

ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ СПЕКТР И СПЕКТР ОПТИЧЕСКОГО ПОГЛОЩЕНИЯ ФУЛЛЕРЕНА C_{60} В МОДЕЛИ ХАББАРДА

А. В. Силантьев*

Марийский государственный университет
424000, Йошкар-Ола, Россия

Поступила в редакцию 7 апреля 2015 г.

В рамках модели Хаббарда в приближении статических флуктуаций вычислены антикоммутирующие функции Грина и энергетический спектр фуллерена C_{60} . На основе этого спектра предложена интерпретация экспериментально наблюдаемых полос оптического поглощения фуллерена C_{60} . По спектру оптического поглощения вычислены параметры фуллерена C_{60} , которыми он характеризуется в рамках модели Хаббарда.

DOI: 10.7868/S0044451015100120

1. ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время большое число теоретических и экспериментальных исследований посвящено изучению углеродных фуллеренов и нанотрубок, которые представляют собой полиэдрические кластеры углерода. Одним из первых фуллеренов, который был открыт в 1985 г. при изучении масс-спектров паров графита, образующихся под действием лазерного излучения, был фуллерен C_{60} с группой симметрии I_h [1]. Отметим, что подобные углеродные структуры были предсказаны задолго до открытия фуллерена C_{60} . Еще в начале семидесятых годов прошлого века Осава [2] предсказал возможность существования сферических высокосимметричных молекул, состоящих из атомов углерода, а Бочвар и Гальперн [3] провели теоретическое исследование структуры C_{60} в рамках модели Хюккеля.

Фуллерен C_{60} с группой симметрии I_h представляет собой усеченный икосаэдр, состоящий из 12 изолированных пентагонов и 20 гексагонов, как показано на рис. 1. Таким образом, в фуллерене C_{60} между атомами углерода имеются два типа связей. Длина связи на границе двух гексагонов составляет 1.4 Å, а на границе гексагон–пентагон — 1.46 Å [4]. Отметим, что из 60 атомов углерода можно построить 1850 изомеров фуллерена C_{60} . Из такого большого количества изомеров только фуллерен C_{60} с группой

симметрии I_h является устойчивым. Он единственный из всех изомеров удовлетворяет эмпирическому правилу изолированных пентагонов [5], согласно которому кластеры, содержащие изолированные пентагоны, являются наиболее стабильными.

Отметим, что особенностью углеродных фуллеренов и нанотрубок является то, что эти системы имеют ненасыщенные связи, т. е. в углеродных фуллеренах и нанотрубках, как и в бензоле, происходит чередование одинарной и двойной связей между атомами углерода. Поэтому в фуллеренах можно считать, что углерод находится в гибридном sp^2 -состоянии. Таким образом, электронную структуру фуллеренов формируют два типа орбиталей: три гибридные орбитали и одна негибридная p -орбиталь. Три гибридные орбитали образуют три достаточно сильные σ -связи между атомами углерода, которые формируют остов молекулярной системы. Негибридная p -орбиталь расположена перпендикулярно плоскости остова. В этом состоянии находится один электрон, который называется π -электроном. В отличие от σ -электронов, π -электроны могут перескакивать с одного атома углерода на другой в пределах фуллерена. Поскольку σ -электроны находятся достаточно глубоко по отношению к π -электронам, можно считать, что именно π -электроны в основном определяют электронные и химические свойства фуллеренов. Для описания органических молекул с ненасыщенными связями Хюккель предложил модель, в которой рассматриваются только π -электроны [6].

*E-mail: kvvant@rambler.ru

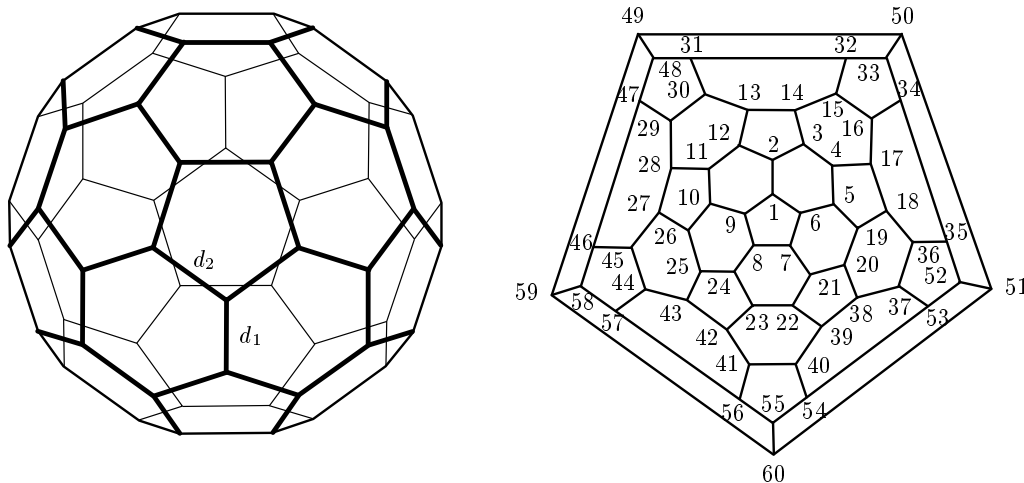


Рис. 1. Фуллерен C_{60} с указанием неэквивалентных связей и его диаграмма Шлегеля с указанием положения атомов углерода

Почти сразу после открытия фуллерена C_{60} в рамках модели Хюккеля был получен его энергетический спектр при условии, что все химические связи в нем являются эквивалентными [7]. Отметим, что в рамках модели Хюккеля кулоновское взаимодействие π -электронов не учитывается. Однако в работах, посвященных исследованию различных углеродных систем, отмечается, что в этих системах кулоновское взаимодействие π -электронов, находящихся на одном узле, довольно велико и может достигать значений 10 эВ [8–11]. Отметим, что об этом было известно еще задолго до открытия наносистем [12]. Таким образом, углеродные наносистемы можно отнести к сильнокоррелированным системам. Для описания свойств таких систем используется модель Хаббарда, которая одновременно была предложена Хаббардом [13], Гутцвиллером [14] и Канамори [15]. Модель Хаббарда является частным случаем полярной модели Шубина–Вонсовского [16] и модели PPP (Pariser–Parr–Pople) [17, 18]. В полярной модели и модели PPP наряду с кулоновским взаимодействием электронов, находящихся на одном узле, учитывается также взаимодействие электронов, которые находятся на соседних узлах. Отметим, что модель PPP является усовершенствованной моделью Хюккеля. Ее можно рассматривать как расширенную модель Хаббарда.

Целью данной работы являются исследование фуллерена C_{60} с группой симметрии I_h в рамках модели Хаббарда в приближении статических флуктуаций (ПСФ) и численная оценка параметров, ко-

торыми характеризуется этот фуллерен в модели Хаббарда. Следует сказать, что в настоящее время имеется несколько разных подходов к вычислению функций Грина в модели Хаббарда в ПСФ. Анализ этих подходов приведен в работе [19]. В данной работе при вычислении функций Грина будем придерживаться метода, предложенного в работах [20, 21]. В работе [19] показано, что методика вычисления функций Грина в модели Хаббарда в ПСФ, разработанная в работах [20, 21], обладает целым рядом преимуществ перед ранее предложенными методиками вычисления функций Грина в ПСФ. Например, в работе [22] при нахождении операторов рождения вводятся с помощью представления взаимодействия вспомогательные операторы, для нахождения которых получают систему дифференциальных уравнений из системы дифференциальных уравнений, полученной из уравнений движения для исходных операторов рождения. Затем, решая систему дифференциальных уравнений для вспомогательных операторов и применяя обратные преобразования, получают выражения для операторов рождения. Согласно методике, разработанной в работах [20, 21], операторы рождения находятся непосредственно из системы дифференциальных уравнений, полученной из уравнений движения для этих операторов, без привлечения вспомогательных операторов. Таким образом, методика, разработанная в работах [20, 21] является более простой, чем методика, применяемая в работе [22].

Отметим, что в работе [22] также был исследован фуллерен C_{60} в рамках модели Хаббарда в ПСФ.

Таблица 1. Экспериментальные значения энергий в спектре поглощения фуллерена C₆₀

№	E ₁ ['] , эВ	E ₂ ['] , эВ	E ₃ ['] , эВ	Источник
1	3.8	4.9	6.0	[25]
2	3.74	4.82	5.92	[27]
3	3.76	4.82	5.85	[26]
4	3.78	4.84	5.88	[23]
5	3.785	4.845	5.892	[24]
Средние	3.773	4.845	5.9084	

Однако в работе [22] функция Грина для фуллерена C₆₀ была получена только для частного случая, когда $b_1 = 1.03b$, а в нашей работе функция Грина получена для произвольных значений b_1 и b , что позволяет исследовать влияние данных параметров на энергетический спектр фуллерена C₆₀ и вычислить эти параметры, а также параметр U исходя из экспериментальных данных. Кроме того, в работе [22] при объяснении оптического спектра поглощения были допущены две неточности. Первая неточность состоит в том, что в работе [22] для энергий трех главных полос оптического поглощения были приняты значения 4.84 эВ, 5.88 эВ и 6.3 эВ, которые были взяты из работы [23]. Однако в [23] для энергий главных полос оптического поглощения приведены значения 3.78 эВ, 4.84 эВ и 5.88 эВ, а значение энергии 6.3 эВ, как это видно из рис. 7, соответствует не главной полосе поглощения. Из работ [23–27] следует, что энергии трех главных полос оптического поглощения фуллерена C₆₀ лежат вблизи значений 3.8 эВ, 4.8 эВ и 5.9 эВ (см. табл. 1). Вторая неточность состоит в том, что один из трех переходов, приведенных в работе [22] для объяснения трех оптических полос поглощения, является запрещенным. Это следует из правила Лапорта, согласно которому переходы между энергетическими состояниями с одинаковой четностью являются запрещенными. Кроме того, как видно из рис. 2, при расщеплении энергетических состояний происходит перемешивание некоторых состояний с различными орбитальными квантовыми числами l . В работе [22] не учитывается перемешивание энергетических уровней, возникающее при нарушении симметрии системы. Это приводит к тому, что в работе [22] некоторым квантовым числам l соответствуют как четные, так и нечетные энергетические состояния.

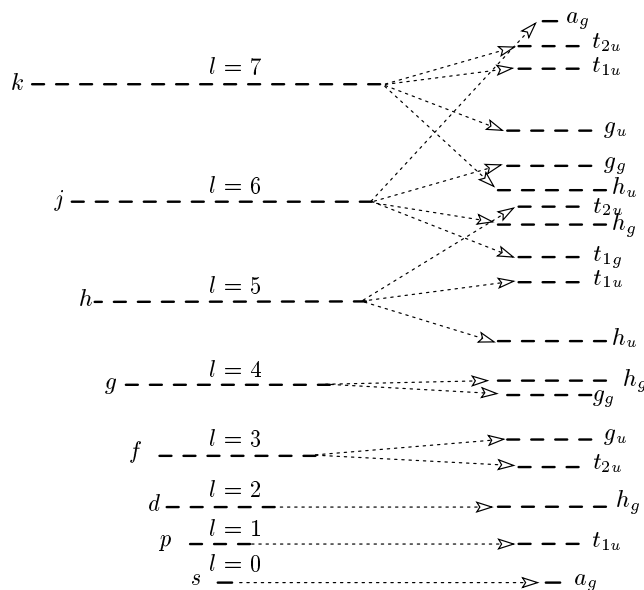


Рис. 2. Расщепление энергетического спектра системы при понижении ее симметрии от сферической до симметрии с группой I_h [28]

2. ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ СПЕКТР ФУЛЛЕРЕНА C₆₀

Для описания π -электронной системы фуллерена C₆₀ воспользуемся моделью Хаббарда [13]:

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

где $c_{i\sigma}^\dagger$ и $c_{i\sigma}$ — 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 перескока, описывающий перескоки электронов с узла i на узел j ; U_i — энергия кулоновского отталкивания двух электронов с разными спинами, находящихся на i -м узле; $\bar{\sigma} = -\sigma$. Отметим, что при $U_i = 0$ модель Хаббарда переходит в модель Хюккеля.

Следуя методу предложенному в работах [20, 21], запишем в ПСФ уравнения движения для операторов $c_{f\sigma}^\dagger(\tau)$ и $c_{f\sigma}^\dagger n(\tau)$, заданных в представлении Гейзенберга. В результате получим замкнутую систему дифференциальных уравнений:

$$\begin{aligned}
 \frac{dc_{1\sigma}^\dagger}{d\tau} &= \varepsilon c_{1\sigma}^\dagger + t \left(c_{6\sigma}^\dagger + c_{9\sigma}^\dagger \right) + t_1 c_{2\sigma}^\dagger + U c_{1\sigma}^\dagger n_{\bar{\sigma}}, \\
 \frac{d(c_{1\sigma}^\dagger n_{\bar{\sigma}})}{d\tau} &= (\varepsilon + U) c_{1\sigma}^\dagger n_{\bar{\sigma}} + \\
 &\quad + t \left(c_{6\sigma}^\dagger n_{\bar{\sigma}} + c_{9\sigma}^\dagger n_{\bar{\sigma}} \right) + t_1 c_{2\sigma}^\dagger n_{\bar{\sigma}}, \\
 \dots\dots\dots \\
 \frac{dc_{60\sigma}^\dagger}{d\tau} &= \varepsilon c_{60\sigma}^\dagger + t_1 c_{55\sigma}^\dagger + t \left(c_{51\sigma}^\dagger + c_{59\sigma}^\dagger \right) + \\
 &\quad + U c_{60\sigma}^\dagger n_{\bar{\sigma}}, \\
 \frac{d(c_{60\sigma}^\dagger n_{\bar{\sigma}})}{d\tau} &= (\varepsilon + U) c_{60\sigma}^\dagger n_{\bar{\sigma}} + t_1 c_{55\sigma}^\dagger n_{\bar{\sigma}} + \\
 &\quad + t \left(c_{51\sigma}^\dagger n_{\bar{\sigma}} + c_{59\sigma}^\dagger n_{\bar{\sigma}} \right),
 \end{aligned} \tag{2}$$

где t — интеграл перескока между атомами углерода на границе гексагон–пентагон, t_1 — интеграл перескока между атомами углерода на границе гексагон–гексагон.

Система уравнений (2) имеет точное аналитическое решение. Используя это решение, можно найти фурье-образ антикоммутирующих функций Грина:

$$\begin{aligned}
 \langle\langle c_{j\sigma}^\dagger | c_{j\sigma} \rangle\rangle &= \frac{i}{2\pi} \sum_{m=1}^{32} \frac{F_{j,m}}{E - E_m + ih}, \\
 E_k &= \varepsilon + e_k, \quad E_{k+16} = E_k + U, \\
 F_{j,m} &= q_m Q_{j,m}, \quad Q_{j,k+16} = Q_{j,k}, \\
 &\quad k = 1, \dots, 16, \\
 q_m &= \begin{cases} 1 - n/2, & m = 1, \dots, 16, \\ n/2, & m = 17, \dots, 32, \end{cases}
 \end{aligned} \tag{3}$$

где

$$\begin{aligned}
 e_1 &= -2b - b_1, \\
 e_2 &= -\frac{1}{4} \left(3b + b\sqrt{5} + \right. \\
 &\quad \left. + \sqrt{30b^2 - 8bb_1 + 16b_1^2 + 8bb_1\sqrt{5} - 10b^2\sqrt{5}} \right), \\
 e_3 &= \frac{1}{3} \left(-b - b_1 + 2\sqrt{10b^2 - 4bb_1 + 4b_1^2} \times \right. \\
 &\quad \left. \times \cos \frac{\varphi + 2\pi}{3} \right), \\
 e_4 &= \frac{1}{4} \left(-3b + b\sqrt{5} - \right. \\
 &\quad \left. - \sqrt{30b^2 - 8bb_1 + 16b_1^2 - 8bb_1\sqrt{5} + 10b^2\sqrt{5}} \right), \\
 e_5 &= \frac{1}{2} \left(b - \sqrt{b^2 + 4(b + b_1)^2} \right), \\
 e_6 &= \frac{1}{2} \left(b - \sqrt{5b^2 + 4b_1^2} \right),
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 e_7 &= \frac{1}{2} \left(b - \sqrt{5b^2 + 4b_1^2 - 4bb_1} \right), \\
 e_8 &= \frac{1}{4} \left(-3b - b\sqrt{5} + \right. \\
 &\quad \left. + \sqrt{30b^2 - 8bb_1 + 16b_1^2 + 8bb_1\sqrt{5} - 10b^2\sqrt{5}} \right), \\
 e_9 &= \frac{1}{2} \left[b \left(1 - \sqrt{5} \right) + 2b_1 \right], \\
 e_{10} &= \frac{1}{3} \left(-b - b_1 + 2\sqrt{10b^2 - 4bb_1 + 4b_1^2} \cos \frac{\varphi}{3} \right), \\
 e_{11} &= \frac{1}{4} \left(-3b + b\sqrt{5} + \right. \\
 &\quad \left. + \sqrt{30b^2 - 8bb_1 + 16b_1^2 - 8bb_1\sqrt{5} + 10b^2\sqrt{5}} \right), \\
 e_{12} &= \frac{1}{2} \left(b + \sqrt{5b^2 + 4b_1^2 - 4bb_1} \right), \\
 e_{13} &= \frac{1}{2} \left(b + \sqrt{5b^2 + 4b_1^2} \right), \\
 e_{14} &= \frac{1}{2} \left(b + \sqrt{b^2 + 4(b + b_1)^2} \right), \\
 e_{15} &= \frac{1}{2} \left[b \left(1 + \sqrt{5} \right) + 2b_1 \right], \\
 e_{16} &= \frac{1}{3} \left(-b - b_1 + 2\sqrt{10b^2 - 4bb_1 + 4b_1^2} \times \right. \\
 &\quad \left. \times \cos \frac{\varphi - 2\pi}{3} \right), \\
 \varphi &= \arccos \left[\frac{\sqrt{2} (25b^3 + 12b^2b_1 - 24b_1^2b + 16b_1^3)}{(8(5b^2 - 2bb_1 + 2b_1^2))^{3/2}} \right], \\
 Q_{j,1} &= Q_{j,17} = 1/60, \quad Q_{j,5} = Q_{j,6} = Q_{j,13} = \\
 &= Q_{j,14} = Q_{j,21} = Q_{j,22} = Q_{j,29} = Q_{j,30} = \\
 &= 1/15, \\
 Q_{j,2} &= Q_{j,4} = Q_{j,8} = Q_{j,9} = Q_{j,11} = Q_{j,15} = \\
 &= Q_{j,18} = Q_{j,20} = Q_{j,24} = Q_{j,25} = Q_{j,27} = \\
 &= Q_{j,31} = 1/20, \quad Q_{j,3} = Q_{j,7} = Q_{j,10} = \\
 &= Q_{j,12} = Q_{j,16} = Q_{j,19} = Q_{j,23} = Q_{j,26} = \\
 &= Q_{j,28} = Q_{j,32} = 1/12, \\
 b &= -t, \quad b_1 = -t_1.
 \end{aligned} \tag{4}$$

Отметим, что при $b_1 = 1.03b$ функция Грина (3) совпадает с функцией Грина, полученной в работе [22].

Зная функцию Грина можно найти энергетический спектр фуллерена C_{60} , который определяется полюсами функции Грина. Таким образом, энергетический спектр фуллерена C_{60} определяется величинами E_k , которые приведены в выражении (3). Данные энергетические состояния можно классифи-

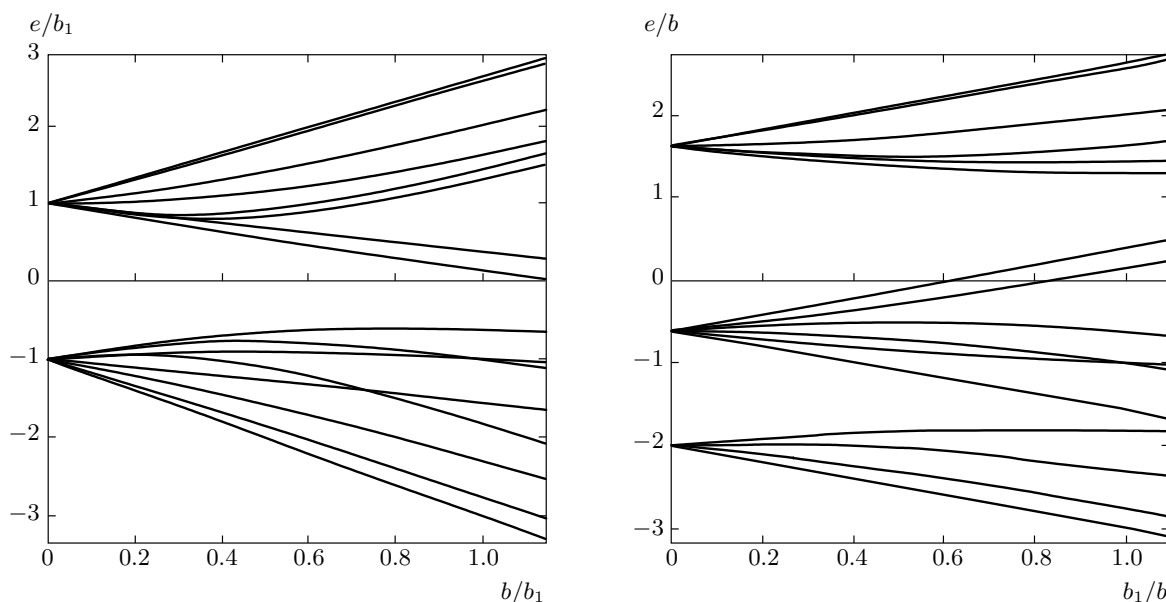


Рис. 3. Зависимости параметров e_i от интегралов перескока b и b_1

цировать в соответствии с представлениями группы I_h , как это сделано в работе [7]. Энергетические состояния фуллерена C_{60} можно рассматривать как расщепление энергетических состояний системы со сферической симметрией при понижении сферической симметрии системы до группы I_h . В сферически-симметричной системе энергетическим состояниям можно сопоставить орбитальные квантовые числа $l = 0, 1, 2, \dots$, которые соответствуют орбиталям s, p, d, \dots . Количество состояний в каждой орбитали равно $2l + 1$. Орбитальным квантовым числам l можно сопоставить также неприводимые представления группы O_3 , которые можно разложить по неприводимым представлениям группы I_h :

$$s \rightarrow a_g, \quad p \rightarrow t_{1u}, \quad d \rightarrow h_g, \quad f \rightarrow t_{2u} + g_u,$$

$$g \rightarrow g_g + h_g, \quad h \rightarrow h_u + t_{1u} + t_{2u},$$

$$j \rightarrow t_{1g} + h_g + g_g + a_g, \quad k \rightarrow h_u + g_u + t_{1u} + t_{2u}.$$

Данное разложение как раз соответствует расщеплению энергетического спектра системы со сферической симметрией при понижении сферической симметрии системы до группы I_h , как это показано на рис. 2 в [28]. Можно показать, что энергетические состояния фуллерена C_{60} , определяемые полюсами функции Грина (3), связаны с неприводимыми представлениями группы I_h следующим образом:

$$\begin{aligned} E_1(a_g), E_2(t_{1u}), E_3(h_g), E_4(t_{2u}), E_5(g_u), E_6(g_g), \\ E_{16}(h_g), E_7(h_u), E_8(t_{1u}), E_9(t_{1g}), E_{10}(h_g), E_{11}(t_{2u}), \\ E_{12}(h_u), E_{13}(g_g), E_{14}(g_u), E_{15}(t_{1u}), E_{17}(a_g), E_{18}(t_{1u}), \\ E_{19}(h_g), E_{20}(t_{2u}), E_{21}(g_u), E_{32}(h_g), E_{22}(g_g), E_{23}(h_u), \\ E_{24}(t_{1u}), E_{25}(t_{1g}), E_{26}(h_g), E_{27}(t_{2u}), E_{28}(h_u), \\ E_{29}(g_g), E_{30}(g_u), E_{31}(t_{1u}). \end{aligned}$$

Как видно из соотношений (3), (4), энергетический спектр фуллерена C_{60} зависит от двух интегралов перескока и в нем можно выделить следующие особенности. При $b = 0$ энергетический спектр фуллерена C_{60} переходит в энергетический спектр димера [29], а при $b_1 = 0$ — в энергетический спектр пентагона [20]. Это можно объяснить тем, что в этих предельных случаях π -электроны в фуллерене C_{60} находятся соответственно на димерах и на пентагонах. Отметим, что в работе [29] для димера в рамках расширенной модели Хаббарда приведены точное решение и решение, полученное в ПСФ.

Другой особенностью энергетического спектра фуллерена C_{60} является то, что при некоторых значениях интегралов перескока происходит вырождение некоторых энергетических уровней. Это связано, как видно из рис. 3, с вырождением некоторых параметров e_i . Из соотношений (4) следует, что $e_4 = e_5$ при $b = b_1\sqrt{5}/3$, а $e_{16} = e_6$ при $b_1 = b$, и, кроме того, в этом случае e_3 и e_{10} можно также записать в следующем виде:

$$e_3 = - (1 + \sqrt{13}) b/2, \quad e_{10} = (-1 + \sqrt{13}) b/2. \quad (5)$$

Отметим также, что параметры e_8 и e_9 , как видно из рис. 3, могут принимать как отрицательные, так и положительные значения. Из (4) следует, что, когда коэффициент b_1 меньше, равен или больше величины $(1 - \sqrt{5} + \sqrt{14\sqrt{5} - 10}) b/4$, параметр e_8 соответственно меньше, равен или больше нуля. Из (4) также следует, что при b_1 , меньшем, равном или большем величины $(\sqrt{5} - 1) b/2$, параметр e_9 соответственно меньше, равен или больше нуля.

Для того чтобы найти степень вырождения каждого энергетического уровня фуллерена C_{60} , воспользуемся следующим соотношением [19]:

$$g_i = \sum_{j=1}^N Q_{j,i}. \quad (6)$$

Подставляя $Q_{j,i}$ из (4) в (6), получим

$$\begin{aligned} g_1 = g_{17} = 1, \quad g_2 = g_4 = g_8 = g_9 = g_{11} = g_{15} = \\ = g_{18} = g_{20} = g_{24} = g_{25} = g_{27} = g_{31} = 3, \\ g_3 = g_7 = g_{10} = g_{12} = g_{16} = g_{19} = g_{23} = \\ = g_{26} = g_{28} = g_{32} = 5, \\ g_5 = g_6 = g_{13} = g_{14} = g_{21} = g_{22} = g_{29} = g_{30} = 4. \end{aligned} \quad (7)$$

Энергетические состояния фуллерена C_{60} , как видно из соотношения (3), образуют две подзоны Хаббарда. Энергетические состояния E_1-E_{16} , сосредоточенные вблизи энергии ε , образуют нижнюю подзону Хаббарда, а энергетические состояния $E_{17}-E_{32}$, сосредоточенные вблизи энергии $\varepsilon + U$, образуют верхнюю подзону Хаббарда (рис. 4). Отметим, что при $U = 0$ и $b = b_1$ полученный нами энергетический спектр фуллерена C_{60} переходит в энергетический спектр этой молекулы, полученный в рамках модели Хюккеля [7].

3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Среди большого числа работ по исследованию фуллерена C_{60} можно выделить целый ряд работ, посвященных как экспериментальному, так и теоретическому изучению его спектра оптического поглощения. Эксперименты показывают, что в оптическом спектре поглощения фуллерена C_{60} наблюдаются три главные полосы поглощения. В работе [27] для фуллерена C_{60} , находящегося в газообразной фазе при температуре 650°C , был получен спектр поглощения, который представлен на рис. 5. В этом спектре наблюдались три пика с длинами волн $\lambda_1 = 332$ нм, $\lambda_2 = 258$ нм, $\lambda_3 = 210$ нм. Выше в

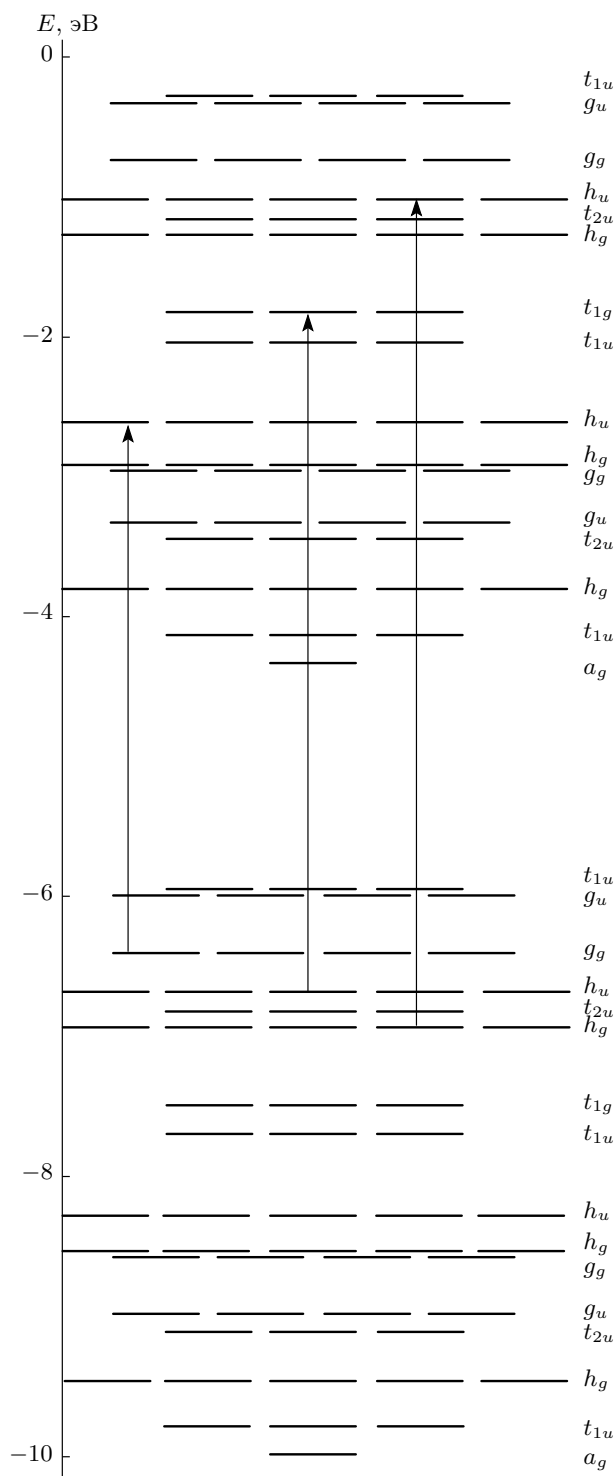


Рис. 4. Энергетический спектр фуллерена C_{60}

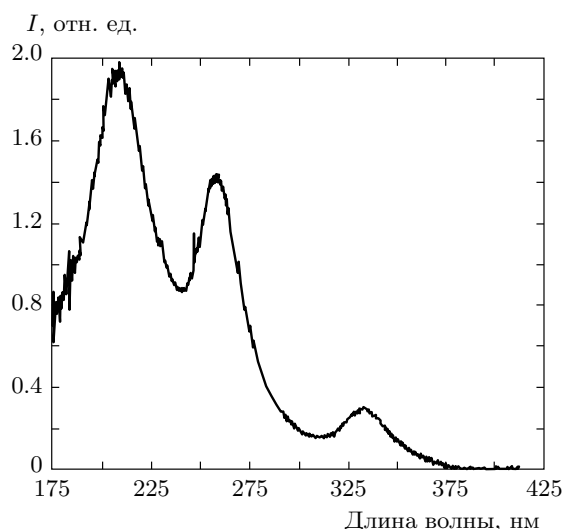


Рис. 5. Спектр поглощения фуллерена C_{60} , находящегося в газообразной фазе при температуре $650\text{ }^\circ\text{C}$ [27]

табл. 1 приведены результаты, полученные разными исследователями при изучении оптического спектра поглощения фуллерена C_{60} .

Зная энергетический спектр фуллерена C_{60} , можно дать следующую интерпретацию его спектра оптического поглощения. Полосы, которые соответствуют энергиям E'_1 , E'_2 и E'_3 , формируются переходами между энергетическими уровнями соответственно $E_{13}(g_g) \rightarrow E_{23}(h_u)$, $E_{12}(h_u) \rightarrow E_{25}(t_{1g})$ и $E_{10}(h_g) \rightarrow E_{28}(h_u)$ (см. рис. 4). Эти переходы, согласно правилу Лапорта, являются разрешенными.

Зная экспериментальные значения энергий E'_1 , E'_2 и E'_3 , можно найти численные значения U , b и b_1 . Для этого достаточно решить следующую систему уравнений:

$$\begin{aligned} E_{23}(h_u) - E_{13}(g_g) &= E'_1, \\ E_{25}(t_{1g}) - E_{12}(h_u) &= E'_2, \\ E_{28}(h_u) - E_{10}(h_g) &= E'_3. \end{aligned} \tag{8}$$

Результаты вычислений приведены в табл. 2, из которой видно, что $b < b_1$. Это можно объяснить тем, что расстояние между атомами углерода на границе гексагон–пентагон больше, чем расстояние между атомами углерода на границе гексагон–гексагон: $d_1 = 1.4\text{ \AA}$, $d_2 = 1.46\text{ \AA}$ [4], и поэтому интеграл перескока между узлами, находящимися на границе гексагон–пентагон меньше по абсолютному значению, чем интеграл перескока между узлами, находящимися на границе гексагон–гексагон. Кроме того, из табл. 2 видно, что интегралы переноса намного меньше, чем энергия кулоновского отталкивания двух

Таблица 2. Параметры фуллерена C_{60} в рамках модели Хаббарда

№	b , эВ	b_1 , эВ	U , эВ	U_0 , эВ	ε , эВ	Δ , эВ
1	0.714	0.781	5.748	1.674	-7.862	1.602
2	0.713	0.769	5.672	1.699	-7.825	1.55
3	0.669	0.749	5.607	1.632	-7.8	1.686
4	0.676	0.751	5.637	1.629	-7.814	1.691
5	0.68	0.751	5.649	1.632	-7.819	1.686
Средние	0.69	0.76	5.662	1.653	-7.824	1.643

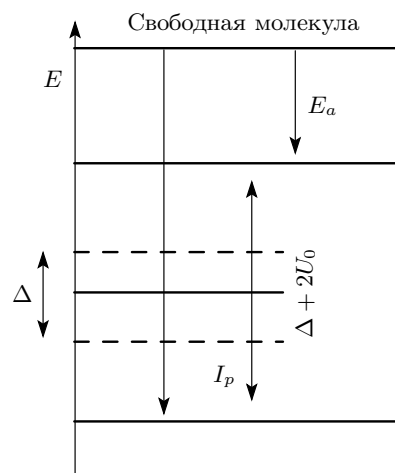


Рис. 6. Смещение E_{LUMO} и E_{HOMO} при ионизации нейтральной молекулы C_{60} [30]. Буквами E_a и I_p обозначены энергия сродства к электрону и потенциал ионизации, а $\Delta = E_{LUMO} - E_{HOMO}$

электронов, находящихся на одном узле. Следовательно, фуллерен C_{60} относится к сильно коррелированным системам.

Как известно [30], когда электрон присоединяется к нейтральной молекуле или удаляется из нее, на этот электрон должна действовать дополнительная кулоновская сила отталкивания или притяжения со стороны остальных зарядов, входящих в данную молекулу. В результате этого разность между энергией E_{HOMO} верхней заполненной молекулярной орбитали (НОМО) и энергией E_{LUMO} нижней вакантной молекулярной орбитали (LUMO), измеренная при помощи электронной спектроскопии, оказывается больше, чем вычисленная. Экспериментальные исследования фуллерена C_{60} в газовой фазе показали, что потенциал ионизации и энергия сродства к электрону этой молекулы имеют следующие значе-

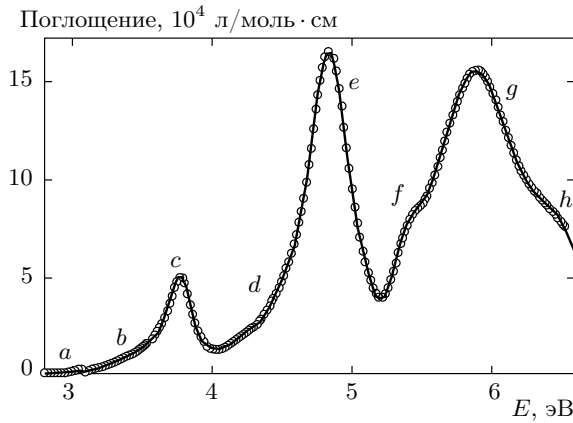


Рис. 7. Спектр поглощения фуллерена C_{60} , находящегося в растворе n -гексана [33]. Точки — эксперимент

ния: $I_p = 7.6$ эВ и $E_a = 2.65$ эВ [4]. Отсюда следует, что энергетическая щель между верхней и нижней молекулярными орбиталями, $\Delta = E_{LUMO} - E_{HOMO}$, должна составлять 4.95 эВ, в то время как вычисления показывают, что $\Delta \approx 1.6$ эВ [31]. Для простоты можно предположить, что энергетические вклады от добавления и удаления электрона равны между собой и это приводит, как показано на рис. 6, к простому сдвигу энергетических состояний E_{HOMO} и E_{LUMO} :

$$\begin{aligned} I_p &= -E_{HOMO} + U_0, \\ E_a &= -E_{LUMO} - U_0, \end{aligned} \quad (9)$$

где U_0 — энергия кулоновского взаимодействия электрона с заряженными частицами, входящими в фуллерен C_{60} , при ионизации нейтральной молекулы C_{60} [30].

Из (3) следует, что для фуллерена C_{60}

$$\begin{aligned} E_{HOMO} &= \varepsilon + \frac{1}{2} \left[b \left(1 + \sqrt{5} \right) + 2b_1 \right], \\ E_{LUMO} &= \varepsilon - 2b - b_1 + U. \end{aligned} \quad (10)$$

Подставляя (10) в (9) и рассматривая полученные уравнения как систему из двух уравнений с двумя неизвестными, найдем численные значения для U_0 и ε . Результаты вычислений приведены в табл. 2. Кроме того, в табл. 2 даны значения Δ , которые получены из (10). Отметим, что в работе [32] также было получено значение U_0 для свободной молекулы C_{60} , которое составляет примерно 1.7 эВ. Таким образом, значения U_0 и Δ из табл. 2 находятся в хорошем соответствии с $U_0 \approx 1.7$ эВ и $\Delta \approx 1.6$ эВ, полученными в работах [31, 32].

Экспериментальные исследования также показывают, что на кривой оптического спектра поглоще-

ния фуллерена C_{60} наблюдаются изгибы, которые свидетельствуют о наличии кроме трех главных полос поглощения еще нескольких полос поглощения. Исследование спектра поглощения фуллерена C_{60} , находящегося в растворе n -гексана, свидетельствует о том, что в спектре поглощения фуллерена C_{60} наблюдаются полосы поглощения с энергиями, представленными в табл. 3, где буквы указывают местоположение полос поглощения на кривой, изображенной на рис. 7. Эти полосы поглощения можно интерпретировать как полосы, формирующиеся следующими переходами:

$$\begin{aligned} E_{a1} &= E_{22}(g_g) - E_{15}(t_{1u}), & E_{a2} &= E_{32}(h_g) - E_{15}(t_{1u}), \\ E_b &= E_{18}(t_{1u}) - E_9(t_{1g}), & E_c &= E_{23}(h_u) - E_{13}(g_g), \\ E_{d1} &= E_{25}(t_{1g}) - E_{15}(t_{1u}), & E_{d2} &= E_{23}(h_u) - E_{10}(h_g), \\ E_e &= E_{25}(t_{1g}) - E_{12}(h_u), & E_f &= E_{26}(h_g) - E_{12}(h_u), \\ E_g &= E_{28}(h_u) - E_{10}(h_g), & E_h &= E_{26}(h_g) - E_8(t_{1u}). \end{aligned}$$

В табл. 3 также представлены значения указанных выше энергий перехода, найденные для спектра фуллерена C_{60} , изображенного на рис. 4. Отметим, что данный спектр был вычислен для b , b_1 и U , которые были определены из средних значений энергий перехода E_1 , E_2 и E_3 , взятых из табл. 1. Как видно из табл. 3, теоретические значения энергий перехода близки к экспериментальным значениям. Отметим, что, согласно правилу Лапорта, оптические переходы

$$\begin{aligned} E_c &= E_{23}(h_g) - E_{13}(g_g), & E_{d1} &= E_{25}(t_{1g}) - E_{15}(t_g), \\ E_{d2} &= E_{23}(h_u) - E_{10}(h_g), & E_e &= E_{25}(t_{1g}) - E_{12}(h_u), \\ E_f &= E_{26}(h_g) - E_{12}(h_u), & E_g &= E_{28}(h_u) - E_{10}(h_g), \\ E_h &= E_{26}(h_g) - E_8(t_{1u}) \end{aligned}$$

являются разрешенными. В приближении метода молекулярных орбиталей оптические переходы

$$\begin{aligned} E_{a1} &= E_{22}(g_g) - E_{15}(t_{1u}), & E_{a2} &= E_{32}(h_g) - E_{15}(t_{1u}), \\ E_b &= E_{18}(t_{1u}) - E_9(t_{1g}) \end{aligned}$$

являются запрещенными, так как в первых двух случаях $\Delta l = 3$, а в последнем $\Delta l = 5$. Следует сказать, что в молекуле C_{60} атомы углерода совершают малые колебания. Это приводит к тому, что происходит нарушение симметрии молекулы C_{60} . В результате этого запрещенные согласно методу молекулярных орбиталей оптические переходы становятся разрешенными с малой интенсивностью. Как видно из рис. 7 оптические переходы E_{a1} , E_{a2} и E_b имеют небольшую интенсивность и поэтому их можно интерпретировать как оптические переходы, запрещенные согласно методу молекулярных орбиталей.

Таблица 3. Экспериментальные и теоретические значения энергий в спектре поглощения фуллерена C_{60} , находящегося в растворе n -гексана

	E_{a1} , эВ	E_{a2} , эВ	E_b , эВ	E_c , эВ	E_{d1} , эВ	E_{d2} , эВ	E_e , эВ	E_f , эВ	E_g , эВ	E_h , эВ
E_{exp} [33]	3.04	3.07	3.30	3.78	4.06	4.35	4.84	5.46	5.88	6.36
E_{theor}	3.046	3.0697	3.36	3.773	4.118	4.30	4.845	5.416	5.908	6.41

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, с помощью энергетического спектра фуллерена C_{60} , полученного в рамках модели Хаббарда, предложена интерпретация спектра оптического поглощения, который наблюдается экспериментально. Кроме того, по спектру оптического поглощения удалось вычислить параметры фуллерена C_{60} , которыми он характеризуется в рамках модели Хаббарда. Используя эту методику можно также исследовать в рамках модели Хаббарда другие фуллерены и нанотрубки.

ЛИТЕРАТУРА

1. H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien et al., *Nature* **318**, 162 (1985).
2. E. Osawa, *Kagaku* **25**, 854 (1970).
3. Д. А. Бочвар, Е. Г. Гальперн, *ДАН СССР* **209**, 610 (1973).
4. M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, and P. C. Eklund, *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*, Acad. Press, San Diego (1996).
5. H. W. Kroto, *Nature* **329**, 529 (1987).
6. E. Hückel, *Z. Phys.* **69**, 423 (1930).
7. R. C. Haddon, L. E. Brus, and K. Raghavachari, *Chem. Phys. Lett.* **125**, 459 (1986).
8. S. Chakravarty, M. Gelfand, and S. Kivelson, *Science* **254**, 970 (1991).
9. G. Stollhoff, *Phys. Rev. B* **44**, 10998 (1991).
10. Р. О. Зайцев, *Письма в ЖЭТФ* **94**, 224 (2011).
11. Р. О. Зайцев, *Письма в ЖЭТФ* **95**, 423 (2012).
12. А. А. Левин, *Введение в квантовую химию твердого тела*, Химия, Москва (1974).
13. J. Hubbard, *Proc. Roy. Soc. London A* **276**, 238 (1963).
14. M. C. Gutzwiller, *Phys. Rev. Lett.* **10**, 159 (1963).
15. J. Kanamori, *Progr. Theor. Phys.* **30**, 275 (1963).
16. S. P. Shubin and S. V. Wonsowskii, *Proc. Roy. Soc. London A* **145**, 159 (1934).
17. R. Pariser and R. G. Parr, *J. Chem. Phys.* **21**, 767 (1953).
18. J. A. Pople, *Trans. Faraday Soc.* **49**, 1375 (1953).
19. А. В. Силантьев, *Изв. вузов, физика* **56**(2), 70 (2013).
20. А. В. Силантьев, *Изв. вузов (Поволжский регион), физ.-мат. науки вып. 4*, 122 (2011).
21. А. В. Силантьев, *Изв. вузов (Поволжский регион), физ.-мат. науки вып. 4*, 102 (2012).
22. Г. И. Миронов, А. И. Мурзашев, *ФТТ* **53**, 2273 (2011).
23. А. В. Николаев, Б. Н. Плахутин, *Успехи химии* **79**, 803 (2010).
24. S. Leach, M. Vervolet, A. Despres et al., *Chem. Phys.* **160**, 451 (1992).
25. H. Yasumatsu, T. Kondow, H. Kitagawa et al., *J. Chem. Phys.* **104**, 899 (1996).
26. H. Ajie, M. M. Alvarez, S. J. Anz et al., *J. Phys. Chem.* **94**, 8630 (1990).
27. G. Zimmerman and A. L. Smith, *Chemical Properties of the Fullerenes*, Drexel University, Philadelphia (1993).
28. E. Kaxiras, *Atomic and Electronic Structure of Solids*, Cambridge Univ. Press, Cambridge (2003).
29. А. В. Силантьев, *Изв. вузов, физика* **57**(11), 37 (2014).
30. I. F. Torrente, K. J. Franke, and J. I. Pascual, *J. Phys.: Condens. Matter* **20**, 184001 (2008).
31. R. Hesper, L. H. Tjeng, and G. A. Sawatzky, *Europhys. Lett.* **40**, 177 (1997).
32. G. Gensterblum, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 2171 (1991).
33. E. Menendez-Proupin, A. Delgado, A. L. Montoro-Alejo et al., *Chem. Phys. Lett.* **593**, 72 (2014).