_k = \varepsilon' + e_k, \tag{13}$$

где $\varepsilon' = -4.979 \,\mathrm{eV} \, [13].$

Теперь, подставляя численные значения для e_k из табл. 1, а также численное значение для ε' в соотношение (13), получим энергетический спектр фуллерена C_{50} с группой симметрии D_{5h} . Результаты вычислений приведены в табл. 1, а также на рис. 3. Как видно из соотношения (13) и рис. 3, энергетические уровни фуллерена C_{50} сосредоточены вблизи энергии

$$\varepsilon' = \varepsilon + U \langle n_{\bar{\sigma}} \rangle. \tag{14}$$

где $U = 5.662 \,\mathrm{eV} \, [24].$

Энергетический спектр молекулы С₅₀СІ₁₀

Экспериментальные исследования показывают, что фуллерен C₅₀ является неустойчивой молекулой. Стабилизацию фуллерена C₅₀ можно осуществить, например, при помощи образования химических соединений этого фуллерена с другими молекулами. В работе [4] было получено стабильное соединение C₅₀Cl₁₀ в макроскопических количествах. Процесс образования этой молекулы

N₂	e_j , eV	E_j , eV	g j	$E(\Gamma_j)$	N⁰	e_j , eV	E_j , eV	g j	$E(\Gamma_j)$
1	-4.975	-9.954	1	$E_1(a'_1)$	16	-0.883	-5.068	1	$E_{16}(a'_2)$
2	-4.531	-9.511	2	$E_2(e_1')$	17	0.534	-4.445	2	$E_{17}(e_1')$
3	-4.410	-9.390	1	$E_3(a_2'')$	18	1.171	-3.809	2	$E_{18}(e_1'')$
4	-3.668	-8.647	2	$E_4(e_2')$	19	1.876	-3.104	1	$E_{19}(a_{2}^{\prime\prime})$
5	-3.586	-8.566	2	$E_5(e_1'')$	20	2.116	-2.863	1	$E_{20}(a_{1}^{\prime\prime})$
6	-3.509	-8.489	1	$E_{6}(a'_{1})$	21	2.125	-2.854	1	$E_{21}(a'_1)$
7	-2.550	-7.529	2	$E_7(e_2')$	22	2.225	-2.754	2	$E_{22}(e_{2}^{\prime\prime})$
8	-2.494	-7.473	2	$E_8(e_2')$	23	2.408	-2.572	2	$E_{23}(e'_2)$
9	-2.478	-7.457	1	$E_9(a_2'')$	24	2.561	-2.418	2	$E_{24}(e'_1)$
10	-2.338	-7.318	2	$E_{10}(e_1')$	25	3.060	-1.920	2	$E_{25}(e'_2)$
11	-1.542	-6.522	2	$E_{11}(e_1'')$	26	3.063	-1.916	2	$E_{26}(e_1'')$
12	-1.466	-6.445	2	$E_{12}(e_{2}'')$	27	4.133	-0.846	2	$E_{27}(e_{2}^{\prime\prime})$
13	-1.391	-6.371	2	$E_{13}(e'_2)$	28	4.150	-0.829	2	$E_{28}(e_1')$
14	-1.271	-6.251	2	$E_{14}(e'_1)$	29	4.161	-0.818	1	$E_{29}(a'_2)$
15	-0.610	-5.589	1	$E_{15}(a_{1}')$	30	4.428	-0.551	2	$E_{30}(e_{2}')$

Таблица 1. Энергетический спектр молекулы C₅₀ с группой симметрии D_{5h}: значения энергии уровней, кратность их вырождения и неприводимые представления группы D_{5h}, к которым они относятся

можно описать следующим образом. При образовании молекулы $C_{50}Cl_{10}$ десять валентных электронов фуллерена C_{50} и по одному валентному электрону у десяти атомов хлора спариваются и образуют прочные связи между атомами углерода и хлора.

Проведенные в работе [21] исследования показали, что молекула $C_{50}Cl_{10}$ обладает группой симметрии D_{5h} и, кроме того, эти исследования показали, что расстояния между атомами углерода в этой молекуле имеют следующие значения:

$$x_a = 1.403 \text{ Å}, \ x_b = 1.424 \text{ Å}, \ x_c = 1.515 \text{ Å},$$

 $x_d = 1.430 \text{ Å}, \ x_e = 1.598 \text{ Å}, \ x_g = 1.373 \text{ Å}.$ (15)

Подставляя (15) в соотношение (6), получим численные значения для интегралов переноса у молекулы $C_{50}Cl_{10}$:

$$t_a = -1.92172 \text{ eV}, t_b = -1.69348 \text{ eV}, t_c = -1.979125 \text{ eV},$$

$$t_d = -1.63340 \text{ eV}, t_e = -1.59404 \text{ eV}, t_g = -2.30214 \text{ eV}.$$
(16)

Используя соотношения (16), (12), (8) и (9), получим для молекулы $C_{50}Cl_{10}$ численные значения для величин e_k , которые приведены в табл. 2.

Из соотношения (14) следует, что при образовании молекулы $C_n^q X_k^{(-q)}$ происходит изменение энергии ε' :

$$\varepsilon' = \begin{cases} \varepsilon'_{C_n}, & \text{для } C_n, \\ \varepsilon'_{C_n} - qU/n, & \text{для } C_n^{+q} X_k^{(-q)}, \end{cases}$$
(17)

где ε'_{C_n} — соответствует фуллерену C_n ; q — число электронов, перешедших с фуллерена C_n на k атомов X. Из соотношения (17) следует, что:

 $\varepsilon'_{C_{50}Cl_{10}} = \varepsilon'_{C_{50}} - \frac{qU}{n} = -4.979 - \frac{10 \cdot 5.662}{50} = 6.111 \,\mathrm{eV},$ (18)

где $U = 5.662 \,\mathrm{eV}$ [24], $\varepsilon' = -4.979 \,\mathrm{eV}$ [13].

Теперь, подставляя численные значения для e_k из табл. 2, а также численное значение для $\varepsilon' = \varepsilon'_{C_{50}Cl_{10}}$ в соотношение (13), получим энергетический спектр молекулы $C_{50}Cl_{10}$ с группой симметрии D_{5h} . Результаты вычислений приведены в табл. 2, а также на рис. 4.

Из рис. 3 и 4, табл. 1 и 2 видно, что энергетические спектры молекул С₅₀ и С₅₀Cl₁₀ отличаются друг от друга относительным расположением энергетических состояний $E_2(a'_1)$, $E_3(a''_2)$, $E_4(e'_2)$, $E_5(e''_1)$, $E_9(a''_2)$, $E_{20}(a''_1)$, $E_{21}(a'_1)$, $E_{23}(e'_2)$, $E_{24}(e'_1)$, $E_{27}(e''_2)$, $E_{28}(e'_1)$, $E_{29}(a''_2)$.

Важной характеристикой любой молекулы является ее спектр оптического поглощения. Используя полученные выше энергетические спектры молекул C_{50} и $C_{50}Cl_{10}$ с группой симметрии D_{5h} , можно с помощью теории групп найти переходы, которые обусловливают оптические спектры этих молекул. Можно показать, что в энергетическом спектре молекулы с группой симметрии D_{5h} разрешены следующие переходы [23]:

$$a_{1}' \leftrightarrow e_{1}', \ a_{1}' \leftrightarrow a_{2}'', \ a_{2}' \leftrightarrow e_{1}', \ e_{1}' \leftrightarrow e_{2}',$$
$$e_{1}' \leftrightarrow e_{1}'', \ e_{2}' \leftrightarrow e_{2}', \ e_{2}'' \leftrightarrow e_{2}'', \ a_{1}'' \leftrightarrow e_{1}'',$$
$$e_{2}' \leftrightarrow e_{2}'', \ a_{2}' \leftrightarrow a_{1}'', \ a_{2}'' \leftrightarrow e_{1}'', \ e_{2}'' \leftrightarrow e_{1}''.$$
(19)

Из энергетических спектров молекул C_{50} и $C_{50}Cl_{10}$ с группой симметрии D_{5h} и соотношений (19) следует, что у фуллерена C_{50} имеется 94 разрешенных переходов, а у молекулы $C_{50}Cl_{10}$ имеется 90 разрешенных переходов. Из рис. 3 и 4 видно, что при образовании молекулы $C_{50}Cl_{10}$ из фуллерена C_{50} исчезает 20 разрешенных переходов и одновременно появляется 16 разрешенных переходов.

В работе [4] были проведены экспериментальные исследования, посвященные изучению спектра оптического поглощения молекулы C₅₀Cl₁₀ в циклогексане.

N⁰	e_j , eV	E_j , eV	g j	$E(\Gamma_j)$	N⁰	e_j , eV	E_j , eV	g j	$E(\Gamma_j)$
1	-4.907	-11.018	1	$E_1(a'_1)$	16	-0.179	-6.290	1	$E_{16}(a'_2)$
2	-4.773	-10.884	1	$E_3(a_2'')$	17	0.262	-5.849	2	$E_{17}(e_1')$
3	-4.196	-10.307	2	$E_2(e_1')$	18	1.130	-4.981	2	$E_{18}(e_1'')$
4	-3.916	-10.027	2	$E_5(e_1'')$	19	1.137	-4.974	2	$E_{23}(e'_2)$
5	-3.221	-9.332	2	$E_4(e_2')$	20	1.807	-4.304	2	$E_{24}(e'_1)$
6	-3.176	-9.287	1	$E_{6}(a'_{1})$	21	2.024	-4.087	1	$E_{19}(a_2'')$
7	-2.820	-8.931	1	$E_9(a_2'')$	22	2.187	-3.924	1	$E_{21}(a'_1)$
8	-2.799	-8.910	2	$E_7(e_2^{\prime\prime})$	23	2.302	-3.809	1	$E_{20}(a_1'')$
9	-1.939	-8.050	2	$E_8(e_2')$	24	2.494	-3.617	2	$E_{22}(e_{2}'')$
10	-1.931	-8.042	2	$E_{10}(e_1')$	25	2.749	3.362	2	$E_{25}(e'_2)$
11	-1.590	-7.701	2	$E_{11}(e_1'')$	26	3.075	-3.036	1	$E_{29}(a'_2)$
12	-1.530	-7.641	2	$E_{12}(e_{2}'')$	27	3.367	-2.744	2	$E_{26}(e_1'')$
13	-0.703	-6.814	2	$E_{13}(e'_2)$	28	3.708	-2.403	2	$E_{28}(e_1')$
14	-0.659	-6.770	2	$E_{14}(e'_1)$	29	4.478	-1.633	2	$E_{27}(e_{2}'')$
15	2670	-6.378	1	$E_{15}(a'_1)$	30	4.620	1.491	2	$E_{30}(e'_2)$

Таблица 2. Энергетический спектр молекулы $C_{50}Cl_{10}$ с группой симметрии D_{5h} : значения энергии уровней, кратность их вырождения и неприводимые представления группы D_{5h} , к которым они относятся

Таблица 3. Экспериментальные и теоретические значения длин волн и энергий, которые соответствуют полосам поглощения в оптическом спектре молекулы $C_{50}Cl_{10}$

Полосы поглощения	[4] λ, nm	[4] <i>E</i> , eV	Теория <i>E</i> , eV
а	454.6	2.73	2.67
b	433.8	2.86	2.91
С	400.8	3.10	3.07
d	376.6	3.30	3.36
е	356.6	3.48	3.48
f	334.0	3.72	3.75
g	322.0	3.86	3.89
h	238.5	5.21	5.20

Проведенные исследования показали, что в оптическом спектре поглощения молекулы $C_{50}Cl_{10}$ можно выделить восемь явно выраженных полос поглощения: *a*, *b*, *c*, *d*, *e*, *f*, *g*, *h*, которые представлены в табл. 3.

Зная энергетический спектр молекулы C₅₀Cl₁₀, можно дать следующую интерпретацию ее экспериментально наблюдаемого спектра оптического поглощения. Полосы спектра оптического поглощения, которые соответствуют экспериментально наблюдаемым энергиям $E_a, E_b, E_c,$ E_d, E_e, E_f, E_g, E_h , представленным в табл. 3, можно интерпретировать как полосы, формирующиеся переходами, представленными в табл. 4. Как видно из табл. 4, энергии этих переходов близки к экспериментальным значениям [4]. В табл. 4 символ δ показывает, какие переходы с точки зрения симметрии разрешены, а какие запрещены. Если $\delta = +$, то такой переход разрешен с точки зрения симметрии, если $\delta = -$, то такой переход является запрещенным. Следует сказать, что в молекуле С₅₀Сl₁₀ атомы совершают малые колебания около положения равновесия. Это приводит к тому, что происходит

Таблица 4. Переходы, формирующие полосы поглощения a, b, c, d, e, f, g, h

ΔE	ΔE , eV	δ	ΔE	ΔE , eV	δ	ΔE	ΔE , eV	δ
а			d			g		
$E_{18} - E_{12}$	2.66	—	$E_{22} - E_{10}$	3.21	_	$E_{20} - E_{12}$	3.83	_
$E_{23} - E_{12}$	2.67	+	$E_{14} - E_5$	3.26	+	$E_{20} - E_{11}$	3.89	+
$E_{18} - E_{11}$	2.72	—	$E_{24} - E_{12}$	3.34	_	$E_{15} - E_2$	3.93	_
$E_{23} - E_{11}$	2.73	—	е			$E_{18} - E_7$	3.93	_
b			$E_{17} - E_6$	3.44	+	h		
$E_{15} - E_6$	2.91	—	$E_{17} - E_4$	3.48	+	$E_{17} - E_1$	5.17	+
$E_{15} - E_4$	2.95	—	$E_{13} - E_2$	3.49	+	$E_{19} - E_6$	5.20	+
С			f			$E_{28} - E_{12}$	5.24	_
$E_{17} - E_7$	3.06	—	$E_{21} - E_{12}$	3.72	—	$E_{19} - E_4$	5.24	_
$E_{18} - E_{10}$	3.06	+	$E_{24} - E_{10}$	3.74	—			
$E_{18} - E_8$	3.07	—	$E_{16} - E_5$	3.74	—			
$E_{23} - E_{10}$	3.07	+	$E_{24} - E_8$	3.75	$^+$			
$E_{17} - E_9$	3.08	—	$E_{21} - E_{11}$	3.78	—			
$E_{23} - E_8$	3.08	+						

нарушение симметрии молекулы $C_{50}Cl_{10}$. В результате этого запрещенные согласно симметрии системы оптические переходы становятся разрешенными. Некоторые из запрещенных переходов в результате нарушения симметрии могут сформировать явно наблюдаемую полосу оптического поглощения. В случае молекулы $C_{50}Cl_{10}$ такой полосой поглощения является полоса поглощения с энергией E_b .

Заключение

Проведенные исследования показали, что спектр оптического поглощения молекулы $C_{50}Cl_{10}$, который наблюдается экспериментально [4], достаточно хорошо согласуется со спектром оптического поглощения этой



Рис. 3. Энергетический спектр фуллерена C₅₀ с группой симметрии D_{5h}.

молекулы, который получен в рамках модели Хаббарда в приближении среднего поля.

Отметим также, что исследования оптических свойств фуллеренов C_{60} и C_{70} , а также эндофуллерена $Y_3N@C_{80}$, выполненные в рамках модели Хаббарда в приближении среднего поля в работах [14,13,12], показали хорошее соответствие между экспериментальными данными и теоретическими результатами. 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.



Рис. 4. Энергетический спектр молекулы $C_{50}Cl_{10}$ с группой симметрии D_{5h} .

Список литературы

- H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl, R.E. Smalley. Nature, **318**, 162 (1985). DOI: 10.1038/318162a0
- [2] T. Guo, M.D. Diener, Y. Chai, M.J. Alford, R.E. Haufler, S. M. McClure, T. Ohno, J.H. Weaver, G.E. Scuseria, R.E. Smalley. Science, 257, 1661 (1992). DOI: 10.1126/science.257.5077.1661
- [3] S. Gao, S.Y. Xie, R.B. Huang, L.S. Zheng. Chem. Commun., 156, 2676 (2003). DOI: 10.1039/B306921B
- [4] S.Y. Xie, F. Guo, R.B. Huang, C.R. Wang, X. Zhang, M.L. Liu, S.L. Deng, S.L. Zheng. Science, **304**, 699 (2004). DOI: 10.1126/science.1095567
- [5] Y. Yang, F.H. Wang, Y.S. Zhou, L.F. Yuan, J. Yang. Phys. Rev., 71, 013202 (2005). DOI: 10.1103/PhysRevA.71.013202

- [6] Н.Н. Бреславская, А.А. Левин, А.Л. Бучаченко. Известия Академии наук, серия химическая, 53, 19 (2004).
 [N.N. Breslavskaya, А.А. Levin, А.L. Buchachenko. Russian Chemical Bulletin, 53 (1), 18 (2004).
 DOI: 10.1023/B:RUCB.0000024824.35542.0e].
- [7] P.W. Fowler, D.E. Manolopoulous. *An atlas of fullerenes* (Clarendon, Oxford, 1995).
- [8] A. Bihlmeier. J. Chem. Phys., 135, 044310 (2011).
 DOI: 10.1063/1.3615502
- [9] R.-H. Xie, G.W. Bryant, C.F. Cheung, H. Smith, J. Zhao. J. Chem. Phys., **121**, 2849 (2004). DOI: 10.1063/1.1782451
- [10] A. Miralrio, A. Munoz-Castro, R.B. King, L.E. Sansores.
 J. Phys. Chem., **123**, 1429 (2019).
 DOI: 10.1021/acs.jpcc.8b08789
- [11] J. Hubbard. Proc. Roy. Soc. London A, 276, 238 (1963).
 DOI: 10.1098/rspa.1963.0204
- [12] А.В. Силантьев. Опт. и спектр., 129 (10), 1227 (2021).
 DOI: 10.21883/OS.2021.10.51486.2188-21
 [A.V. Silant'ev. Opt. Spectrosc., 130 (2), 73 (2022).
 DOI: 10.1134/S0030400X22010131].
- [13] А.В. Силантьев. Опт. и спектр., 124 (2), 159 (2018).
 DOI: 10.21883/OS.2018.02.45517.211-17
 [A.V. Silant'ev. Opt. Spectrosc., 124 (2), 155 (2018).
 DOI: 10.1134/S0030400X18020157].
- [14] А.В. Силантьев. Физика металлов и металловедение, 118 (1), 3 (2017). DOI: 10.7868/S0015323016100119
 [A.V. Silant'ev. Phys. Met. Metallogr., 118 1), 1 (2017). DOI: 10.1134/S0031918X16100112].
- [15] А.В. Силантьев. Опт. и спектр., **127** (2), 191 (2019).
 DOI: 10.21883/OS.2019.08.48028.215-18
 [A.V. Silant'ev. Opt. Spectrosc., **127** (2), 190 (2019).
 DOI: 10.1134/S0030400X19080265].
- [16] А.В. Силантьев. Физика металлов и металловедение, 121 (6), 557 (2020). DOI: 10.31857/S0015323020060145
 [A.V. Silant'ev. Phys. Met. Metallogr., 121 (6), 501 (2020). DOI: 10.1134/S0031918X20060149].
- [17] А.В. Силантьев. Физика металлов и металловедение, 122 (4), 339 (2021). DOI: 10.31857/S0015323021040094
 [A.V. Silant'ev. Phys. Met. Metallogr., 122 (4), 315 (2021). DOI: 10.1134/S0031918X21040098].
- [18] А.В. Силантьев. Физика металлов и металловедение, 121 (3), 227 (2020). DOI: 10.31857/S0015323020010167
 [A.V. Silant'ev. Phys. Met. Metallogr., 121 (3), 205 (2020). DOI: 10.1134/S0031918X20010160].
- [19] А.В. Силантьев. Физика металлов и металловедение, 119 (6), 541 (2018). DOI: 10.7868/S0015323018060013
 [A.V. Silant'ev. Phys. Met. Metallogr., 119 (6), 511 (2018). DOI: 10.1134/S0031918X18060133].
- [20] Г.С. Иванченко, Н.Г. Лебедев. ФТТ, 49 (1), 183 (2007).
 [G.S. Ivanchenko, N.G. Lebedev. Phys. Solid State, 49 (1), 189 (2007). DOI: 10.1134/S1063783407010301].
- [21] Z. Xu, J. Han, Z. Zhu, W. Zhang, J. Phys. Chem. A., 111, 656 (2007). DOI: 10.1021/jp064500b
- [22] С.В. Тябликов. Методы квантовой теории магнетизма, 2-е изд. (Наука, Москва, 1975).
- [23] Р. Хохштрассер. Молекулярные аспекты симметрии (Мир, Москва, 1968).
- [24] А.В. Силантьев. ЖЭТФ, 148 (4), 749 (2015).
 DOI: 10.7868/S0044451015100120 [A.V. Silant'ev. J. Exp. Theor. Phys., 121 (4), 653 (2015).
 DOI: 10.1134/S1063776115110084].