

01

Энергетический спектр и оптические свойства бромида фуллерена $C_{70}Br_{10}$ в модели Хаббарда

© А.В. Силантьев

Марийский государственный университет,
424001 Йошкар-Ола, Россия

e-mail: kvvant@rambler.ru

Поступила в редакцию 11.09.2022 г.

В окончательной редакции 15.03.2023 г.

Принята к публикации 15.03.2023 г.

В рамках модели Хаббарда в приближении среднего поля получен энергетический спектр молекулы $C_{70}Br_{10}$ с группой симметрии Cs. Используя методы теории групп, проведена классификация энергетических состояний, а также определены разрешенные переходы в энергетическом спектре бромида фуллерена $C_{70}Br_{10}$. Предложена интерпретация наблюдаемых экспериментально полос оптического поглощения молекулы $C_{70}Br_{10}$.

Ключевые слова: модель Хаббарда, функции Грина, энергетический спектр, наносистемы, C_{70} , $C_{70}Br_{10}$.

DOI: 10.21883/OS.2023.04.55559.4138-22

Введение

Фуллерен C_{70} , изображенный на рис. 1 [1], был открыт в 1985 г. одновременно с фуллереном C_{60} [2]. Исследования фуллерена C_{70} , проведенные при помощи ядерного магнитного резонанса (ЯМР) [3], показали, что ^{13}C ЯМР-спектр этого фуллерена состоит из пяти пиков, наличие которых указывает на существование пяти групп неэквивалентных друг другу атомов. При этом интенсивности пиков в ЯМР-спектре находятся в соотношении 10:20:10:20:10, которое указывая на количество атомов углерода в каждой группе. Таким образом, эти исследования показали, что молекула фуллерена C_{70} обладает симметрией D_{5h} . Из диаграммы Шлегеля, которая изображена на рис. 2 [1], видно, что фуллерен C_{70} 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: $G_1 = \{1, 2, 3, 4, 5, 62, 63, 66, 67, 70\}$, $G_2 = \{6, 9, 12, 15, 18, 61, 64, 65, 68, 69\}$, $G_3 = \{7, 8, 10, 11, 13, 14, 16, 17, 19, 20, 43, 44, 47, 48, 51, 52, 55, 56, 59, 60\}$, $G_4 = \{21, 22, 25, 26, 29, 30, 33, 34, 37, 38, 41, 42, 45, 46, 49, 50, 53, 54, 57, 58\}$, $G_5 = \{23, 24, 27, 28, 31, 32, 35, 36, 39, 40\}$.

К множеству G_1 принадлежат атомы, которые находятся в вершинах сочленения двух гексагонов и одного пентагона, и, кроме того, каждый из них имеет двух ближайших соседей из этого же множества G_1 . К множеству G_2 принадлежат атомы, которые находятся в вершинах сочленения двух гексагонов и одного пентагона, и каждый из них не имеет ближайших соседей из этого же множества G_2 . К множеству G_3 принадлежат атомы, которые находятся в вершинах сочленения двух гексагонов и одного пентагона, и каждый из них имеет одного ближайшего соседа из этого же множества G_3 .

При этом ребро, которому принадлежат оба атома, является границей между двумя гексагонами. К множеству G_4 принадлежат атомы, которые находятся в вершинах сочленения двух гексагонов и одного пентагона, и каждый из них имеет одного ближайшего соседа из этого же множества G_4 , причем ребро, которому принадлежат оба атома, является границей между гексагоном и пентагоном. К множеству G_5 принадлежат атомы, которые находятся в вершинах сочленения трех гексагонов, и каждый из них имеет одного ближайшего соседа из этого же множества G_5 .

Практически сразу, как только научились синтезировать фуллерены C_{60} и C_{70} в макроскопических количествах, начались интенсивные исследования их химических свойств. Одними из первых химических соединений этих фуллеренов были соединения с галогенами [4,5]. В частности, довольно много исследований было посвящено исследованию свойств фторидов, хлоридов и бромидов фуллерена C_{70} [6–8]. Повышенный интерес к галогенидам фуллеренов связан с тем, что они обладают целым рядом ценных для практических целей свойств. Например, $C_{50}Cl_{10}$ является перспективным материалом для нелинейной оптики, так как это соединение обладает довольно высокой статической поляризуемостью и второй гиперполяризуемостью [9]. Отметим также, что галогенированные фуллерены перспективны как полифункциональные присадки к нефтепродуктам, которые могут одновременно улучшать их антиокислительные и противоизносные эксплуатационные характеристики [10]. Кроме того, галогениды фуллеренов являются важными соединениями, которые используются для получения самых разнообразных материалов. Для проектирования новых материалов на основе галогенидов фуллеренов необходимо знание химических и физических свойств этих соединений.

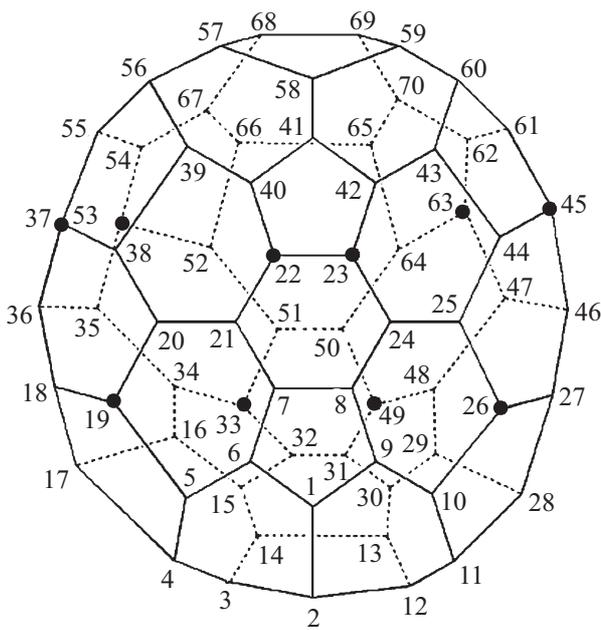


Рис. 1. Молекула $C_{70}Br_{10}$ с группой симметрии C_s , с указанием атомов углерода, а также атомов углерода, с которыми связаны атомы брома [1].

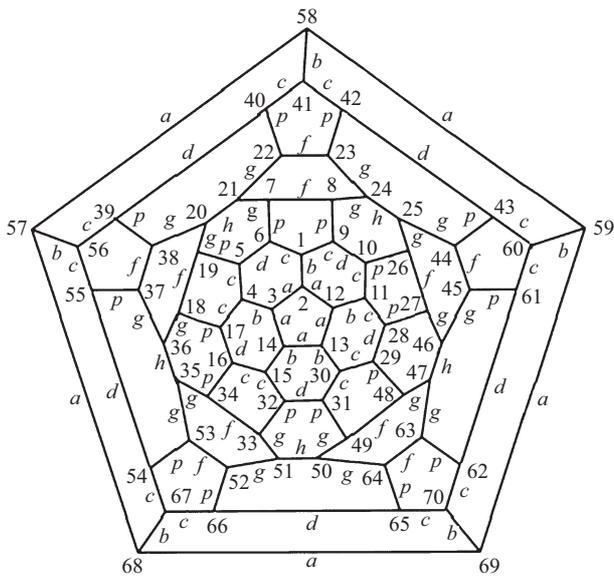


Рис. 2. Диаграмма Шлегеля фуллерена C_{70} с указанием положения атомов углерода и связей между атомами углерода [1].

Следует отметить, что из галогенидов фуллерена C_{70} наиболее просто получаются бромиды этого фуллерена. Например, при взаимодействии фуллерена C_{70} с жидким бромом, которое происходит при комнатной температуре, образуется моносольватированный бромид $C_{70}Br_{10} \cdot Br_2$, нагревание которого до $70^\circ C$ приводит к образованию бромида фуллерена $C_{70}Br_{10}$, выход которого составляет примерно 91% [11].

Проведенные исследования [12] показали, что молекула $C_{70}Br_{10}$ обладает симметрией C_s , а атомы брома

связаны с атомами углерода, которые находятся в экваториальной области фуллерена C_{70} , как показано на рис. 1. Из диаграммы Шлегеля для молекулы $C_{70}Br_{10}$, изображенной на рис. 3 [1], видно, что атомы брома связаны с атомами углерода, которые принадлежат множеству G_4 , причем в каждом гексагоне, который состоит из четырех атомов, принадлежащих множеству G_4 , и двух атомов, принадлежащих множеству G_5 , содержится по два атома углерода, связанных с атомами брома.

Для описания электронных свойств наносистем, состоящих из атомов углерода, широко используется модель Хаббарда [13]. В рамках данной модели в приближении среднего поля ранее были получены энергетические спектры и спектры оптического поглощения фуллерена C_{80} с группой симметрии I_h [14], фуллерена C_{70} [15], фуллерена C_{60} [16], фуллерена C_{50} и хлорида фуллерена $C_{50}Cl_{10}$ с группой симметрии D_{5h} [17], фуллерена C_{36} с группой симметрии D_{6h} [18], фуллерена C_{28} с группой симметрии T_d [19], фуллерена C_{26} с группой симметрии D_{3h} [20], фуллерена C_{24} с группами симметрии O_h , D_6 и D_{6d} [21] и фуллерена C_{20} с группами симметрии I_h , D_{5d} и D_{3d} [22], а в работе [23] были исследованы электронные свойства углеродных нанотрубок. Полученные в работах [15–17] результаты достаточно хорошо согласуются с экспериментальными данными.

Целью данной работы является исследование энергетического спектра бромида фуллерена $C_{70}Br_{10}$ в рамках модели Хаббарда в приближении среднего поля.

Энергетический спектр бромида фуллерена $C_{70}Br_{10}$

Как известно, электронные свойства фуллеренов и нанотрубок, состоящих из атомов углерода, зависят в основном от поведения π -электронов в этих наносистемах. Для описания поведения π -электронов в бромиде фуллерена $C_{70}Br_{10}$ воспользуемся моделью Хаббарда [13], гамильтониан которой имеет следующий вид:

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

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 одно-электронного 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; $\bar{\sigma} = -\sigma$.

Как известно, точное решение для модели Хаббарда получено для ограниченного числа систем, например для одномерной модели [24], для димера [25], для димера в расширенной модели Хаббарда [26]. При исследовании электронных свойств различных физических систем в рамках модели Хаббарда применяются разнообразные приближенные методы [27]. Среди приближенных методов, применяемых при исследовании физических систем

в рамках модели Хаббарда, широко используется приближение среднего поля. В рамках этого приближения, как известно [27], в гамильтониане (1) следует 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 , находящихся на узле i .

Подставляя (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

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

Для того, чтобы найти энергетический спектр бромида фуллерена $C_{70}Br_{10}$, воспользуемся методом антикоммутирующих функций Грина [28], которые имеют следующий вид:

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

Как известно, энергетический спектр квантовой системы определяется фурье-образами антикоммутирующих функций Грина, которые в приближении среднего поля имеют следующий вид [15,16]:

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

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, зная которую можно найти степень вырождения каждого энергетического уровня [15,16]:

$$g_i = \sum_{j=1}^N Q_{j,i}, \quad (7)$$

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

Найдем операторы рождения $c_{f\sigma}^+(\tau)$, входящие в функции Грина (5). Для этого для всех операторов рождения $c_{f\sigma}^+(\tau)$, которые заданы в представлении Гейзенберга, запишем уравнения движения:

$$\frac{dc_{f\sigma}^+(\tau)}{d\tau} = [H, c_{f\sigma}^+(\tau)], \quad (8)$$

где $f = 1, \dots, N$; $\tau = it$; t — время; i — мнимая единица.

Подставив в уравнения движения (8) гамильтониан (3) и используя диаграмму Шлегеля на рис. 3, получим замкнутую систему дифференциальных уравнений:

$$\begin{cases} \frac{dc_{1\sigma}^+}{d\tau} = \varepsilon'_{\sigma} c_{1\sigma}^+ + t_c c_{2\sigma}^+ + t_g (c_{6\sigma}^+ + c_{9\sigma}^+), \\ \dots \\ \frac{dc_{70\sigma}^+}{d\tau} = \varepsilon'_{\sigma} c_{70\sigma}^+ + t_j c_{65\sigma}^+ + t_i c_{62\sigma}^+ + t_b c_{69\sigma}^+. \end{cases} \quad (9)$$

Прежде чем решать систему уравнений (9), найдем численные значения всех параметров, которые в нее входят. Для того, чтобы найти численные значения интегралов переноса, которые входят в (9) и соответствуют молекуле $C_{70}Br_{10}$, воспользуемся следующим соотношением [14,15]:

$$t_s = -8957.33 \exp(-6.0207x_s). \quad (10)$$

Проведенные рентгеноструктурные исследования показали [12], что у бромида фуллерена $C_{70}Br_{10}$ расстояния между атомами углерода имеют следующие значения:

$$\begin{aligned} x_a &= 1.37(2) \text{ \AA}, & x_b &= 1.38(2) \text{ \AA}, & x_c &= 1.39(2) \text{ \AA}, \\ x_d &= 1.40(2) \text{ \AA}, & x_f &= 1.41(2) \text{ \AA}, \\ x_g &= 1.42(2) \text{ \AA}, & x_h &= 1.43(2) \text{ \AA}, & x_i &= 1.44(2) \text{ \AA}, \\ x_j &= 1.45(2) \text{ \AA}, & x_k &= 1.46(2) \text{ \AA}, \\ x_m &= 1.48(2) \text{ \AA}, & x_n &= 1.49(2) \text{ \AA}, & x_o &= 1.50(2) \text{ \AA}, \\ x_p &= 1.51(2) \text{ \AA}, & x_r &= 1.52(2) \text{ \AA}, \\ x_s &= 1.53(2) \text{ \AA}, & x_t &= 1.54(2) \text{ \AA}, & x_x &= 1.59(2) \text{ \AA}, \end{aligned} \quad (11)$$

Таким образом, из соотношений (10) и (11) следует, что для бромида фуллерена $C_{70}Br_{10}$ с группой симметрии C_s интегралы переноса имеют следующие значения:

$$\begin{aligned} t_a &= -2.20714 \text{ eV}, & t_b &= -2.07817 \text{ eV}, & t_c &= -1.95675 \text{ eV}, \\ t_d &= -1.84241 \text{ eV}, & t_f &= -1.73476 \text{ eV}, \\ t_g &= -1.63340 \text{ eV}, & t_h &= -1.53796 \text{ eV}, & t_i &= -1.44810 \text{ eV}, \\ t_j &= -1.36348 \text{ eV}, & t_k &= -1.28381 \text{ eV}, \\ t_m &= -1.13817 \text{ eV}, & t_n &= -1.07167 \text{ eV}, & t_o &= -1.00905 \text{ eV}, \\ t_p &= -0.95009 \text{ eV}, & t_r &= -0.89458 \text{ eV}, \\ t_s &= -0.84231 \text{ eV}, & t_t &= -0.79309 \text{ eV}, & t_x &= -0.58693 \text{ eV}. \end{aligned} \quad (12)$$

Для того чтобы найти численное значение энергии ε' , заметим, что процесс образования этой молекулы можно описать следующим образом. При образовании молекулы $C_{70}Br_{10}$ десять валентных электронов фуллерена C_{70} и по одному валентному электрону у атомов брома спариваются и образуют прочные связи между атомами углерода и брома. Тогда, как следует из соотношения (4), энергия ε' определяется следующим образом:

$$\varepsilon' = \begin{cases} \varepsilon'_{C_n}, & \text{для } C_n, \\ \varepsilon'_{C_n} - qU/n, & \text{для } C_n^{+q}X_k^{(-q)}, \end{cases} \quad (13)$$

где ε'_{C_n} — это ε' соответствует фуллерену C_n ; q — число электронов, перешедших с фуллерена C_n на k атомов X .

Из соотношения (13) следует, что

$$\varepsilon'_{C_{70}Br_{10}} = \varepsilon'_{C_{70}} - \frac{qU}{n} = -4.979 - \frac{10 \cdot 5.662}{70} = -6.111 \text{ eV}, \quad (14)$$

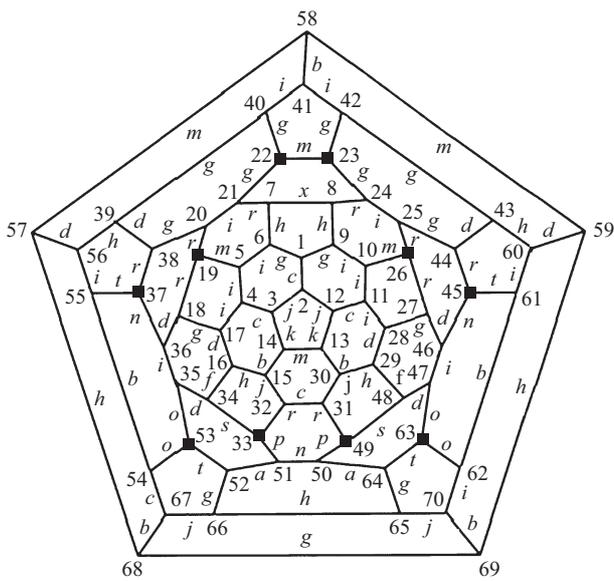


Рис. 3. Диаграмма Шлегеля бромида фуллерена $C_{70}Br_{10}$ с указанием положения атомов углерода, связей между атомами углерода и атомов углерода, с которыми связаны атомы брома [1].

где $U = 5.662 \text{ eV}$ [29], $\epsilon' = -4.979 \text{ eV}$ [15].

Подставив численные значения для интегралов переноса (12) и энергии ϵ' (14) в систему дифференциальных уравнений (9) и решив полученную систему уравнений, получим выражения для операторов рождения $c_{f\sigma}^+(\tau)$. Поскольку выражения для операторов рождения являются довольно громоздкими (каждый оператор рождения содержит $70 \times 70 = 4900$ слагаемых), то мы здесь их не приводим. Как видно из рис. 1, структурными элементами рассматриваемого фуллерена являются пятиугольники (пентагоны) и шестиугольники (гексагоны). В приложении приведено подробное решение для пентагона. Теперь, используя выражения для операторов рождения и соотношения (5)–(7), получим для молекулы $C_{70}Br_{10}$ ее энергетический спектр. Результаты вычислений приведены в табл. 1, а также на рис. 4. Как видно из соотношения (6) и рис. 4, энергетические уровни бромида фуллерена $C_{70}Br_{10}$ с группой симметрии C_s сосредоточены вблизи энергии $\epsilon' = \epsilon'_{C_{70}Br_{10}}$.

Энергетические состояния бромида фуллерена $C_{70}Br_{10}$ с группой симметрии C_s можно классифицировать в соответствии с неприводимыми представлениями данной группы, которая имеет следующие неприводимые представления a', a'' [30]. В табл. 1 и на рис. 4 показано, с какими неприводимыми представлениями группы C_s связаны энергетические состояния бромида фуллерена $C_{70}Br_{10}$. Отметим, что на рис. 4 индекс ' соответствует неприводимому представлению a' , а индекс '' соответствует неприводимому представлению a'' .

Таким образом, результаты данных вычислений показали, что энергетический спектр бромида фуллерена

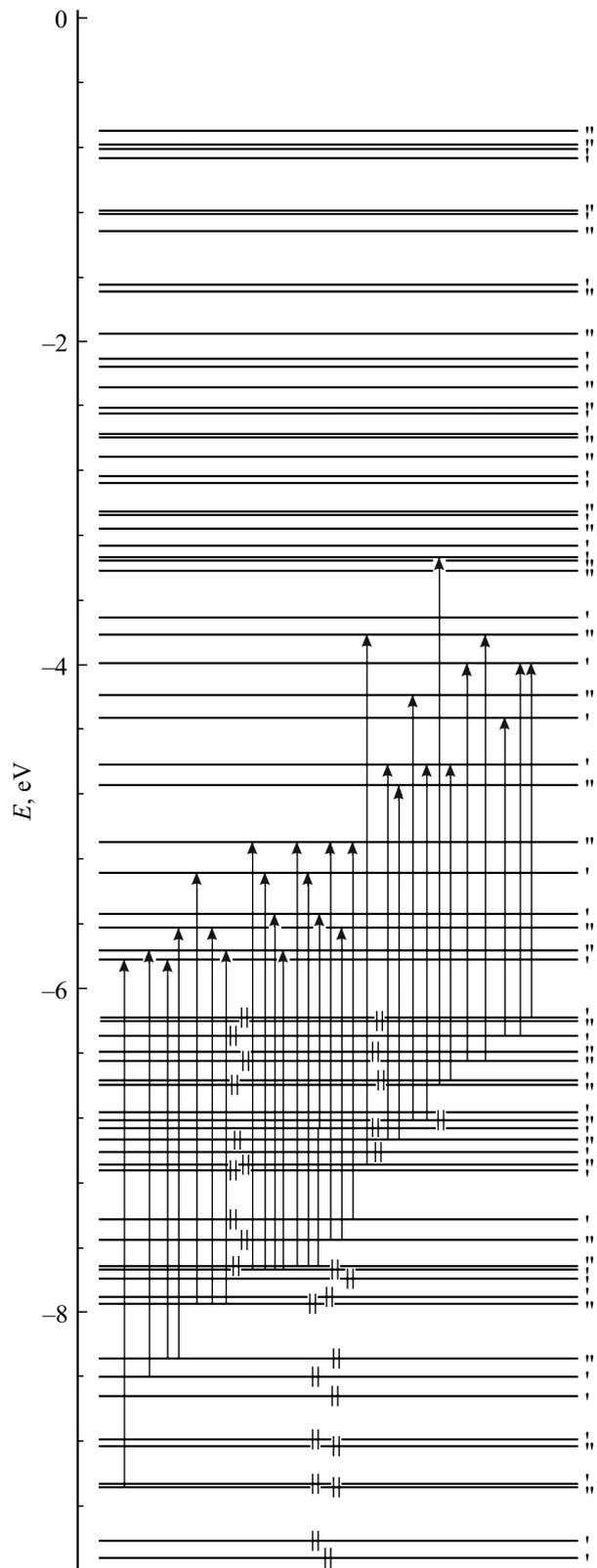


Рис. 4. Энергетический спектр молекулы $C_{70}Br_{10}$.

$C_{70}Br_{10}$ с группой симметрии C_s состоит из 70 невырожденных энергетических состояний. В работе [15]

Таблица 1. Энергетический спектр молекулы $C_{70}Br_{10}$ с группой симметрии C_s : значения энергии уровней, кратность их вырождения и неприводимые представления группы C_s , 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	-4.535	-9.514	1	$E_1(a')$	36	-0.100	-5.080	1	$E_{36}(a'')$
2	-4.425	-9.405	1	$E_2(a')$	37	0.254	-4.725	1	$E_{37}(a'')$
3	-4.097	-9.077	1	$E_3(a'')$	38	0.381	-4.599	1	$E_{38}(a')$
4	-4.072	-9.052	1	$E_4(a')$	39	0.670	-4.309	1	$E_{39}(a')$
5	-3.837	-8.816	1	$E_5(a'')$	40	0.810	-4.169	1	$E_{40}(a'')$
6	-3.797	-8.776	1	$E_6(a')$	41	1.008	-3.972	1	$E_{41}(a')$
7	-3.529	-8.508	1	$E_7(a')$	42	1.183	-3.797	1	$E_{42}(a'')$
8	-3.407	-8.386	1	$E_8(a')$	43	1.289	-3.690	1	$E_{43}(a')$
9	-3.298	-8.277	1	$E_9(a'')$	44	1.580	-3.399	1	$E_{44}(a'')$
10	-2.956	-7.936	1	$E_{10}(a'')$	45	1.642	-3.337	1	$E_{45}(a'')$
11	-2.915	-7.895	1	$E_{11}(a')$	46	1.662	-3.317	1	$E_{46}(a')$
12	-2.802	-7.781	1	$E_{12}(a')$	47	1.736	-3.243	1	$E_{47}(a')$
13	-2.744	-7.723	1	$E_{13}(a')$	48	1.837	-3.143	1	$E_{48}(a'')$
14	-2.743	-7.722	1	$E_{14}(a'')$	49	1.923	-3.057	1	$E_{49}(a')$
15	-2.563	-7.543	1	$E_{15}(a'')$	50	1.948	-3.032	1	$E_{50}(a'')$
16	-2.433	-7.412	1	$E_{16}(a')$	51	2.124	2.855	1	$E_{51}(a')$
17	-2.134	-7.114	1	$E_{17}(a')$	52	2.163	-2.817	1	$E_{52}(a')$
18	-2.100	-7.080	1	$E_{18}(a'')$	53	2.281	-2.699	1	$E_{53}(a'')$
19	-2.020	-6.999	1	$E_{19}(a')$	54	2.405	-2.574	1	$E_{54}(a'')$
20	-1.940	-6.920	1	$E_{20}(a'')$	55	2.426	-2.553	1	$E_{55}(a')$
21	-1.874	-6.853	1	$E_{21}(a')$	56	2.552	-2.427	1	$E_{56}(a)$
22	-1.826	-6.805	1	$E_{22}(a'')$	57	2.584	-2.396	1	$E_{57}(a'')$
23	-1.771	-6.750	1	$E_{23}(a')$	58	2.714	-2.266	1	$E_{58}(a'')$
24	-1.603	-6.583	1	$E_{24}(a'')$	59	2.840	-2.139	1	$E_{59}(a'')$
25	-1.573	-6.552	1	$E_{25}(a')$	60	2.888	-2.091	1	$E_{60}(a')$
26	-1.459	-6.438	1	$E_{26}(a'')$	61	3.047	-1.932	1	$E_{61}(a'')$
27	-1.401	-6.381	1	$E_{27}(a'')$	62	3.308	-1.671	1	$E_{62}(a'')$
28	-1.297	-6.277	1	$E_{28}(a')$	63	3.351	-1.628	1	$E_{63}(a')$
29	-1.210	-6.190	1	$E_{29}(a'')$	64	3.683	-1.297	1	$E_{64}(a'')$
30	-1.202	-6.181	1	$E_{30}(a')$	65	3.789	-1.190	1	$E_{65}(a')$
31	-0.827	-5.807	1	$E_{31}(a')$	66	3.810	-1.169	1	$E_{66}(a'')$
32	-0.773	-5.753	1	$E_{32}(a'')$	67	4.132	-0.8472	1	$E_{67}(a')$
33	-0.632	-5.612	1	$E_{33}(a'')$	68	4.192	-0.788	1	$E_{68}(a')$
34	-0.544	-5.523	1	$E_{34}(a')$	69	4.217	-0.763	1	$E_{69}(a'')$
35	-0.289	-5.269	1	$E_{35}(a')$	70	4.300	-0.680	1	$E_{70}(a'')$

был получен энергетический спектр фуллерена C_{70} с группой симметрии D_{5h} , который представлен на рис. 5. Сравнивая энергетические спектры бромида фуллерена $C_{70}Br_{10}$ с группой симметрии C_s и фуллерена C_{70} с группой симметрии D_{5h} , которые представлены на рис. 4 и 5, видим, что понижение симметрии, вызванное присоединением атомов брома к фуллерену C_{70} , привело к расщеплению дважды вырожденных энергетических состояний.

Спектр оптического поглощения является важной характеристикой любой молекулы. Используя полученный выше энергетический спектр бромида фуллерена $C_{70}Br_{10}$ с группой симметрии C_s , можно с помощью теории групп найти переходы, которые обуславливают оптический спектр этой молекулы. Можно показать, что в энергетическом спектре молекулы с группой симметрии C_s разрешены все переходы [30].

Таблица 2. Экспериментальные и теоретические значения длин волн и энергий, которые соответствуют полосам поглощения в оптическом спектре молекулы $C_{70}Br_{10}$

Полосы поглощения	[31] λ , nm	[31] E , eV	Расчет E , eV
<i>a</i>	380	3.269	3.270
<i>b</i>	470	2.643	2.643
<i>c</i>	505	2.460	2.463
<i>d</i>	535	2.322	2.324
<i>f</i>	565	2.199	2.200
<i>g</i>	635	1.956	1.954

В работе [31] были проведены экспериментальные исследования, посвященные изучению спектра оптического поглощения бромида фуллерена $C_{70}Br_{10}$ в бензоле, в 1,2-дихлорбензоле и в 1,2-диметилбензоле. Проведенные

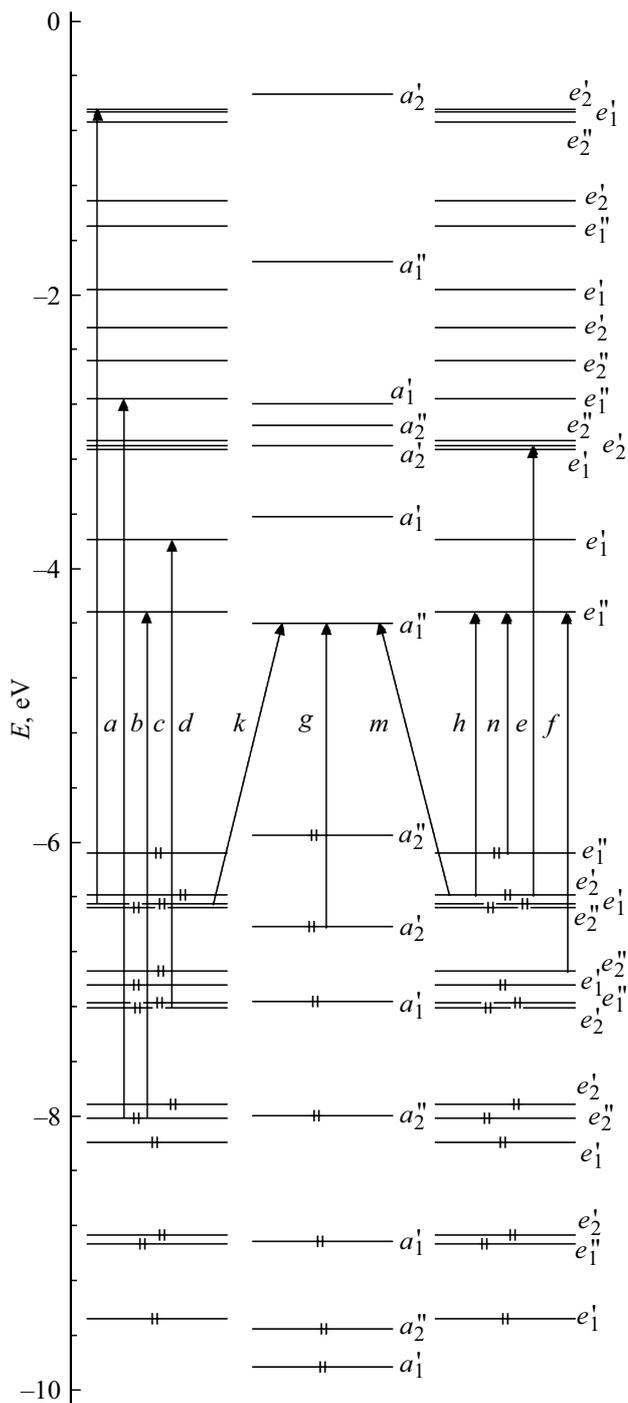


Рис. 5. Энергетический спектр молекулы C_{70} [15].

исследования показали, что в оптическом спектре поглощения бромида фуллерена $C_{70}Br_{10}$ можно выделить, как это видно из рис. 6 [1,31], шесть полос поглощения: a, b, c, d, f, g , которые представлены в табл. 2. Зная энергетический спектр молекулы $C_{70}Br_{10}$, можно дать следующую интерпретацию ее экспериментально наблюдаемого спектра оптического поглощения. Полосы спектра оптического поглощения, которые соответствуют экспериментально наблюдаемым энергиям $E_a, E_b, E_c,$

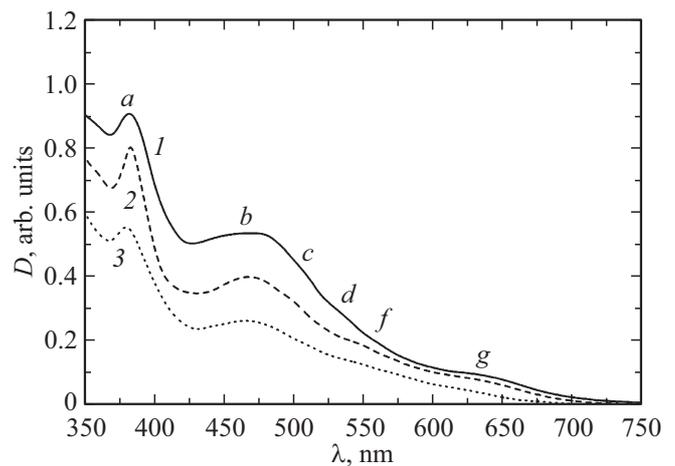


Рис. 6. Спектр поглощения бромида фуллерена $C_{70}Br_{10}$ в бензоле (1), в 1,2-дихлорбензоле (2), в 1,2-диметилбензоле (3) [1,31].

$E_d, E_f, E_g,$ представленным в табл. 2, можно интерпретировать как полосы, формирующиеся переходами, представленными в табл. 3. Данные переходы представлены также на рис. 4. Как видно из табл. 4, энергии этих переходов близки к экспериментальным значениям [31].

Заключение

Проведенные исследования показали, что спектр оптического поглощения молекулы $C_{70}Br_{10}$, который наблюдается экспериментально [31], достаточно хорошо согласуется со спектром оптического поглощения этой 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 $Y_3N@C_{80}$ и хлорида фуллерена $C_{50}Cl_{10}$, выполненные в рамках модели Хаббарда в приближении среднего поля [20,19,18,14], 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.

Приложение

Найдем в рамках модели Хаббарда в приближении среднего поля энергетические спектры пентагона и гексагона, которые изображены на рис. 7. Для этого прежде всего найдем операторы рождения $c_{f\sigma}^+(\tau)$, входящие в функцию Грина (5). Подставив в уравнения движения (8) гамильтониан (3) и используя рис. 7, в случае пентагона получим замкнутую систему дифференциальных уравнений

$$\frac{dc_{1\sigma}^+(\tau)}{d\tau} = \epsilon' c_{1\sigma}^+(\tau) + t_a(c_{2\sigma}^+(\tau) + c_{5\sigma}^+(\tau)),$$

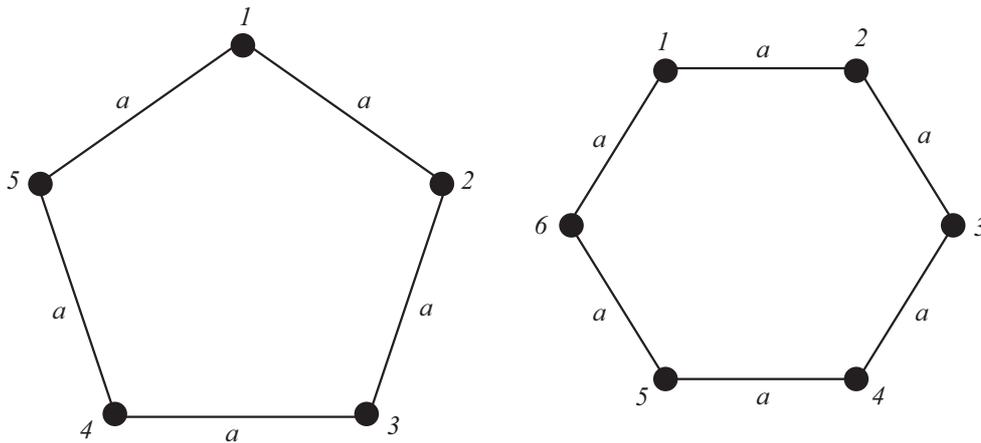


Рис. 7. Пентагон и гексагон — структурные элементы фуллерена.

Таблица 3. Переходы, формирующие полосы поглощения a, b, c, d, f, g

ΔE	$\Delta E, \text{eV}$	ΔE	$\Delta E, \text{eV}$	ΔE	$\Delta E, \text{eV}$
a		c		f	
$E_{46} - E_{24}$	3.2653	$E_{35} - E_{14}$	2.4542	$E_{32} - E_{10}$	2.1832
$E_{31} - E_3$	3.2699	$E_{35} - E_{13}$	2.4546	$E_{37} - E_{20}$	2.1947
$E_{42} - E_{18}$	3.2829	$E_{36} - E_{15}$	2.4629	$E_{34} - E_{14}$	2.2000
b		$E_{41} - E_{26}$	2.4667	$E_{34} - E_{13}$	2.2004
$E_{32} - E_8$	2.6337	$E_{31} - E_9$	2.4703	$E_{38} - E_{22}$	2.2066
$E_{40} - E_{22}$	2.6361	d		$E_{41} - E_{30}$	2.2095
$E_{42} - E_{26}$	2.6417	$E_{41} - E_{28}$	2.3052	g	
$E_{36} - E_{14}$	2.6431	$E_{38} - E_{20}$	2.3209	$E_{33} - E_{15}$	1.9311
$E_{36} - E_{13}$	2.6435	$E_{33} - E_{10}$	2.3241	$E_{38} - E_{25}$	1.9536
$E_{33} - E_9$	2.6653	$E_{36} - E_{16}$	2.3326	$E_{39} - E_{28}$	1.9675
$E_{35} - E_{10}$	2.6670			$E_{32} - E_{14}$	1.9704
				$E_{32} - E_{13}$	1.9708

$$\frac{dc_{2\sigma}^+(\tau)}{d\tau} = \varepsilon' c_{2\sigma}^+(\tau) + t_a(c_{1\sigma}^+(\tau) + c_{3\sigma}^+(\tau)),$$

$$\frac{dc_{3\sigma}^+(\tau)}{d\tau} = \varepsilon' c_{3\sigma}^+(\tau) + t_a(c_{2\sigma}^+(\tau) + c_{4\sigma}^+(\tau)), \quad (\text{П1})$$

$$\frac{dc_{4\sigma}^+(\tau)}{d\tau} = \varepsilon' c_{4\sigma}^+(\tau) + t_a(c_{3\sigma}^+(\tau) + c_{5\sigma}^+(\tau)),$$

$$\frac{dc_{5\sigma}^+(\tau)}{d\tau} = \varepsilon' c_{5\sigma}^+(\tau) + t_a(c_{1\sigma}^+(\tau) + c_{4\sigma}^+(\tau)).$$

Используя методы операционного исчисления [32,33], решим систему дифференциальных уравнений (П1). Для этого в системе уравнений (П1) сделаем следующую замену:

$$\begin{aligned} \frac{d}{d\tau} &\rightarrow p, \\ x(\tau) &\rightarrow x(p), \\ y(\tau) &\rightarrow y(p), \end{aligned} \quad (\text{П2})$$

где p — параметр.

Подставляя (П2) в (П1), получим систему алгебраических уравнений:

$$\begin{aligned} pc_{1\sigma}^+(p) - c_{1\sigma}^+(0) &= \varepsilon' c_{1\sigma}^+(p) + t_a(c_{2\sigma}^+(p) + c_{5\sigma}^+(p)), \\ pc_{2\sigma}^+(p) - c_{2\sigma}^+(0) &= \varepsilon' c_{2\sigma}^+(p) + t_a(c_{1\sigma}^+(p) + c_{3\sigma}^+(p)), \\ pc_{3\sigma}^+(p) - c_{3\sigma}^+(0) &= \varepsilon' c_{3\sigma}^+(p) + t_a(c_{2\sigma}^+(p) + c_{4\sigma}^+(p)), \\ pc_{4\sigma}^+(p) - c_{4\sigma}^+(0) &= \varepsilon' c_{4\sigma}^+(p) + t_a(c_{3\sigma}^+(p) + c_{5\sigma}^+(p)), \\ pc_{5\sigma}^+(p) - c_{5\sigma}^+(0) &= \varepsilon' c_{5\sigma}^+(p) + t_a(c_{1\sigma}^+(p) + c_{4\sigma}^+(p)). \end{aligned} \quad (\text{П3})$$

Используя метод Крамера [34], найдем решение системы уравнений (П3), которая представляет собой систему алгебраических уравнений относительно неизвестных $c_{1\sigma}^+(p), c_{2\sigma}^+(p), c_{3\sigma}^+(p), c_{4\sigma}^+(p), c_{5\sigma}^+(p)$:

$$\begin{aligned} c_{1\sigma}^+(p) &= [((p - \varepsilon')^2 + t_a(\varepsilon' - t_a - p))c_{1\sigma}(p) \\ &+ t_a(p - t_a - \varepsilon')(c_{2\sigma}^+(p) + c_{5\sigma}^+(p)) \\ &+ t_a^2(c_{3\sigma}^+(p) + c_{4\sigma}^+(p))] : [(p - 2t_a - \varepsilon') \\ &\times ((p - \varepsilon')^2 + t_a(p - \varepsilon' - t_a))]. \end{aligned} \quad (\text{П4})$$

Делая в уравнении (П4) циклическую перестановку индексов $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow 4 \rightarrow 5 \rightarrow 1$, получим оставшиеся операторы $c_{2\sigma}^+(p), c_{3\sigma}^+(p), c_{4\sigma}^+(p), c_{5\sigma}^+(p)$. Зная эти операторы и используя обратное преобразование Лапласа [35], получим выражения для операторов рождения:

$$\begin{aligned} c_{1\sigma}^+(\tau) &= \frac{1}{5}(c_{1\sigma}^+(0) + c_{2\sigma}^+(0) + c_{3\sigma}^+(0) + c_{5\sigma}^+(0)) \\ &\times \exp(E_1\tau) + \frac{1}{10}(4c_{1\sigma}^+(0) + (\sqrt{5} - 1)(c_{2\sigma}^+(0) + c_{5\sigma}^+(0)) \\ &- (\sqrt{5} + 1)(c_{3\sigma}^+(0) + c_{4\sigma}^+(0))) \exp(E_2\tau) \\ &+ \frac{1}{10}(4c_{1\sigma}^+(0) + (\sqrt{5} + 1)(c_{3\sigma}^+(0) + c_{5\sigma}^+(0)) \\ &+ (\sqrt{5} - 1)(c_{2\sigma}^+(0) + c_{4\sigma}^+(0))) \exp(E_3\tau), \end{aligned} \quad (\text{П5})$$

где

$$E_1 = \varepsilon + 2t_a, \quad E_2 = \varepsilon + t_a(\sqrt{5} - 1)/2, \\ E_3 = \varepsilon - t_c(1 + \sqrt{5})/2. \quad (\text{П6})$$

Делая в уравнении (П5) циклическую перестановку индексов $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow 4 \rightarrow 5 \rightarrow 1$, получим оставшиеся операторы рождения $c_{2\sigma}^+(\tau)$, $c_{3\sigma}^+(\tau)$, $c_{4\sigma}^+(\tau)$, $c_{5\sigma}^+(\tau)$.

Подставив в формулу (5) оператор рождения (П5) и выполнив фурье-преобразование, получим фурье-образ антикоммутирующей функции Грина:

$$\langle\langle c_{j\sigma}^+ | c_{j\sigma} \rangle\rangle_E = \frac{i}{2\pi} \frac{1}{5} \left\{ \frac{1}{E - E_1 + ih} + \frac{2}{E - E_2 + ih} + \frac{2}{E - E_3 + ih} \right\}, \quad j = 1 \dots 5, \quad (\text{П7})$$

где выражения (П6) представляют собой энергетический спектр пентагона, энергетические состояния которого согласно соотношениям (7), (6) и (П7) имеют следующие степени вырождения:

$$g_1 = 1, \quad g_2 = g_3 = 2. \quad (\text{П8})$$

Аналогичным образом можно получить фурье-образ антикоммутирующей функции Грина и энергетический спектр для гексагона:

$$\langle\langle c_{j\sigma}^+ | c_{j\sigma} \rangle\rangle_E = \frac{i}{2\pi} \frac{1}{6} \left\{ \frac{1}{E - E_1 + ih} + \frac{2}{E - E_2 + ih} + \frac{2}{E - E_3 + ih} + \frac{1}{E - E_4 + ih} \right\}, \quad (\text{П9})$$

$$E_1 = \varepsilon + 2t_a, \quad E_2 = \varepsilon + t_a, \\ E_3 = \varepsilon - t_a, \quad E_4 = \varepsilon - 2t_a, \quad (\text{П10})$$

$$g_1 = g_4 = 1, \quad g_2 = g_3 = 2. \quad (\text{П11})$$

Отметим, что из (П5) видно, что в случае пентагона каждый оператор рождения содержит $5 \times 3 = 15$ слагаемых. Аналогично можно показать, что операторы рождения для бромида фуллерена $C_{70}Br_{10}$ с группой симметрии C_5 содержат по $70 \times 70 = 4900$ слагаемых.

Конфликт интересов

Автор заявляет, что у него нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] А.В. Силантьев. ФТТ, **65** (1), 157 (2023). DOI: 10.21883/FTT.2023.01.53939.470 [A.V. Silant'ev. Physics of the Solid State, **65** (1), 151 (2023). DOI: 10.21883/PSS.2023.01.54990.470].
- [2] H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl, R.E. Smalley. Nature, **318**, 162 (1985). DOI: 10.1038/318162a0
- [3] R. Tsyko, R.C. Haddon, G. Dabbagh, S.H. Glarum, D.C. Douglass, A.M. Mujsce. J. Phys. Chem., **95** (2), 518 (1991). DOI: 10.1021/j100155a006
- [4] P.R. Birkett, P.B. Hitchcock, H.W. Kroto, R. Taylor, D.R.M. Walton. Nature, **357**, 479 (1992). DOI: 10.1038/357479a0
- [5] A.A. Tuinman, P. Mukherjee, J.L. Adcock, R.L. Hettich, R.N. Compton. J. Phys. Chem., **96**, 7584 (1992). DOI: 10.1021/j100198a019
- [6] N. Liu, H. Touhara, Y. Mono, D. Komichi, F. Okino, S. Kawasaki. J. Electrochem. Soc., **143**, L214 (1996). DOI: 10.1149/1.1837091
- [7] S.I. Troyanov, A.A. Popov. Angew. Chem. Int. Ed., **44**, 4215 (2005). DOI: 10.1002/ange.200500476
- [8] G. Waidmann, M. Jansen. Z. Anorg. Allg. Chem., **62**, 623 (1997). DOI: 10.1002/zaac.19976230198
- [9] Y. Yang, F.H. Wang, Y.S. Zhou, L.F. Yuan, J. Yang. Phys. Rev. A, **71**, 013202 (2005). DOI: 10.1103/PhysRevA.71.013202
- [10] Е.В. Полункин, Т.М. Каменева, В.С. Пилявский, Р.С. Жила, О.А. Гайдай, П.А. Трошин. Катализ и нефтехимия, **20**, 70 (2012).
- [11] К.Н. Семенов, Н.А. Чарыков, В.А. Кескинов, Д.Г. Летенко, В.А. Никитин, Е.Г. Грузинская. Журн. общей химии, **83**, 582 (2013). [K.N. Semenov, N.A. Charykov, V.A. Keskinov, D.G. Letenko, V.A. Nikitin. Russ. J. Gen. Chem., **83**, 583 (2013). DOI: 10.1134/S1070363213040117].
- [12] S.I. Troyanov, A.A. Popov, N.I. Denisenko, O.V. Boltalina, L.N. Sidorov, E. Kemnitz. Angew. Chem. Int. Ed., **42**, 2395 (2003). DOI: 10.1002/ange.200351132
- [13] J. Hubbard. Proc. Roy. Soc. London A, **276**, 238 (1963). DOI: 10.1098/rspa.1963.0204
- [14] 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].
- [15] 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].
- [16] А.В. Силантьев. Физика металлов и металлосведение, **118** (1), 3 (2017). DOI: 10.7868/S0015323016100119 [A.V. Silant'ev. Phys. Met. Metallogr., **118** (1), 1 (2017). DOI: 10.1134/S0031918X16100112].
- [17] А.В. Силантьев. Опт. и спектр., **130** (8), 1153 (2022). DOI: 10.21883/OS.2022.08.52899.3029-21 [A.V. Silant'ev. Opt. Spectrosc., **130** (8), 924 (2022). DOI: 10.21883/EOS.2022.08.54763.3029-21].
- [18] 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].
- [19] А.В. Силантьев. Физика металлов и металлосведение, **121** (6), 557 (2020). DOI: 10.31857/S0015323020060145 [A.V. Silant'ev. Phys. Met. Metallogr., **121** (6), 501 (2020). DOI: 10.1134/S0031918X20060149].
- [20] А.В. Силантьев. Физика металлов и металлосведение, **122** (4), 339 (2021). DOI: 10.31857/S0015323021040094 [A.V. Silant'ev. Phys. Met. Metallogr., **122** (4), 315 (2021). DOI: 10.1134/S0031918X21040098].
- [21] А.В. Силантьев. Физика металлов и металлосведение, **121** (3), 227 (2020). DOI: 10.31857/S0015323020010167 [A.V. Silant'ev. Phys. Met. Metallogr., **121** (3), 195 (2020). DOI: 10.1134/S0031918X20010160].
- [22] А.В. Силантьев. Физика металлов и металлосведение, **119** (6), 541 (2018). DOI: 10.7868/S0015323018060013

- [A.V. Silant'ev. Phys. Met. Metallogr., **119** (6), 511 (2018). DOI: 10.1134/S0031918X18060133].
- [23] 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].
- [24] E. Lib, F.Y. Wu. Phys. Rev. Lett., **20**, 1445 (1968). DOI: 10.1142/9789812798268_0001
- [25] R.A. Harris, L.M. Falicov. J. Chem. Phys., **51**, 5034 (1969). DOI: 10.1063/1.1671900
- [26] А.В. Силантьев. Известия вузов. Физика, **57** (11), 37 (2014). [A.V. Silant'ev. Russ. Phys. J., **57**, 1491 (2015). DOI: 10.1007/s11182-015-0406-z].
- [27] Ю.А. Изюмов, М.И. Кацнельсон, Ю.Н. Скрябин. *Магнетизм коллективизированных электронов* (Наука, М., 1994).
- [28] С.В. Тябликов. *Методы квантовой теории магнетизма*, 2-е изд. (Наука, М., 1975).
- [29] 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].
- [30] Р. Хохштрассер. *Молекулярные аспекты симметрии* (Мир, М., 1968).
- [31] K.N. Semenov, N.A. Charykov, A.S. Kritchenkov. J. Chem. Eng. Data, **58**, 570 (2013). DOI: 10.1021/jc3010744
- [32] Я. Микусинский. *Операторное исчисление* (ИЛ, М., 1956).
- [33] Р.С. Гутер, А.Р. Янпольский. *Дифференциальные уравнения* (Высшая Школа, М., 1976).
- [34] А.Г. Курош. *Курс высшей алгебры*, 2-е изд. (Наука, М., 1975).
- [35] Г. Бейтмен, А. Эрдейн. *Таблицы интегральных преобразований: Преобразования Фурье, Лапласа, Меллина, том 1* (Наука, М., 1969).