

ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ СПЕКТР И ОПТИЧЕСКОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ СОЕДИНЕНИЙ ФУЛЛЕРЕНОВ C_{50} И C_{70} С АТОМАМИ ГАЛОГЕНОВ Cl И Br

А. И. Мурзашиев, А. П. Жуманазаров

Марийский государственный университет, физико-математический факультет
424000, Йошкар-Ола, Россия

Поступила в редакцию 5 сентября 2023 г.,
после переработки 21 сентября 2023 г.
Принята к публикации 21 сентября 2023 г.

В рамках приближения статических флуктуаций для модели Хаббарда вычислен энергетический спектр и спектр оптического поглощения соединений $C_{50}Cl_{10}$ и $C_{70}Br_{10}$. Спектры оптического поглощения исследованных систем, вычисленные с учетом того, что углерод в узлах присоединения атомов хлора или брома из гибридизованного sp^2 -состояния переходит в гибридизованное sp^3 -состояние. Кривые спектра оптического поглощения, полученные в рамках предложенной модели, на качественном уровне согласуются с экспериментальными данными.

DOI: 10.31857/S0044451024010097

1. ВВЕДЕНИЕ

Интерес исследователей к изучению соединений на основе фуллеренов в определенной степени связан с поиском новых соединений, кандидатов основы элементной базы для микро- и наноэлектроники. Этот интерес поддерживается также и развитием методов молекулярного дизайна [1]. В этом плане в первую очередь интерес вызывают эндоэдральные фуллерены. Эти соединения представляют собой фуллерен с атомом металла внутри его углеродной оболочки. Электронное строение таких систем с хорошей точностью может быть описано как электронная подсистема чистого без примесей фуллерена, на вакантные энергетические уровни которой добавлены избыточные электроны — валентные электроны атома металла. Таким образом, валентные электроны этого атома металла переходят в π -электронную подсистему фуллерена.

Кроме того, давно уже намечается интерес и к другому типу соединений на основе фуллеренов. По аналогии с эндоэдральными их удобно назвать *экзоэдральными* фуллеренами. В этих соединениях примесные атомы располагаются не внутри фуллерено-

вой оболочки, а на ее поверхности. Такими примесными атомами, как правило, являются атомы химических элементов группы галогенов, например Cl, Br и др., а также группы атомов, содержащие атомы галогенов. Хорошим примером такой группы атомов являются так называемые трифторметильные группы CF_3 . Такие атомы и группы атомов являются сильными окислителями, и присоединение их к фуллерену происходит путем образования ионной химической связи. При этом с узла фуллерена, к которому присоединяется примесный атом, во внешнюю оболочку этого атома уходят π -электроны. В чистом фуллерене все атомы углерода находятся в гибридизованном sp^2 -состоянии, три из четырех валентных атомов углерода задействованы в образовании химических связей (σ -связей) с соседними атомами, а четвертый (негибридный) электрон формирует π -зону. Очевидно, что в узле присоединения при образовании химической связи с присоединенным атомом задействуется и четвертый электрон, который ранее относился к π -подсистеме. Вследствие этого в узле присоединения углерод уже будет находиться не в sp^2 -, а в гибридизованном sp^3 -состоянии. Очевидно, что в результате этого π -электронная подсистема фуллерена теряет не только π -электрон, но и узел, на котором он может находиться. В пользу сказанного говорят результаты работы [2], согласно которым ЯМР-исследования по-

казывают наличие в системе $C_{50}Cl_{10}$ углерода не только в sp^2 -состоянии, но еще и в sp^3 -состоянии.

В ряде наших работ, например в [3–5], показано, что все электронные и оптические свойства фуллеренов почти полностью определяются π -электронной подсистемой. Тогда очевидно, что эти свойства в описанных выше соединениях будут существенным образом зависеть как от количества присоединенных атомов галогенов (или групп атомов), так и от их распределения по поверхности фуллера. Это было убедительно показано нами в работах [6, 7] на примере соединений $C_{60}(CF_3)_{10}$, $C_{70}(CF_3)_{10}$ и $C_{90}Cl_n$. Расчеты в [6, 7] нами были выполнены в приближении статических флуктуаций для модели Хаббарда, подробно описаны в ряде наших работ, например, [3–5, 8–10]. Однако в отличие от чистых или эндоэдральных фуллеренов в работах [6, 7], мы модифицировали использованное в работах [3–5, 8–10] приближение. С учетом того, что в узлах присоединения систем $C_{60}(CF_3)_{10}$, $C_{70}(CF_3)_{10}$ и $C_{90}Cl_n$ углерод находится не в sp^2 -, а в sp^3 -состоянии, энергетический спектр π -электронной подсистемы вычислялся с исключением узлов с sp^3 -гибридизацией. Таким образом, настоящая работа посвящена вычислению энергетического спектра и спектра оптического поглощения соединений $C_{50}Cl_{10}$ и $C_{70}Br_{10}$. Первое соединение было синтезировано и изучено в работе [2, 11], второе в работе [12]. Тут следует сказать, что имеются две работы — [13, 14], в которых была сделана попытка вычислить энергетический спектр систем $C_{50}Cl_{10}$ и $C_{70}Br_{10}$; на наш взгляд, результаты, полученные в этих работах, неверны, так как при их получении не учтен тот факт, что в узлах присоединения углерод находится не в sp^2 -, а в sp^3 -состоянии.

2. МОДЕЛЬ И МЕТОД

Известно, что в углеродных системах с sp^2 -гибридизацией внутриузельное кулоновское взаимодействие велико и может достигать значений порядка 10 эВ [15, 16]. Наиболее корректно системы с такими значениями кулоновского интеграла могут быть описаны в рамках модели Хаббарда [17]. Гамильтониан этой модели можно записать следующим образом:

$$H = \varepsilon \sum_{i,\sigma} \hat{n}_{i,\sigma} + B \sum_{i,j,\sigma} (a_{i,\sigma}^\dagger a_{j,\sigma} + a_{j,\sigma}^\dagger a_{i,\sigma}) + U \sum_i \hat{n}_{i\uparrow} \hat{n}_{i\downarrow}. \quad (1)$$

Здесь первое слагаемое описывает собственную энергию π -электронов, второе учитывает перескоки электронов с узла на узел, а третье — кулоновское взаимодействие электронов на одном узле. Переменные ε , B и U обозначают собственную энергию электронов, интеграл перескока и интеграл кулоновского взаимодействия соответственно. Наконец, $\hat{n}_{i,\sigma} = a_{i,\sigma}^\dagger a_{i,\sigma}$ — оператор числа частиц в узле i со спином σ , а $a_{i,\sigma}^\dagger$, $a_{i,\sigma}$ — операторы рождения и уничтожения электронов со спином σ на i -м узле соответственно. В (1) суммирование по i выполняется по всем атомам системы, а во втором слагаемом по узлам j , соседним с узлами i . Несмотря на простой и понятный вид гамильтониана, задача нахождения энергетического спектра системы с таким гамильтонианом крайне сложна. Существующие приближенные методы работают лишь в пределе, когда интеграл кулоновского взаимодействия $U \gg W$, W — ширина зоны проводимости. Очевидно, что для углеродных систем с sp^2 -гибридизацией эти методы неприменимы, так как согласно [18] $W = 6|B|$, кулоновский интеграл с учетом экранировки $U \approx 7.0$ эВ [16], $B \approx -1.0$ эВ [3].

В работах [3, 4, 19] для нахождения энергетического спектра фуллеренов и углеродных нанотрубок нами было использовано приближение статических флуктуаций (ПСФ). Вкратце суть ПСФ в следующем: для оператора рождения $a_{f\sigma}^\dagger$, взятого в гейзенберговском представлении с мацубаровским временем τ , запишем уравнения движения. После несложных преобразований получаем

$$\frac{da_{f\sigma}^\dagger(\tau)}{d\tau} = \varepsilon_{f\sigma} a_{f\sigma}^\dagger(\tau) + B \sum_{j \neq f} a_{j\sigma}^\dagger(\tau) + U a_{f\sigma}^\dagger(\tau) \Delta n_{f\bar{\sigma}}(\tau). \quad (2)$$

Здесь $\varepsilon_{f\sigma} = \varepsilon + U \langle n_{f\bar{\sigma}} \rangle$, $\bar{\sigma}$ обозначает проекцию спина электрона противоположную σ , $\langle n_{f\bar{\sigma}} \rangle$ — среднее значение оператора $\hat{n}_{f\bar{\sigma}}$, $\Delta n_{f\bar{\sigma}} = \hat{n}_{f\bar{\sigma}} - \langle n_{f\bar{\sigma}} \rangle$. Введя операторы $\tilde{a}_{f\sigma}^\dagger(\tau)$ с помощью представления

$$a_{i\sigma}^\dagger(\tau) = \exp(H_0\tau) \tilde{a}_{i\sigma}^\dagger(\tau) \exp(-H_0\tau), \quad (3)$$

где

$$H_0 = \sum_{i,\sigma} \varepsilon_{i\sigma} n_{i,\sigma} + B \sum_{i,j,\sigma} (a_{i,\sigma}^\dagger a_{j,\sigma} + a_{j,\sigma}^\dagger a_{i,\sigma}),$$

после простых вычислений, считая, что $[H_0, H] \approx 0$, для оператора рождения в представлении Гейзенберга получаем следующее выражение:

$$a_{k\sigma}^\dagger(\tau) = \tilde{a}_{k\sigma}^\dagger(\tau) \frac{1}{2} \left(e^{\frac{U}{2}\tau} + e^{-\frac{U}{2}\tau} \right). \quad (4)$$

Здесь введено обозначение

$$\bar{a}_{k\sigma}^\dagger(\tau) = e^{H_0\tau} a_{k\sigma}^\dagger(0) e^{-H_0\tau}.$$

Другими словами, для нахождения $a_{f\sigma}^\dagger(\tau)$ необходимо найти $\bar{a}_{f\sigma}^\dagger(\tau)$. Для нахождения $\bar{a}_{f\sigma}^\dagger(\tau)$ запишем уравнения движения:

$$\frac{d\bar{a}_{k\sigma}^\dagger(\tau)}{d\tau} = \varepsilon_k \bar{a}_{k\sigma}^\dagger(\tau) + B \sum_{j \neq k} \bar{a}_{j\sigma}^\dagger(\tau). \quad (5)$$

Таким образом, для нахождения операторов в представлении Гейзенберга необходимо решить (5) — систему линейных дифференциальных уравнений. В применении к конкретному фуллерену число уравнений в системе равно числу узлов фуллерена. Решив (5), находим $\bar{a}_{k\sigma}^\dagger(\tau)$ и с помощью (4) находим операторы рождения в представлении Гейзенберга $a_{k\sigma}^\dagger(\tau)$. Зная эти операторы, находим антикоммутирующие функции Грина

$$G_{k\sigma}(\tau) = \theta(\tau) \left\langle \left[a_{k\sigma}^\dagger(\tau), a_{k\sigma}(0) \right]_+ \right\rangle \quad (6)$$

и корреляционные функции

$$\varphi_{ik\sigma}(\tau) = \theta(\tau) \left\langle \left[a_{i\sigma}^\dagger(\tau), a_{k\sigma}(0) \right]_+ \right\rangle. \quad (7)$$

Здесь квадратные скобки $[\dots]_+$ обозначают антикоммутатор, а $\theta(\tau)$ — известная разрывная функция, равная единице при положительных значениях аргумента и нулю — при отрицательных. Зная функции Грина, можно найти энергетический спектр системы как полюса фурье-образа просуммированной по всем узлам функции Грина. Для каждого конкретного фуллерена просуммированная по всем узлам функция Грина будет иметь вид

$$G(\tau) = \sum_k M_k e^{E_k \tau}, \quad (8)$$

здесь E_k и M_k — значения энергии уровня и кратности вырождения этого уровня соответственно. Очевидно, что все M_k имеют целочисленные значения и их сумма равна числу узлов фуллерена.

Анализ полученных результатов показывает, что суть ПСФ состоит в следующем: выражение (4) получено с точным учетом внутриузельного кулоновского отталкивания в пренебрежении при этом перескоками электронов с узла на узел, а система (5) точно учитывает процессы перескока электронов с узла на узел, при этом внутриузельным кулоновским отталкиванием пренебрегается. Таким образом, ПСФ точно учитывает два основных процесса в системе, но пренебрегает процессами их интерференции. Очевидно, если «включить» интерференцию этих процессов, возникнет необходимость

учета процессов с переворотом спинов электронов. Эти процессы приводят к эффекту Кондо [20], к ферро- и антиферромагнитному упорядочению, к конкуренции зарядового упорядочения и куперовского спаривания (сверхпроводимости) [21]. Все эти процессы имеют место при низких температурах. То есть область применения ПСФ — температуры порядка комнатных.

Применение описанного метода в работах [3–5, 8–10] показало, что энергетический спектр фуллеренов с учетом внутриузельного кулоновского взаимодействия разбивает π -электронную подсистему на две группы уровней — «верхнюю» и «нижнюю» хаббардовские подзоны. Состояния «нижней» хаббардовской подзоны соответствуют состояниям электронов с однократным занятием ими узла, «верхней» — с двукратным занятием узла. «Нижняя» хаббардовская подзона полностью заполнена, «верхняя» — полностью вакантна. В таких системах каждый энергетический уровень кратностью вырождения M уже заполнен не M электронами со спином «вверх» и M электронами со спином «вниз», а M электронами с произвольной ориентацией спина.

Энергетический спектр фуллеренов напрямую невозможно измерить. Более или менее достоверно удастся измерить плотность электронных состояний, которую можно построить из вычисленного энергетического спектра. К сожалению, такие эксперименты сложны и редко встречаются в литературе. Наиболее часто измеряемой характеристикой фуллеренов является их спектр оптического поглощения (СОП). Почти каждая работа, посвященная синтезу того или иного фуллерена, изомера, содержит измеренную кривую СОП.

В связи со сказанным большой практический интерес представляет задача о нахождении зависимости интенсивности поглощения электромагнитного излучения от его частоты. Очевидно, что эта характеристика полностью определяется энергетическим спектром. Зная энергетический спектр и симметрию фуллерена, можно найти правила отбора для разрешенных между различными энергетическими уровнями переходов. Предполагая, что интенсивность каждого перехода не зависит от энергетических уровней E_k и E_i , переход между которыми идет с поглощением фотона энергии $\hbar\omega$, пользуясь правилом Ферми [22], можно найти интенсивность поглощения по формуле

$$\text{In}(\hbar\omega) \sim \sum_{k,i} M_k M_i \frac{\delta}{(E_k - E_i - \hbar\omega)^2 + \delta^2}. \quad (9)$$

Здесь δ — феноменологический параметр, учитывающий затухание электронных состояний, M_k , M_i — кратности вырождения энергетических уровней E_k и E_i соответственно. В (9) суммирование идет по всем переходам между заполненными и вакантными уровнями, переходы между которыми разрешены правилами отбора. В ряде работ [8, 23, 24] мы пользовались именно этим способом нахождения интенсивности поглощения. Несмотря на приближенность этой формулы, наши кривые СОП, полученные этим методом, на хорошем качественном уровне совпадают с экспериментальными данными.

Более точную формулу для нахождения зависимости интенсивности поглощения от частоты поглощаемых электромагнитных волн можно найти, если воспользоваться формулой Кубо, согласно которой обобщенная восприимчивость системы может быть записана:

$$\sigma(\omega) = \text{const} \sum_{i,j,\sigma} \wp_{ik\sigma}(\tau) \wp_{kji\sigma}(\tau) \Big|_{\omega}. \quad (10)$$

Здесь $\Big|_{\omega}$ означает взятие фурье-образа от выражения, стоящего слева. В рамках ПСФ можно получить выражения для корреляционных функций $\wp_{ik\sigma}(\tau)$. Для фуллеренов выражения для этих функций будут иметь вид

$$\wp_{ik}(\tau) = \sum_{\alpha} W_{\alpha}^{(ik)} e^{E_{\alpha}^{(ik)} \tau}, \quad (11)$$

где $W_{\alpha}^{(ik)}$ — числа, различные для каждой конкретной системы и каждой конкретной корреляционной функции, а $E_{\alpha}^{(ik)}$ — значения определенных энергетических уровней изучаемой системы. Учитывая, что мнимая часть обобщенной восприимчивости отвечает за поглощение, для кривой спектра оптического поглощения получаем следующее выражение:

$$\text{Im} \chi(\omega) \sim \sum_{\alpha,\beta} \frac{W_{\alpha}^{(ik)} W_{\beta}^{(ki)} [n(E_{\alpha}^{(ik)}) - n(E_{\beta}^{(ki)})] \delta}{(E_{\alpha}^{(ik)} - E_{\beta}^{(ki)} - \omega)^2 + \delta^2}. \quad (12)$$

Здесь $n(x)$ — функция фермиевского распределения, которая в нашем случае может быть с большой точностью представлена в виде

$$n(x) = \begin{cases} 1, & x < 0, \\ 0, & x > 0, \end{cases} \quad (13)$$

δ — первоначально, в теории функций Грина [25], бесконечно малая величина, обеспечивающая правильный выбор контура интегрирования, в случае

же конкретных систем δ — феноменологический параметр, учитывающий затухание электронных состояний открытой системы. Из (12) видно, что выражение $[n(E_{\alpha}^{(ik)}) - n(E_{\beta}^{(ki)})]$ в числителе обеспечивает отбор, чтобы переходы шли только между заполненными и вакантными состояниями. Отбор по состояниям, между которыми переход возможен, определяется тем, какие слагаемые вошли в выражения для корреляционных функций (11). Множители $W_{\alpha}^{(ik)}$ и $W_{\beta}^{(ki)}$ задают интенсивность каждой линии поглощения. Анализ формулы (12), над которым авторы продолжают работать, свидетельствует о том, что (12) содержит в себе переходы, как разрешенные, так и запрещенные правилами отбора. Первые переходы лежат в коротковолновой области, вторые, запрещенные, — в области длинных волн. Это утверждение, в тот момент еще в качестве гипотезы, было выдвинуто нами в работах [8, 26].

3. ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ СПЕКТР И ОПТИЧЕСКОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ СОЕДИНЕНИЯ $C_{50}Cl_{10}$

В работе [2] сообщается о синтезе соединения $C_{50}Cl_{10}$. Синтез был осуществлен методом электродугового разряда на угольных электродах в атмосфере гелия с добавлением четырех атомов хлористого углерода. В работе было установлено, что полученное соединение относится к группе симметрии D_{5h} , к которому по «экватору», как показано на рис. 1, присоединены 10 атомов хлора. Авторы ра-

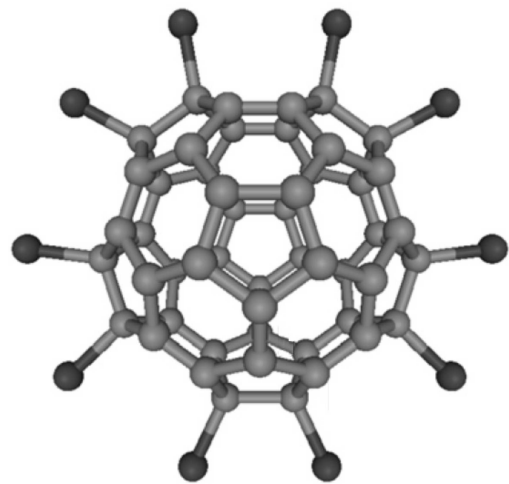


Рис. 1. Изображение соединения $C_{50}Cl_{10}$. Использованы данные из работы [2]

боты [2] предположили, что синтезированное соеди-

нение, будучи размером меньше чем у C_{60} , должно обладать необычными свойствами, которые должны быть следствием высокой кривизны поверхности. Однако из-за малого количества синтезированного соединения, около 2 мг, каких-либо измерений в работе [2] сделать не удалось. Позднее, почти через 10 лет, соединение $C_{50}Cl_{10}$ удалось исследовать более подробно в работе [11]. СОП этого соединения, измеренный в этой работе, приведен на рис. 2. Видно, что на кривой поглощения имеются полосы

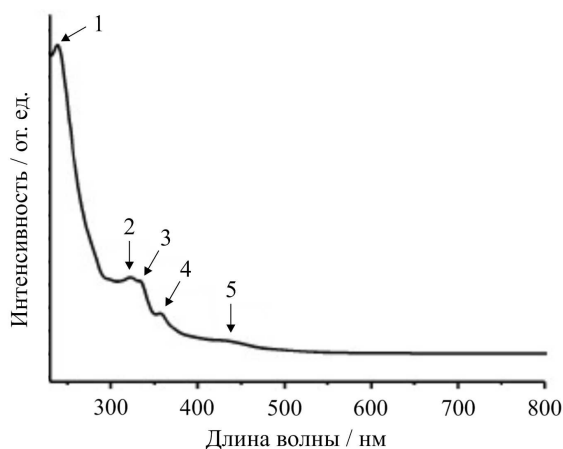


Рис. 2. Спектр оптического поглощения соединения $C_{50}Cl_{10}$. 1 — 238 нм, 2 — 322 нм, 3 — 334 нм, 4 — 356 нм, 5 — 434 нм. Использованы данные из работы [11]

с максимумами 238, 322, 334, 356 нм, а край поглощения имеет место при длине волны $\lambda \sim 450$ нм.

Как говорилось выше, в узлах присоединения атомов галогенов углерод из гибридного sp^2 -состояния переходит в sp^3 -состояние. Вследствие чего эти узлы необходимо убрать из рассмотрения. На рис. 3 приведена диаграмма Шлегеля исследуемого соединения. На рисунке незаполненными кружочками обозначены узлы, свободные от атомов хлора, заполненными — узлы, через которые присоединяются атомы хлора. Вследствие того, что на этих узлах углерод переходит в гибридное sp^3 -состояние, π -электронная подсистема разбивается на две подсистемы, как показано на рис. 4. Видно, атомы хлора разделяют изучаемое соединение на две эквивалентные подсистемы.

Таким образом, для вычисления энергетического спектра исследуемого соединения необходимо вычислить энергетический спектр одного из «кластеров». Методом, описанным выше для системы, диаграмма Шлегеля которой приведена на рис. 4, был вычислен энергетический спектр при значе-

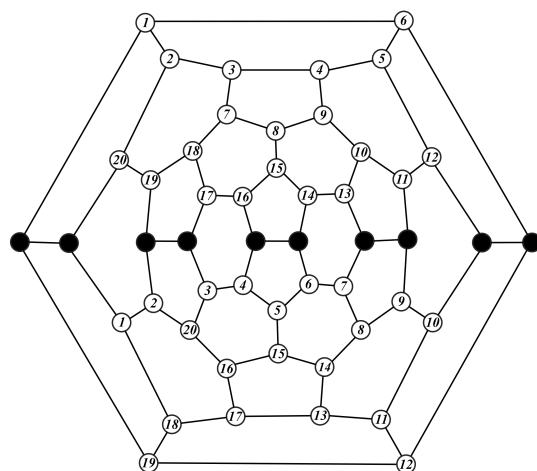


Рис. 3. Диаграмма Шлегеля соединения $C_{50}Cl_{10}$

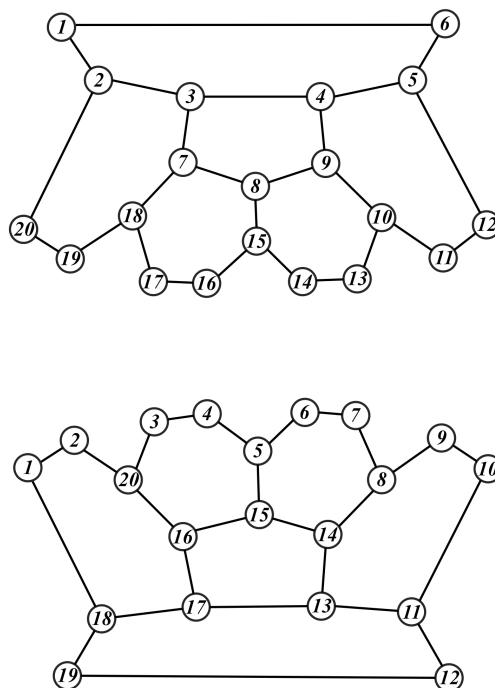


Рис. 4. Диаграмма Шлегеля соединения $C_{50}Cl_{10}$ после исключения узлов с sp^3 -гибридизацией

ниях параметров модели Хаббарда $U = 8.1$ эВ и $B = -1.0$ эВ. Значения энергий уровней и кратности их вырождения приведены в табл. 1.

В каждой ячейке этой таблицы, первое число — энергия уровня в эВ, второе — кратность вырождения уровня. Уровни с отрицательными значениями энергии соответствуют заполненным состояниям, с положительными — вакантным. Заполненные состояния относятся к «нижней» хаббардовской подзоне,

Таблица 1. Энергетический спектр соединения $C_{50}Cl_{10}$ при параметрах $U = 8.1$ эВ, $B = -1$ эВ

−6.725, 1.0	−3.573, 2.0	1.375, 1.0	4.527, 2.0
−6.145, 2.0	−3.050, 1.0	1.955, 2.0	5.050, 1.0
−5.589, 1.0	−2.836, 1.0	2.511, 1.0	5.264, 1.0
−5.517, 2.0	−2.694, 2.0	2.583, 2.0	5.406, 2.0
−4.827, 2.0	−2.273, 2.0	3.273, 2.0	5.827, 2.0
−4.788, 2.0	−1.583, 2.0	3.312, 2.0	6.517, 2.0

вакантные — к «верхней» хаббардовской подзоне. Каждая подзона содержит 12 уровней, из них 8 двукратно вырождены, а 4 однократно. Ширина каждой хаббардовской подзоны равна примерно 5.14 эВ, а щель между заполненными и вакантными состояниями, именуемая ВЗМО-НВМО составляет около 2.9 эВ, здесь ВЗМО — верхняя заполненная молекулярная орбиталь, а НВМО — нижняя вакантная молекулярная орбиталь. СОП, вычисленный нами в соответствие с формулой (12), приведен на рис. 5. Видно, что на теоретической кривой край поглоще-

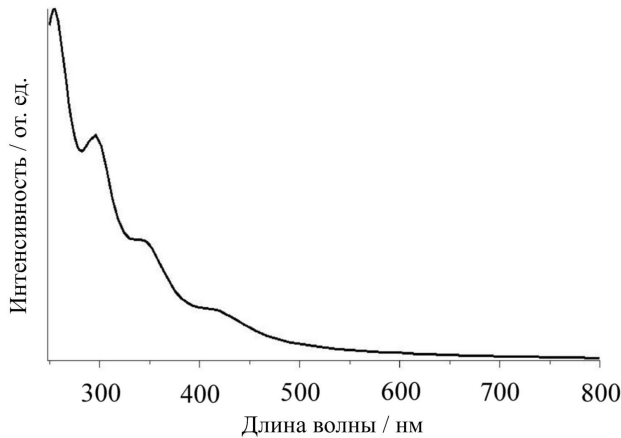


Рис. 5. Теоретическая кривая СОП соединения $C_{50}Cl_{10}$, полученная в настоящей работе

ния такой же, как и на экспериментальной, и соответствует значению ВЗМО-НВМО порядка 2.9 эВ. На кривой также имеются полосы поглощения с максимумами при длинах волн 250, 300 нм, в области длин волн от 320 до 350 нм имеется плато, которое по всей видимости соответствует трем слабо выраженным максимумам при 322, 334, 356 нм.

Таким образом, результаты, полученные в рамках нашей модели и метода, описанных в начале настоящей работы, для соединения $C_{50}Cl_{10}$ на хоро-

шем качественно уровне согласуются с экспериментальными данными работы [11].

4. ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ СПЕКТР И ОПТИЧЕСКОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ СОЕДИНЕНИЯ $C_{70}Br_{10}$

О синтезе соединения $C_{70}Br_{10}$ было сообщено в работе [12]. Синтез проводился с использованием фуллеренов C_{70} . Фуллерен смешивался с некоторым количеством Br_2 . После сушки смеси и определенной обработки получались образцы $C_{70}Br_{10}$ массовой чистоты 99%. Раньше работы [12] в работе [27] была установлена структура этого соединения, группа симметрии, к которой оно относится, оказалась C_s . На рис. 6 и 7 приведены изображения мо-

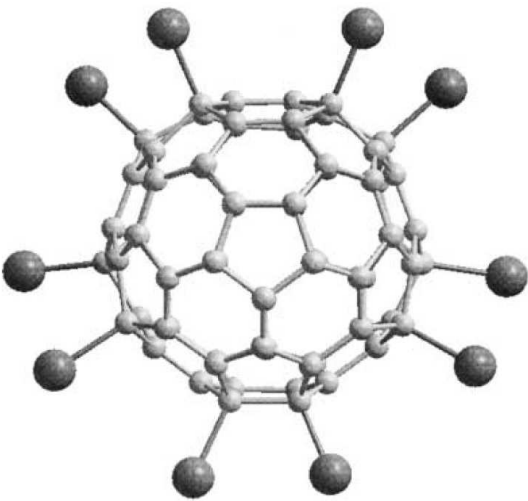


Рис. 6. Изображение молекулы $C_{70}Br_{10}$. Вид с «полюса». Использованы данные из работы [27]

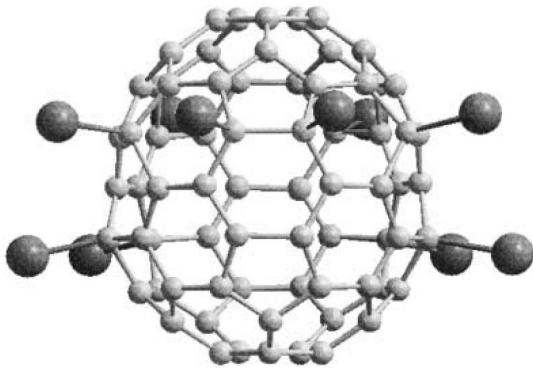


Рис. 7. Изображение молекулы $C_{70}Br_{10}$. Вид с «экватора». Использованы данные из работы [27]

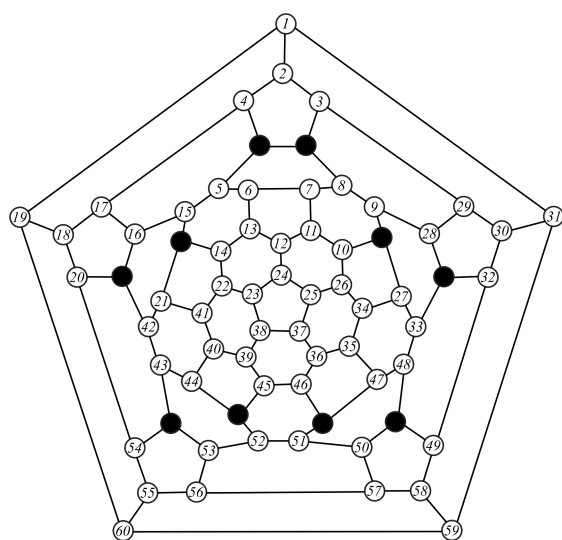


Рис. 8. Диаграмма Шлегеля $C_{70}Br_{10}$. Сплошными кружочками обозначены атомы Br. Использованы данные из работы [27]

лекулы $C_{70}Br_{10}$ в двух ракурсах, данные взяты из работы [12]. На рис. 8 приведена ее диаграмма Шлегеля, данные взяты из работы [27].

В рамках используемой нами модели нет никакой разницы между тем, какой химический элемент, Br или Cl, участвует в соединении, оба элемента образуют связь с атомом углерода, в результате атом углерода в точке присоединения переходит в sp^3 -состояние. Поэтому для получения энергетического спектра и кривой СОП воспользуемся моделью, использованной нами при изучении соединения $C_{50}Cl_{10}$. Таким образом, будем работать с системой, диаграмма Шлегеля которой приведена на рис. 9, где оставлены только те атомы углерода, которые находятся в sp^2 -состоянии.

Энергетический спектр этой системы при значениях параметров модели Хаббарда $U = 7.15$ эВ, $B = -1.0$ эВ приведен в табл. 2. Видно, что он содержит 116 уровней, по 58 уровней в каждой хаббардовской подзоне. Среди всех уровней два уровня, по одному в каждой подзоне, двукратно вырождены, остальные не вырождены. Ширина каждой хаббардовской подзоны равна примерно 5.33 эВ, а щель между ними составляет около 1.82 эВ.

Кривая СОП, вычисленная таким же способом, как и для системы $C_{50}Cl_{10}$, приведена на рис. 10. Экспериментальная кривая СОП, полученная на основании данных из работы [12], приведена на рис. 11. Видно, что на экспериментальной и теорети-

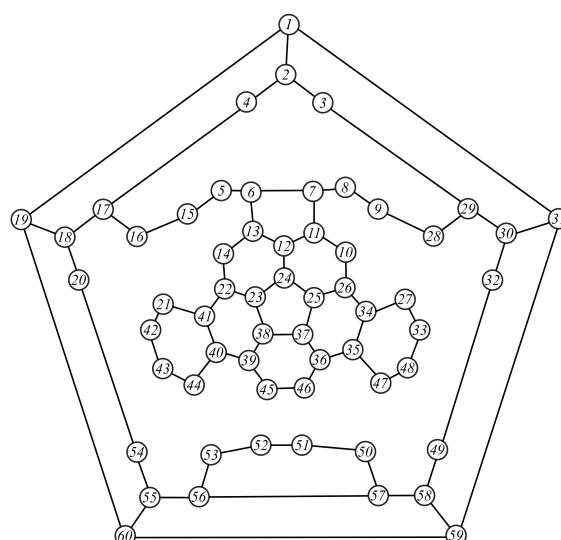


Рис. 9. Диаграмма Шлегеля, изображающая только атомы в sp^2 -состоянии соединения $C_{70}Br_{10}$

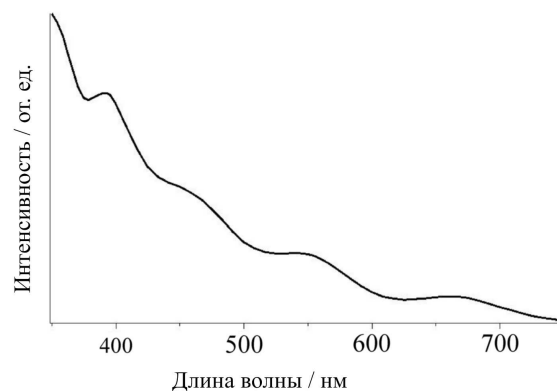


Рис. 10. Кривая СОП $C_{70}Br_{10}$, полученная в настоящей работе с помощью формулы (12)

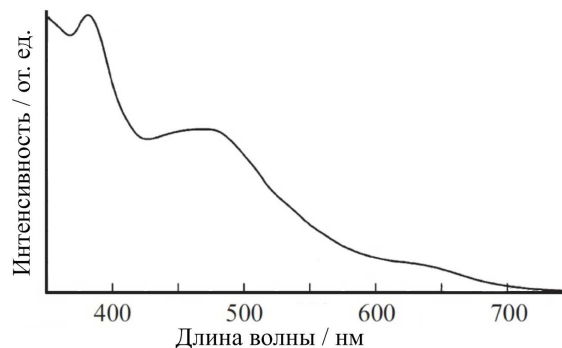


Рис. 11. Кривая СОП $C_{70}Br_{10}$, полученная на основании данных из работы [12]

Таблица 2. Энергетический спектр соединения $C_{70}Br_{10}$ при параметрах $U = 7.15$ эВ, $B = -1$ эВ

−6.336, 1.0	−3.432, 1.0	0.814, 1.0	3.718, 1.0
−6.293, 1.0	−3.312, 1.0	0.857, 1.0	3.838, 1.0
−5.996, 1.0	−3.021, 1.0	1.154, 1.0	4.129, 1.0
−5.932, 1.0	−3.012, 1.0	1.218, 1.0	4.138, 1.0
−5.882, 1.0	−2.969, 1.0	1.268, 1.0	4.181, 1.0
−5.775, 1.0	−2.790, 1.0	1.375, 1.0	4.360, 1.0
−5.602, 1.0	−2.786, 1.0	1.548, 1.0	4.364, 1.0
−5.500, 1.0	−2.663, 1.0	1.650, 1.0	4.487, 1.0
−5.429, 1.0	−2.575, 2.0	1.721, 1.0	4.575, 2.0
−5.376, 1.0	−2.336, 1.0	1.774, 1.0	4.814, 1.0
−5.309, 1.0	−2.323, 1.0	1.841, 1.0	4.827, 1.0
−5.216, 1.0	−2.289, 1.0	1.934, 1.0	4.861, 1.0
−5.068, 1.0	−2.256, 1.0	2.082, 1.0	4.894, 1.0
−5.009, 1.0	−2.248, 1.0	2.141, 1.0	4.902, 1.0
−4.999, 1.0	−2.243, 1.0	2.151, 1.0	4.907, 1.0
−4.929, 1.0	−2.152, 1.0	2.221, 1.0	4.998, 1.0
−4.925, 1.0	−1.962, 1.0	2.225, 1.0	5.188, 1.0
−4.725, 1.0	−1.875, 1.0	2.425, 1.0	5.275, 1.0
−4.691, 1.0	−1.843, 1.0	2.459, 1.0	5.307, 1.0
−4.575, 2.0	−1.770, 1.0	2.575, 2.0	5.380, 1.0
−4.432, 1.0	−1.730, 1.0	2.718, 1.0	5.420, 1.0
−4.394, 1.0	−1.630, 1.0	2.756, 1.0	5.520, 1.0
−4.382, 1.0	−1.476, 1.0	2.768, 1.0	5.674, 1.0
−4.376, 1.0	−1.417, 1.0	2.774, 1.0	5.733, 1.0
−4.285, 1.0	−1.338, 1.0	2.865, 1.0	5.812, 1.0
−4.263, 1.0	−1.054, 1.0	2.887, 1.0	6.096, 1.0
−4.210, 1.0	−1.018, 1.0	2.940, 1.0	6.132, 1.0
−4.111, 1.0	−1.015, 1.0	3.039, 1.0	6.135, 1.0
−3.792, 1.0	−1.004, 1.0	3.358, 1.0	6.146, 1.0

ческой кривых есть полоса поглощения с максимумом при длине волны $\lambda \approx 400$ нм. На теоретической кривой есть полоса поглощения с широким максимумом в области от 430 нм до 580 нм, на теоретической же в этой области есть две полосы поглощения, которые на кривой проявляются как два «вздутия». На наш взгляд, эти две полосы поглощения соответствуют широкому максимуму при 500 нм на экспериментальной кривой. На обеих кривых, теоретической и экспериментальной, наблюдается граница поглощения при длине волны $\lambda \approx 650\text{--}680$ нм, примерно соответствующей щели ВЗМО-НВМО, рав-

ной 1.82 эВ. В заключение для системы $C_{70}Br_{10}$ кривая СОП была получена также по формуле (9), она приведена на рис. 12.

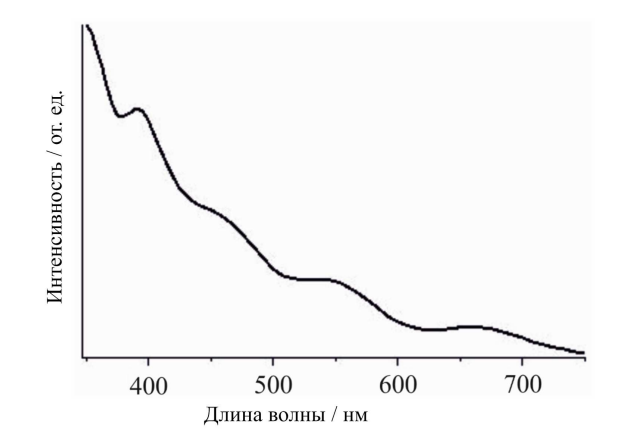


Рис. 12. Кривая СОП $C_{70}Br_{10}$, полученная в настоящей работе с помощью формулы (9)

Сравнение кривых, полученных по формулам (9) и (12), представленных соответственно на рис. 12 и 10, показывает, что они практически не отличаются друг от друга. На основе этого можно предположить, что в системах с низкой симметрией, например C_s , оба метода вычисления СОП на основе формул (9) и (12) дают одинаковые результаты, вследствие того, что в системах с низкой симметрией мы учитываем все переходы, и они не могут быть разделены на «разрешенные» и «запрещенные». Это предположение требует отдельного исследования.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, теоретическое исследование соединений $C_{70}Br_{10}$ и $C_{50}Cl_{10}$ в рамках приближения статических флуктуаций для модели Хаббарда показало, что полученные в рамках этого приближения кривые СОП на качественном уровне согласуются с экспериментальными данными. Это свидетельствует как о применимости модели Хаббарда, так и об адекватности использованного приближения ПСФ. Кроме того, результаты работы также говорят о необходимости учета того факта, что углерод в узлах, через которые происходит присоединение атомов галогенов, из гибридного sp^2 -состояния переходит в sp^3 -состояние.

ЛИТЕРАТУРА

1. Д. В. Конарев, Р. Н. Любовская, Успехи химии **81**, 336 (2012).
2. Su-Yuan Xie, Fei Gao, Xin Lu et al., Science **304**, 699 (2004).
3. А. И. Мурзашев, ЖЭТФ **135**, 122 (2009).
4. Г. И. Миронов, А. И. Мурзашев, ФТТ **53**, 2273 (2011).
5. Т. Э. Арутюнова, Г. И. Миронов, А. И. Мурзашев, ФТТ **54**, 1797 (2012).
6. А. И. Мурзашев, А. П. Жуманазаров, И. Е. Кареев и др., ФТТ **65**, 344 (2023).
7. А. И. Мурзашев, Н. В. Мельникова, А. П. Жуманазаров и др., Оптика и спектроскопия **131**, 691 (2023).
8. А. И. Мурзашев, ФТТ **62**, 484 (2020).
9. А. И. Мурзашев, Т. Э. Назарова, ЖЭТФ **146**, 1026 (2014).
10. А. И. Мурзашев, Е. О. Шадрин, ЖЭТФ **145**, 1161 (2014).
11. Jian-Hua Chen, Zhi-Yong Gao, Qun-Hong Weng et al., Chem. Eur. J. **18**, 3408 (2012).
12. K. N. Semenov, N. A. Charykov, and A.S.Kritchenkov, J. Chem. Eng. Data **58**, 570 (2013).
13. А. В. Силантьев, ФТТ **64**, 750 (2022).
14. А. В. Силантьев, ФТТ **65**, 157 (2023).
15. А. А. Левин, Введение в квантовую химию твердых тел, Химия, Москва (1974).
16. T. O. Wehling, E. Şaşıoğlu, C. Friedrich et al., Phys. Rev. Lett. **106**, 236805 (2011).
17. J. Hubbard, Proc. Royal Soci. **276**, 238 (1963).
18. P. R. Wallace, Phys. Rev. **71**, 622 (1947).
19. Г. И. Миронов, ФММ **102**, 611 (2006).
20. А. А. Абрикосов, Основы теории металлов, Наука, Москва (1987).
21. Р. О. Зайцев, Диаграммные методы в теории сверхпроводимости и ферромагнетизма, Едиториал УРСС, Москва (2010).
22. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, Квантовая механика, Наука, Москва (1989).
23. А. И. Мурзашев, А. П. Жуманазаров, М. Ю. Кокурин, Оптика и спектроскопия **129**, 1111 (2021).
24. А. И. Мурзашев, А. П. Жуманазаров, М. Ю. Кокурин, и др., Оптика и спектроскопия **130**, 979 (2022).
25. А. А. Абрикосов, Л. П. Горьков, И. Е. Дзялошинский, Методы квантовой теории поля в статистической физике, Физматгиз, Москва (1962).
26. И. Е. Кареев, В. П. Бубнов, А. И. Котов и др., ФТТ **59**, 200 (2017).
27. S. I. Troyanov, A. A. Popov, N. I. Denisenko et al., Chem. Int. Ed. **42**, 2395 (2003).