

18,12,09

Энергетический спектр и оптическое поглощение углеродных наносистем на примере изомеров № 11 и 22 фуллерена C₈₄

© А.И. Мурзашев

Марийский государственный университет,
Республика Марий Эл, Йошкар-Ола, Россия
E-mail: nanotubes59@mail.ru

Поступила в Редакцию 22 октября 2019 г.
В окончательной редакции 22 октября 2019 г.
Принята к публикации 24 октября 2019 г.

С учетом внутриузельного кулоновского взаимодействия получены энергетические спектры изомеров № 11 и № 22 фуллерена C₈₄. На основе полученных спектров смоделированы спектры оптического поглощения изученных систем. Получено хорошее качественное согласие полученных спектров оптического поглощения с имеющимися экспериментальными данными. Кроме того, для каждой системы вычислены энергетические спектры без учета внутриузельного кулоновского взаимодействия, на основе которых также получены спектры оптического поглощения. Сравнение результатов, полученных в этих разных моделях, убедительно показывает на важнейшую роль кулоновского взаимодействия в формировании электронных и оптических свойств рассмотренных систем.

Ключевые слова: фуллерен, внутриузельное кулоновское взаимодействие, модель Хаббарда, сильно коррелированное состояние, энергетический спектр, спектр оптического поглощения.

DOI: 10.21883/FTT.2020.03.49017.613

1. Введение

Интерес исследователей к фуллеренам и углеродным нанотрубкам (УНТ), открытым более 30 лет назад, не ослабевает и сейчас. Это вызвано их уникальными свойствами, являющихся следствием уникальных свойств углерода, который в зависимости от окружения, проявляя разные валентности, может существовать в разных аллотропных состояниях. В фуллеренах и УНТ, углерод, также как и в графите, находится в sp^2 гибридном состоянии. В таком состоянии, как показано в работах [1,2], внутриузельное кулоновское взаимодействие (ВУКВ) π -электронов велико и достигает значений $U \sim 10$ eV. Такое значение этого параметра требует существенного других подходов к изучению электронного строения фуллеренов и УНТ, чем применяемые в настоящее время. При таких значениях параметра U , в электронной подсистеме определяющую роль начинают играть сильные кулоновские корреляции [3], и она становится неустойчивой при $U > W$, где W ширина зоны, относительно перехода металл–диэлектрик [4,5].

Несмотря на это обстоятельство, исследователям, оставаясь в рамках модели в рамках разумных допущений, удается интерпретировать экспериментальные факты, используя простые модели, в которых ВУКВ никаким образом не учитывается. При этом применяется как простое хюккелевское приближение, так и различные методы функционала электронной плотности. Такая парадоксальная ситуация, на наш взгляд, может быть объяснена соображениями, изложенными ниже.

Одной из первых работ, посвященных экспериментальному изучению углеродных систем в sp^2 гибридном состоянии, явилась работа Саваги [6].

Измерения плотности электронных состояний графита, выполненные в этой работе, показали, что ширина заполненной части зоны π -электронов ~ 5.8 eV. Опираясь на результаты работы [7], согласно которым в приближении сильной связи, без учета ВУКВ, в углеродной плоскости ширина зоны π -электронов $\sim |6B|$ (здесь B — интеграл перескока π -электронов между соседними узлами), можно положить, что $|B| \sim 2.0$ eV. Дальнейшее уточнение значения этого параметра было получено путем анализа экспериментальных спектров оптического поглощения УНТ. В рамках модели их электронного строения, в которой внутриузельное кулоновское взаимодействие не учитывалось, было получено $B \approx -2.6$ eV [8–10]. В дальнейшем модель электронного строения углеродных наносистем без учета ВУКВ будем называть „модель $U = 0, B = -2.6$ eV“.

Таким образом, в рамках модели без учета ВУКВ, на наш взгляд ошибочной, все же удалось получить относительно непротиворечивое с экспериментом представление об электронных и оптических свойствах фуллеренов и УНТ. Но не все оказалось так гладко. Так, согласно результатам группы Дресселхауз, полученным в рамках этой модели [11], тип проводимости УНТ должен критическим образом зависеть от их индексов хиральности. Так, УНТ с разностью этих индексов кратной трем, должны быть проводниками, и диэлектриками, и полупроводниками в противном случае. В то же время прямые измерения электросопротивления УНТ не обнаруживают такой однозначной корреляции [12]. Что касается фуллеренов, то и в этих системах применении модели $U = 0, B = -2.6$ eV для расчета их электронных свойств часто дает результаты, противоречащие

эксперименту. К примеру, в фуллерене C_{74} , согласно этой модели, щель между заполненными и вакантными электронными состояниями должна быть ~ 0.01 eV [13]. Этим фактом пытались объяснить неустойчивость этого фуллерена в чистом виде. Однако никакого экспериментального подтверждения этому нет. Примерно такая же ситуация имеет место при сравнении результатов расчета методом функционала электронной плотности с экспериментальными данными. Так, в работе [14] в рамках стандартного TD-DFT-метода, не учитывающего ВУКВ, был вычислен энергетический спектр и спектр оптического поглощения (СОП) изомера C_{82} (C_2) № 3 (номер дан согласно Атласу фуллеренов [15]). Авторам настоящей работы удалось добиться качественного совпадения с экспериментом только путем искусственного смещения значений полученных энергетических уровней на величину ~ 0.3 eV.

Все сказанное свидетельствует о необходимости корректного учета ВУКВ в фуллеренах и УНТ, что последовательно может быть выполнено в модели Хаббарда [4]. Модель Хаббарда, несмотря на свою внешнюю простоту, крайне сложна для получения в ее рамках каких либо расчетных результатов. Имеющееся точное решение в рамках этой модели для бесконечной цепочки атомов [16], малопригодно для описания фуллеренов и УНТ. Применяемые методы диаграммной техники [17] и различного рода методы расщепления [18,19], позволяют в рамках этой модели описать ряд интересных явлений имеющих место в переходных металлах и ВТСП купратах. Это достигается применением диаграммной техники, позволяющей суммировать бесконечные ряды теории возмущений, учитывающих процессы с переворотом спина, которые дают существенный вклад в свойства системы при низких температурах. Отметим, что методы [17–19] применимы лишь в пределе $U \gg W$, что очевидно не подходит для УНТ и фуллеренов, где $U \sim 7$ eV, а $W \sim 6$ eV. Задача упрощается, если системе рассматривать при комнатных температурах, когда можно пренебречь процессами с переворотом спина. В этом случае корреляции, возникающие за счет ВУКВ, и процессы перескоки π -электронов с узла на узел рассматривать отдельно, что позволяет использовать для этих систем приближение статических флуктуаций (ПСФ) [20,21].

В рамках этого приближенного метода, удастся точно учесть перескоки π -электронов с узла на узел, и их ВУКВ, при этом приходится пренебрегать интерференцией этих процессов. Такой подход, в применении к УНТ и фуллеренам, подробно описанный в [22–24], позволяет получить систему дифференциальных уравнений для операторов рождения и найти функции Грина, а значит и энергетический спектр системы. Такое приближение, ПСФ, можно назвать также нуль-петлевым приближением [17] для модели Хаббарда. Это приближение, несмотря на простоту, позволяет последовательно получить энергии уровней π -электронной подсистемы рассматриваемых объектов в той области значений

внешних параметров, когда вкладом процессов с переворотом спина можно пренебречь, и найти оптические переходы в этих системах. Такая задача нами была выполнена для ряда фуллеренов и УНТ, так, например в работах [25–27] удалось получить энергетические спектры ряда углеродных наносистем и объяснить спектры их оптического поглощения, наблюдаемые в эксперименте.

При рассмотрении в рамках ПСФ, как и следовало ожидать в хаббардовских системах, ВУКВ приводит к расщеплению каждого энергетического уровня π -электронов на два. Действительно, энергии состояний при однократном и двукратном занятии электронами узла отличаются на величину параметра U . Это очевидным образом приводит к расщеплению зоны π -электронов на две хаббардовские подзоны, ширина каждой из которых равняется $6|B|$. Нижняя хаббардовская зона соответствует состояниям с однократным занятием узла π -электроном, верхняя — двукратным. Расстояние между верхними уровнями нижней и верхней хаббардовских подзон очевидно $\sim U$. Если $U > 6|B|$, в энергетическом спектре имеет место щель $\Delta \sim U - 6|B|$. Нижняя хаббардовская подзона в основном состоянии полностью заполнена, учитывая, что согласно результатам [7] ширина заполненной π -зоны ~ 5.8 eV, имеем $B \approx -1$ eV. Далее, учитывая, что в фуллерене C_{60} расстояние между занятыми и вакантными состояниями ~ 1 eV, приходим к выводу, что в фуллеренах $U \sim 7$ eV. Таким образом, из всего сказанного следует, углеродные наносистемы, фуллерены и УНТ, с учетом результатов [1,2], могут быть корректно описаны в рамках модели Хаббарда с параметрами: $B \sim -1$ eV и $U \sim 7$ eV. Отличие последнего значения от результатов [1] объясняется экранировкой ВУКВ за счет кулоновского взаимодействия π -электронов на соседних узлах [28]. Отметим, что в рамках вышесказанного ширина зоны π -электронов в рамках нашего рассмотрения $\sim 6|B| + U$, что дает близкое к наблюдаемому в эксперименте значению ~ 13 eV. Подчеркнем, что все выполненные оценки получены в рамках ПСФ.

Как уже говорилось выше, экспериментальные результаты, в частности СОП, для многих фуллеренов, в рамках разумных допущений могут быть объяснены, как в рамках модели $U = 0$ и $B = -2.6$ eV, так и в рамках ПСФ для модели Хаббарда, т.е. с учетом ВУКВ. В связи с этим представляет интерес сравнительное изучение электронного строения и СОП, получаемых в рамках этих двух моделей для различных фуллеренов или их изомеров. Целью настоящей работы является такое изучение электронного строения и оптических свойств изомеров № 11 и 22, фуллерена C_{96} . Изомер № 11 относится к группе симметрии C_2 , второй — к группе симметрии D_2 . Как будет показано далее, СОП этих систем, полученный в рамках этих двух подходов существенно отличаются, и кроме того СОП полученный с учетом ВУКВ, на хорошем качественном уровне согласуется с экспериментальными данными. Что говорит о существенной роли ВУКВ в формировании их электронных свойств.

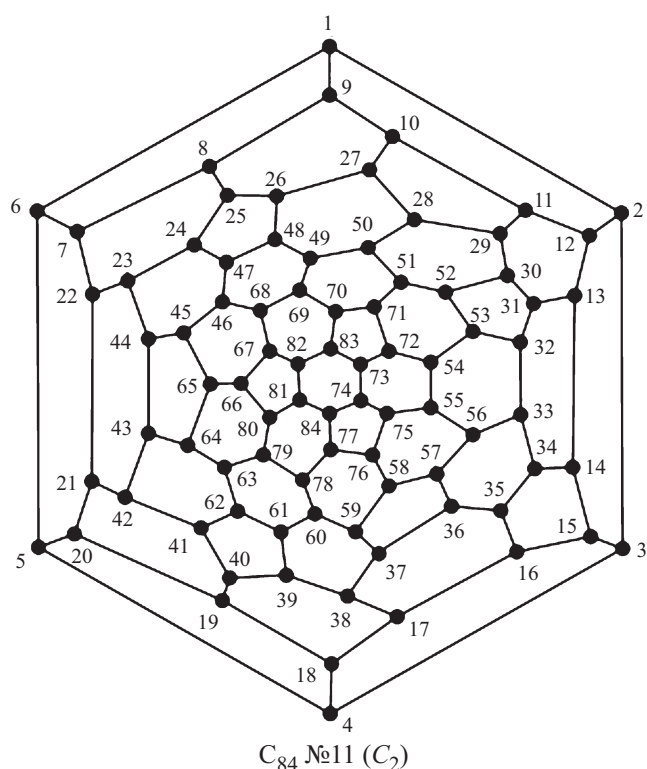


Рис. 1. Диаграмма Шлегеля изомера № 11 фуллерена C_{84} .

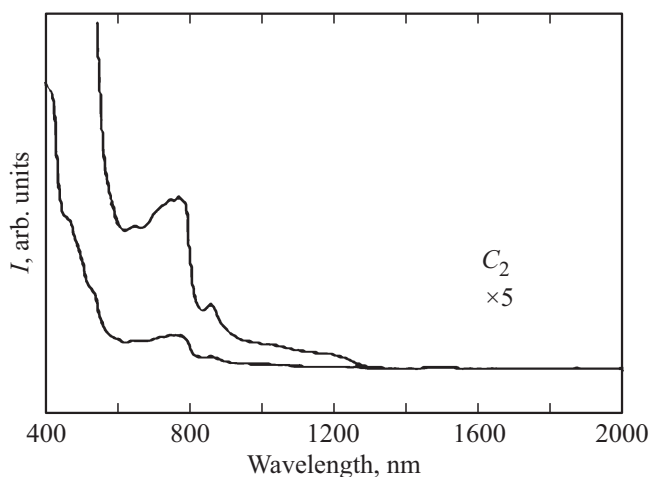


Рис. 2. СОП изомера № 11 фуллерена C_{84} измеренный в [32].

2. Энергетический спектр и СОП изомера № 11 фуллерена C_{84}

Фуллерен C_{84} , согласно Атласу фуллеренов [15], может иметь 51592 изомера, но среди этих изомеров имеется всего лишь 24, которые подчиняются правилу изолированных пятиугольников [29]. Из этих изомеров до недавнего времени было выделено лишь 9, которые идентифицированы в соответствии с Атласом как изомеры: № 4 (D_{2d}), № 5 (D_2), № 11 (C_2), № 14 (C_s), № 16 (C_s), № 19 (D_{3d}), № 22 (D_2), № 23 (D_{2d}) и

№ 24 (D_{6h}) [30]. Известно [31], что в чистом виде существуют только изомеры № 11, 14, 22 и 23. Изомер № 11 был синтезирован в работе [32], в смеси, состоящей из разных изомеров, один из изомеров оказался имеющим симметрию C_2 . Диаграмма Шлегеля этого изомера представлена на рис. 1. Его СОП измеренный в [32] представлен на рис. 2. Позднее было установлено, что этот изомер соответствует изомеру № 11 Атласа фуллеренов [15]. Квантово-химические расчеты, выполненные в модели $U = 0$ и $B = -2.6$ eV показали, что щель между заполненными и вакантными состояниями лежит в интервале от 1.63 до 1.68 eV [30,33].

2.1. Изомер № 11 фуллерена C_{84} с учетом кулоновских корреляций

Энергетический спектр, π -электронной подсистемы, вычисленный нами в ПСФ, которое подробно описано в наших работах [25,27], приведен в табл. 1. Параметры модели Хаббарда $U = 6.9$, $B = -0.95$ были взяты такими, чтобы СОП, моделируемый на основе энергетического спектра, наиболее точно совпадал с экспериментальными кривыми. Как видно из табл. 1, энергетический спектр содержит 142 уровня. Два уровня вырождены шестикратно, четыре — четырехкратно, два — двукратно, остальные уровни не вырождены. Отметим, что вследствие сильного кулоновского взаимодействия, число электронов, которые могут занимать каждый энергетический уровень равно кратности вырождения этого уровня, а не $2M$ (M — кратность вырождения), как это имеет место в рамках модели $U = 0$ и $B = -2.6$ eV. Вследствие этого энергетические уровни системы разделяются на две группы уровней — хаббардовские подзоны. Нижняя хаббардовская подзона полностью заполнена, верхняя — вакантна. Значения энергий уровней нижней хаббардовской подзоны отрицательны, верхней — положительны. Расстояние между верхним заполненным уровнем и нижним вакантным составляет 1.44 eV, что является типичным значением для фуллеренов. Напомним, что состояния нижней хаббардовской подзоны соответствуют состояниям, когда на узле находится один π -электрон, верхней — состояниям с двукратным занятием узла этими электронами. Значения разности энергий соответствующих уровней верхней и нижней хаббардовских подзон равны значению параметра U . В табл. 1, в колонке E приведены полученные нами энергии уровней (в eV), в колонке L — номера молекулярных оболочек, которые определены в соответствии с группой симметрии C_2 , а в колонке M — значения кратностей вырождения уровней. Группа симметрии C_2 содержит два одномерных неприводимых представления, соответствующих четным и нечетным состояниям. Вследствие этого в энергетическом спектре должны присутствовать только невырожденные уровни двух типов. Присутствие в энергетическом спектре рассматриваемого изомера шести вырожденных уровней, есть следствие случайного вырождения.

Таблица 1. Энергетический спектр изомера № 11 фуллера-на C_{84} (E — энергии уровней, L — номер оболочки, M — кратность вырождения уровня)

E	L	M	E	L	M	E	L	M	E	L	M
-6.061	0	1	-3.277	5	1	0.839	0	1	3.623	5	1
-6.054	1	1	-3.036	6	1	0.845	1	1	3.864	6	1
-6.031	2	1	-2.980	5	1	0.869	2	1	3.920	5	1
-6.009	1	1	-2.916	6	1	0.891	1	1	3.984	6	1
-5.999	2	1	-2.868	6	1	0.901	2	1	4.032	6	1
-5.896	1	1	-2.821	5	1	1.004	1	1	4.079	5	1
-5.855	2	1	-2.771	6	1	1.045	2	1	4.129	6	1
-5.708	2	1	-2.766	5	1	1.192	2	1	4.134	5	1
-5.631	2	1	-2.644	6	1	1.269	2	1	4.256	6	1
-5.558	3	1	-2.620	7	1	1.342	3	1	4.280	7	1
-5.487	4	1	-2.574	7	1	1.413	4	1	4.326	7	1
-5.418	3	1	-2.564	7	1	1.482	3	1	4.336	7	1
-5.387	4	1	-2.500	7	6	1.513	4	1	4.400	7	6
-5.378	3	1	-2.106	7	4	1.522	3	1	4.794	7	4
-5.332	3	1	-2.074	8	1	1.568	3	1	4.826	8	1
-5.236	4	1	-2.067	7	1	1.664	4	1	4.833	7	1
-5.112	4	1	-1.987	8	1	1.788	4	1	4.913	8	1
-5.083	3	1	-1.956	7	1	1.817	3	1	4.944	7	1
-5.043	4	1	-1.865	8	1	1.857	4	1	5.035	8	1
-4.988	3	1	-1.586	8	1	1.912	3	1	5.314	8	1
-4.872	4	1	-1.571	7	1	2.028	4	1	5.329	7	1
-4.856	5	1	-1.558	7	1	2.044	5	1	5.342	7	1
-4.794	5	4	-1.523	8	1	2.106	5	4	5.377	8	1
-4.747	6	1	-1.479	8	1	2.153	6	1	5.421	8	1
-4.695	6	1	-1.464	9	1	2.205	6	1	5.436	9	1
-4.647	6	1	-1.439	8	1	2.253	6	1	5.461	8	1
-4.593	6	1	-1.115	9	1	2.307	6	1	5.785	9	1
-4.499	6	1	-1.095	8	1	2.401	6	1	5.805	8	1
-4.400	4	3	-1.082	8	1	2.500	4	3	5.818	8	1
-4.307	5	1	-1.052	9	1	2.593	5	1	5.848	9	1
-4.245	4	1	-1.051	8	1	2.655	4	1	5.849	8	1
-3.984	5	1	-0.771	9	1	2.916	5	1	6.129	9	1
-3.798	5	1	-0.767	8	1	3.102	5	1	6.134	8	1
-3.735	4	1	-0.756	9	1	3.165	4	1	6.144	9	1
-3.566	5	1	-0.600	9	1	3.334	5	1	6.300	9	1
-3.497	6	1				3.403	6	1			

Исходя из полученного энергетического спектра, в рамках приближения молекулярных орбиталей [34] нами был смоделирован СОП изучаемого изомера. Очевидно, что СОП формируется переходами из нижней хаббардовской подзоны в верхнюю. В работе [35] нами в рамках описанного выше подхода, был изучен фуллерен C_{60} , и было показано, что спектр оптического поглощения фуллеренов формируется переходами как разрешенными по симметрии, так и запрещенными. Запрещенные переходы становятся возможными вследствие температурных и других искажений каркаса фуллера. Очевидно, что интенсивность запрещенных переходов должна быть много ниже, чем разрешенных. Так в фуллере C_{60} интенсивность разрешенных переходов на два порядка выше, чем запрещенных.

При вычислении СОП фуллеренов в приближении молекулярных орбиталей, каждая хаббардовская подзона разбивается на группы уровней, называемые молекулярными орбиталями [36]. Каждая молекулярная орбиталь, характеризуется орбитальным квантовым числом L , и представляет собой группу из $2L + 1$ -уровней. Правила отбора для дипольных переходов гласят, что возможными являются переходы, при которых L изменяется по абсолютной величине не более, чем на единицу: $\Delta L = 0, \pm 1$. Кроме того, переходы возможны лишь между уровнями, относящимися к разным неприводимым представлениям, то есть в случае симметрии C_{2v} , между четными и нечетными состояниями. Поэтому для системы этой группы симметрии молекулярные орбитали формируются так, что оболочки с четными значениями L заполняются четными состояниями, а с нечетными L — нечетными. Кроме этого согласно правилу Лапорта, дипольные переходы возможны лишь между состояниями с разной четностью, правила отбора для разрешенных оптических переходов будут следующими: $\Delta L = 0, \pm 1$. Запрещенные переходы возможны между четными и нечетными состояниями, с произвольными значениями ΔL . Исходя из сказанного, кривая спектра оптического поглощения может быть смоделирована следующим выражением:

$$In(\omega) = \sum_{i=1}^{N_1} \frac{I_1}{(\Delta E_{1,i} - \omega)^2 + \delta_1^2} + \sum_{i=1}^{N_2} \frac{I_2}{(\Delta E_{2,i} - \omega)^2 + \delta_2^2}. \tag{1}$$

Здесь $\Delta E_{1,i}, \Delta E_{2,i}$ — энергии переходов, определяемых правилами отбора, N_1 и N_2 — количество разрешенных и запрещенных переходов, соответственно, I_1, I_2 — коэффициенты, определяющие их относительную интенсивность, δ_1, δ_2 — феноменологические параметры, характеризующие затухание электронных состояний. Анализ полученного энергетического спектра показал, что количество разрешенных переходов $N_1 = 1444$, а количество запрещенных по симметрии переходов равно $N_2 = 3496$. Спектр оптического поглощения, построенный на разрешенных переходах, приведен на рис. 3. Видно, что он полностью лежит в ультрафиолетовой области, а основной пик появляется при длине волны, равной 190 нм. С учетом запрещенных переходов при отношении параметров $I_1/I_2 \sim 12$ в длинноволновой области появляется хвост, как это показано на рис. 4. В настоящее время нет данных о спектрах оптического поглощения изомеров фуллера C_{84} в коротковолновой области, это связано с тем, что высшие фуллерены, к каковым относится фуллерен C_{84} , как правило, не растворяются в жидкостях, прозрачных для ультрафиолетового излучения, поэтому наши результаты, касающиеся области длин волн, меньших 400–450 нм, носят предсказательный характер. Отметим, что в СОП рассматриваемого изомера и в СОП ранее рассмотренных нами фуллеренов C_{60} [25], C_{70} [37] и изомера № 3 фул-

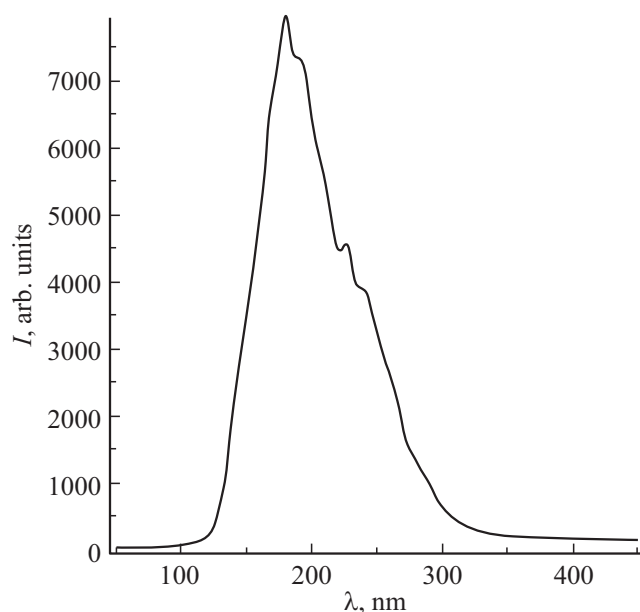


Рис. 3. СОП изомера № 11 фуллерена C_{84} на разрешенных переходах.

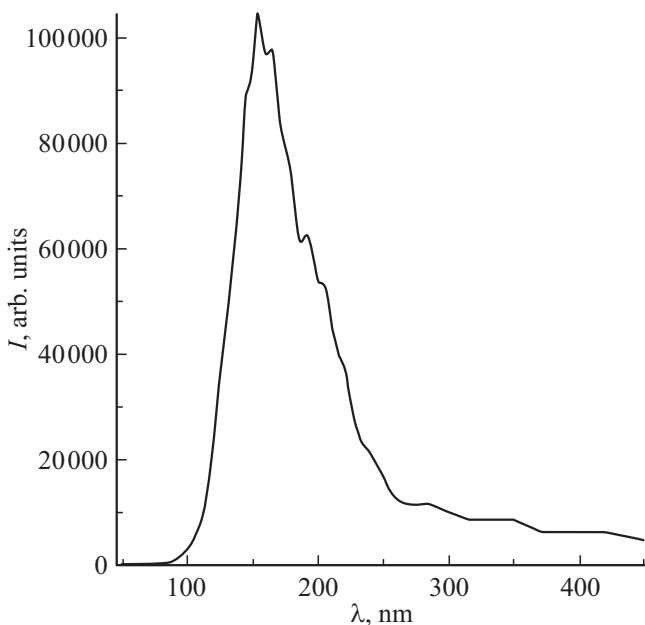


Рис. 4. Суммарный СОП изомера № 11 фуллерена C_{84} на разрешенных и запрещенных переходах в коротковолновой области.

лерена C_{82} [38] на длине волны ~ 190 – 200 nm имеется резкий, хорошо выраженный пик.

СОП изомера № 11 фуллерена C_{84} в области длин волн больших 400 nm был измерен в работах [29,30]. На рис. 5 СОП изомера № 11 фуллерена C_{84} , смоделированный нами в области длин волн от 450 до 1400 nm, совмещен со спектром оптического поглощения, измеренным в работе [29]. Видно, что положения максимумов всех полос поглощения на теоретической кривой с

длинами волн, соответствующими переходам с энергиями, меньшими щели между занятыми и вакантными состояниями приблизительно совпадают с максимумами полос поглощения на экспериментальной кривой. Полосы поглощения в области длин волн от 900 до 1150 nm, скорее всего, связаны с колебательными модами. Напомним, что щель между занятыми и вакантными состояниями, согласно нашим расчетам равна 1.44 eV, следовательно, пороговым значением для электронных переходов будет длина волны ≈ 900 nm. Таким образом, полоса поглощения на экспериментальной кривой с максимумом при 900 nm, скорее всего, является самой длинноволновой полосой поглощения, обусловленной электронными переходами. Этой полосе поглощения на теоретической кривой соответствует полоса поглощения с максимумом при 870 nm. Отличие положений максимумов полос поглощения на теоретической и экспериментальной кривых $\sim 5\%$, с учетом модельного характера наших расчетов, незначительно. Отметим, что на теоретической и экспериментальной кривых имеется выраженная полоса поглощения с максимумом при 750 nm. Двугорбому максимуму на экспериментальной кривой при 630 и 670 nm на теоретической кривой соответствует такой же максимум при 600 и 650 nm. Различие положений максимумов, так же как и для полосы поглощения при 870 nm, не превышает 5% . На экспериментальной кривой отсутствует полоса поглощения с максимумами при 490 и 510 nm, которая наблюдается на теоретической кривой. По всей видимости, это есть уже следствие влияния растворителя, который в области коротких волн является оптически активным. Отметим, что на кривой, полученной в работе [32], провал в области длин волн ~ 500 nm, не наблюдается.

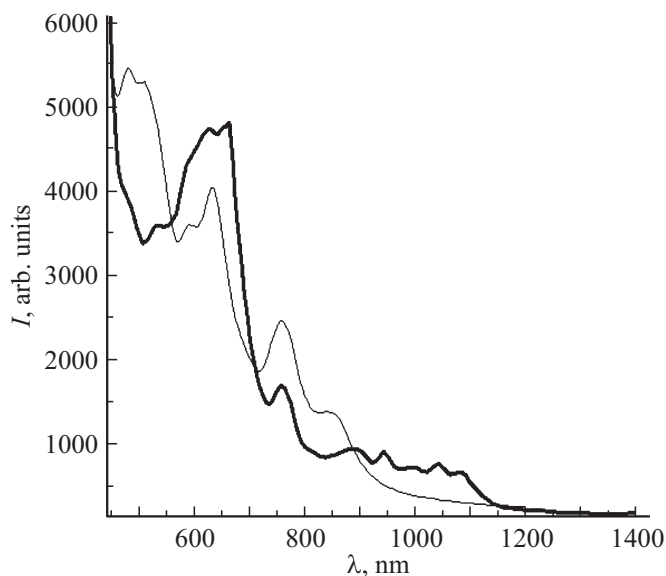


Рис. 5. Суммарный СОП изомера № 11 фуллерена C_{84} в области длин волн больших 400 nm.

Слабые полосы поглощения, наблюдаемые на экспериментальной кривой в области длин волн, больших 900 nm по всей видимости связаны с поглощением на колебательных модах, как самого фуллерена, так и, возможно, растворителя.

Результаты, изложенные в данном разделе, впервые частично были получены автором и Румянцевым в работе [39]. С целью сохранения логичности изложения, автор после небольших уточнений и сокращений счел необходимым привести их в данной статье подробно.

2.2. Энергетический спектр и СОП № 11 фуллерена C₈₄ без учета ВУКВ

Для того чтобы внести ясность в вопрос о важности учета кулоновских корреляций при изучении электрон-

Таблица 2. Энергетический спектр изомера № 11 фуллерена C₈₄ в рамках модели $U = 0$ и $B = -2.6$ eV (E — энергии уровней, L — номер оболочки, M — кратность вырождения уровня)

E	№	L	M	E	№	L	M
-7.8	1	0	1	0.128	36	6	1
-7.372	2	1	1	0.317	37	6	1
-7.345	3	2	1	0.781	38	6	1
-7.333	4	1	1	0.952	39	5	1
5-6.567	5	2	1	1.462	40	6	1
-6.563	6	1	1	2.176	41	5	1
-6.482	7	2	1	2.345	42	8	1
-6.446	8	2	1	2.6	43	7	3
-6.390	9	2	1	2.870	44	7	1
-5.503	10	3	1	3.127	45	8	1
-5.436	11	4	1	3.276	46	7	1
-5.394	12	3	1	3.408	47	8	1
-5.273	13	4	1	3.550	48	7	1
-5.179	14	3	1	3.677	49	7	4
-5.143	15	3	1	3.848	50	7	1
-5.102	16	4	1	3.891	51	8	1
-4.337	17	4	1	4.208	52	7	1
-4.089	18	3	1	4.359	53	8	1
-4.005	19	4	1	4.470	54	7	1
-3.784	20	3	1	4.549	55	8	1
-3.765	21	4	1	4.888	56	8	1
-3.677	22	5	4	5.150	57	7	1
-2.6	23	6	6	5.277	58	7	1
-2.424	24	4	1	5.300	59	8	1
-2.398	25	3	1	5.387	60	8	1
-2.272	26	6	1	5.575	61	9	1
-2.206	27	5	1	5.771	62	8	1
-1.871	28	4	1	5.969	63	9	1
-1.857	29	5	1	6.179	64	8	1
-1.722	30	5	1	6.583	65	8	1
-1.594	31	4	1	6.695	66	9	1
-1.461	32	5	1	6.977	67	8	1
-1.287	33	6	1	7.003	68	9	1
-1.133	34	5	1	7.064	69	8	1
-0.473	35	6	1	7.128	70	9	1
				7.145	71	9	1

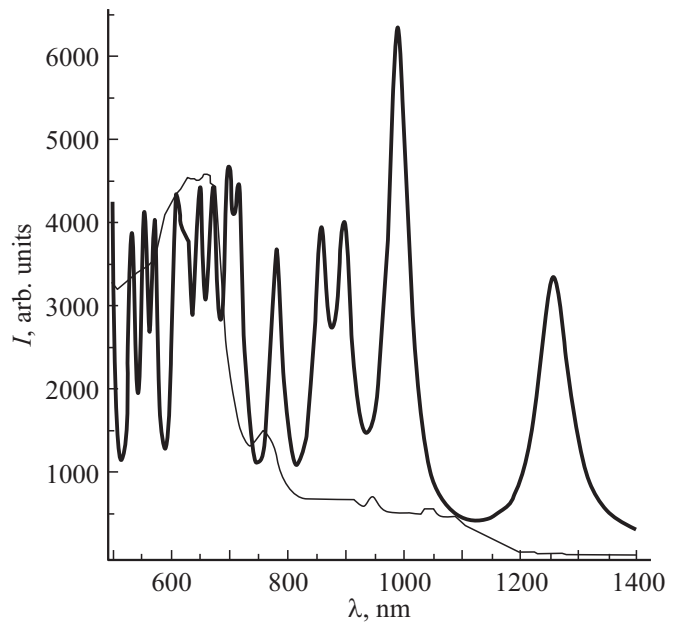


Рис. 6. СОП изомера № 11 фуллерена C₈₄ без учета ВУКВ.

ного строения углеродных наносистем, мы вычислили СОП рассматриваемого изомера в рамках модели $U = 0$ и $B = -2.6$ eV. Энергетический спектр, вычисленный в рамках этой модели, приведен в табл. 2. Видно, что щель между занятыми и вакантными состояниями равна 0.6 eV.

Моделирование СОП фуллеренов в рамках модели $U = 0$ и $B = -2.6$ eV, так же как и при учете ВУКВ будем выполнять в приближении молекулярных орбиталей. Только в отличие от случая ВУКВ переходы, формирующие СОП, будут иметь место уже не между хаббардовскими подзонами, а внутри одной зоны, в которой каждый уровень кратности вырождения M занят $2M$ -электронами с противоположными спинами. В остальном же, выбор уровней, переходы между которыми формируют СОП, такие же, как и для случая $U \sim 7$ и $B = -1.0$ eV. Анализ энергетического спектра, приведенного в табл. 2, показывает, что полосы поглощения, формируемые разрешенными и запрещенными переходами, лежат в одной и той же области длин волн. Это, вследствие большей интенсивности первых по сравнению со вторыми, при построении СОП, позволяет пренебречь вкладом запрещенных переходов.

СОП рассматриваемого изомера, полученный в рамках модели $U = 0$ и $B = -2.6$ eV, совмещенный с экспериментальным, приведен на рис. 6. Видно, что теоретическая кривая СОП в рамках этой модели практически не имеет ничего общего с экспериментальной. Таким образом, исходя из этого, и учитывая хорошее совпадение кривой полученной с учетом ВУКВ, можно сделать вывод что, по крайней мере, для рассмотренного изомера модель $U = 0$ и $B = -2.6$ eV неприменима.

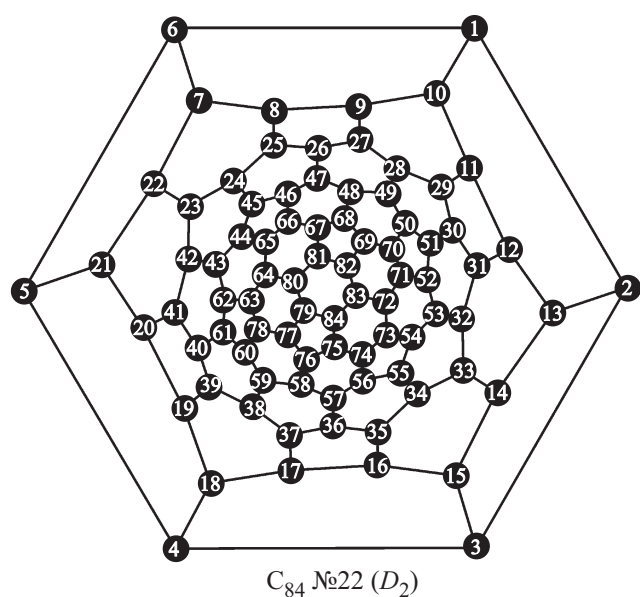


Рис. 7. Диаграмма Шлегеля изомера № 22 фуллерена C_{84} .

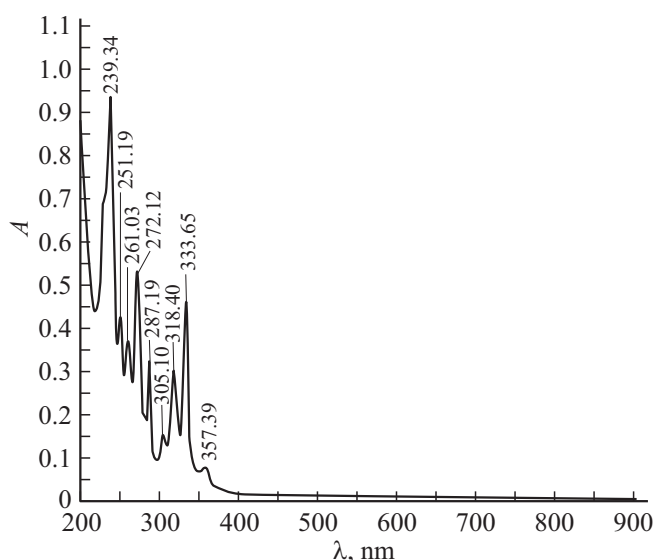


Рис. 8. Спектр оптического поглощения изомера № 22 фуллерена C_{84} измеренный в [31] (буквой A обозначена интенсивность поглощения в произвольных единицах).

3. Энергетический спектр и СОП изомера № 22 фуллерена C_{84}

Исследование энергетического спектра оптического поглощения изомера № 22 фуллерена C_{84} нами было проведено аналогично, исследованию изомера № 11, рассматриваемого фуллерена. Этот изомер является наиболее распространенным среди всех стабильных изомеров фуллерена C_{84} [40]. Он относится к группе симметрии D_2 . Диаграмма Шлегеля этого изомера представлена на рис. 7. Спектр оптического поглощения этого изомера, измеренный в [31] представлен на рис. 8. Видно,

что его полосы поглощения лежат преимущественно в области коротких волн.

3.1. Энергетический спектр и СОП изомера № 22 фуллерена C_{84} с учетом ВУКВ

Энергетический спектр изомера № 22 с учетом ВУКВ, так же как и энергетический спектр изомера № 11, был получен в ПСФ. Результат приведен в табл. 3. Видно, что энергетический спектр содержит 134 уровня, из которых 67 уровней в основном состоянии полностью заполнены, и 67 уровней вакантны. В энергетическом спектре присутствуют по два трех- и шестикратно-вырожденных уровня, четыре уровня вырождены четырехкратно, восемь двукратно. Группа D_2 имеет четыре неприводимых представления, а именно: A , B_1 , B_2 , B_3 , следовательно, энергетические уровни рассматриваемого изомера можно характеризовать по неприводимым представлениям этой группы. Такая классификация нами была сделана: колонка S в табл. 3 указывает неприводимое представление, которому соответствует энергетический уровень. Далее, следуя Ландау [41], в приближении молекулярных оболочек все энергетические уровни были распределены по молекулярным оболочкам L . Правила отбора для разрешенных переходов следующие: $A \leftrightarrow B_1$, $A \leftrightarrow B_2$, $A \leftrightarrow B_3$, $B_1 \leftrightarrow B_2$, $B_1 \leftrightarrow B_3$, $B_2 \leftrightarrow B_3$ [41]. Кроме того, учитывая сферическую симметрию, на дипольные переходы накладываются еще и дополнительные условия, $\Delta L = \pm 1$ (переходы с $\Delta L = 0$, запрещены, так как оболочки сформированы чередованием четных и нечетных состояний).

На рис. 9 представлен СОП, который был получен с использованием указанных выше правил отбора. Сплошная линия — теоретическая кривая, пунктирная —

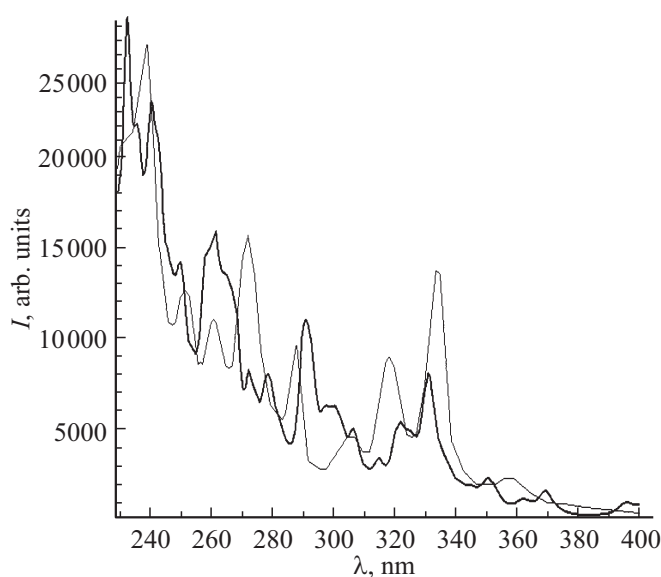


Рис. 9. СОП изомера № 22 фуллерена C_{84} , полученный с учетом ВУКВ и измеренный в [31]. Жирная линия — теория, тонкая — эксперимент.

Таблица 3. Энергетический спектр изомера № 22 фуллере-на C_{84} в рамках модели $B = -1.0$ eV и $U \approx 7.0$ eV (E — энергия уровня, L — номер оболочки, M — кратность вырождения уровня, S — неприводимое представление, к которому относится уровень)

E	$N\theta$	M	S	E	$N\theta$	M	S	E	$N\theta$	M	S
-5.750	1	1	A	-1.336	46	4	B1	2.083	91	1	B2
-5.583	2	1	B1	-1.276	47	1	B1	2.115	92	1	B1
-5.577	3	1	B3	-1.2085	48	1	A	2.140	93	1	B3
-5.571	4	1	B2	-1.208	49	1	B2	2.268	94	1	B3
-5.264	5	1	B2	-1.075	50	1	B3	2.276	95	1	B2
-5.264	6	2	B3	-1.052	51	1	B1	2.395	96	1	B2
-5.2395	7	1	A	-1.003	52	1	B2	2.428	97	2	B3
-5.203	8	1	B1	-0.769	53	1	B2	2.502	98	1	B1
-4.862	9	1	B1	-0.764	54	1	B1	2.540	99	1	B3
-4.815	10	1	B3	-0.750	55	1	A	2.885	100	1	A
-4.802	11	1	B2	-0.664	56	2	B3	2.932	101	1	B2
-4.794	12	2	A	-0.624	57	1	A	3.063	102	1	B1
-4.750	13	1	B3	-0.581	58	1	B3	3.351	103	1	B1
-4.707	14	1	B2	-0.468	59	1	B2	3.467	104	1	B2
-4.402	15	1	B2	-0.420	60	1	B1	3.505	105	1	A
-4.328	16	1	B3	-0.183	61	1	B1	3.893	106	1	B1
-4.265	17	1	B1	-0.135	62	1	B2	3.903	107	1	B3
-4.228	18	1	B2	-0.093	63	1	B3	4.000	108	3	B2
-4.211	19	1	A	-0.052	64	1	A	4.064	109	1	B2
-4.164	20	4	B1	-0.028	65	1	B2	4.1401	110	1	A
-3.750	21	6	A	-0.018	66	1	B3	4.234	111	1	B1
-3.681	22	1	A	-0.007	67	1	B1	4.367	112	1	B2
-3.667	23	1	B2	0.000	68	1	A	4.385	113	1	B3
-3.635	24	1	B1	0.167	69	1	B1	4.414	114	4	B1
-3.610	25	1	B3	0.173	70	1	B3	4.475	115	1	B1
-3.482	26	1	B3	0.179	71	1	B2	4.542	116	1	B2
-3.474	27	1	B2	0.485	72	1	B2	4.675	117	1	B3
-3.355	28	1	B2	0.486	73	2	B3	4.698	118	1	B1
-3.322	29	2	B3	0.511	74	1	A	4.747	119	1	B2
-3.248	30	1	B1	0.547	75	1	B1	4.981	120	1	B2
-3.210	31	1	B3	0.888	76	1	B1	4.985	121	1	B1
-2.865	32	1	A	0.935	77	1	B3	5.000	122	1	A
-2.818	33	1	A	0.948	78	1	B2	5.086	123	2	B3
-2.687	34	1	B1	0.956	79	1	A	5.126	124	1	A
-2.399	35	1	B1	0.986	80	1	A	5.169	125	1	B3
-2.283	36	1	B2	1.000	81	1	B3	5.282	126	1	B2
-2.245	37	1	A	1.043	82	1	B2	5.330	127	1	B1
-1.86	38	1	B1	1.348	83	1	B2	5.567	128	1	B1
-1.847	39	1	B3	1.422	84	1	B3	5.615	129	1	B2
-1.750	40	3	B2	1.485	85	1	B1	5.657	130	1	B3
-1.686	41	1	B2	1.522	86	1	B2	5.698	131	1	A
-1.610	42	1	A	1.5389	87	1	A	5.722	132	1	B2
-1.516	43	1	B1	1.586	88	4	B1	5.732	133	1	B3
-1.383	44	1	B2	2.000	89	6	A	5.743	134	1	B1
-1.365	45	1	B3	2.069	90	1	A				

эксперимент. Из анализа кривых СОП видно, две полосы поглощения 235 и 205 nm, скорее всего в эксперименте не разрешается, и вместо них в эксперимент показывает полосу поглощения 240 nm. Полосы поглощения на теоретической кривой с максимумами при 260, 290, 320 и 340 nm, незначительно смещены от максимумов

соответствующих полос поглощения на экспериментальной кривой. Наибольшее отклонение максимумов полос поглощения на экспериментальной и теоретической кривых составляет ~ 10 nm. Это наблюдается в области от 260 до 280 nm. В целом, наблюдается хорошее согласие теории с экспериментом.

На рис. 10 представлен СОП полученный на запрещенных переходах. Учитывая, что интенсивность таких переходов минимум на порядок ниже, а также, что разрешенные и запрещенные переходы имеют место в одной области длин волн, этими переходами можно пренебречь.

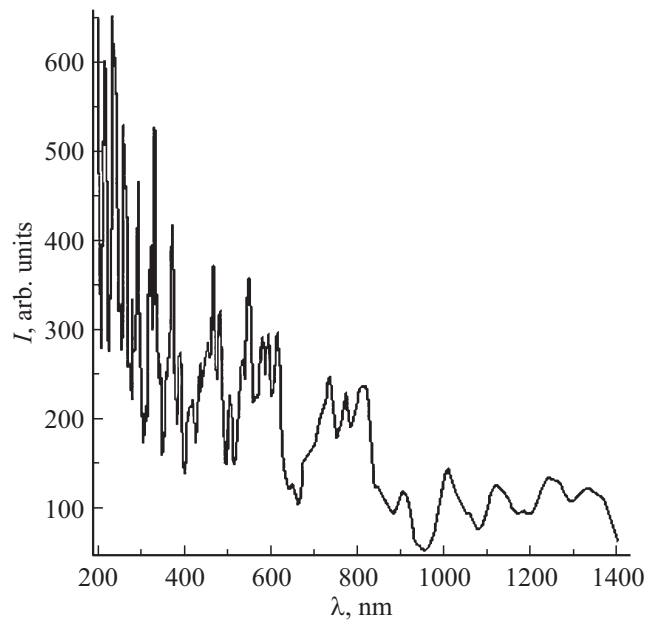


Рис. 10. СОП изомера № 22 фуллере-на C_{84} , полученный с учетом ВУКВ на запрещенных переходах.

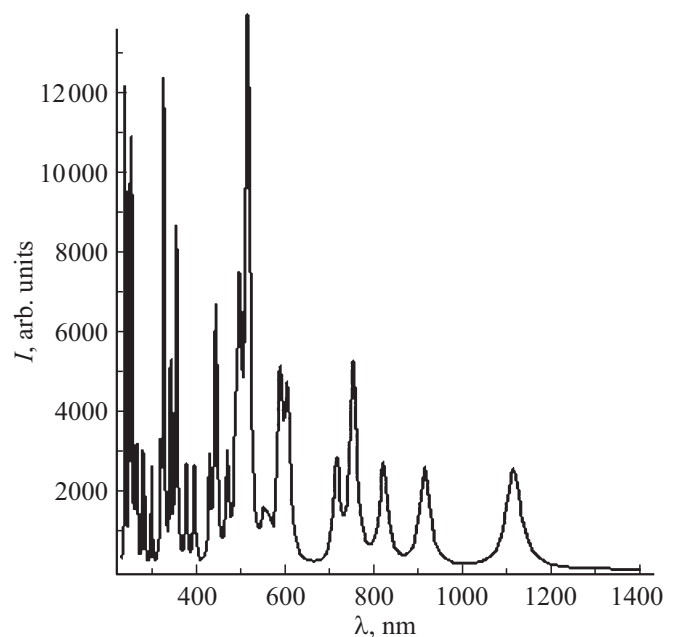


Рис. 11. СОП изомера № 22 фуллере-на C_{84} , без учетом ВУКВ.

Таблица 4. Энергетический спектр изомера № 22 фуллере-на C_{84} в рамках модели $U = 0$ и $B = -2.6$ eV, E — энергия уровня, M — кратность вырождения уровня, S — неприводи-мое представление, к которому относится уровень

E	M	S	E	M	S
-6.604	1	A	2.108	1	B1
-6.171	1	B1	2.411	1	B2
-6.153	1	B3	2.51	1	A
-6.138	1	B2	3.519	1	B1
-5.342	1	B2	3.545	1	B3
-5.341	2	B3	3.796	3	B2
-5.277	1	A	3.962	1	B2
-5.182	1	B1	4.160	1	A
-4.296	1	B1	4.404	1	B1
-4.173	1	B3	4.750	1	B1
-4.138	1	B2	4.797	1	B3
-4.117	2	A	4.873	4	B1
-4.004	1	B2	5.031	1	B1
-3.891	1	B2	5.204	1	A
-3.100	1	B2	5.206	1	B2
-2.907	1	B3	5.552	1	B3
-2.743	1	B1	5.611	1	B1
-2.647	1	B2	5.739	1	B2
-2.603	1	A	6.346	1	B2
-2.481	4	B1	6.358	1	B1
-1.404	6	A	6.396	1	A
-1.226	1	A	6.620	2	B3
-1.189	1	B2	6.723	1	A
-1.105	1	B1	6.835	1	B3
-1.039	1	B3	7.130	1	B2
-0.707	1	B3	7.255	1	B1
-0.687	1	B2	7.870	1	B1
-0.377	1	B2	7.995	1	B2
-0.291	2	B3	8.104	1	B3
-0.098	1	B1	8.212	1	A
0.000	1	B3	8.274	1	B2
0.897	1	A	8.300	1	B3
1.019	1	B2	8.327	1	B1
1.361	1	B1			

3.2. Энергетический спектр и СОП изомера № 22 фуллере-на C_{84} в рамках модели $B = -2.6$ и $U = 0$ eV

Энергетический спектр рассматриваемого изомера без учета внутриузельного кулоновского взаимодействия представлен в табл. 4. Энергетический спектр состоит из 67 уровней. Каждый уровень заполнен или может быть $2M$ -электронами. Анализ энергетического спектра, приведенного в таблице, показывает, что, так же как и в случае изомера № 11, разрешенные и запрещенные переходы формируют полосы поглощения, лежащие в одной и той же области длин волн и что вкладом последних в СОП можно пренебречь.

СОП рассматриваемого изомера, полученный в рамках модели $U = 0$ и $B = -2.6$ eV, приведен на рис. 11. Видно, что теоретическая кривая СОП в рамках этой модели простирается до 1200 nm, имеет резкие пики

полос поглощения в области длин волн 500, 750 и 1100 nm, чего на экспериментальной кривой не наблюдается. Таким образом, учитывая, что кривая СОП, полученная с учетом ВУКВ, так же как и в случае изомера № 11, можно сделать вывод что модель $U = 0$ и $B = -2.6$ eV неприменима.

4. Заключение

Таким образом, проведенное нами исследование электронных свойств изомеров № 11 и 22 фуллере-на C_{84} , убедительно показывает, что корректное описание опти-ческих свойств этих систем без учета внутриузельного кулоновского взаимодействия невозможно. Очевидно, что это обстоятельство требует существенного пере-смотрa природы электронных свойств, как фуллеренов, так и УНТ с привлечением модели Хаббарда.

Финансирование работы

Исследование выполнено в рамках государственного задания Министерства образования и науки Российской федерации „Исследование фуллеренов и углеродных нанотрубок как сильно коррелированных π -электронных систем“ № 3.5976.2017/8.9.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] А.А. Левин. Введение в квантовую химию твердых тел. Химия, М. (1974). 237 с.
- [2] T.O. Wehling, E. Şaşıoğlu, C. Friedrich, A.I. Lichtenstein, M.I. Katsnelson, S. Blügel. Phys. Rev. Lett. **106**, 236805 (2011).
- [3] P.O. Зайцев. Письма в ЖЭТФ **94**, 224 (2011).
- [4] J. Hubbard. Proc. Roy. Soc. **276**, 238 (1963).
- [5] M.P. Lo'pez Sancho, M.C. Mun'oz, L. Chico. Phys. Rev. B **63**, 165419 (2000).
- [6] T. Sagawa. J. Phys. Soc. Jpn **21**, 49 (1966).
- [7] P.R. Wallace. Phys. Rev. **71**, 622 (1947).
- [8] J.W.G. Wilder, L.C. Venema, A.G. Rinzler, R.E. Smalley, C. Dekker. Nature **391**, 59 (1998).
- [9] H. Kuzmany, B. Burger, M. Hulman, J. Kürti, A.G. Rinzler, R.E. Smalley. Europhys. Lett. **44**, 518 (1998).
- [10] Philip Kim, Teri W. Odom, Jin-Lin Huang, Charles M. Lieber. Phys. Rev. Lett. **82**, 1225 (1999).
- [11] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito. Phys. Rev. B **45**, 6234 (1992).
- [12] M. Miao. Carbon **49**, 3755 (2011).
- [13] D.D. Michael, J.M. Alford. Nature **393**, 668 (1998).
- [14] M. Zalibera, A.A. Popov, M. Kalbac, P. Rapta, L. Dunsch. Chemistry — A Eur. J. **14**, 9960 (2008).
- [15] P.W. Fowler, D.E. Manolopoulos. An Atlas of Fullerenes. Oxford University Press, Oxford (1995). 416 p.
- [16] E.H. Lieb, F.Y. Wu. Phys. Rev. Lett. **20**, 25, 1445 (1968).

- [17] З.О. Зайцев, Диаграммные методы в теории сверхпроводимости и магнетизма. Едиториал УРСС, М. (2004). 175 с.
- [18] Ю.А. Изюмов. УФН **167**, 465 (1997).
- [19] Ю.А. Изюмов, В.И. Анисимов. Электронная структура соединений с сильными корреляциями. НИЦ „Регулярная и хаотическая динамика“, Ижевск, (2009). 375 с.
- [20] В.В. Лоскутов, Г.И. Миронов, Р.Р. Нигматуллин. ФНТ **22**, 282 (1996).
- [21] Г.И. Миронов. ФТТ **50**, 182 (2008).
- [22] Г.И. Миронов. ФТТ **49**, 527 (2007).
- [23] А.И. Мурзашев. ЖЭТФ **135** (2009).
- [24] А.И. Мурзашев. Изв. вузов, Физика **53**, 10, 47 (2010).
- [25] Г.И. Миронов, А.И. Мурзашев. ФТТ **53**, 2273(2011).
- [26] А.И. Мурзашев, Е.О. Шадрин. ЖЭТФ **145**, 1161 (2014).
- [27] А.И. Мурзашев, Т.Э. Назарова. ЖЭТФ **146**, 1026 (2014).
- [28] Г.И. Миронов. ФНТ **31**, 1388 (2005).
- [29] M. Zalibera, P. Rapta, A.A. Popov, L. Dunsch. J. Phys. Chem. C **113**, 5141 (2009).
- [30] А.Р. Хаматгалимов. Дис. докт. хим. наук. КФУ, Казань (2015).
- [31] M. Zalibera, P. Rapta, A.A. Popov. J. Phys. Chem. C **113**, 5141 (2009).
- [32] T.J.S. Dennis, T. Kai, K. Asato, T. Tomiyama, H. Shinohara, T. Yoshida, Y. Kobayashi, H. Ishiwatari, Y. Miyake, K. Kikuchi, Y. Achiba. J. Phys. Chem. A **103**, 8747 (1999).
- [33] В.И. Коваленко, Р.А. Туктамышева, А.Р. Хаматгалимов. Журн. физ. химии **88**, 81 (2014).
- [34] А.В. Николаев, Б.Н. Платухин. Успехи химии **79**, 803 (2010).
- [35] Б.В. Лобанов, А.И. Мурзашев. Изв. вузов. Физика **59**, 6, 88 (2016).
- [36] E. Kaxiras. Atomic and Electronic Structure of Solids. Cambridge Univ. Press, Cambridge (2003).
- [37] Б.В. Лобанов, А.И. Мурзашев. ФТТ **59**, 409 (2017).
- [38] И.Е. Кареев, В.П. Бубнов, А.И. Котов. ФТТ **59**, 200 (2017).
- [39] А.И. Мурзашев, И.А. Румянцев. Изв. вузов. Физика **61**, 1, 40 (2018).
- [40] T. Jovanovic, D. Koruga, B. Jovancic. J. Nanomater. **2014**, 701312 (2014).
- [41] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Квантовая механика. Нерелятивистская теория. Физматлит, М. (2002). 498 с.

Редактор Т.Н. Василевская