

01

## Электронное строение и оптическое поглощение фуллеренов как сильно коррелированных систем на примере молекулы $C_{96}(C_2)$

© А.И. Мурзашев, М.Ю. Кокурин, С.К. Паймеров

Марийский государственный университет,  
424001 Йошкар-Ола, Россия

e-mail: nanotubes59@mail.ru

Поступила в редакцию 10.02.2020 г.

В окончательной редакции 10.04.2020 г.

Принята к публикации 04.05.2020 г.

С учетом внутриузельного кулоновского взаимодействия с параметром  $U \sim 10$  eV в приближении статических флуктуаций вычислен энергетический спектр изомера № 181 ( $C_2$ ) фуллерена  $C_{96}$ , на основе которого смоделирован его спектр оптического поглощения. Полученная кривая спектра оптического поглощения на хорошем качественном уровне совпадает с экспериментальной кривой. Такая же кривая, полученная в рамках традиционной модели без учета внутриузельного кулоновского взаимодействия, существенным образом отличается от экспериментальной кривой.

**Ключевые слова:** фуллерен, энергетический спектр, спектр оптического поглощения,  $\pi$ -электрон, хаббардовская подзона, оптические переходы.

DOI: 10.21883/OS.2020.09.49858.41-20

### Введение

В последние годы наблюдается растущий интерес исследователей-теоретиков и экспериментаторов, направленный на изучение фуллеренов и аналогичных им углеродных структур. Это объясняется как теми перспективами, которые сулит применение указанных соединений в различных отраслях производства, приборостроения и медицины, так и остающимися недоработками и неясностями в теории их электронного строения. Электронное строение фуллеренов определяется тем, что в этих системах, так же как и в графите, углеродных нанотрубках (УНТ) и графене, углерод находится в  $sp^2$ -гибридизованном состоянии. Три из четырех валентных электронов углерода образуют жесткие связи ( $\sigma$ -связи), формирующие остов системы, а состояния четвертого электрона формируют так называемую  $\pi$ -зону, в которой электроны частично локализованы. Таким образом, почти все наблюдаемые свойства, в частности электропроводность и оптическое поглощение, определяются состояниями этих электронов. Основными работами, посвященными электронному строению интересующих нас систем, являются работы Уоллеса [1] и Саваги [2]. В работе [1], относящейся к 1948 г., Уоллес в рамках хюккелевского приближения показал, что в графитовой плоскости  $\pi$ -электроны образуют зону проводимости, ширина которой равна  $6B$ , где  $B$  — интеграл перескока  $\pi$ -электронов между соседними узлами. В [2] Савага методом оже-спектроскопии измерил плотность электронных состояний в графите. Согласно его результатам, заполненная часть зоны проводимости, которая в данном случае равна половине всей зоны проводимости, имеет ширину  $\sim 5.8$  eV. Из

этого факта был сделан вывод о том, что интеграл перескока  $B \approx -2$  eV. Более поздние работы [3–5], в которых изучалось оптическое поглощение УНТ, дали примерно такое же значение:  $B \approx -2.6$  eV. На основе энергетического спектра, полученного с этим значением параметра  $B$ , удалось объяснить кривые спектра оптического поглощения (СОП) фуллерена  $C_{60}$ . Однако попытки объяснения СОП других фуллеренов в рамках простой хюккелевской модели с параметром  $B \approx -2.6$  eV не привели к ясным и однозначным результатам. Ярким примером этого является фуллерен  $C_{74}$  [6], расчеты энергетического спектра которого, выполненные в хюккелевском приближении с параметром  $B \approx -2.6$  eV, дают ничтожно малое значение щели  $\sim 0.01$  eV, что никак не согласуется с экспериментом [6].

Безуспешность попыток получить качественное согласие между экспериментальными и теоретическими кривыми СОП фуллеренов, на наш взгляд, связана с тем, что в системах с  $sp^2$ -гибридизацией велико внутриузельное кулоновское взаимодействие (ВУКВ)  $\pi$ -электронов, которое, согласно [7], может достигать значений  $\sim 10$  eV. Как показано в наших предыдущих работах [8–13], ВУКВ приводит к расщеплению каждого энергетического уровня  $\pi$ -электронов на два подуровня, разделенных между собой на величину параметра кулоновского взаимодействия  $U$ . Вследствие этого совокупность энергетических уровней  $\pi$ -электронов разбивается на две группы — „хаббардовские“ подзоны, состояния нижней подзоны полностью заняты, верхней — вакантны. В отличие от случая, когда  $U = 0$ , каждый  $M$ -кратно вырожденный энергетический уровень занят не  $2M$ -электронами ( $M$  со спинами „вверх“ и  $M$  со спинами „вниз“), а  $M$ -электронами с произвольной ориентацией спина.

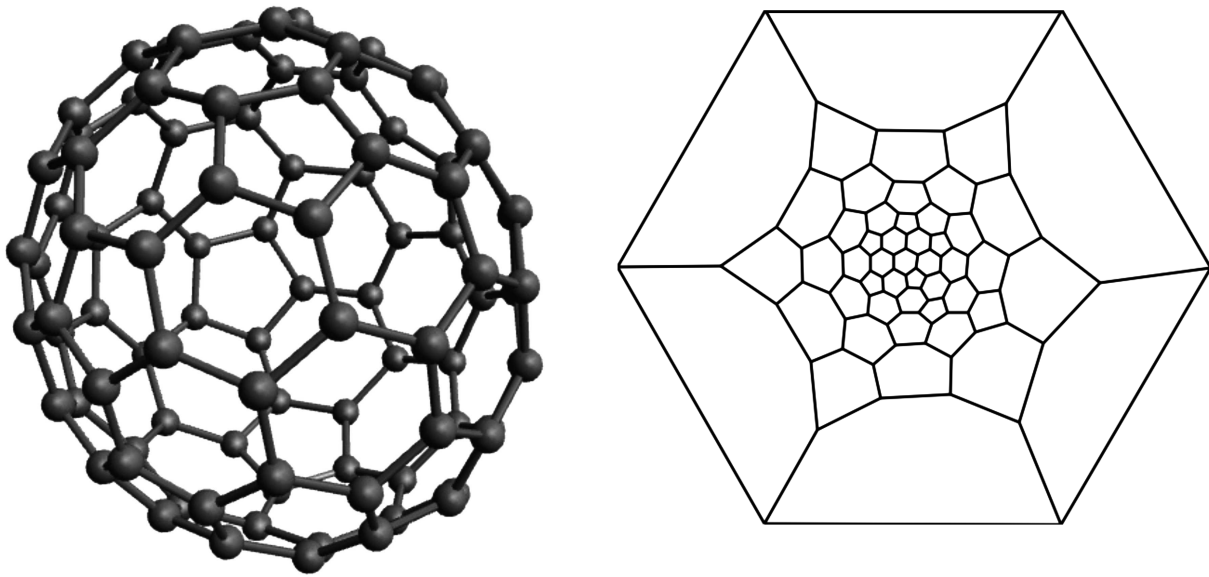


Рис. 1. Изомер № 181 фуллерена  $C_{96}$  — слева, справа — диаграмма Шлегеля.

Вследствие этого энергетический интервал между вакантными и заполненными состояниями, называемый НОМО-LUMO, есть расстояние между хаббардовскими подзонами и равен  $U - W$ , где  $W$  — ширина хаббардовской подзоны. При этом ширина зоны  $\pi$ -электронов уже будет равна  $W = 6B + U$ . Исходя из того, что экспериментальное значение  $W \sim 14$  eV [3–5], а величина экранировки, согласно [7], составляет  $U \approx 7$  eV, интеграл перескока должен быть порядка  $B \approx -1$  eV. Все сказанное коренным образом меняет представления о характере оптических переходов по сравнению с моделями, не учитывающими кулоновское взаимодействие электронов.

Нами в [8–13] с учетом ВУКВ в приближении статических флуктуаций (ПСФ) [8] для модели Хаббарда с параметрами  $B \approx -1$  eV и  $U \approx 7.0$  eV были вычислены энергетические спектры и СОП некоторых фуллеренов. Сравнение полученных СОП с экспериментальными кривыми показало хорошее качественное согласие для ряда исследованных нами фуллеренов. Нельзя не отметить, что для эндодральных комплексов фуллерена  $C_{74}$  [8] было получено идеальное совпадение экспериментальной и теоретической кривых. Все это позволяет нам изложенные выше представления об электронном строении фуллеренов использовать для изучения и других подобных систем. В качестве объекта исследования, результаты которого изложены в настоящей работе, является один из изомеров фуллерена  $C_{96}$ , а именно его изомер, стоящий в Атласе фуллеренов [14] под № 181 (рис. 1), который имеет группу симметрии  $C_2$ . Выбор этого изомера обусловлен тем, что в [15] были выделены четыре изомера этого фуллерена и получены кривые их СОП. Два из синтезированных изомеров были идентифицированы как изомеры № 3 и № 181 (номе-

ра даны в соответствии с Атласом фуллеренов [14]). С целью проверки нашего подхода, основанного на учете ВУКВ  $\pi$ -электронов, нами в предлагаемой работе вычислен энергетический спектр и с учетом правил отбора смоделирован СОП, который сравнивается с экспериментальными кривыми, полученными в [15].

### Энергетический спектр и СОП изомера № 181 фуллерена $C_{96}$ с учетом ВУКВ

Настоящая работа посвящена вычислению энергетического спектра и СОП одного из изомеров фуллерена  $C_{96}$ . Этот фуллерен имеет 187 изомеров, подчиняющихся правилу изолированных пятиугольников, т. е. тех изомеров, в которых каждый пятиугольник окружен шестиугольниками. Такие изомеры считаются наиболее устойчивыми [16]. В работе [15] были выделены пять изомеров фуллерена  $C_{96}$ . Один из полученных изомеров был в соответствии с Атласом фуллеренов [14] идентифицирован как изомер № 3 с группой симметрии  $D_{3d}$ . Кривая СОП этого изомера, полученная в [15], приведена на рис. 2 под номером I. Другие четыре изомера не были идентифицированы, но было выдвинуто предположение о том, что изомер, СОП которого на рис. 2 приведен под номером IV, относится к изомеру, указанному в Атласе фуллеренов под № 181. Исходя из этого указанный изомер (рис. 1) был выбран нами в качестве объекта исследования. Интересующий нас изомер имеет группу симметрии  $C_2$ .

Расчеты энергетического спектра были выполнены нами в рамках ПСФ, которое подробно изложено в работах [8–13]. Не останавливаясь на деталях, отметим

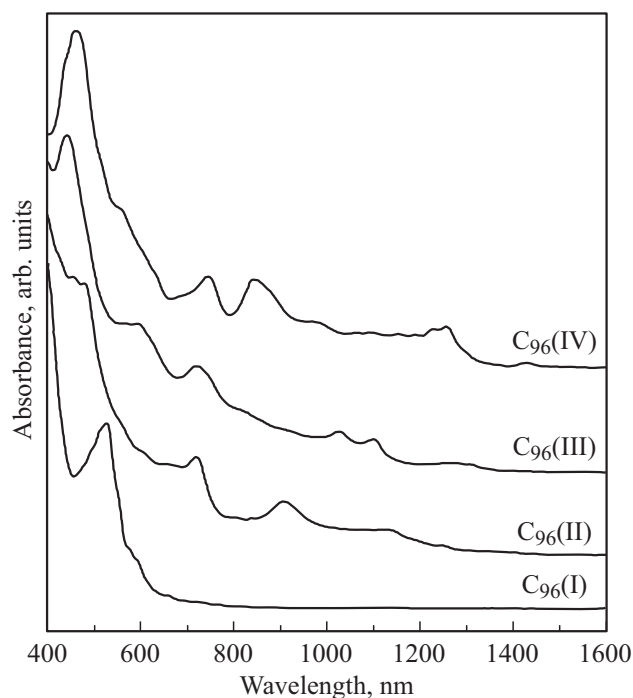


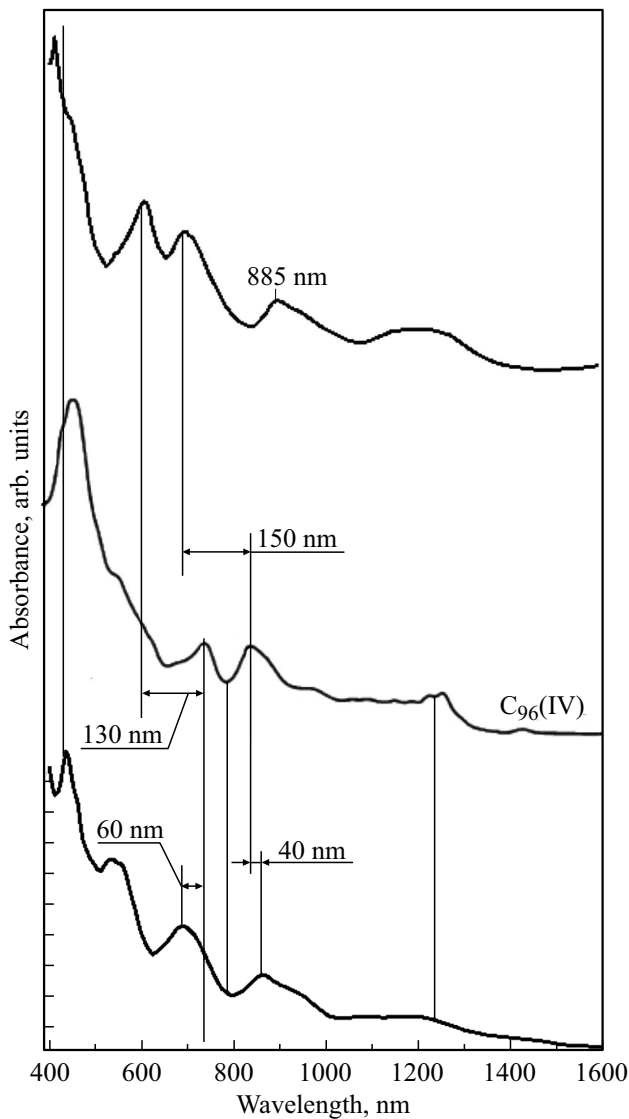
Рис. 2. Спектры оптического поглощения изомеров, выделенных в [15].

лишь, что ПСФ применимо при  $U > W$  и в области нормальных температур, т.е. при температурах выше температуры Кондо. Энергетический спектр, полученный таким способом при параметрах модели Хаббарда  $U = 7.0$  eV и  $B = -1.0$  eV, приведен в табл. 1. Все энергетические уровни являются невырожденными. В таблице буквой обозначено неприводимое представление, к которому относится энергетический уровень и значение энергии этого уровня. Энергетический спектр состоит из 192 невырожденных уровней. Отрицательные значения энергий соответствуют полностью заполненным состояниям, положительные значения отвечают вакантным состояниям. Видно, что щель НОМО–LUMO примерно равна 1.0–1.1 eV. Это значение является характерным экспериментальным значением для всех фуллеренов. Для получения разбиения энергетического спектра по неприводимым представлениям анализируем граф, отвечающий исследуемому изомеру. Системы симметрии  $C_2$ , к которым относится рассматриваемый изомер, имеют два одномерных неприводимых представления  $A$  и  $B$ . Характеры неприводимых представлений даны в табл. 2. Группа симметрии изомера наряду с единичным элементом  $E$  содержит элемент  $C_2$ , описывающий симметрию относительно главной оси [17]. С использованием стандартных средств среды Maple на первом этапе определяем нетривиальную подстановку вершин графа, описывающую его автоморфизм. Затем в пространстве  $R^{96}$  при помощи стандартных проекционных операторов [17] выделяются подпространства, преобразующиеся по неприводимым представлениям  $A$  и  $B$  и

Таблица 1. Энергетический спектр изомера № 181 фуллерена  $C_{96}$  (eV)

A, -6.341	B, -4.425	A, -2.081	A, 0.559	B, 2.475	A, 4.819
B, -6.200	B, -4.390	B, -2.073	B, 0.700	B, 2.510	B, 4.827
A, -6.190	B, -4.383	A, -2.065	A, 0.710	B, 2.517	A, 4.835
B, -6.178	A, -4.341	B, -1.981	B, 0.722	A, 2.559	B, 4.919
B, -5.936	A, -4.153	A, -1.934	B, 0.964	A, 2.747	A, 4.966
A, -5.923	B, -4.145	B, -1.902	A, 0.977	B, 2.755	B, 4.998
A, -5.903	B, -4.142	A, -1.892	A, 0.997	B, 2.758	A, 5.008
A, -5.867	A, -4.138	B, -1.808	A, 1.033	A, 2.762	B, 5.092
B, -5.863	A, -4.113	B, -1.754	B, 1.037	A, 2.787	B, 5.146
B, -5.555	A, -4.091	A, -1.749	B, 1.345	A, 2.809	A, 5.151
A, -5.531	B, -4.036	A, -1.717	A, 1.369	B, 2.864	A, 5.183
A, -5.521	B, -3.985	B, -1.698	A, 1.379	B, 2.915	B, 5.202
B, -5.519	A, -3.983	B, -1.587	B, 1.381	A, 2.917	B, 5.313
B, -5.465	A, -3.855	A, -1.577	B, 1.435	A, 3.045	A, 5.323
B, -5.414	B, -3.827	A, -1.470	B, 1.486	B, 3.073	A, 5.430
A, -5.408	A, -3.741	B, -1.392	A, 1.492	A, 3.159	B, 5.508
B, -5.111	B, -3.450	A, -1.353	B, 1.789	B, 3.450	A, 5.547
B, -5.059	A, -3.361	B, -1.281	B, 1.841	A, 3.539	B, 5.619
A, -5.057	B, -3.321	B, -1.211	A, 1.843	B, 3.579	B, 5.689
A, -5.039	B, -2.981	A, -1.182	A, 1.861	B, 3.919	A, 5.718
A, -5.020	A, -2.942	A, -1.137	A, 1.880	A, 3.958	A, 5.763
B, -4.969	B, -2.874	A, -1.083	B, 1.931	B, 4.026	A, 5.817
A, -4.945	A, -2.598	B, -1.010	A, 1.955	A, 4.302	B, 5.890
B, -4.892	B, -2.530	B, -0.988	B, 2.008	B, 4.370	B, 5.912
A, -4.867	A, -2.473	A, -0.979	A, 2.033	A, 4.427	A, 5.921
A, -4.584	B, -2.389	B, -0.716	A, 2.316	B, 4.511	B, 6.184
B, -4.548	A, -2.380	A, -0.705	B, 2.352	A, 4.520	A, 6.195
B, -4.526	A, -2.271	B, -0.669	B, 2.374	A, 4.629	B, 6.231
A, -4.516	B, -2.260	A, -0.628	A, 2.384	B, 4.640	A, 6.272
B, -4.509	B, -2.174	B, -0.601	B, 2.391	B, 4.726	B, 6.299
A, -4.475	A, -2.167	A, -0.564	A, 2.425	A, 4.733	A, 6.336
A, -4.455	B, -2.093	B, -0.546	A, 2.445	B, 4.807	B, 6.354

вместе с ними определяются искомые наборы энергетических уровней, принадлежащих указанным представлениям. Теоретико-групповой анализ с использованием данных, представленных в табл. 2, показывает, что в рассматриваемой системе возможны все переходы, т.е.



**Рис. 3.** Спектр оптического поглощения изомера № 181- $C_{96}$  фуллерена  $C_{96}$ . Нижняя кривая получена в рамках модели  $U = 6.65 \text{ eV}$ ,  $B = -1.0 \text{ eV}$  и  $\alpha = 0.06 \text{ eV}$ . Средняя кривая — эксперимент [15]. Верхняя кривая получена в рамках модели  $U = 0$ ,  $B = -2.6 \text{ eV}$ ,  $\alpha = 0.06 \text{ eV}$ .

**Таблица 2.** Характеры неприводимых представлений группы  $C_2$

Представления, классы	$E$	$C_2$
$A$	1	1
$B$	1	-1

$A \rightarrow A, A \leftrightarrow B, B \rightarrow B$ . Методика исследования описана, например, в [17].

С учетом разрешенных переходов СОП вычисляется как мнимая часть многочастичной функции Грина [18]:

$$In(\omega) \sim \delta(E_k - E_i - \omega). \quad (1)$$

Здесь  $\delta(x)$  —  $\delta$ -функция Дирака,  $E_k, E_i$  — энергии вакантного и заполненного уровней, между которыми разрешены оптические переходы,  $\omega$  — частота поглощаемого фотона. Воспользуемся известным представлением  $\delta$ -функции:

$$\delta(x) = \lim_{\alpha \rightarrow 0} \frac{\alpha}{\pi(x^2 + \alpha^2)}, \quad (2)$$

где предел понимается в смысле обобщенных функций. Учитывая, что в реальных системах вследствие различных процессов, например температурных флуктуаций и других, не учитываемых в ПСФ, состояния  $E_k, E_i$  затухают, для интенсивности поглощения  $In(\omega)$  на разрешенных переходах можно записать

$$In(\omega) \sim \sum_{i,k} \frac{\alpha}{(E_i - E_k - \omega^2) + \alpha^2}. \quad (3)$$

В (3) суммирование ведется по тем  $E_k, E_i$ , переходы между которыми разрешены, а  $\alpha$  — феноменологический параметр, учитывающий затухание электронных состояний. Спектр оптического поглощения, полученный в рамках предложенной модели с параметрами  $U = 6.65 \text{ eV}$ ,  $B = -1.0 \text{ eV}$ ,  $\alpha = 0.06 \text{ eV}$ , представлен на рис. 3 (нижняя кривая). На графике по оси ординат отложена интенсивность поглощения в произвольных единицах, по оси абсцисс — длина волны в нанометрах. Нижняя кривая соответствует полученным теоретическим результатам, средняя — результаты эксперимента [15]. Видно, что в СОП присутствуют ярко выраженные полосы поглощения с максимумами при 530, 680 и 850 нм. Эти значения достаточно хорошо совпадают с экспериментальными значениями, максимальное отклонение максимумов полос поглощения не более 60 нм (для полосы поглощения 680 нм). В области длин волн от 1000 до 1200 нм как на теоретической, так и на экспериментальной кривых наблюдается плато, связанное с поглощением на переходах между уровнями, лежащими близи границы НОМО–LUMO. Значение предельной длины волны  $\sim 1200 \text{ nm}$ , граница поглощения на теоретической и экспериментальной кривых совпадает и соответствует длине волны  $\lambda \approx 1200 \text{ nm}$ . Эта величина соответствует значению ширины щели НОМО–LUMO  $\sim 1 \text{ eV}$ .

Таким образом, учет ВУКВ, т.е. рассмотрение  $\pi$ -электронной подсистемы рассматриваемого изомера в рамках концепции сильно коррелированного состояния, позволяет на очень хорошем качественном уровне описать электронные и оптические свойства изомера No 181 фуллерена  $C_{96}$ .

### Энергетический спектр и СОП изомера № 181 фуллерена $C_{96}$ без учета ВУКВ

Так как многие исследователи при анализе экспериментальных спектров оптического поглощения фуллеренов все еще не учитывают наличие сильного

**Таблица 3.** Энергетический спектр фуллера C<sub>96</sub> в рамках модели  $B = -2.6$  eV,  $U = 0$  (eV)

A, -7.516	A, -3.684	B, 0.000	B, 4.4101
B, -7.150	A, -2.948	A, 0.232	A, 4.4231
A, -7.123	B, -2.854	B, 0.336	A, 4.5063
B, -7.092	B, -2.797	B, 1.220	B, 4.5557
B, -6.463	A, -2.771	A, 1.321	B, 4.8443
A, -6.429	B, -2.753	B, 1.497	A, 4.8703
A, -6.377	A, -2.665	A, 2.216	A, 5.1485
A, -6.284	A, -2.613	B, 2.393	B, 5.3513
B, -6.273	B, -2.535	A, 2.540	A, 5.4527
B, -5.473	B, -2.444	B, 2.759	B, 5.6399
A, -5.410	B, -2.425	A, 2.783	B, 5.8219
A, -5.384	A, -2.316	A, 3.066	A, 5.8973
B, -5.379	A, -1.827	B, 3.095	A, 6.0143
B, -5.239	B, -1.808	B, 3.318	A, 6.1547
B, -5.106	B, -1.798	A, 3.336	B, 6.3445
A, -5.090	A, -1.789	B, 3.529	B, 6.4017
B, -4.318	A, -1.724	A, 3.559	A, 6.4251
B, -4.183	A, -1.667	B, 3.581	B, 7.1089
A, -4.178	B, -1.524	A, 3.602	A, 7.1375
A, -4.131	B, -1.390	B, 3.820	B, 7.2311
A, -4.082	A, -1.385	A, 3.942	A, 7.3377
B, -3.949	A, -1.054	B, 4.025	B, 7.4079
A, -3.886	B, -0.980	A, 4.051	A, 7.5041
B, -3.7487	A, -0.757	B, 4.270	B, 7.5509

ВУКВ  $\pi$ -электронов и считают, что интеграл перескока  $\pi$ -электронов  $B \approx -2.6$  eV, нами был вычислен энергетический спектр исследуемого фуллера без учета ВУКВ с этим значением интеграла перескока. Результаты представлены в табл. 3. Видно, что энергетический спектр содержит 96 невырожденных уровней, 48 уровней полностью заполнены (каждый двумя электронами с противоположными спинами), а 48 уровней вакантны. Щель между вакантными и заполненными состояниями, НОМО–LUMO, как видно из таблицы, составляет  $\approx 0.757$  eV, что никак не согласуется с длиной волны, соответствующей краю полосы поглощения, которая, как видно из рис. 3, соответствует значению  $\approx 1.0$  eV.

Спектр оптического поглощения, полученный согласно табл. 3, приведен на рис. 3 (верхняя кривая). Из рисунка видно, что как и ожидалось из значения НОМО–

LUMO  $\approx 0.757$  eV, полоса поглощения обрывается на длинах волн  $\sim 1400$  nm, положения максимумов полос поглощения, как видно из сравнения теоретической (верхняя кривая на рис. 3) и экспериментальной кривых (средняя кривая на рис. 3), не соответствуют экспериментальным значениям. Из рис. 3 видно, что трудно идентифицировать максимумы полос поглощения на теоретической и экспериментальной кривых. В какой-то степени это удается сделать, если максимумы полос поглощения теоретической кривой сместить  $\approx$  на 150 nm, но при этом остается максимум при 885 nm, для которого на экспериментальной кривой нет аналога. Таким образом, в рамках традиционного представления об электронном строении фуллеренов в модели  $U = 0$ ,  $B = -2.6$  eV, оптическое поглощение рассмотренного изомера фуллера C<sub>96</sub> объяснить не удается.

## Заключение

В настоящей работе с учетом ВУКВ вычислен энергетический спектр изомера № 181 фуллера C<sub>96</sub>. Спектр оптического поглощения, полученный на основании вычисленного энергетического спектра, на хорошем качественном уровне совпадает с экспериментальными данными. Моделирование СОП на основе энергетического спектра, найденного без учета ВУКВ, дает результаты, существенным образом отличающиеся от экспериментальных. Это обстоятельство подтверждает важную роль ВУКВ в формировании электронных и оптических свойств  $\pi$ -электронной подсистемы фуллеренов.

## Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства образования и науки Российской Федерации по Марийскому государственному университету „Исследование фуллеренов и углеродных нанотрубок как сильно коррелированных  $\pi$ -электронных систем“ № 3.5976.2017/8.9.

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] Wallace P.R. // Phys. Rev. 1947. V. 71. P. 622.
- [2] Sagawa T. // J.Phys. Society of Japan. 1966. V. 21. P. 49.
- [3] Wildoer J.W.G., Venema L.C., Rinzler A.G. et al. // Nature. 1998. V. 391. P. 391.
- [4] Kuzmany H., Burger B., Hulman M. et al. // Europhys. Lett. 1998. V. 44. P. 518.
- [5] Kim P., Odom T.W., Huang J.L. et al. // Phys. Rev. Lett. 1999. V. 82. P. 1225.
- [6] Michael D.D. // Nature. 1998. V. 393. P. 668.
- [7] Wehling T.O., Şaşıoğlu E., Friedrich C. et al. // Phys. Rev. Lett. 2011. V. 106. P. 236805.

- [8] Мурзашев А.И., Назарова Т.Э. // ЖЭТФ. 2014. Т. 146. С. 1026.
- [9] Мурзашев А.И. // ЖЭТФ. 2009. Т. 135. С. 122.
- [10] Лобанов Б.В., Мурзашев А.И. // Изв. вузов. Физика. 2016. Т. 59. 6. С. 88.
- [11] Кареев И.Е., Бубнов В.П., Мурзашев А.И., Лобанов Б.В. // ФТТ. 2015. Т. 57. С. 2254.
- [12] Бубнов В.П., Кареев И.Е., Лобанов Б.В., Мурзашев А.И., Некрасов В.М. //ФТТ. 2016. Т. 58. С. 1639.
- [13] Кареев И.Е., Бубнов В.П., Котов А.И., Лобанов Б.В., Мурзашев А.И., Румянцев И.А. // ФТТ. 2017. Т. 59. С. 200.
- [14] Fowler P.W., Manolopoulos D.E. An Atlas of Fullerenes. Oxford: Oxford University Press, 1995. 416 p.
- [15] Yang H., Jin H., Che Y. et al. // Chem. Eur. J. 2012. V. 18. P. 2792.
- [16] Schmalz T.G., Seitz W.A., Klein D.G. et al. // J. ACS. 1988. V. 110. P. 1113.
- [17] Любарский Г.Я. Теория групп и ее применения в физике. М.: ЛЕНАНД, 2018. 360 с.
- [18] Абрикосов А.А., Горьков Л.П., Дзялошинский И.Е. Методы квантовой теории поля в статистической физике. М.: Физматгиз, 1961. 444 с.