

УДК 539.2

©1994

## ЧИСЛЕННЫЙ РАСЧЕТ ЭЛЕКТРОННОГО И КОЛЕБАТЕЛЬНОГО СПЕКТРОВ ФУЛЛЕРЕНА $C_{60}$ В ПАРАМЕТРИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ СИЛЬНОЙ СВЯЗИ

*Н.В.Хотряков, С.С.Савинский*

В приближении модифицированной схемы Харрисона с матричными элементами, подогнанными под электронные и структурные атомные свойства алмаза и графита, проведен расчет электронных состояний и колебательного спектра углеродного кластера  $C_{60}$  — фуллерена. Получено удовлетворительное согласие с имеющимися экспериментальными данными и расчетами из первых принципов.

Интерес к изучению электронного и колебательного спектров фуллеренов связан с открытием в 90-х годах явления сверхпроводимости в кристаллических фазах легированного фуллерена и возможностью получения в макроскопических количествах кластеров  $C_{60}$ . Приводимые в литературе (см., например, обзоры [1,2]) теоретические расчеты физических свойств фуллеренов, как правило, выполнены исходя из «первых принципов» и требуют больших затрат компьютерных ресурсов. В то же время для расчета физических свойств многих углеродных систем эффективно используется простая эмпирическая модель сильной связи, развитая еще Харрисоном [3]. В предлагаемой работе мы используем для расчета электронного и колебательного спектров фуллерена модифицированную схему Харрисона с параметризованными матричными элементами, предложенными в работе [4] для расчета упругих модулей и зонной структуры алмаза и графита. Заметим, что в литературе для углеродных систем используются различные модификации схемы Харрисона, отличающиеся способом параметризации. Так, в [5] в отличие от настоящей работы не предполагается ортогональность волновых функций электрона на соседних атомах и используется другая параметризация межатомных матричных элементов.

Преимущество рассматриваемой методики заключается в возможности работы в реальном пространстве с гамильтонианом, подогнанным под расчет зонной структуры. В методе используется и ряд допущений: привлечение дополнительной информации в виде экспериментальных данных, выбор класса функций для описания межорбитальных матричных элементов, использование приближения парных потенциалов для частичного учета межэлектронных взаимодействий [6].

# 1. Полуэмпирическая модель сильной связи

Рассматривается выражение для энергии фуллера, заданное в координатном пространстве

$$E = E_{\text{bond}} + E_{\text{rep}}, \quad (1)$$

где  $E_{\text{bond}}$  — энергия зонной структуры, вычисленная в одноэлектронном приближении,  $E_{\text{rep}}$  — феноменологическая энергия, учитывающая межэлектронное и межъядерное взаимодействие. Первое слагаемое в (1) может быть записано в виде

$$E_{\text{bond}} = 2 \sum_n \mathcal{E}_n, \quad (2)$$

где суммирование ведется по всем занятым квантовым состояниям,  $n$  — номер состояния,  $\mathcal{E}_n$  — энергия квантового состояния. В (2)  $\mathcal{E}_n$  рассчитываются в приближении сильной связи, при этом волновая функция электрона представляется в виде линейной комбинации волновых функций валентных  $s$ - и  $p$ -электронов атомов углерода. Множитель перед суммой в (2) — учет спина электрона. Волновые функции валентных электронов различных атомов приближенно считаются неперекрывающимися, межатомные матричные элементы гамильтониана рассчитываются по параметрическим формулам, которые использовались в [4] для анализа электронных и атомных свойств алмаза и графита:

$$V_{ll'\eta}(r) = V_{ii'\eta}^0 x^\alpha \exp\left(\alpha\left(-(r/\beta)^k + (r_0/\beta)^k\right)\right), \quad x = r_0/r. \quad (3)$$

В формуле (3)  $r$  — расстояние между атомами;  $l$  и  $l'$  — орбитальные моменты атомных волновых функций, входящих в матричный элемент;  $\eta$  — индекс, указывающий тип связи:  $\sigma$  или  $\pi$ ;  $\alpha = 2.796$ ,  $\beta = 2.32 \text{ \AA}$ ,  $r_0 = 1.54 \text{ \AA}$ ,  $k = 22$ . Значения параметров  $V_{ii'\eta}^0$  и диагональные матричные элементы гамильтониана  $\mathcal{E}_s$  и  $\mathcal{E}_p$  приведены в табл. 1. Таким образом, по фиксированным координатам атомов, используя формулы (3) и данные табл. 1, можно составить матрицу Гамильтона фуллера. Величины  $\mathcal{E}_n$  в (2) — собственные значения этой матрицы.

Второе слагаемое в (1) позволяет частично учесть обменно-корреляционное и электростатическое взаимодействие между электронами, отталкивание внутренних электронных оболочек, перекрытие волновых функций, локализованных на соседних атомах. В модели

Таблица 1

Равновесные интегралы перекрытия и диагональные матричные элементы (eV) [4]

$\mathcal{E}_s$	$\mathcal{E}_p$	$V_{sso}^0$	$V_{spo}^0$	$V_{ppo}^0$	$V_{pp\pi}^0$
-5.16331	2.28887	-4.43338	3.78614	5.65984	1.82861

Харрисона это слагаемое представляется в виде суммы парных отталкивательных потенциалов

$$E_{\text{rep}} = \sum_{I < J} V_{\text{rep}}(|\mathbf{r}_I - \mathbf{r}_J|), \quad (4)$$

где индексы  $I, J$  нумеруют атомы;  $\mathbf{r}_I, \mathbf{r}_J$  — декартовы координаты атомов. В дальнейшем будет использоваться формула для  $V_{\text{rep}}$  из [4]

$$V_{\text{rep}}(r) = V_{\text{rep}}^0 x^\gamma \exp\left(\gamma\left(-\left(\frac{r}{\beta}\right)^k + \left(-\left(\frac{r_0}{\beta}\right)^k\right)\right)\right), \quad (5)$$

где  $V_{\text{rep}}^0 = 10.92 \text{ eV}$ ,  $\gamma = 4.455$ . Феноменологическая энергия (4) вычисляется по заданным координатам атомов, составляющих фуллерен.

Заметим, что наличие экспоненциальных множителей в (3,5) позволяет ограничиться при расчетах энергии фуллерена приближением ближайших соседей.

## 2. Равновесная структура и электронный спектр фуллерена

В численных расчетах минимизировалась энергия фуллерена (1) в координатном пространстве атомов. Параметрами минимизации являлись длины одинарной  $r_1$  и двойной  $r_2$  связей (рис. 1). При расчете энергии (2) диагонализировалась матрица Гамильтона фуллерена, построенная в базисе  $s$ - и  $p$ -орбиталей внешних электронных оболочек атомов углерода. Матрица имела размерность  $240 \times 240$ , и ее собственные значения вычислялись методом Хаусхолдера [7]. Минимум энергии фуллерена был найден при значениях длин связей  $r_1 = 1.463 \text{ \AA}$  и  $r_2 = 1.418 \text{ \AA}$ , что согласуется с экспериментальными данными, приводимыми в литературе:  $r_1 = 1.45 \pm 0.01$  и  $r_2 = 1.40 \pm 0.01 \text{ \AA}$  [8]. Заметим,

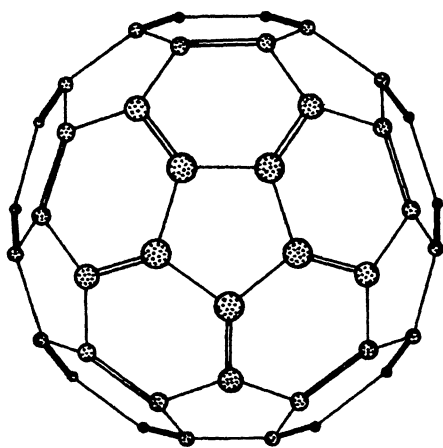


Рис. 1. Углеродный кластер  $C_{60}$ .

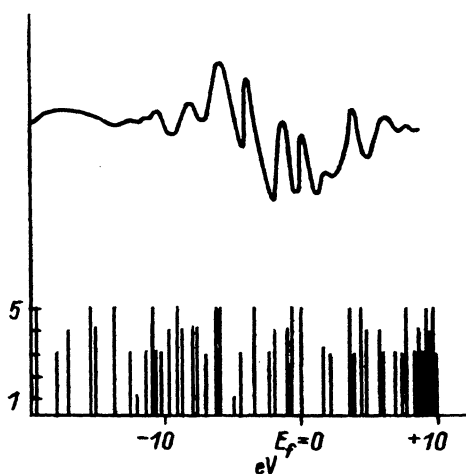


Рис. 2. Плотность электронных состояний фуллерена в энергетическом интервале  $30 \text{ eV}$  и плотность электронов фотоэмиссии в кристаллической фазе фуллерена (верхняя кривая — [9]).

что авторы работы [5] приводят заниженное значение длины одинарной углеродной связи, что, по-видимому, связано с менее удачной для фуллерена параметризацией матричных элементов.

На рис. 2 представлен рассчитанный нами электронный спектр фуллерена, где также для сравнения приведен экспериментальный электронный спектр пленки, конденсированной из молекул фуллерена, полученный методами фотоэмиссии и обратной фотоэмиссии [9]. Вычисленное нами расстояние по энергии между последним заполненным и первым незаполненным электронными состояниями составило 1.7 eV, что находится в согласии с приводимыми в литературе значениями 1.7–1.9 eV [1].

Знаком  $E_f$  на рис. 2 обозначена граничная энергия электронов фуллерена — энергия Ферми. Сравнение экспериментальной кривой по спектру электронов фотоэмиссии и рассчитанного нами спектра электронов фуллерена на рис. 2 показывает некоторую корреляцию в положении пиков по плотности состояний вблизи энергии Ферми. Более детальное сравнение кривых может быть достигнуто при учете уширения энергетических уровней фуллерена в кристаллической пленке и матричного элемента перехода электрона из связанного состояния в свободное.

### 3. Колебательные моды фуллерена

Собственные частоты колебаний фуллерена вычислялись из следующих соображений: при малом смещении атомов от положения равновесия энергия (1) может быть представлена как квадратичная форма от смещений атомов с коэффициентами, являющимися матричными элементами матрицы жесткости молекулы. При этом в матрице жесткости имеется два слагаемых, связанных с первым и вторым членами в формуле (1). Первое слагаемое обусловлено изменением энергии заполненных электронных уровней  $\delta E_{\text{bond}}$  и может быть вычислено по стандартной теории возмущений [10]. Второе слагаемое в матрице жесткости легко может быть получено из формул (4,5).

Обсудим формулы для вычисления  $\delta E_{\text{bond}}$ . Перенумеруем декартовы координаты равновесных положений атомов в фуллерене через  $x_i$ ;  $i = 1, \dots, 180$ . Малые смещения атомов  $\delta x_i$  из положений равновесия приводят к малым изменениям матрицы оператора Гамильтона  $H_{mn}$ , где индексы  $m, n$  нумеруют электронные состояния фуллерена. Обозначим изменение матрицы Гамильтона через  $\delta H_{mn}$ , для которого в квадратичном приближении справедлива следующая формула:

$$\delta H_{mn} = \sum_i \frac{\partial H_{mn}}{\partial x_i} \delta x_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{\partial^2 H_{mn}}{\partial x_i \partial x_j} \delta x_i \delta x_j. \quad (6)$$

В (6) и в приведенной далее формуле (7) индексы  $i, j$  нумеруют координаты атомов фуллерена. Производные матрицы  $H_{mn}$  в (6) по координатам атомов несложно выразить через производные от межатомных матричных элементов (3) и коэффициенты разложения молекулярных волновых функций по атомным орбиталам.

Значения расчетных и экспериментальных частот колебательных мод молекулы C<sub>60</sub> и типы представлений группы икосаэдра Y<sub>h</sub>

Тип представления	Расчетная частота, см <sup>-1</sup>	Экспериментальная частота, см <sup>-1</sup> [2]
H <sub>g</sub>	212	266
T <sub>2u</sub>	282	346
G <sub>u</sub>	292	354
H <sub>u</sub>	317	403
H <sub>g</sub>	346	443
G <sub>g</sub>	415	483
T <sub>1u</sub>	420	531
A <sub>g</sub>	510	496
H <sub>g</sub>	588	708
T <sub>1u</sub>	608	572
H <sub>g</sub>	792	773
H <sub>g</sub>	1144	1100
T <sub>1u</sub>	1272	1180
H <sub>g</sub>	1354	1260
T <sub>1u</sub>	1530	1420
H <sub>g</sub>	1538	1421
A <sub>g</sub>	1553	1470
H <sub>g</sub>	1684	1580

Возмущение оператора Гамильтона (6) приводит к сдвигу по энергии квантовых электронных состояний фуллерена и к изменению энергии  $E_{\text{bond}}$ , которое в квадратичном по смещению атомов приближении может быть вычислено по следующей формуле:

$$\delta E_{\text{bond}} = \sum_{i,j,k} \frac{\partial^2 H_{kk}}{\partial x_i \partial x_j} \delta x_i \delta x_j + 2 \sum_{i,j,k,l} \frac{\partial H_{lk}}{\partial x_i} \frac{\partial H_{lk}}{\partial x_j} \frac{1}{\epsilon_l - \epsilon_k} \delta x_i \delta x_j. \quad (7)$$

В формуле (7) индексы  $k, l$  обозначают номера квантовых состояний фуллерена, индекс  $k$  нумерует занятые электронные состояния, индекс  $l$  — свободные. Таким образом, из формулы (7) легко получить вклад в матрицу жесткости фуллерена от первого слагаемого в энергии (1).

При расчете колебательного спектра фуллерена диагонализировалась матрица жесткости размером 180×180 методом Хаусхолдера [7]. Полученные частоты собственных колебаний приведены в табл. 2, где также для сравнения приведены известные литературные данные [2]. Заметим, что в табл. 2 мы приводим только те частоты, которые идентифицированы нами с данными работы [2]. Частоты наиболее простых по симметрии колебаний «дышащей» и высокосимметричной моды составили 510 и 1553 см<sup>-1</sup>, что хорошо согласуется с известными экспериментальными значениями 483 и 1470 см<sup>-1</sup> (см. табл. 2). В литературе для расчета колебательных мод фуллерена используется также метод молекулярной динамики (см., например, [5]).

Расчет атомной конфигурации и электронных состояний фуллера в модели модифицированной схемы Харрисона показывает достаточно хорошее согласие с известными экспериментальными данными и расчетами, выполненными из «первых приципов». Численный расчет колебательного спектра фуллера также находится в удовлетворительном согласии с известными литературными данными. Проведенные нами расчеты указывают на возможность использования модифицированной схемы Харрисона с параметризованными матричными элементами (3) не только для алмаза, графита, фуллеренов, но, по-видимому, и для других углеродных структур, например, барреленов [11]. В работе [12] при помощи схемы и универсальной таблицы Харрисона [3] исследовались также оксиды фуллера.

### Список литературы

- [1] Локтев В.М. // ФНТ. 1992. Т. 18. № 3. С. 217–238.
- [2] Елецкий А.В., Смирнов Б.М. // УФН. 1993. Т. 163. № 2. С. 33–61
- [3] Харрисон У. Электронная структура и свойства твердых тел. Т. 1. М.: Мир, 1983. 382 с.
- [4] Goodwin L. // J. Phys.: Condens. Matter. 1991. V. 3. P. 3869–3878.
- [5] Menon M., Subbaswamy K.R. // Phys. Rev. Lett. 1991. V. 67. N 25. P. 3487–3490.
- [6] Концевой О.Ю., Мрясов О.Н., Лихтенштейн А.И., Губанов В.А. // ФТТ. 1992. Т. 34. № 1. С. 293–303.
- [7] Уилкинсон Р. Справочник алгоритмов на языке АЛГОЛ. Линейная алгебра. М.: Машиностроение. 1976. 389 с.
- [8] Copley J.R.D., Neumann D.A., Cappelletti R.L., Kamitakahara W.A. // J. Phys. Chem. Solids. 1992. V. 53. N 11. P. 1353–1371.
- [9] Saito S., Oshiyama A. // Phys. Rev. B. 1991. V. 44. N 20. P. 11532–11536.
- [10] Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Квантовая механика. Ч. 1. М.: Наука, 1989. 768 с.
- [11] Гальперн Е.Г., Станкевич И.В., Чернозатонский Л.А., Чистяков А.Л. // Письма в ЖЭТФ. 1992. Т. 55. № 8. С. 469–472.
- [12] Menon M., Subbaswamy K.R. // Chem. Phys. Lett. 1993. V. 201. N 1–4. P. 321–325.

Удмуртский  
государственный университет  
Ижевск

Поступило в Редакцию  
10 февраля 1994 г.  
В окончательной редакции  
28 апреля 1994 г.