ФИЗИКА МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ, 2020, том 121, № 6, с. 557–563

ТЕОРИЯ МЕТАЛЛОВ

УДК 669.784:538.958

ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ СПЕКТР И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФУЛЛЕРЕНА C_{28} 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 04.12.2019 г.
После доработки 28.01.2020 г.
Принята к публикации 29.01.2020 г.

В рамках модели Хаббарда в приближении среднего поля получены антикоммутаторные функции Грина и энергетические спектры фуллерена C_{28} и эндоэдрального фуллерена $Zr@C_{28}$ с группами симметрии T_d. Используя методы теории групп, проведена классификация энергетических состояний, а также определены разрешенные переходы в энергетических спектрах молекул C_{28} и $Zr@C_{28}$ с группами симметрии T_d.

Ключевые слова: модель Хаббарда, функции Грина, энергетический спектр, фуллерен C_{28}

DOI: 10.31857/S0015323020060145

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время большое число исследований посвящено изучению свойств фуллеренов, среди которых можно выделить так называемые малые фуллерены C_n с $n < 60$. В отличие от фуллеренов C_n с $n \geq 60$, у малых фуллеренов нет изомеров, которые бы содержали изолированные пентагоны. Одним из малых фуллеренов является фуллерен C_{28}, который был открыт в 1993 г. в виде эндроэдрального фуллерена $U@C_{28}$ [1]. Исследования показали, что фуллерен C_{28} является нестабильной молекулой, которая стабилизируется при образовании эндофуллеренов $M@C_{28}$ с элементами, которые способны принимать электронные конфигурации M^{4+} [2]. В качестве таких элементов могут выступать d-элементы – Zr, W, Mo, Os, Ti, *f*-элементы – Th, U, Ce. Исследованию свойств фуллерена C_{28} посвящено довольно много работ [3–6].

Из 28 атомов углерода можно построить 2 изомера фуллерена C_{28} с группами симметрии T_d и D_2 [7]. Исследование этих изомеров показало, что фуллерен C_{28} с группой симметрии T_d является более стабильной молекулой, чем C_{28} с группой симметрии D_2 [8]. Фуллерен C_{28} с группой симметрии T_d состоит из 12 пентагонов и 4 гексагонов, как показано на рис. 1. Из диаграммы Шлегеля видно, что фуллерен C_{28} с группой симметрии T_d содержит три неэквивалентных связи (обозначены как *a*, *b* и *c*) и три группы неэквивалентных атомов углерода: $G_1 = \{1, 3, 5, 9, 13, 17, 19, 20, 22, 23, 25, 26\}$, $G_2 = \{2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 116, 18, 21, 24, 27\}$, $G_3 = \{7, 11, 15, 28\}$. Связь *a* связывает между собой два пентагона, связь *b* связывает пентагон и гексагон, связь *c* связывает между собой два гексагона. Множеству G_1 принадлежат атомы, которые находятся в вершинах сочленения двух гексагонов и одного пентагона. Множеству G_2 принадлежат атомы, которые находятся в вершинах сочленения одного гексагона и двух пентагонов. Множеству G_3 принадлежат атомы, которые находятся в вершинах сочленения трех пентагонов.

Исследование ненасыщенных органических молекул и углеродных наносистем показало, что электронные и химические свойства этих систем в основном определяют π-электроны, причем эффективное взаимодействие двух электронов, находящихся на одном узле, составляет ~5 эВ [9, 10]. Для описания электронных свойств наносистем [11–19] широко используется модель Хаббарда [20]. В рамках этой модели были изучены электронные и оптические свойства различных наносистем [10–19]. Так, например, в рамках модели Хаббарда в приближении среднего поля были получены энергетические спектры и спектры оптического поглощения фуллеренов C_{60} [13], C_{70} [14], C_{20} с группами симметрии I_h, D_{5d} и D_{3d} [15], C_{24} с группами симметрии O_h, D_6 и D_{6d} [18], и C_{36} с группой симметрии D_{6h} [19]. В работе [11] были

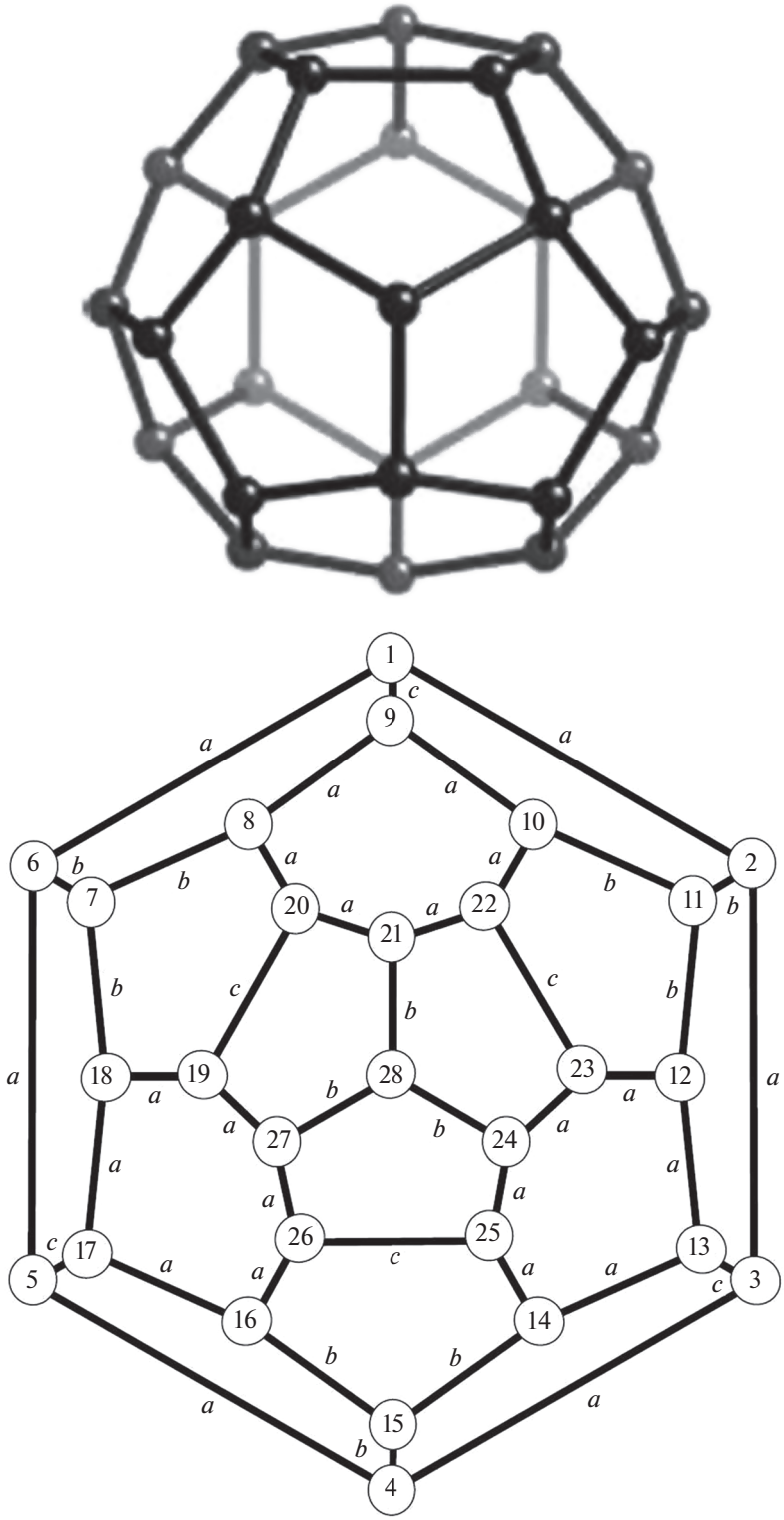

Рис. 1. Фуллерен C_{28} с группой симметрии T_d и его диаграмма Шлегеля с указанием положения атомов углерода и связей между атомами углерода.

исследованы электронные свойства углеродных нанотрубок. Полученные в работах [13, 14] результаты достаточно хорошо согласуются с экспериментальными данными.

Целью данной работы является исследование энергетического спектра фуллерена C_{28} с группой симметрии T_d в рамках модели Хаббарда в приближении среднего поля.

ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ СПЕКТР ФУЛЛЕРЕНА C_{28}

Для описания π-электронной системы фуллерена C_{28} воспользуемся моделью Хаббарда [20]:

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

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 диаграммы Шлегеля (рис. 1), видно, что в фуллерене C_{28} имеется три типа неэквивалентных связей. Этим связям в модели Хаббарда соответствует три интеграла переноса:

$$\begin{gathered} t_{1,2} = t_{2,3} = t_{3,4} = t_{4,5} = t_{5,6} = t_{8,9} = t_{9,10} = \\ = t_{10,22} = t_{21,22} = t_{20,21} = t_{8,20} = t_{12,13} = \\ = t_{13,14} = t_{14,25} = t_{24,25} = t_{23,24} = t_{12,23} = \\ = t_{16,17} = t_{17,18} = t_{18,19} = t_{19,27} = t_{26,27} = t_{16,26} = t_a, \\ t_{2,11} = t_{10,11} = t_{11,12} = t_{4,15} = t_{14,15} = t_{15,16} = \\ t_{6,7} = t_{7,8} = t_{7,18} = t_{21,28} = t_{24,28} = t_{27,28} = t_b, \\ t_{1,9} = t_{3,13} = t_{5,17} = t_{19,20} = t_{22,23} = t_{25,26} = t_c. \end{gathered}$$

Найдем энергетический спектр фуллерена C_{28} в приближении среднего поля. Для этого в гамильтониане (1) сделаем следующую замену:

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

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

Подставляя соотношение (2) в гамильтониан (1), получим гамильтониан модели Хаббарда в приближении среднего поля:

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

где

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

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

$$\begin{cases} \dfrac{dc^+_{1\sigma}}{d\tau} = \varepsilon'_\sigma c^+_{1\sigma} + t_a(c^+_{2\sigma} + c^+_{6\sigma}) + t_c c^+_{9\sigma} \\ \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots \\ \dfrac{dc^+_{28\sigma}}{d\tau} = \varepsilon'_\sigma c^+_{28\sigma} + t_b(c^+_{21\sigma} + c^+_{24\sigma} + c^+_{27\sigma}) \end{cases} \qquad (5)$$

Используя решение системы уравнений (5) найдем Фурье-образы антикоммутаторных функций Грина:

$$\left\langle\left\langle c^+_{j\sigma} \middle| c_{j\sigma} \right\rangle\right\rangle = \frac{i}{2\pi}\sum_{m=1}^{12} \frac{Q_{j,m}}{E - E_m + ih}, \qquad (6)$$

$$E_m = \varepsilon' + e_m, \qquad (7)$$

где

$$\begin{gathered} Q_{x,m} \frac{1}{12} \frac{e_m^2 - 3t_b^2}{3e_m^2 - 2e_m t_c - 3t_b^2 - 4t_a^2}, \quad m = 1,4,7; \\ Q_{x,m} = \frac{1}{4}(2e_m^4 - e_m^2(5t_a^2 + 6t_b^2) + \\ + 11t_a^2 t_b^2)\big/(5e_m^4 - 3e_m^2(5t_a^2 + 3t_b^2 + t_c^2) + 2e_m t_a^2 t_c + 4t_a^4 + \\ + 11t_a^2 t_b^2 + 3t_b^2 t_c^2), \quad m = 8,9,10,11,12; \\ Q_{x,2} = \frac{1}{12}\frac{\sqrt{t_c^2 + 4t_a^2} - t_c}{\sqrt{t_c^2 + 4t_a^2}}; \; Q_{x,3} = \frac{1}{8}\frac{\sqrt{t_c^2 + 4t_a^2} + t_c}{\sqrt{t_c^2 + 4t_a^2}}; \\ Q_{x,5} = \frac{1}{12}\frac{\sqrt{t_c^2 + 4t_a^2} + t_c}{\sqrt{t_c^2 + 4t_a^2}}; \; Q_{x,6} = \frac{1}{8}\frac{\sqrt{t_c^2 + 4t_a^2} - t_c}{\sqrt{t_c^2 + 4t_a^2}}; \\ Q_{y,m} \frac{1}{12} \frac{e_m^2 - e_m t_c}{3e_m^2 - 2e_m t_c - 3t_b^2 - 4t_a^2}, \quad m = 1,4,7; \\ Q_{y,m} = \frac{1}{4}(e_m^4 - e_m^2(5t_a^2 + 3t_b^2 + 2t_c^2) + e_m t_a^2 t_c + \\ + 3t_b^2 t_c^2)\big/(5e_m^4 - 3e_m^2(5t_a^2 + 3t_b^2 + t_c^2) + 2e_m t_a^2 t_c + \\ + 4t_a^4 + 11t_a^2 t_b^2 + 3t_b^2 t_c^2), \quad m = 8,9,10,11,12; \\ Q_{y,2} = \frac{1}{12}\frac{\sqrt{t_c^2 + 4t_a^2} + t_c}{\sqrt{t_c^2 + 4t_a^2}}; \; Q_{y,3} = \frac{1}{8}\frac{\sqrt{t_c^2 + 4t_a^2} - t_c}{\sqrt{t_c^2 + 4t_a^2}}; \\ Q_{y,5} = \frac{1}{12}\frac{\sqrt{t_c^2 + 4t_a^2} - t_c}{\sqrt{t_c^2 + 4t_a^2}}; \; Q_{y,6} = \frac{1}{8}\frac{\sqrt{t_c^2 + 4t_a^2} + t_c}{\sqrt{t_c^2 + 4t_a^2}}; \\ Q_{z,2} = Q_{z,3} = Q_{z,5} = Q_{z,6} = 0; \\ Q_{z,m} \frac{1}{4} \frac{e_m^2 - e_m t_c - 4t_a^2}{3e_m^2 - 2e_m t_c - 3t_b^2 - 4t_a^2}, \quad m = 1,4,7; \\ Q_{z,m} = \frac{3}{4}(e_m^4 - e_m^2(5t_a^2 + t_c^2) + e_m t_a^2 t_c + \\ + 4t_a^4)\big/(5e_m^4 - 3e_m^2(5t_a^2 + 3t_b^2 + t_c^2) + 2e_m t_a^2 t_c + 4t_a^4 + \\ + 11t_a^2 t_b^2 + 3t_b^2 t_c^2), \quad m = 8,9,10,11,12; \\ x \in G_1, \quad y \in G_2, \quad z \in G_3. \end{gathered} \qquad (8)$$

Таблица 1. Энергетический спектр фуллерена C_{28} с группой симметрии T_d: значения энергии уровней, кратность их вырождения и неприводимые представления группы T_d, к которым они относятся)

№	e_j, мВ	E_j, мВ	g_j	$E(\Gamma_j)$
1	–4.425	–9.265	1	$E_1(a_1)$
2	–3.648	–8.488	3	$E_{12}(t_2)$
3	–2.382	–7.222	3	$E_{11}(t_2)$
4	–2.205	–7.045	2	$E_2(e)$
5	–1.196	–6.036	3	$E_3(t_1)$
6	–0.414	–5.254	3	$E_{10}(t_2)$
7	–0.358	–5.198	1	$E_4(a_1)$
8	1.196	–3.644	2	$E_5(e)$
9	2.205	–2.635	3	$E_6(t_1)$
10	2.815	–2.025	3	$E_8(t_2)$
11	3.629	–1.211	3	$E_9(t_2)$
12	3.774	–1.066	1	$E_7(a_1)$

$$
\begin{gathered}
e_1 = -\frac{2}{3}\sqrt{t_c^2 + 12t_a^2 + 9t_b^2}\sin\left(\frac{\varphi}{3} + \frac{\pi}{6}\right) + \frac{t_c}{3}, \\
e_2 = \frac{1}{2}(t_c - \sqrt{t_c^2 + 4t_a^2}), \quad e_3 = -\frac{1}{2}(t_c + \sqrt{t_c^2 + 4t_a^2}), \\
e_4 = -\frac{2}{3}\sqrt{t_c^2 + 12t_a^2 + 9t_b^2}\cos\left(\frac{\varphi}{3} + \frac{\pi}{3}\right) + \frac{t_c}{3}, \\
e_5 = \frac{1}{2}(t_c + \sqrt{t_c^2 + 4t_a^2}), \quad e_6 = \frac{1}{2}(-t_c + \sqrt{t_c^2 + 4t_a^2}), \\
e_7 = \frac{2}{3}\cdot\sqrt{t_c^2 + 12t_a^2 + 9t_b^2}\cos\left(\frac{\varphi}{3}\right) + \frac{t_c}{3}, \\
e_8 = x_1, \ e_9 = x_2, \ e_{10} = x_3, \ e_{11} = x_4, \ e_{12} = x_5, \\
\varphi = \arccos\left(\frac{t_c(t_c^2 + 18t_a^2 - 27t_b^2)}{(t_c^2 + 12t_a^2 + 9t_b^2)^{3/2}}\right),
\end{gathered} \tag{9}
$$

где x_1, x_2, x_3, x_4, x_5 являются корнями следующего уравнения

$$
\begin{gathered}
x^5 - (5t_a^2 + 3t_b^2 + t_c^2)x^3 + t_a^2 t_c x^2 + \\
+ (11t_a^2 t_b^2 + 4t_a^4 + 3t_b^2 t_c^2)x - 7t_a^2 t_b^2 t_c = 0.
\end{gathered} \tag{10}
$$

Как известно, энергетический спектр квантовой системы определяется полюсами функции Грина [21]. Следовательно, величины E_m, которые входят в функцию Грина (6), определяют энергетический спектр фуллерена C_{28} с группой симметрии T_d. Как видно из соотношения (7), величины e_m, которые определяются соотношениями (8), характеризуют энергетический спектр фуллерена C_{28} относительно энергии ε'. Таким образом, в энергетической зоне фуллерена C_{28} энергетические уровни сосредоточены вблизи энергии ε', которая определяется соотношением (4).

Энергетические состояния фуллерена C_{28} с группой симметрии T_d можно классифицировать в соответствии с неприводимыми представлениями группы T_d. Как известно, группа T_d имеет два одномерных неприводимых представлений a_1, a_2; одно двумерное неприводимое представление e; и два трехмерных неприводимых представлений t_1, t_2 [22]. Можно показать, что энергетические состояния фуллерена C_{28}, определяемые полюсами функции Грина (6), связаны с неприводимыми представлениями группы T_d следующим образом: $E_1(a_1)$, $E_2(e)$, $E_3(t_1)$, $E_4(a_1)$, $E_5(e)$, $E_6(t_1)$, $E_7(a_1)$, $E_8(t_2)$, $E_9(t_2)$, $E_{10}(t_2)$, $E_{11}(t_2)$, $E_{12}(t_2)$.

Каждый энергетический уровень квантовой системы характеризуется степенью его вырождения, которая связана со спектральной плотностью энергетических состояний следующим образом [13, 14]:

$$
g_i = \sum_{j=1}^{N} Q_{j,i}, \tag{11}
$$

где N – число узлов в наносистеме.

Подставляя величины $Q_{j,i}$, которые определяются соотношениями (8), в формулу (11), получим для степеней вырождения энергетических уровней фуллерена C_{28} следующие значения:

$$
\begin{gathered}
g_1 = g_4 = g_7 = 1, \quad g_2 = g_5 = 2, \\
g_3 = g_6 = g_8 = g_9 = g_{10} = g_{11} = g_{12} = 3.
\end{gathered} \tag{12}
$$

Таким образом, соотношения (7) и (12) описывают энергетический спектр фуллерена C_{28} с группой симметрии T_d в модели Хаббарда в приближении среднего поля. Результаты данных вычислений приведены в табл. 1, а также на рис. 2. Из данных вычислений следует, что энергетический спектр фуллерена C_{28} с группой симметрии T_d состоит из 12 энергетических состояний, из которых 3 энергетических состояний не вырождены, 2 энергетических состояния являются двукратно вырожденными, 7 энергетических состояний являются трехкратно вырожденными.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как показали исследования, выполненные в работе [5], в фуллерене C_{28} с группой симметрии T_d расстояния между атомами углерода имеют следующие значения:

$$
x_a = 1.431 \text{ Å}, \quad x_b = 1.455 \text{ Å}, \quad x_c = 1.510 \text{ Å}. \tag{13}
$$

Для получения численных значений для интегралов переноса воспользуемся следующим соотношением [14, 15]:

$$
t_s = -8957.33\exp(-6.0207x_s). \tag{14}
$$

Подставляя (13) в формулу (14), мы получим численные значения для интегралов переноса, которые соответствуют фуллерену C_{28} с группой симметрии T_d:

$$t_a = -1.62359 \text{ мВ}, t_b = -1.40515 \text{ мВ}, \quad t_c = -1.00905 \text{ мВ}. \tag{15}$$

Подставляя численные значения для интегралов переноса (13) в соотношения (7), получим для фуллерена C_{28} численные значения для величин e_k, которые приведены в табл. 1. Теперь подставляя численные значения для e_k из табл.1, а также численное значение для $\varepsilon' = -4.84$ мВ [13] в соотношение (7) получим энергетический спектр фуллерена C_{28} с группой симметрии T_d. Результаты вычислений приведены также в табл. 1 и на рис. 2.

Из соотношений (7), (11), рис. 2 и табл. 1 следует, что в основном состоянии у фуллерена C_{28} с группой симметрии T_d связывающая молекулярная орбиталь, которой соответствует энергетический уровень $E_4(a_1)$ не содержит электронов, а энергетический уровень, который соответствует энергии $E_{10}(t_2)$, трехкратно вырожден и содержит четыре электрона. Тогда согласно правилу Хунда [23], электроны, находящиеся на трехкратно вырожденном энергетическом уровне $E_{10}(t_2)$, должны располагаться на разных орбиталях. Таким образом, у фуллерена C_{28} на энергетическом уровне $E_{10}(t_2)$ находятся два неспаренных электрона. Наличие двух неспаренных электронов и незанятой связывающей орбитали должно приводить к тому, что данная молекула будет обладать довольно высокой химической активностью. Стабилизацию фуллерена C_{28} за счет связывания двух неспаренных электронов, находящихся на энергетическом уровне $E_{10}(t_2)$, и размещении еще двух электронов на связывающей орбитали с энергией $E_4(a_1)$ можно осуществить при помощи образования эндофуллеренов $M@C_{28}$ с элементами, которые помещаются во внутрь фуллерена и способны принимать электронные конфигурации M^{4+}. При образовании эндоэдральных фуллеренов $M@C_{28}$, четыре валентных электрона атома металла переходят в оболочку фуллерена C_{28}. Считается, что внедрение атома металла внутрь фуллерена не приводит к существенному изменению его энергетических уровней. Поэтому в первом приближении можно считать, что влияние внедренного атома приводит лишь к добавлению лишних электронов в остов фуллерена [24]. Четыре электрона, перешедшие с атома металла на фуллерен C_{28}, займут энергетические уровни $E_{10}(t_2)$ и $E_4(a_1)$.

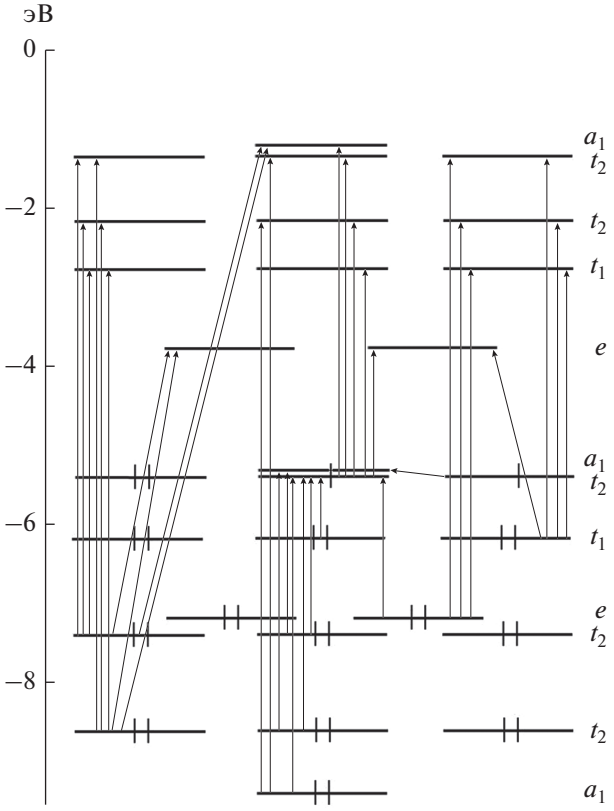

Рис. 2. Энергетический спектр C_{28} с группой симметрии T_d.

Проведенные исследования показали [5], что эндоэдральный фуллерен $Zr@C_{28}$, как и фуллерен C_{28}, обладает группой симметрии T_d, а расстояния между атомами углерода в этой молекуле имеют следующие значения:

$$x_a = 1.458 \text{ Å}, \quad x_b = 1.462 \text{ Å}, \quad x_c = 1.502 \text{ Å}. \tag{16}$$

Подставляя (16) в соотношение (14), мы получим численные значения для интегралов переноса у $Zr@C_{28}$:

$$t_a = -1.38 \text{ мВ}, t_b = -1.34716 \text{ мВ}, \quad t_c = -1.05884 \text{ мВ}. \tag{17}$$

Подставляя численные значения для интегралов переноса (17) в соотношения (9), получим для фуллерена C_{28} численные значения для величин e_k, которые приведены в табл. 2.

Из соотношения (4) следует, что при помещении атома металла во внутрь фуллерена происходит смещение энергии ε':

$$\varepsilon' = \begin{cases} \varepsilon'_{C_n}, & \text{для } C_n \\ \varepsilon'_{C_n} + qU/n, & \text{для } M^{+q}@C_n^{-q} \end{cases}, \tag{18}$$

Таблица 2. Энергетический спектр эндоэдрального фуллерена $Zr@C_{28}$ с группой симметрии T_d: значения энергии уровней, кратность их вырождения и неприводимые представления группы T_d, к которым они относятся

№	e_j, мВ	E_j, мВ	g_j	$E(\Gamma_j)$
1	–3.978	–8.009	1	$E_1(a_1)$
2	–3.278	–7.309	3	$E_{12}(t_2)$
3	–2.064	–6.095	3	$E_{11}(t_2)$
4	–2.007	–6.039	2	$E_2(e)$
5	–0.949	–4.980	3	$E_3(t_1)$
6	–0.455	–4.487	3	$E_{10}(t_2)$
7	–0.432	–4.464	1	$E_4(a_1)$
8	0.949	–3.822	2	$E_5(e)$
9	2.007	–2.024	3	$E_6(t_1)$
10	2.610	–1.421	3	$E_8(t_2)$
11	3.187	–0.844	3	$E_9(t_2)$
12	3.352	–0.680	1	$E_7(a_1)$

где ε'_{C_n} – это ε', который соответствует фуллерену C_n; q – число электронов, перешедших с атома металла на фуллерен C_n.

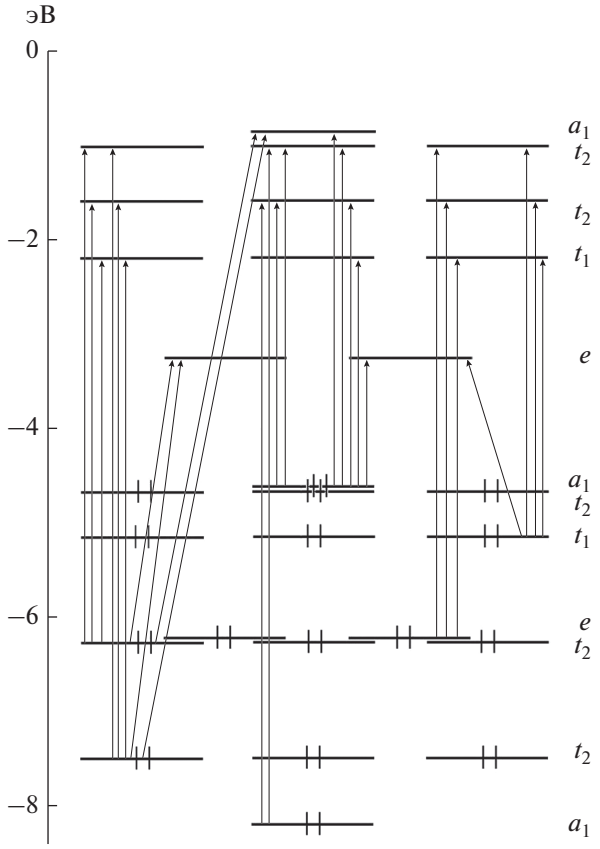

Рис. 3. Энергетический спектр $Zr@C_{28}$ с группой симметрии T_d.

Из соотношения (18) получим, что для $Zr@C_{28}$:

$$\varepsilon'_{Zr@C_{28}} = \varepsilon'_{C_{28}} + 4U/28 = -4.03 \text{ мВ}, \qquad (19)$$

где $\varepsilon'_{C_{28}} = -4.84$ мВ [13], $U = 5.662$ мВ [10].

Подставляя численные значения для e_k из табл. 2, а также $\varepsilon'_{Zr@C_{28}}$ из (19) в соотношение (7), получим энергетический спектр эндроэдрального фуллерена $Zr@C_{28}$ с группой симметрии T_d. Результаты вычислений приведены в табл. 2, а также на рис. 3.

Одной из важнейших характеристик молекулы является спектр оптического поглощения. Используя полученные выше энергетические спектры молекул C_{28} и $Zr@C_{28}$ с группой симметрии T_d, можно найти переходы, которые формируют оптические спектры этих молекул. С помощью теории групп [25] найдем, какие переходы у молекул C_{28} и $Zr@C_{28}$ разрешены, а также запрещены с точки зрения симметрии.

Можно показать, что в энергетическом спектре молекулы с группой симметрии T_d разрешены переходы

$$t_1 \leftrightarrow \{a_2, e, t_1, t_2\}, \; t_2 \leftrightarrow \{a_1, e, t_1, t_2\} \qquad (20)$$

и запрещены переходы

$$a_1 \leftrightarrow \{a_1, a_2, e, t_1\}, \; a_2 \leftrightarrow \{a_1, a_2, e, t_2\}, \; e \leftrightarrow e. \qquad (21)$$

Из энергетических спектров фуллерена C_{28} и эндроэдрального фуллерена $Zr@C_{28}$ с группой симметрии T_d, представленных на рис. 2 и 3, и соотношений (17), (18) следует, что у фуллерена C_{28} имеется 32 разрешенных перехода, а у эндроэдрального фуллерена $Zr@C_{28}$ имеется 26 разрешенных переходов. Остальные переходы являются запрещенными. Из рис. 2 и 3 видно, в результате внедрения атома Циркония в фуллерен C_{28} энергетические уровни $E_{10}(t_2)$ и $E_4(a_1)$ становятся полностью заполненными. В результате этого восемь разрешенных переходов с более низко лежащих энергетических уровней на энергетические уровни $E_{10}(t_2)$ и $E_4(a_1)$ исчезают и появляются два разрешенных перехода с энергетического уровня $E_4(a_1)$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование фуллерена C_{28} с группой симметрии T_d в рамках модели Хаббарда в приближении среднего поля показало, что в основном состоянии в этом фуллерене энергетический уровень $E_{10}(t_2)$ трижды вырожден и содержит два неспаренных электрона, которые располагаются на разных орбиталях. При этом связывающая молекулярная орбиталь, которой соответствует энергетический уровень $E_4(a_1)$, не содержит

электронов. Это приводит к тому, что фуллерен C_{28} с группой симметрии T_d является неустойчивой молекулой. Образование же эндофуллерена $Zr@C_{28}$ приводит к образованию устойчивой молекулы за счет перехода четырех электронов от атома циркония на энергетические уровни $E_{10}(t_2)$ и $E_4(a_1)$ фуллерена C_{28}. Кроме того, данные исследования показали, что в формировании оптических спектров поглощения молекул C_{28} и $Zr@C_{28}$ участвуют 32 и 26 разрешенных переходов соответственно.

Отметим также, что исследования оптических свойств фуллеренов C_{60} и C_{70}, выполненные в рамках модели Хаббарда в работах [13, 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.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Guo T., Diener M.D., Chai Y., Alford M.J., Haufler R.E., McClure S.M., Ohno T., Weaver J.H., Scuseria G.E., Smalley R.E.* Uranium Stabilization of C_{28}: A Tetravalent Fullerene// Science. 1993. V. 257. P. 1661–1664.
2. *Еняшин А.Н., Ивановская В.В., Макурин Ю.Н., Ивановский А.Л.* Моделирование структуры и электронного строения конденсированных фаз малых фуллеренов C_{28} и $Zn@C_{28}$// ФТТ. 2004. Т. 48. С. 1522–1525.
3. *Еняшин А.Н., Ивановский А.Л.* Новые автоинтеркалированные гипералмазы C_{28}, $Ti@C_{28}$ и $Zn@C_{28}$: кристаллическая структура, упругие и электронные свойства// Письма в ЖЭТФ. 2007. Т. 86. С. 609–615.
4. *Dunk P.W., Kaiser N.K., Mulet-Gas M., Rodríguez-Fortea A., Poblet J.M., Shinohara H., Hendrickson C.L., Marshall A.G., Kroto H.W.* The Smallest Stable Fullerene, M@C28 (M = Ti,Zr,U): Stabilization and Growth from Carbon Vapor // J. Am. Chem. Soc. 2012. V. 134. P. 9380–9389.
5. *Miralrio A., Sansores L.E.* On the search of stable, aromatic and ionic endohedral compounds of C28: A theoretical study// J. Comput. Theor. Chem. 2016. V. 1083. P. 53–63.
6. *Gomez-Torres A., Esper R., Dunk P.W., Molares-Martínez R., Rodríguez-Fortea A., Echegoyen L., Poblet J.M.* Small cage Uranofullerenes: 27 years after their first observation // Helv. Chim. Acta. 2019. V. 46. P. 1–8.
7. *Fowler P.W., Manolopoulous D.E.* An atlas of fullerenes. Clarendon: Oxford, 1995. 256 p.
8. *Mishra R.K., Lin Y.-T., Lee S.-L.* Growth mechanism of C_{28}(Td) fullerene: energetics and 28transition-state structures analysis // Chem. Phys. Lett. 1999. V. 313. P. 437–444.
9. *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.
10. *Силантьев А.В.* Энергетический спектр и спектр оптического поглощения фуллерена C_{60} в модели Хаббарда // ЖЭТФ. 2015. Т. 148. № 4. С. 749–757.
11. *Иванченко Г.С., Лебедев Н.Г.* Проводимость двухслойных углеродных нанотрубок в рамках модели Хаббарда // ФТТ. 2007. Т. 49. № 1. С. 183–189.
12. *Силантьев А.В.* Исследование наносистем в модели Хаббарда в приближении среднего поля// Изв. Вузов. Поволжский регион. Физ.-мат. науки. 2016. № 1. С. 101–112.
13. *Силантьев А.В.* Энергетический спектр и оптические свойства фуллерена C_{60} в модели Хаббарда // ФММ. 2017. Т. 118. № 1 С. 3–11.
14. *Силантьев А.В.* Энергетический спектр и оптические свойства фуллерена C_{70} в модели Хаббарда // Опт. и спектр. 2018. Т. 124. № 2. С. 159–166.
15. *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.
16. *Силантьев А.В.* Димер в расширенной модели Хаббарда // Известия Вузов. Физика. 2014. Т. 57. № 11. С. 37–45.
17. *Силантьев А.В.* Димер в модели Хаббарда // Известия Вузов. Поволжский регион. Физ.-мат. науки. 2015. № 1. С. 168–182.
18. *Силантьев А.В.* Энергетический спектр и оптические свойства фуллерена C_{24} в модели Хаббарда // ФММ. 2020. Т. 121. № 3 С. 227–234.
19. *Силантьев А.В.* Энергетический спектр и оптические свойства фуллерена C_{36} в модели Хаббарда // Опт. и спектр. 2019. Т. 127. № 2. С. 191–199.
20. *Hubbard J.* Electron correlations in narrow energy bands // Proc. Roy. Soc. London A. 1963. V. 276. 238–257.
21. *Тябликов С.В.* Методы квантовой теории магнетизма. М.: Наука, 1975. 527 с.
22. *Каплан И.Г.* Симметрия многоэлектронных систем. М. Наука, 1969, 427 с.
23. *Собельман И.И.* Введение в теорию атомных спектров. М.: Наука, 1977. 527 с.
24. *Елецкий А.В.* Эндоэдральные структуры // УФН. 2000. Т. 170. № 2. С. 113–142.
25. *Вигнер Е.П.* Теория групп и ее приложения к квантовомеханической теории спектров. М.: ИИЛ, 1961. 564 с.