ФИЗИКА МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ, 2020, том 121, № 3, с. 227–234

ТЕОРИЯ МЕТАЛЛОВ

УДК 669.784:538.958

ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ СПЕКТР И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФУЛЛЕРЕНА C_{24} В МОДЕЛИ ХАББАРДА

© 2020 г. А. В. Силантьев*

Марийский государственный университет, пл. Ленина, 1, Йошкар-Ола, 424000 Россия

**e-mail: kvvant@rambler.ru*

Поступила в редакцию 06.06.2019 г.
После доработки 02.07.2019 г.
Принята к публикации 01.08.2019 г.

В рамках модели Хаббарда в приближении среднего поля получены в аналитическом виде антикоммутаторные функции Грина и энергетические спектры фуллерена C_{24} с группами симметрии D_6, D_{6d}, и O_h. Используя методы теории групп, проведена классификация энергетических состояний, а также определены разрешенные переходы в энергетических спектрах фуллерена C_{24}.

Ключевые слова: модель Хаббарда, функции Грина, энергетический спектр, фуллерен C_{24}

DOI: 10.31857/S0015323020010167

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время большое число исследований посвящено изучению физических и химических свойств фуллеренов. Среди фуллеренов можно выделить так называемые малые фуллерены C_n с $n < 60$. Одним из малых фуллеренов является C_{24}, впервые обнаруженный в 1993 г. [1]. В 90-е гг. прошлого века фуллерен C_{24} получали в микроскопических количествах. В 2003 г. в масс-спектре углеродных кластеров наблюдали три достаточно больших пика, которые соответствовали заряженным фуллеренам C_{60}^+, C_{70}^+ и C_{24}^+ [2]. Это свидетельствовало о том, что количество фуллерена C_{24} в данном образце было соизмеримо с количеством фуллерена C_{60} и фуллерена C_{70}. Дальнейшие исследования показали, что фуллерен C_{24} обладает группой симметрии D_6 [3], а эндоэдральные фуллерены $X@C_{24}$, где X = He, Ne, Ar, обладают группой симметрии D_{6d} [4]. Как известно, фуллерены представляют собой кластеры в форме полиэдров, большинство из которых состоит из пентагонов и гексагонов. Кроме кластеров указанного выше типа, существуют также кластеры, состоящие из гексагонов и четырехугольников. Одним из таких фуллеренов является фуллерен C_{24} с группой симметрии O_h, который был открыт в 2001 г. методом высокоразрешающей электронной спектроскопии при лазерной абляции на поверхности графита [5]. Этот фуллерен представляет собой усеченный октаэдр. В работе [6] было показано, что фуллерен C_{24} может быть двух типов: фуллерен C_{24} одного типа состоит из пентагонов и гексагонов, а другого типа – из гексагонов и квадратов. Изучению свойств фуллерена C_{24} посвящено довольно много работ [7–9].

Фуллерен $C_{24}(D_6)$ состоит из 12 пентагонов и 2 гексагонов, см. рис. 1. Из диаграммы Шлегеля видно, что фуллерен $C_{24}(D_6)$ содержит четыре неэквивалентных связи, которые обозначены буквами a, b, c, d; и две группы неэквивалентных атомов углерода: $G_1 = \{1,2,3,4,5,6,19,20,21,22,23,24\}$, $G_2 = \{7,8,9,10,11,12,13,14,15,16,17,18\}$. К группе G_1 относятся атомы, которые находятся в вершинах сочленения одного гексагона и двух пентагонов. К группе G_2 относятся атомы, которые находятся в вершинах сочленения трех пентагонов. Если связи c и d эквивалентны, то фуллерен C_{24} будет обладать группой симметрии D_{6d}.

Фуллерен $C_{24}(O_h)$ состоит из 6 четырехугольников и 8 гексагонов, рис. 2. Из диаграммы Шлегеля, видно, что фуллерен $C_{24}(O_h)$ содержит две неэквивалентных связи, а все атомы углерода эквивалентны.

Исследование углеродных наносистем показало, что их электронные свойства в основном определяют π-электроны, причем эффективное взаимодействие двух электронов, находящихся на одном узле, составляет ~5 эВ [10]. Для описания электронных свойств этих наносистем широко используется модель Хаббарда [11]. В этой модели были изучены электронные и оптические свойства фуллеренов и нанотрубок [12–19]. Например, в модели Хаббарда в приближении среднего поля (ПСП) были получены энергетические спектры и спектры оптического поглощения фуллерена C_{60} [14], фуллерена C_{70} [15], фуллерена C_{20} с группами симметрии I_h, D_{5d}, D_{3d} [16], а также

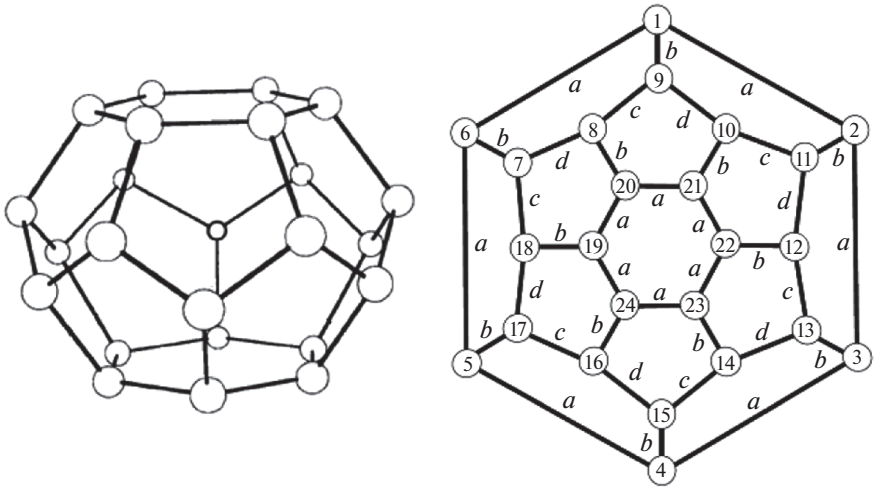

Рис. 1. Фуллерен C_{24} с группой симметрии D_6 и его диаграмма Шлегеля с указанием положения атомов углерода и связей между атомами углерода.

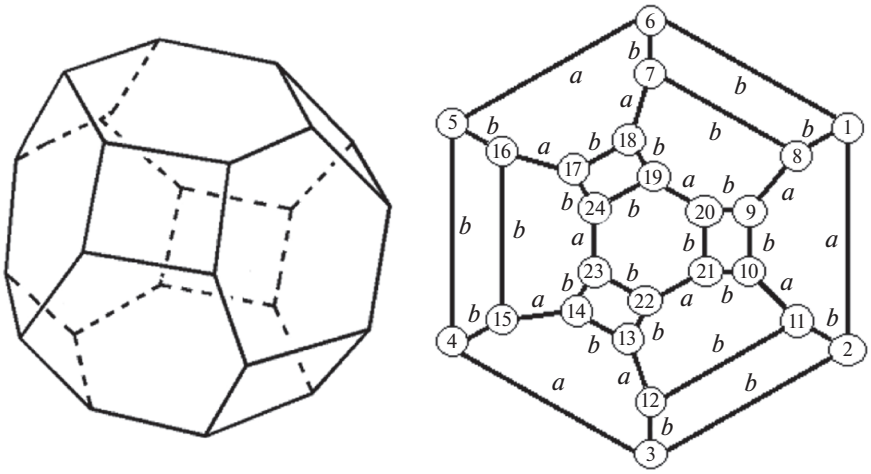

Рис. 2. Фуллерен C_{24} с группой симметрии O_h и его диаграмма Шлегеля с указанием положения атомов углерода и связей между атомами углерода.

фуллерена C_{36} и эндоэдрального фуллерена $La@C_{36}$ [17]. В [12] были исследованы электронные свойства углеродных нанотрубок. Полученные в [14, 15] результаты достаточно хорошо согласуются с экспериментальными данными.

Целью данной работы является исследование энергетического спектра фуллеренов $C_{24}(D_6)$, $C_{24}(D_{6d})$, и $C_{24}(O_h)$ в модели Хаббарда в ПСП.

ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ СПЕКТР ФУЛЛЕРЕНА C_{24}

Для описания π-электронной системы фуллерена C_{24} воспользуемся моделью Хаббарда [11]:

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

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

Из рис. 1 и 2, видно, что в фуллерене C_{24} с группами симметрии D_6, D_{6d} и O_h можно выделить четыре, три и две неэквивалентные связи. Таким образом, фуллерену C_{24} можно сопоставить следующие интегралы переноса.

Для фуллерена C_{24} с группой симметрии D_6:

$$t_{1,2} = t_{2,3} = t_{3,4} = t_{4,5} = t_{5,6} = t_{6,1} = t_{19,20} = \\ = t_{20,21} = t_{21,22} = t_{22,23} = t_{23,24} = t_{24,19} = t_a, \\ t_{1,9} = t_{2,11} = t_{3,13} = t_{4,15} = t_{5,17} = t_{6,7} = t_{8,20} = \\ = t_{10,21} = t_{12,22} = t_{14,23} = t_{16,24} = t_{18,19} = t_b, \\ t_{8,9} = t_{10,11} = t_{12,13} = t_{14,15} = t_{16,17} = t_{18,7} = t_c, \\ t_{7,8} = t_{9,10} = t_{11,12} = t_{13,14} = t_{15,16} = t_{17,18} = t_d.$$

Для фуллерена C_{24} с группой симметрии D_{6d}:

$$t_{1,2} = t_{2,3} = t_{3,4} = t_{4,5} = t_{5,6} = t_{6,1} = t_{19,20} = t_{20,21} = \\ = t_{21,22} = t_{22,23} = t_{23,24} = t_{24,19} = t_a, \\ t_{1,9} = t_{2,11} = t_{3,13} = t_{4,15} = t_{5,17} = t_{6,7} = t_{8,20} = \\ = t_{10,21} = t_{12,22} = t_{14,23} = t_{16,24} = t_{18,19} = t_b, \\ t_{8,9} = t_{10,11} = t_{12,13} = t_{14,15} = t_{16,17} = t_{18,7} = \\ = t_{7,8} = t_{9,10} = t_{11,12} = t_{13,14} = t_{15,16} = t_{17,18} = t_c.$$

Для фуллерена C_{24} с группой симметрии O_h:

$$t_{1,2} = t_{3,4} = t_{5,6} = t_{7,18} = t_{16,17} = t_{12,13} = t_{14,15} = \\ = t_{8,9} = t_{10,11} = t_{19,20} = t_{21,22} = t_{23,24} = t_a, \\ t_{2,3} = t_{4,5} = t_{6,1} = t_{1,8} = t_{9,10} = t_{2,11} = t_{11,12} = \\ = t_{3,12} = t_{13,14} = t_{4,15} = t_{15,16} = t_{5,16} = t_{17,18} = \\ = t_{6,7} = t_{7,8} = t_{9,10} = t_{10,21} = t_{20,9} = t_{20,21} = \\ = t_{13,22} = t_{14,23} = t_{22,23} = t_{17,24} = t_{18,19} = t_{19,24} = t_b.$$

Найдем теперь энергетический спектр фуллерена C_{24} в ПСП. Для этого запишем гамильтониан модели Хаббарда (1) в ПСП [14]:

$$H = \sum_{\sigma,i} \varepsilon'_{i\sigma} n_{i\sigma} + \sum_{\sigma, i\neq j} t_{ij} c^+_{i\sigma} c_{j\sigma}; \tag{2}$$

$$\varepsilon'_{i\sigma} = \varepsilon_i + U\langle n_{i\bar{\sigma}}\rangle, \tag{3}$$

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

Используя (2), а также рис. 1 и 2, запишем уравнения движения для всех операторов рождения $c^+_{f\sigma}(\tau)$, заданных в представлении Гейзенберга:

$$\begin{cases} \dfrac{dc^+_{1\sigma}}{d\tau} = \varepsilon'_\sigma c^+_{1\sigma} + t_a(c^+_{2\sigma} + c^+_{6\sigma}) + t_b c^+_{k\sigma} \\ \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots \\ \dfrac{dc^+_{24\sigma}}{d\tau} = \varepsilon'_\sigma c^+_{24\sigma} + t_a(c^+_{19\sigma} + c^+_{23\sigma}) + t_b c^+_{m\sigma}, \end{cases} \tag{4}$$

где $k = 9$, $m = 16$ для фуллерена $C_{24}(D_6)$, $k = 8$, $m = 17$ для фуллерена $C_{24}(O_h)$.

Система уравнений (4) имеет точное аналитическое решение, используя которое, найдем фурье-образы антикоммутаторных функций Грина:

$$\left\langle\left\langle c^+_{j\sigma} \middle| c_{j\sigma}\right\rangle\right\rangle = \frac{i}{2\pi}\sum_{m=1}^{p} \frac{Q_{j,m}}{E - E_m + ih}; \\ E_m = \varepsilon' + e_m, \quad h \to 0. \tag{5}$$

Здесь для фуллерена C_{24} с группой симметрии D_6:

$$e_{1(4)} = \frac{1}{2}\left(2t_a + t_c + t_d \mp \sqrt{(t_d + t_c - 2t_a)^2 + 4t_b^2}\right); \\ e_{2(6)} = \frac{1}{2}\left(t_a - \sqrt{A_1} \mp \sqrt{\frac{2t_a(t_d t_c + t_d^2 + t_c^2)}{\sqrt{A_1}} + 2A_1 - 3z_1}\right); \\ e_{3(16)} = \frac{1}{2}\left(2t_a - t_c - t_d \mp \sqrt{(t_d + t_c + 2t_a)^2 + 4t_b^2}\right); \\ e_{5(10)} = \frac{1}{2}\left(-t_a - \sqrt{A_2} \mp \sqrt{\frac{2t_a(t_d t_c - t_d^2 - t_c^2)}{\sqrt{A_2}} + 2A_2 - 3z_2}\right); \\ e_{7(13)} = \frac{1}{2}\left(t_a + \sqrt{A_1} \mp \sqrt{-\frac{2t_a(t_d t_c + t_d^2 + t_c^2)}{\sqrt{A_1}} + 2A_1 - 3z_1}\right); \\ e_{8(14)} = \frac{1}{2}\left(-2t_a + t_c - t_d \mp \sqrt{(t_d - t_c - 2t_a)^2 + 4t_b^2}\right); \\ e_{9(15)} = \frac{1}{2}\left(-2t_a - t_c + t_d \mp \sqrt{(t_d - t_c + 2t_a)^2 + 4t_b^2}\right); \\ e_{11(12)} = \\ = \frac{1}{2}\left(-t_a + \sqrt{A_2} \mp \sqrt{\frac{2t_a(-t_d t_c + t_d^2 + t_c^2)}{\sqrt{A_2}} + 2A_2 - 3z_2}\right); \tag{6}$$

$$A_k = \frac{1}{3}(t_a^2 + 2t_c^2 + 2t_d^2 + 2\delta_k + 4t_b^2) + z_k; \\ z_k = \frac{2}{3}\sqrt{(t_a^2 - t_c^2 - t_d^2 - \delta_k + 4t_b^2)^2 + 12t_b^2(t_c^2 + t_d^2 + \delta_k)} \times \\ \times \cos\left(\frac{\varphi_k}{3}\right); \quad \varphi_k = \arccos((t_a^2 - t_c^2 - \delta_k - t_d^2 + 4t_b^2) \times \\ \times [(t_a^2 - t_c^2 - \delta_k - t_d^2 + 4t_b^2)^2 + 18t_b^2(t_c^2 + t_d^2 + \\ + \delta_k)] / [(t_a^2 - t_c^2 - \delta_k - t_d^2 + 4t_b^2)^2 + \\ + 12t_b^2(t_c^2 + t_d^2 + \delta_k)]^{3/2}); \quad \delta_k = t_c t_d \begin{cases} 1, & k = 1 \\ -1, & k = 2. \end{cases}$$

$$Q_{\alpha,m} = \frac{1}{12}\frac{e_m + (t_c + t_d)\delta_{\alpha,x} - 2t_a\delta_{\alpha,y}}{2e_m + t_d + t_c - 2t_a}, \\ \alpha = x, y; \ m = 3,16;$$

$$Q_{\alpha,m} = \frac{1}{12}\frac{e_m - (t_c + t_d)\delta_{\alpha,x} - 2t_a\delta_{\alpha,y}}{2e_m - t_d - t_c - 2t_a}, \\ \alpha = x, y; \quad m = 1,4;$$

$$Q_{\alpha,m} = \frac{1}{12}\frac{e_m + (t_c - t_d)\delta_{\alpha,x} + 2t_a\delta_{\alpha,y}}{2e_m - t_d + t_c + 2t_a}, \\ \alpha = x, y; \quad m = 9,15;$$

$$Q_{\alpha,m} = \frac{1}{12}\frac{e_m - (t_c - t_d)\delta_{\alpha,x} + 2t_a\delta_{\alpha,y}}{2e_m + t_d - t_c + 2t_a}, \\ \alpha = x, y; \quad m = 8,14;$$

$$\delta_{\alpha,\beta} = \begin{cases} 1 & ,\alpha = \beta \\ 0 & ,\alpha \neq \beta \end{cases};$$

$$\begin{gathered} Q_{x,m} = \frac{1}{6}(e_m^3 - t_a e_m^2 - (t_b^2 + t_c^2 + t_d^2 + t_c t_d)e_m + \\ + t_a(t_c t_d + t_d^2 + t_c^2))\big/(2e_m^3 - 3t_a e_m^2 + (-2t_b^2 - t_c t_d + \\ + t_a^2 - t_c^2 - t_d^2)e_m + t_a(t_c t_d + t_d^2 + t_b^2 + t_c^2)), \\ m = 2,6,7,13; \end{gathered} \tag{7}$$

$$\begin{gathered} Q_{x,m} = \frac{1}{6}(e_m^3 + t_a e_m^2 + (t_c t_d - t_b^2 - t_c^2 - t_d^2)e_m + \\ + t_a(t_c t_d - t_d^2 - t_c^2))\big/(2e_m^3 + 3t_a e_m^2 + (-2t_b^2 + t_c t_d + \\ + t_a^2 - t_c^2 - t_d^2)e_m + t_a(t_c t_d - t_d^2 - t_b^2 - t_c^2)), \\ m = 5,10,11,12; \end{gathered}$$

$$\begin{gathered} Q_{y,m} = \frac{1}{6}(e_m + t_a)(e_m^2 + t_a e_m - t_b^2)\big/(2e_m^3 + 3t_a e_m^2 + \\ + (-2t_b^2 + t_c t_d + t_a^2 - t_c^2 - t_d^2)e_m + t_a(t_c t_d - t_d^2 - \\ - t_b^2 - t_c^2)), \quad m = 5,10,11,12; \end{gathered}$$

$$\begin{gathered} Q_{y,m} = \frac{1}{6}(e_m - t_a)(e_m^2 - t_a e_m - t_b^2)\big/(2e_m^3 - 3t_a e_m^2 + \\ + (-2t_b^2 - t_c t_d + t_a^2 - t_c^2 - t_d^2)e_m + t_a(t_c t_d + t_d^2 + \\ + t_b^2 + t_c^2)), \quad m = 2,6,7,13; \\ x \in G_1, \quad y \in G_2. \end{gathered}$$

Для фуллерена C_{24} с группой симметрии O_h:

$$\begin{gathered} e_1 = t_a + 2t_b, \quad e_2 = -\sqrt{t_a^2 + t_b^2} + t_b, \quad e_3 = t_a; \\ e_4 = -\sqrt{t_a^2 - 2t_a t_b + 4t_b^2}, \quad e_5 = -t_b - \sqrt{t_a^2 + t_b^2}; \\ e_6 = \sqrt{t_a^2 + t_b^2} + t_b, \quad e_7 = \sqrt{t_a^2 - 2t_a t_b + 4t_b^2}; \\ e_8 = -t_a, \quad e_9 = -t_b + \sqrt{t_a^2 + t_b^2}, \quad e_{10} = -t_a - 2t_b; \end{gathered} \tag{8}$$

$$\begin{gathered} Q_{j,1} = Q_{j,10} = 1/24, \\ Q_{j,2} = Q_{j,4} = Q_{j,5} = Q_{j,6} = \\ = Q_{j,7} = Q_{j,9} = 1/8, \\ Q_{j,3} = Q_{j,8} = 1/12, \quad p = 10. \end{gathered} \tag{9}$$

Энергетические спектры фуллерена C_{24} с группами симметрии D_6, D_{6d} и O_h определяются величинами E_m, которые входят в функцию Грина (5). Величины e_m, которые определяются соотношениями (6) и (8), характеризуют энергетический спектр фуллерена C_{24} относительно энергии ε'.

Энергетические состояния фуллерена C_{24} с группами симметрии D_6, D_{6d} и O_h связаны следующим образом с неприводимыми представлениями этих групп:

Для фуллерена C_{24} с группой симметрии D_6:

$E_1(a_{1g})$, $E_2(e_1)$, $E_3(a_2)$, $E_4(a_1)$, $E_5(e_2)$, $E_6(e_1)$, $E_7(e_1)$, $E_8(b_2)$, $E_9(b_1)$, $E_{10}(e_2)$, $E_{11}(e_2)$, $E_{12}(e_2)$, $E_{13}(e_1)$, $E_{14}(b_2)$, $E_{15}(b_1)$, $E_{16}(a_2)$.

Для фуллерена C_{24} с группой симметрии D_{6d}:

$E_1(a_1)$, $E_2(e_1)$, $E_3(b_2)$, $E_4(a_1)$, $E_5(e_2)$, $E_6(e_5)$, $E_7(e_1)$, $E_8(e_3)$, $E_{10}(e_4)$, $E_{11}(e_2)$, $E_{12}(e_4)$, $E_{14}(e_3)$, $E_{13}(e_5)$, $E_{16}(b_2)$.

Для фуллерена C_{24} с группой симметрии O_h

$E_1(a_{1g})$, $E_2(t_{1u})$, $E_3(t_{2g})$, $E_4(e_g)$, $E_5(t_{2u})$, $E_6(t_{1u})$, $E_7(e_g)$, $E_8(t_{1g})$, $E_9(t_{2u})$, $E_{10}(a_{2g})$.

Важной физической характеристикой каждого энергетического уровня квантовой системы является степень его вырождения [14, 15]:

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

где N – число узлов в наносистеме.

Подставляя (7) и (9) в (10), получим для степеней вырождения энергетических уровней фуллерена C_{24} следующие значения:

Для фуллерена C_{24} с группой симметрии D_6:

$$\begin{gathered} g_1 = g_3 = g_4 = g_8 = g_9 = g_{14} = g_{15} = g_{16} = 1, \\ g_2 = g_5 = g_6 = g_7 = g_{10} = g_{11} = g_{12} = g_{13} = 2. \end{gathered} \tag{11}$$

Для фуллерена C_{24} с группой симметрии D_{6d}:

$$\begin{gathered} g_1 = g_3 = g_4 = g_{14} = 1, \quad g_2 = g_5 = g_6 = \\ = g_7 = g_8 = g_9 = g_{10} = g_{11} = g_{12} = g_{13} = 2. \end{gathered} \tag{12}$$

Для фуллерена C_{24} с группой симметрии O_h:

$$\begin{gathered} g_1 = g_{10} = 1, \quad g_4 = g_7 = 2, \\ g_2 = g_3 = g_5 = g_6 = g_8 = g_9 = 3. \end{gathered} \tag{13}$$

Таким образом, соотношения (6), (8), (11), (12) и (13) описывают энергетические спектры фуллерена C_{24} с группами симметрии D_6, D_{6d} и O_h в модели Хаббарда в ПСП.

Отметим, что относительное расположение энергетических уровней фуллерена C_{24} зависит от соотношения между интегралами перескока. Зависимость энергетического спектра фуллерена $C_{24}(O_h)$ от интегралов переноса представлена на рис.3. В этом спектре можно выделить следующие особенности. При $b = 0$ ($b_1 = 0$) энергетический спектр фуллерена C_{24} переходит в энергетический спектр димера (квадрата). Это можно объяснить тем, что в этих предельных случаях фуллерен C_{24} распадается на изолированные димеры и квадраты, соответственно. Другой особенностью энергетического спектра фуллерена C_{24} является то, что при $b_1 = b/2$ происходит случайное вырождение уровней E_3 и E_4, а также E_7 и E_8.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Исследования показали, что расстояния между атомами углерода в фуллерене C_{24} имеют следующие значения.

Для фуллерена C_{24} с группой симметрии D_6 [3]:

$$x_a = 1.437\ \text{Å},\quad x_b = 1.523\ \text{Å};\quad x_c = 1.398\ \text{Å},\quad x_d = 1.457\ \text{Å}. \tag{14}$$

Для фуллерена C_{24} с группой симметрии D_{6d} [4]:

$$x_a = 1.421\ \text{Å};\quad x_b = 1.532\ \text{Å};\quad x_c = 1.382\ \text{Å}. \tag{15}$$

Для фуллерена C_{24} с группой симметрии O_h [20]:

$$x_a = 1.386\ \text{Å};\quad x_b = 1.503\ \text{Å}. \tag{16}$$

Для того чтобы найти численные значения интегралов переноса, воспользуемся соотношением [14, 15]:

$$t_s = -8957.33\exp(-6.0207x_s). \tag{17}$$

Подставляя (14)–(16) в (17), получим численные значения интегралов переноса.

Для фуллерена C_{24} с группой симметрии D_6:

$$t_a = -1.56599eV,\quad t_b = -0.93308eV;\quad t_c = -1.98045eV,\quad t_d = -1.38833eV. \tag{18}$$

Для фуллерена C_{24} с группой симметрии D_{6d}:

$$t_a = -1.72435eV,\quad t_b = -0.88387eV;\quad t_c = -2.18072eV. \tag{19}$$

Для фуллерена C_{24} с группой симметрии O_h:

$$t_a = -2.12883eV,\quad t_b = -1.05248eV. \tag{20}$$

Подставляя (18)–(20) в (6), для фуллерена C_{24} получим численные значения e_k. Теперь, как это следует из (5), для того чтобы получить энергетический спектр фуллерена C_{24}, следует воспользоваться формулой

$$E_k = \varepsilon' + e_k, \tag{21}$$

где $\varepsilon' = -4.84eV$ [14].

Подставляя e_k и ε' в (21), получим энергетический спектр фуллерена C_{24}. Результаты вычислений приведены на рис. 4–6.

Рассмотрим теперь структуру энергетического спектра фуллерена C_{24}. Как видно из соотношения (21), в энергетической зоне фуллерена C_{24} энергетические уровни сосредоточены вблизи энергии

$$\varepsilon' = \varepsilon + U\langle n_{\bar{\sigma}}\rangle. \tag{22}$$

Из (6), (12) и рис.4 следует, что в основном состоянии энергетический уровень фуллерена $C_{24}(D_{6d})$, который соответствует энергии $E_8(e_3)$, двукратно вырожден и содержит два электрона. Тогда согласно правилу Хунда [21], электроны, находящиеся на энергетическом уровне $E_8(e_3)$, должны располагаться на разных орбиталях. Таким образом, на энергетическом уровне $E_8(e_3)$ фуллерена $C_{24}(D_{6d})$ находятся два неспаренных электрона. Согласно теореме Яна–Теллера [22], у этой молекулы должно происходить нарушение симметрии, которое приводит к расщеплению энергетического уровня $E_8(e_3)$ и снятию вырождения энергетических состояний.

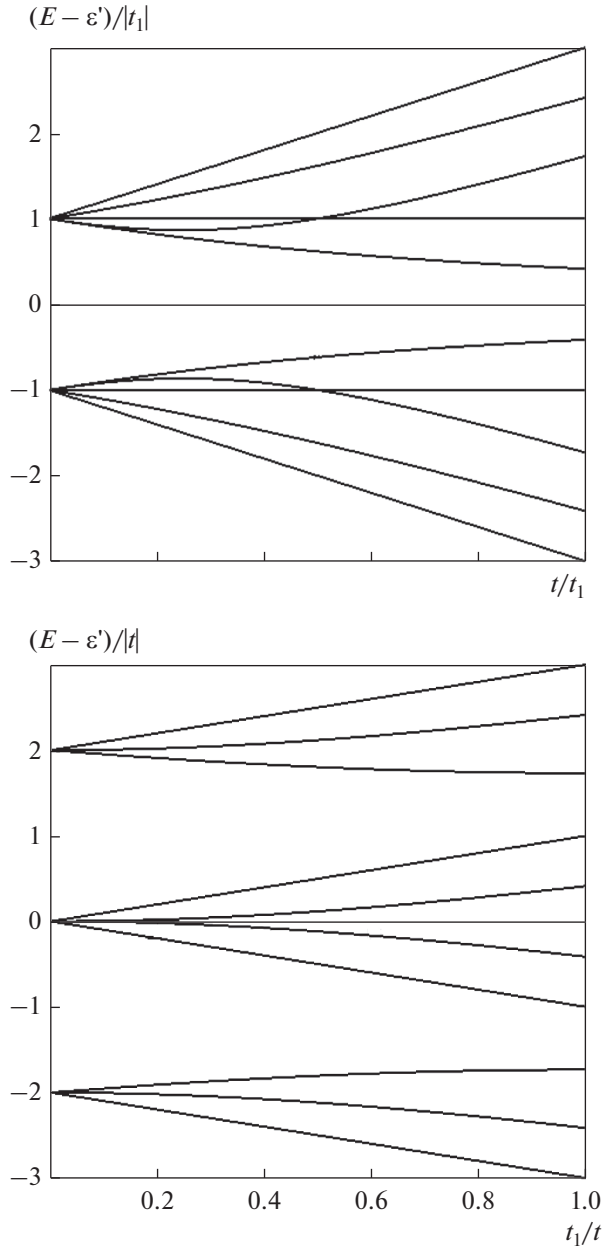

Рис. 3. Энергетический спектр фуллерена C_{24} с группой симметрии O_h для различных значений t и t_1.

Из (6), (9) и рис. 5 следует, что в основном состоянии энергетический уровень фуллерена $C_{24}(D_6)$, который соответствует энергии $E_8(b_2)$, невырожден и содержит два электрона с противопо-

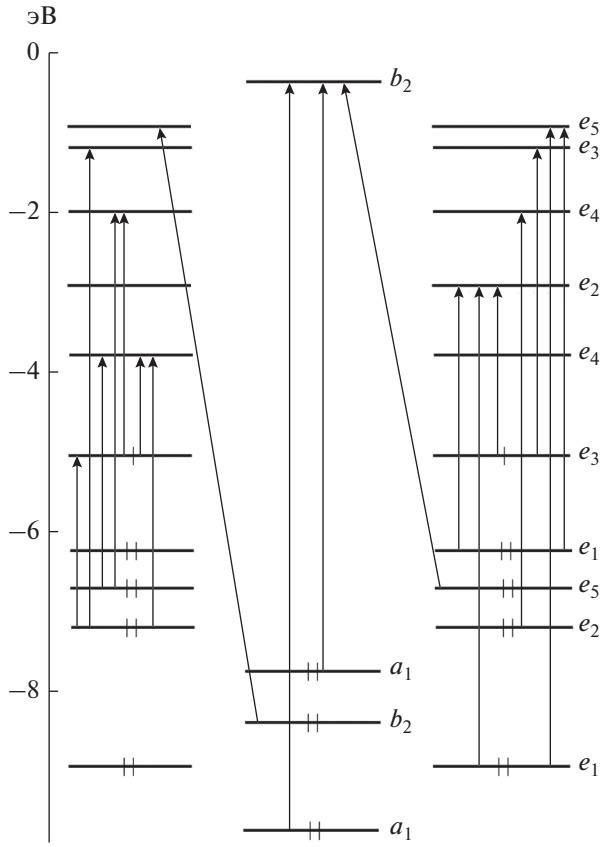

Рис. 4. Энергетический спектр фуллерена C_{24} с группой симметрии D_{6d}.

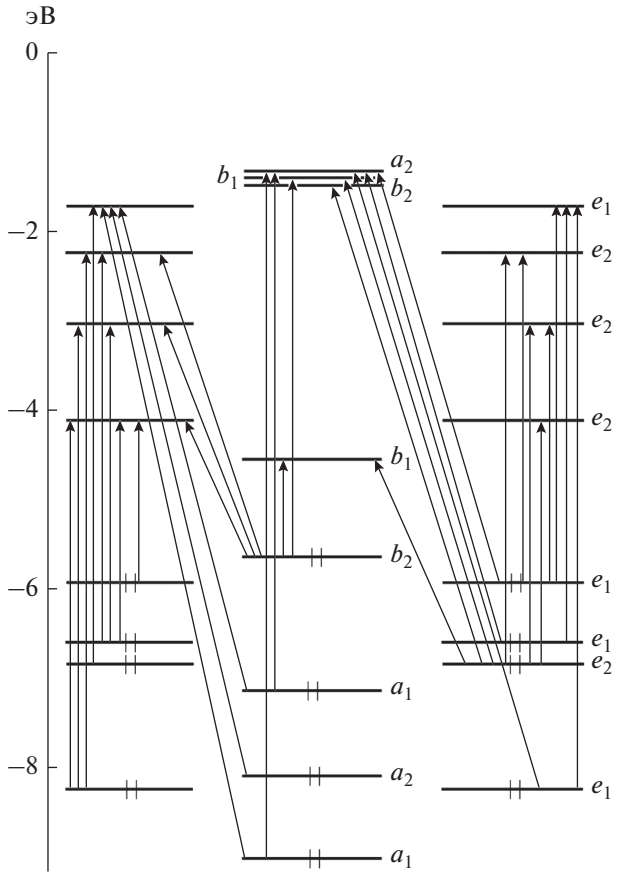

Рис. 5. Энергетический спектр фуллерена C_{24} с группой симметрии D_6.

ложными спинами. Тогда, согласно теореме Яна–Теллера [22], фуллерен $C_{24}(D_6)$ является устойчивой молекулой.

Из (6), (11) и (12) следует, что при понижении симметрии фуллерена C_{24} от D_{6d} до D_6 энергетические уровни его изменяются следующим образом:

$$\begin{gathered}
E_1(a_1) \to E_1(a_1), \qquad E_2(e_1) \to E_2(e_1), \\
E_3(b_2) \to E_3(a_2), \qquad E_4(a_1) \to E_4(a_1), \\
E_5(e_2) \to E_5(e_2), \qquad E_6(e_5) \to E_6(e_1), \\
E_7(e_1) \to E_7(e_1), \qquad E_8(e_3) \to \{E_8(b_2), E_9(b_1)\}, \\
E_{10}(e_4) \to E_{10}(e_2), \qquad E_{11}(e_2) \to E_{11}(e_2), \\
E_{12}(e_4) \to E_{12}(e_2), \qquad E_{13}(e_5) \to E_{13}(e_1), \\
E_{14}(e_3) \to \{E_{14}(b_2),\ E_{15}(b_1)\}, \quad E_{16}(b_2) \to E_{16}(a_2).
\end{gathered} \tag{23}$$

Из (23) следует, что при понижении симметрии фуллерена C_{24} от D_{6d} до D_6 энергетические уровни $E_8(e_3)$ и $E_{14}(e_3)$ расщепляются.

В работе [4] показано, что при внедрении во внутрь фуллерена C_{24} атомов инертных газов образуются эндроэдральные фуллерены $A@C_{24}$ с группой симметрии D_{6d}. Наличие неспаренных электронов у этих молекул должно приводить к повышенной их химической активности.

Одной из важнейших характеристик квантовой системы является спектр оптического поглощения. Используя полученные выше энергетические спектры молекулы C_{24} с группами симметрии D_6, D_{6d} и O_h, с помощью теории групп [23] можно найти переходы, которые обуславливают оптические спектры этих молекул.

Можно показать, что с точки зрения симметрии в энергетическом спектре молекулы разрешены следующие переходы.

Для молекулы с группой симметрии D_6:

$$\begin{gathered}
a_1 \leftrightarrow a_2, \quad b_1 \leftrightarrow b_2, \quad e_1 \leftrightarrow e_1, \quad e_2 \leftrightarrow e_2; \\
e_1 \leftrightarrow \{a_1, a_2, e_2\}, \quad e_2 \leftrightarrow \{b_1, b_2\}.
\end{gathered} \tag{24}$$

Для молекулы с группой симметрии D_{6d}:

$$\begin{gathered}
a_1 \leftrightarrow b_2, \quad a_2 \leftrightarrow b_1, \quad e_1 \leftrightarrow e_5, \quad e_2 \leftrightarrow e_4, \\
e_3 \leftrightarrow e_3; \quad e_1 \leftrightarrow \{a_1, a_2, e_2\}, \quad e_3 \leftrightarrow \{e_2, e_4\}, \\
e_5 \leftrightarrow \{b_1, b_2, e_4\}.
\end{gathered} \tag{25}$$

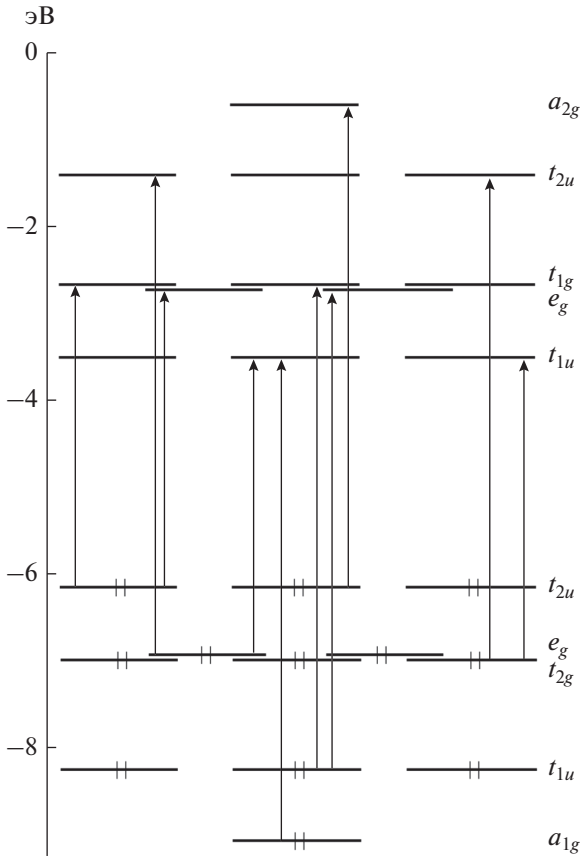

Рис. 6. Энергетический спектр фуллерена C_{24} с группой симметрии O_h.

Для молекулы с группой симметрии O_h:

$$t_{1g} \leftrightarrow \{a_{1u}, e_u, t_{1u}, t_{2u}\}, \quad t_{2g} \leftrightarrow \{a_{2u}, e_u, t_{1u}, t_{2u}\},$$
$$t_{1u} \leftrightarrow \{a_{1g}, e_g, t_{1g}, t_{2g}\}, \quad t_{2u} \leftrightarrow \{a_{2g}, e_g, t_{1g}, t_{2g}\}. \tag{26}$$

Из энергетических спектров, представленных на рис. 4–6, и соотношений (24)–(26) следует, что фуллерен $C_{24}(D_6)$ имеет 32 разрешенных переходов, фуллерен $C_{24}(D_{6d})$ – 18 разрешенных переходов, фуллерен $C_{24}O_h$) имеет 10 разрешенных переходов. Из соотношений (24), (25) и рис. 4, 5 видно, что при понижении симметрии фуллерена C_{24} увеличивается число разрешенных переходов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование фуллерена $C_{24}(D_{6d})$ в модели Хаббарда в ПСП показало, что в основном состоянии энергетический уровень $E_8(e_3)$ дважды вырожден и содержит два неспаренных электрона, которые располагаются на дважды вырожденном энергетическом уровне $E_8(e_3)$. Это приводит к тому, что согласно теореме Яна–Теллера в фуллерене $C_{24}(D_{6d})$ должно происходить нарушение симметрии, которое приводит к снятию вырождения энергетического уровня $E_8(e_3)$. В результате нарушения симметрии группа симметрии D_{6d} фуллерена C_{24} может понизиться до группы D_6. Фуллерен $C_{24}(D_6)$ согласно теореме Яна–Теллера должен быть устойчивой молекулой.

Отметим также, что исследования оптических свойств фуллеренов C_{60} и C_{70}, выполненные в модели Хаббарда в работах [18, 19], показали хорошее соответствие между экспериментальными данными и теоретическими результатами. Это позволяет считать, что модель Хаббарда в ПСП достаточно хорошо описывает электронные свойства углеродных наносистем.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Von Helden G., Hsu M. T., Gotts N.G., Kemper P.R., Bowers M.T.* Do small fullerenes exist only on the computer? Experimental results on $C_{20}^{+/-}$ and $C_{24}^{+/-}$ // Chem. Phys. Lett. 1993. V. 204. P. 15–22.
2. *Akhtar M.N., Ahmad B., Ahmad S.* Low energy heavy ion detection with the plastic *scintillator* NE102E // Nucl. Instrum. Methods Phys. Research B. 2003. V. 207. P. 333–338.
3. *Jensen F.* C_{24}: Ring or fullerene // J. Chem. Phys. 1998. V. 108. P. 3213–3217.
4. *Breslavskaya N.N., Levin A.A., Buchachenko A.L.* Endofullerenes: size effects on structure and energy // Russ. Chem. Bull. 2004. V. 53. P. 18–23.
5. *Oku T., Kuno M., Kitahara H., Navita I.* Formation, atomic structures and properties of boron nitride and carbon nanocage fullerene materials // International J. of Inorganic Materials. 2001. V. 3. P. 597–612.
6. *Wu H.S., Jia J.F.* Structures and stabilities of C_{24} and $B_{12}N_{12}$ clusters // Chinese J. Struct. Chem. 2004. V. 23. P. 580–585.
7. *An W., Shao N., Bulusu S., Zeng X.C.* Ab initio calculation of carbon clusters // J. Chem. Phys. 2008. V. 128. P. 084301.
8. *Greshnyakov V.A., Belenkov E.A.* Diamond-like phase formed of carbon C_{24} clusters// J. Phys. Conf. Series 2018. V. 447. P. 012018.
9. *Zhang Y., Cheng X.* Hydrogen storage property of alkali and alkaline-earth metal atoms decorated C_{24} fullerene: A DFT study// Chem. Phys. 2018. V. 505. P. 26–33.
10. *Harris R.A., Falicov L.M.* Self-Consistent Theory of Bond Alternation in Polyenes: Normal State, Charge-Density Waves, and Spin-Density Waves // J. Chem. Phys. 1969. V. 51. P. 5034–5041.
11. *Hubbard J.* Electron correlations in narrow energy bands // Proc. Roy. Soc. London A. 1963. V. 276. P. 238–257.
12. *Иванченко Г.С., Лебедев Н.Г.* Проводимость двухслойных углеродных нанотрубок в рамках модели Хаббарда // ФТТ. 2007. Т. 49. № 1. С. 183–189.
13. *Силантьев А.В.* Исследование наносистем в модели Хаббарда в приближении среднего поля // Изв. вузов. Поволжский регион. Физ.-мат. науки. 2016. № 1. С. 101–112.

14. *Силантьев А.В.* Энергетический спектр и оптические свойства фуллерена C_{60} в модели Хаббарда // ФММ. 2017. Т. 118. № 1. С. 3–11.

15. *Силантьев А.В.* Энергетический спектр и оптические свойства фуллерена C_{70} в модели Хаббарда // Опт. и спектр. 2018. Т. 124. № 2. С. 159–166.

16. *Силантьев А.В.* Влияние деформации на энергетический спектр и оптические свойства фуллерена C_{20} в модели Хаббарда // ФММ. 2018. Т. 119. № 6. С. 541–549.

17. *Силантьев А.В.* Энергетический спектр и оптические свойства фуллерена C_{36} в модели Хаббарда // Опт. и спектр. 2019. Т. 127. № 2. С. 191–199.

18. *Силантьев А.В.* Димер в расширенной модели Хаббарда // Изв. вузов. Физика. 2014. Т. 57. № 11. С. 37–45.

19. *Силантьев А.В.* Димер в модели Хаббарда // Изв. вузов. Поволжский регион. Физ.-мат. науки. 2015. № 1. С. 168–182.

20. *Покропивный В.В., Ивановский А.Л.* Новые наноформы углерода и нитрида бора // Успехи химии. 2008. Т. 77. № 10. С. 899–937.

21. *Собельман И.И.* Введение в теорию атомных спектров. М.: Наука, 1977. 527 с.

22. *Bersuker I.B.* The Yahn-Teller effect. Cambridge University Press, 2006. 616 p.

23. *Вигнер Е.П.* Теория групп и ее приложения к квантовомеханической теории спектров. М.: ИИЛ, 1961. 564 с.