

01

Энергетический спектр и оптическое поглощение эндоэдральных комплексов $\text{Er}_2\text{C}_2@C_{90}$ на основе изомеров № 21 и № 44

© А.И. Мурзашев, А.П. Жуманазаров, М.Ю. Кокурин

Марийский государственный университет,
424001 Йошкар-Ола, Россия

e-mail: nanotubes59@mail.ru

Поступила в редакцию 02.03.2021 г.

В окончательной редакции 07.05.2021 г.

Принята к публикации 01.06.2021 г.

Смоделированы спектры оптического поглощения (СОП) эндоэдральных комплексов $\text{Er}_2\text{C}_2@C_{90}$ на основе изомеров № 44(C_2) и № 21(C_1) фуллерена C_{90} . Для этой цели вычислены энергетические спектры указанных изомеров. Расчет выполнен в рамках двух моделей. В рамках первой модели, которая является традиционной, учитывались лишь перескоки π -электронов с узла на узел (интеграл перескока на ближайшие узлы $B \sim -2.6 \text{ eV}$). В рамках второй модели кроме перескоков с узла на узел (интеграл перескока на ближайшие узлы $B \sim -1.0 \text{ eV}$) также учитывалось внутриузельное кулоновское взаимодействие (ВУКВ) π -электронов (интеграл кулоновского взаимодействия $U = 7.0 \text{ eV}$). Сравнение кривых СОП, полученных нами, с экспериментальными данными убедительно свидетельствует, что вторая модель адекватно описывает СОП эндоэдральных комплексов $\text{Er}_2\text{C}_2@C_{90}$ на основе исследованных изомеров. Перенос заряда от системы Er_2C_2 в фуллереновую оболочку оказался равным $-4e$.

Ключевые слова: фуллерен, эндоэдральный комплекс, энергетический спектр, спектр оптического поглощения, π -электрон, хаббардовская подзона, оптические переходы.

DOI: 10.21883/OS.2021.09.51334.1955-21

Введение

Неслабеющий интерес исследователей-теоретиков и экспериментаторов к изучению фуллеренов и аналогичных им углеродных структур обусловлен перспективами, которые сулит их применение в различных отраслях производства, например, приборостроения и медицины, а также остающимися недоработками и неясностями в теории их электронного строения [1–5]. В этих системах углерод находится в sp^2 -гибридизованном состоянии. Три из четырех валентных электронов углерода образуют жесткие связи (σ -связи), которые формируют геометрическую структуру этих систем. Четвертый валентный электрон остается несвязанным, и его состояния формируют зону, называемую π -электронной зоной, состояния в этой зоне частично локализованы. Граница между занятыми и вакантными состояниями лежит в этой зоне, что обуславливает то обстоятельство, что все наблюдаемые свойства, в частности электропроводность и оптическое поглощение, определяются состояниями этих электронов.

Представления об электронном строении углеродных систем с sp^2 -гибридизацией основываются на работах Уоллеса [6] и Саваги [7]. В работе [6] Уоллес, используя хюккелевское приближение, показал, что в графитовых плоскостях ширина зоны проводимости π -электронов равна $6|B|$, где B — интеграл перескока π -электронов между соседними узлами. Измерения плотности электронных состояний графита, выполненные Савагой методом оже-спектроскопии в работе [7], показали,

что заполненная часть зоны проводимости, которая составляет половину всей зоны проводимости, имеет ширину $\sim 5.8 \text{ eV}$. Из чего была получена оценка для интеграла перескока $B \sim -2 \text{ eV}$. Позднее из сравнения с СОП углеродных нанотрубок эту оценку уточнили $B \sim -2.6 \text{ eV}$ [8–10]. На основе энергетического спектра, вычисленного при этом значении параметра B , удалось объяснить кривые СОП фуллерена C_{60} . Однако попытки объяснения электронного строения других фуллеренов в рамках простой хюккелевской модели с параметром $B \sim -2.6 \text{ eV}$ не привели к успеху. Ярким примером этого является фуллерен C_{74} [2]. В рамках хюккелевского приближения с параметром $B \sim -2.6 \text{ eV}$ щель между занятыми и вакантными состояниями, именуемая ВЗМО–НВМО (верхняя заполненная молекулярная орбиталь–нижняя вакантная молекулярная орбиталь) имеет малое значение $\sim 0.01 \text{ eV}$, что никак не согласуется с экспериментом [2].

Как нами уже отмечалось [4,5], безуспешность попыток получить качественное согласие между экспериментальными и теоретическими кривыми СОП фуллеренов, оставаясь в рамках традиционной модели с учетом лишь перескоков электронов с интегралом перескока $B \sim -2.6 \text{ eV}$, связана с тем, что в углеродных системах с sp^2 -гибридизацией внутриузельное кулоновское взаимодействие (ВУКВ) π -электронов может достигать значений $\sim 10 \text{ eV}$ [11]. Как показано в работах [1–5], это приводит к расщеплению каждого энергетического уровня π -электронов на два уровня, разделенные между собой на значение параметра кулоновского взаимодей-

ствия U . Вследствие этого совокупность энергетических уровней π -электронов разбивается на две группы — „халбардовские“ подзоны, состояния нижней подзоны полностью заняты, верхней — вакантны. Тут важно отметить, что 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. Вследствие этого энергетический интервал между вакантными и заполненными состояниями — ВЗМО–НВМО это расстояние между халбардовскими подзонами, которое и равно $U - W$, где W — ширина халбардовской подзоны. При этом ширина всей зоны π -электронов равна $6|B| + U$. Учитывая, что экспериментальное значение для ширины зоны π -электронов ~ 14 eV [8–10] и значение кулоновского интеграла с учетом экранировки составляет $U \sim 7$ eV [11], интеграл перескока должен иметь порядок $B \sim -1$ eV. Очевидно, все сказанное коренным образом меняет характер оптических переходов по сравнению с моделями, не учитывающими кулоновского взаимодействия электронов.

Изложенные выше представления об электронном строении фуллеренов мы будем использовать в рамках настоящей работы для изучения эндоэдральных систем $\text{Er}_2\text{C}_2@C_{90}$ на основе изомеров № 21 и № 44 фуллера на C_{90} , синтезированные в [12]. Фуллерен C_{90} , согласно Атласу фуллеренов [13], имеет 46 изомеров, подчиняющихся правилу изолированных пятиугольников, т.е. тех изомеров, в которых каждый пятиугольник окружен шестиугольниками. Такие изомеры считаются наиболее устойчивыми. В работе [12] были синтезированы и выделены четыре эндоэдральные системы $\text{Er}_2\text{C}_2@C_{90}$ на основе изомеров, которые в соответствие с [13] были идентифицированы как изомеры № 21, № 40, № 43 и № 44. В качестве объекта исследования нами выбраны эндоэдральные комплексы на основе изомеров № 21 и № 44, имеющие симметрию C_1 и C_2 соответственно.

1. Модель и метод

Расчеты энергетического спектра нами были выполнены в рамках приближения статических флуктуаций для модели Хаббарда, которое подробно изложено в работах [1–5]. Следует отметить, что используемое приближение применимо при $U > W$ и при температурах выше температуры Кондо.

Рассмотрим систему в рамках стандартной модели Хаббарда [14]:

$$H = \varepsilon \sum_{i,\sigma} n_{i,\sigma} + B \sum_{i,j \neq i,\sigma} (a_{i\sigma}^+ a_{j\sigma} + a_{j\sigma}^+ a_{i\sigma}) + U \sum_{i,\sigma} n_{i,\uparrow} n_{i,\downarrow}. \quad (1)$$

Здесь первое слагаемое описывает собственную энергию π -электронов, второе учитывает перескоки электронов с узла на узел, а третье — кулоновское взаимодействие электронов на одном узле. В (1) ε — собственная энергия электронов, B — интеграл перекрытия волновых

функций электронов или другими словами — интеграл перескока, U — интеграл кулоновского взаимодействия, $n_{i,\sigma} = a_{i\sigma}^+ a_{i\sigma}$ — оператор числа частиц в узле i со спином σ , и $a_{i\sigma}^+$, $a_{i\sigma}$ — 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 , соседними с i . Далее для операторов рождения $a_{f\sigma}^+$, взятых в представлении Гейзенберга:

$$a_{f\sigma}^+(\tau) = e^{\hat{H}\tau} a_{f\sigma}^+(0) e^{-\hat{H}\tau}. \quad (2)$$

Запишем уравнения движения:

$$\frac{da_{f\uparrow}^+(\tau)}{d\tau} = [\hat{H}, a_{f\uparrow}^+(\tau)]. \quad (3)$$

Здесь τ — мнимое мацубаровское время, а квадратные скобки обозначают коммутатор. Уравнения движения имеют следующий вид:

$$\begin{aligned} \frac{da_{f\sigma}^+(\tau)}{d\tau} = & \varepsilon_f a_{f\sigma}^+(\tau) + B \sum_{j \neq f} a_{j\sigma}^+(\tau) \\ & + U a_{j\bar{\sigma}}^+(\tau) \Delta n_{f\bar{\sigma}}(\tau). \end{aligned} \quad (4)$$

Здесь для удобства введено обозначение: $\Delta \hat{n}_{f\bar{\sigma}} = \langle n_{f\bar{\sigma}} \rangle - \Delta n_{f\bar{\sigma}}$, где $\langle n_{i,\bar{\sigma}} \rangle$ — среднее число электронов со спином $\bar{\sigma}$, противоположным σ , $\Delta n_{i\bar{\sigma}}$ будем называть оператором флуктуации числа частиц на узле f со спином $\bar{\sigma}$, суммирование по j идет по узлам, соседним с f , а $\varepsilon_f = \varepsilon + U \langle n_{f,\bar{\sigma}} \rangle$.

Из (1) видно, что для нахождения $a_{i\sigma}^+(\tau)$ произвольного узла i необходимо написать уравнения движения для оператора $\Delta n_{i,\bar{\sigma}}(\tau) a_{i\sigma}^+(\tau)$. В уравнениях движения для $\Delta n_{i,\bar{\sigma}}(\tau) a_{i\sigma}^+(\tau)$ появятся операторы более высокого порядка, что потребует написания уравнений для этих операторов и т.д. Реализация описанной процедуры приведет к системе из бесконечного числа уравнений для операторов $a_{i\sigma}^+(\tau)$, $\Delta n_{i,\bar{\sigma}}(\tau) a_{i\sigma}^+(\tau)$ и более высоких порядков. Обычно на каком-либо этапе написания уравнений, исходя из неких физических соображений, используется расщепление. Получающиеся операторы высоких порядков представляют в виде произведения операторов более низких порядков, уравнения для которых уже получены на ранних этапах. В итоге получается замкнутая система уравнений, решение которой уже представляет чисто математическую задачу. Если воспользоваться приближением статических флуктуаций, то расщепление можно произвести на этапе уравнений (4). Тогда для оператора рождения в представлении Гейзенберга получаем следующее выражение:

$$a_{k\sigma}^+(\tau) = \bar{a}_{k\sigma}^+(n e^{U(1-n)\tau} + (1-n) e^{-U\tau n}), \quad (5)$$

где $e^{H_0\tau} a_{k\sigma}^+ e^{-H_0\tau}$, H_0 — часть гамильтониана (1) без последнего слагаемого, n — среднее число электронов на одном узле. Таким образом, для получения выражения для оператора рождения, взятого в представлении

Гейзенберга, необходимо знать выражения для операторов $\bar{a}_{k\sigma}^+$, которые могут быть найдены из уравнений движения:

$$\frac{d\bar{a}_{k\sigma}^+(\tau)}{d\tau} = \varepsilon_k \bar{a}_{k\sigma}^+(\tau) + B \sum_{j \neq k}^s \bar{a}_{j\sigma}^+(\tau). \quad (6)$$

После решения (6) и подстановки в (5) получаем для операторов рождения в представлении Гейзенберга $a_{k\sigma}^+(\tau)$ выражения вида

$$a_{k\sigma}^+(\tau) = \sum_{k=1}^s a_k e^{E_k \tau}. \quad (7)$$

Знание этих выражений позволяет вычислить антикоммутирующие функции Грина:

$$G_{k\sigma}(\tau) = \theta(\tau) \langle [a_{k\sigma}^+(\tau), a_{k\sigma}(0)]_+ \rangle, \quad (8)$$

где $[\dots]_+$ означают антикоммутатор, а $\langle \dots \rangle$ усреднение по основному состоянию, $\theta(\tau)$ — известная тета-функция. Интерес представляет просуммированная по всем узлам системы функция Грина:

$$G(\tau) = \sum_{k,\sigma} G_{k,\sigma}(\tau), \quad (9)$$

полюса фурье-образа которой и дают энергетический спектр системы.

Таким образом, для нахождения энергетического спектра изучаемых систем нами была вычислена функция Грина (9), энергетический спектр был получен как совокупность полюсов этой функции Грина.

2. Энергетический спектр и СОП системы $Er_2C_2@C_{90}$ на основе изомера № 21 с учетом ВУКВ

Энергетический спектр изомера № 21 фуллере-на C_{90} , полученный при параметрах модели Хаббарда $U = 7.0 \text{ eV}$ и $B = -1.0 \text{ eV}$ в рамках метода, изложенного в разд. 1, приведен в табл. 1. Энергетический спектр состоит из 180 невырожденных уровней. Отрицательные значения энергий соответствуют полностью заполненным состояниям, положительные значения отвечают вакантным состояниям. Видно, что щель ВЗМО–НВМО равна 1.22 eV. Это значение является характерным для всех фуллеренов. Системы симметрии C_{1v} , к которым относится рассматриваемый изомер, имеют лишь одно одномерное неприводимое представление А. Для системы с такой группой симметрии нет нужды в нахождении правил отбора, в такой системе возможны все переходы между заполненными и вакантными уровнями. Поэтому для вычисления СОП необходимо просуммировать интенсивности между всеми переходами из „нижней“ хаббардовской подзоны в „верхнюю“. Очевидно, количество таких переходов равно 8100.

Таблица 1

Энергетический спектр $Er_2C_2@C_{90}$ на основе изомера № 21 (энергии уровней в eV)

-6.5000	-4.5364	-2.2708	0.5000	2.4636	4.7292
-6.3517	-4.5107	-2.2349	0.6483	2.4893	4.7651
-6.3435	-4.4720	-2.1736	0.6565	2.5280	4.8264
-6.3183	-4.4358	-2.1132	0.6817	2.5642	4.8868
-6.0707	-4.3970	-2.0753	0.9293	2.6030	4.9247
-6.0598	-4.3919	-2.0382	0.9402	2.6081	4.9618
-6.0261	-4.2687	-1.9902	0.9739	2.7313	5.0098
-6.0085	-4.2576	-1.9537	0.9915	2.7424	5.0463
-5.9733	-4.2368	-1.9012	1.0267	2.7632	5.0988
-5.6952	-4.1646	-1.8287	1.3048	2.8354	5.1713
-5.6620	-4.1215	-1.7629	1.3380	2.8785	5.2371
-5.6491	-4.0751	-1.7610	1.3509	2.9249	5.2390
-5.5843	-3.9740	-1.7034	1.4157	3.0260	5.2966
-5.5530	-3.9605	-1.6540	1.4470	3.0395	5.3460
-5.5101	-3.9055	-1.5927	1.4899	3.0945	5.4073
-5.5033	-3.7888	-1.5052	1.4967	3.2112	5.4948
-5.2050	-3.6606	-1.4324	1.7950	3.3394	5.5676
-5.1729	-3.4323	-1.4166	1.8271	3.5677	5.5834
-5.1298	-3.1746	-1.3788	1.8702	3.8254	5.6212
-5.1003	-2.9523	-1.3078	1.8997	4.0477	5.6922
-5.0818	-2.8460	-1.2484	1.9182	4.1540	5.7516
-5.0534	-2.7264	-1.1636	1.9466	4.2736	5.8364
-4.9704	-2.6473	-1.0698	2.0296	4.3527	5.9302
-4.9567	-2.6282	-0.9347	2.0433	4.3718	6.0653
-4.9438	-2.5503	-0.8502	2.0562	4.4497	6.1498
-4.7236	-2.5167	-0.8328	2.2764	4.4833	6.1672
-4.6752	-2.4479	-0.8060	2.3248	4.5521	6.1940
-4.6389	-2.4179	-0.8012	2.3611	4.5821	6.1988
-4.6128	-2.3030	-0.7302	2.3872	4.6970	6.2698
-4.5885	-2.2864	-0.7196	2.4115	4.7136	6.2804

Интенсивность поглощения при переходе между двумя уровнями E_i и E_k вычисляется как мнимая часть многочастичной функции Грина [15]:

$$In(\omega) \sim \delta(E_k - E_i - \omega). \quad (10)$$

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

$$\delta(x) = \lim_{\gamma \rightarrow 0} \frac{\gamma}{\pi(x^2 + \gamma^2)}, \quad (11)$$

где предел понимается в смысле обобщенных функций. Учитывая, что в реальных системах вследствие различных процессов, например температурных флуктуаций и других, не учитываемых в рамках нашей модели, состояния E_k, E_i затухают, для интенсивности поглощения $In(\omega)$ на разрешенных переходах с учетом этого затухания можно записать путем включения не стремящегося к нулю параметра γ :

$$In(\omega) \sim \sum_{i,k=1}^{90} \frac{\gamma}{(E_i + E_k - \omega)^2 + \gamma^2}. \quad (12)$$

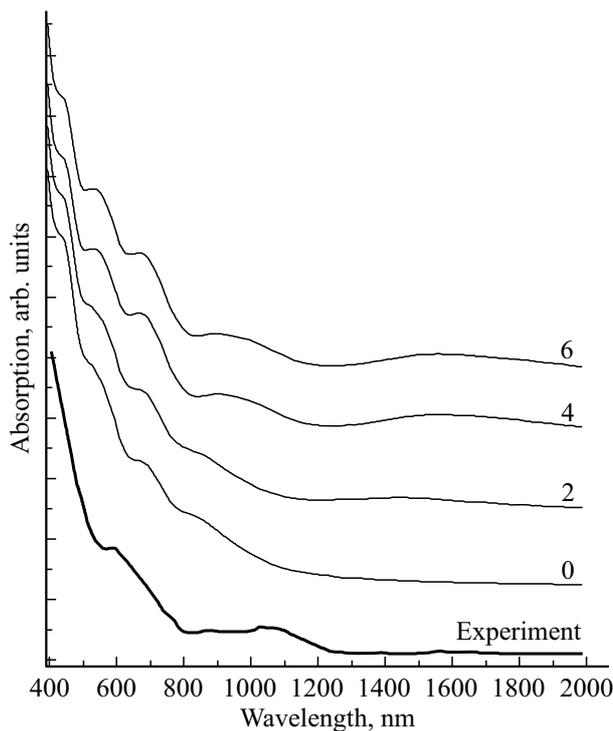


Рис. 1. Спектры оптического поглощения изомера № 21 фуллерена C_{90} при переносе в фуллереновую оболочку 0, 2, 4 и 6 электронов (индексы, которым помечены кривые, соответствует переносу заряда), жирная кривая „experiment“ — кривая, полученная в [12]. По оси абсцисс отложена длина волны в nm, по оси ординат — интенсивность поглощения в произвольных единицах.

В (3) суммирование ведется по тем E_i, E_k , переходы между которыми разрешены, а γ здесь феноменологический параметр, учитывающий затухание электронных состояний.

Спектр оптического поглощения изомера № 21 фуллерена C_{90} , полученный в рамках предложенной модели с параметрами $U = 7.0$ eV, $B = -1.0$ eV, $\gamma = 0.06$ eV, представлен на рис. 1, кривая с индексом „0“. На графике по оси ординат отложена интенсивность поглощения в произвольных единицах, по оси абсцисс — длина волны в нанометрах. Спектр оптического поглощения, как говорилось уже выше, сформирован 8100 переходами из „нижней“ подзоны в „верхнюю“. Видно, что в СОП имеются „наплывы“ в области 450, 550, 680 и 900 nm. В области длин волн от 1000 до 1200 nm наблюдается плато, связанное с поглощением на переходах между уровнями, лежащими вблизи границы ВЗМО–НВМО. Значение предельной длины волны ~ 1000 nm соответствует значению ширины щели ВЗМО–НВМО ~ 1.22 eV.

Что касается энергетического спектра и СОП рассматриваемой эндоэдральной системы $E_{T_2C_2}@C_{90}$, можно полагать, что внедрение внутрь фуллерена атомов разных элементов не приводит к существенной перестройке их энергетического спектра, хотя и сильное

взаимодействие внедренного комплекса $E_{T_2C_2}$ с фуллереновой оболочкой меняет геометрию $E_{T_2C_2}$. Исходя из этого мы приближенно не будем учитывать перестройку электронной структуры при внедрении в рассматриваемый изомер комплекса $E_{T_2C_2}$, считая ее незначительной. Наличие внутри остова фуллерена комплекса $E_{T_2C_2}$ будем учитывать лишь добавлением в π -электронную подсистему фуллерена определенного числа „лишних“ электронов, соответствующих способности внедренного комплекса $E_{T_2C_2}$ отдавать электроны. Следует все же отметить, что внедрение в систему этого комплекса может вызвать изменение значений энергетических уровней, но на наш взгляд, такое изменение положений уровней даст подавляюще малый вклад в СОП по сравнению с вкладом от наличия „лишних“ электронов. Очевидно, что эти „лишние“ электроны займут энергетические уровни „верхней“ хаббардовской подзоны, что меняет характер оптических переходов. Остается открытым вопрос о количестве этих „лишних“ электронов. Это значение можно определить путем сравнения СОП, полученного в рамках нашей модели, с экспериментальной кривой.

Очевидно, что N „лишних“ электронов займут N вакантных уровней в „верхней“ хаббардовской подзоне. Вследствие этого число вакантных состояний в π -электронной подсистеме с N „лишними“ электронами будет равно $90 - N$, число заполненных состояний $90 + N$. С учетом этого СОП будет задаваться следующей формулой:

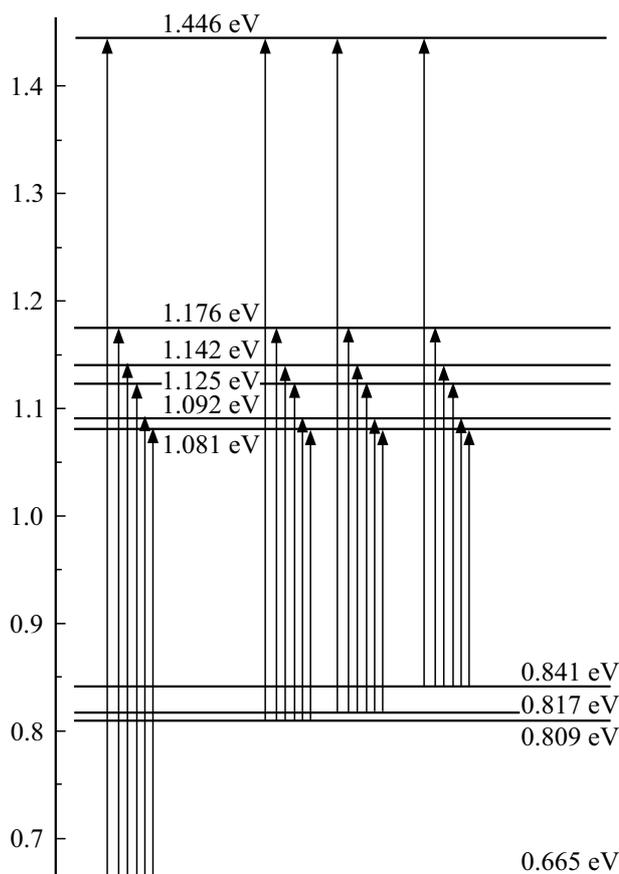
$$In(\omega) \sim \sum_{i=1}^{90+N} \sum_{k=1}^{90-N} \frac{\gamma}{(E_i + E_k - \omega)^2 + \gamma^2}. \quad (13)$$

На рис. 1 приведены кривые СОП для изомера № 21 фуллерена C_{90} для $N = 2, 4, 6$, а также экспериментальная кривая, полученная в [12]. Из рисунка видно, что из кривых, полученных нами, наиболее точно с экспериментальной кривой совпадает кривая, соответствующая СОП в случае переноса четырех электронов. На экспериментальной кривой есть слабовыраженный максимум при 600 nm. На теоретических кривых имеются слабовыраженные максимумы при 500 и 700 nm. На наш взгляд эти максимумы в эксперименте не разрешаются, и обнаруживается максимум при 600 nm. Слабовыраженный максимум в области длин волн ~ 1600 nm соответствует дополнительным переходам из энергетических уровней 0.665, 0.809, 0.817 eV, куда „сели“ „лишние“ электроны, на уровни 1.081, 1.092, 1.125, 1.142, 1.176, 1.446 eV, как показано на рис. 2. Заметим, что на экспериментальной кривой имеется такой же малозаметный максимум при той же длине волны. Из сказанного можно сделать вывод, что в эндоэдральной системе $E_{T_2C_2}@C_{90}$ на основе изомера № 21 перенос заряда из комплекса $E_{T_2C_2}$ в фуллереновую оболочку, скорее всего, равен четырем электронам.

Таблица 2

 Энергетический спектр $Er_2C_2@C_{90}$ на основе изомера № 21 при $U = 0$ (энергии уровней в eV)

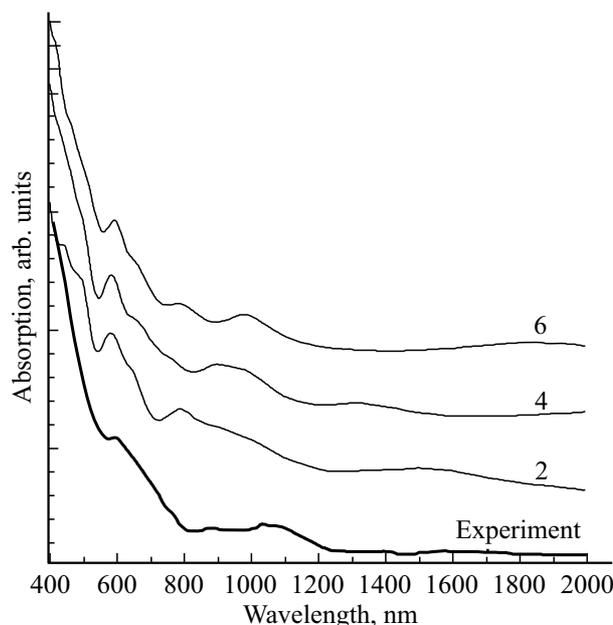
-6.746	-4.154	-1.640	0.303	4.250	6.241
-6.360	-3.379	-1.573	0.637	4.344	6.430
-6.339	-3.295	-1.473	1.231	4.503	6.471
-6.273	-3.183	-1.379	1.900	4.660	6.569
-5.629	-3.106	-1.278	2.479	4.759	6.754
-5.601	-3.058	-1.265	2.755	4.855	6.909
-5.513	-2.985	-0.944	3.066	4.980	7.129
-5.468	-2.769	-0.915	3.271	5.075	7.373
-5.376	-2.733	-0.861	3.321	5.211	7.724
-4.653	-2.700	-0.674	3.524	5.400	7.944
-4.567	-2.127	-0.561	3.611	5.571	7.989
-4.533	-2.001	-0.441	3.790	5.576	8.059
-4.365	-1.907	-0.178	3.868	5.726	8.071
-4.284	-1.839	-0.143	4.167	5.854	8.256
-4.172	-1.776	0	4.210	6.013	8.283


 Рис. 2. Переходы, формирующие полосы поглощения в области длин волн ~ 1600 nm.

3. Энергетический спектр и СОП системы $Er_2C_2@C_{90}$ на основе изомера № 21 без учета ВУКВ

Так как многие исследователи при анализе экспериментальных спектров оптического поглощения фуллеренов все еще не учитывают наличие сильного ВУКВ π -электронов и считают, что интеграл перескока π -электронов $B = -2.6$ eV, нами был вычислен энергетический спектр исследуемого фуллерена без учета ВУКВ с этим значением интеграла перескока. Результаты представлены в табл. 2. Видно, что энергетический спектр состоит из 90 уровней, каждый из которых дважды вырожден по спину. В таблице отрицательные значения энергий соответствуют заполненным состояниям, остальные вакантным. Из таблицы видно, что щель ВЗМО–НВМО равна 0.303 eV, что никак не соответствует характерному для фуллеренов значению ~ 1.0 eV.

Спектр оптического поглощения, полученный на основе энергетического спектра, приведенного в табл. 2 при разных значениях переноса заряда $N = 2, 4, 6$, представлен на рис. 3, где жирная сплошная линия — эксперимент из [12]. Из рисунка видно, что теоретические кривые и экспериментальная кривая имеют


 Рис. 3. Спектры оптического поглощения изомера № 21 фуллерена C_{90} в рамках модели $U = 0$ при переносе в фуллереновую оболочку 2, 4 и 6 (индексы на кривых соответствуют переносу заряда) электронов и экспериментальная кривая [12] (кривая „experiment“). По оси абсцисс отложена длина волны в nm, по оси ординат — интенсивность поглощения в произвольных единицах.

существенное отличие, а именно на экспериментальной кривой в области длин волн от 800 до 1000 nm имеется ярко выраженное плато, в то время как ни на одной из теоретических кривых такого не наблюдается. Кроме того, в области длин волн ~ 600 nm на теоретических кривых имеются ярко выраженные пики полос поглощения, в то время как на экспериментальной кривой есть лишь слабовыраженное „вздутие“. Все это, на

Таблица 3

Энергетический спектр изомера № 44 фуллерена C_{90}
(энергии уровней в eV)

-6.5000	-4.5744	-2.2733	0.50000	2.4256	4.7267
-6.3500	-4.5000	-2.2499	0.65002	2.5000	4.7501
-6.3453	-4.4703	-2.1284	0.65471	2.5297	4.8716
-6.3179	-4.4381	-2.0779	0.68206	2.5619	4.9221
-6.0638	-4.4008	-2.0718	0.93623	2.5992	4.9282
-6.0629	-4.3938	-2.0203	0.93708	2.6062	4.9797
-6.0360	-4.2651	-1.9883	0.96398	2.7349	5.0117
-6.0042	-4.2544	-1.9592	0.99584	2.7456	5.0408
-5.9731	-4.1918	-1.9031	1.0269	2.8082	5.0969
-5.7000	-4.1620	-1.8715	1.3000	2.8380	5.1285
-5.6732	-4.1214	-1.8056	1.3268	2.8786	5.1944
-5.6130	-4.0470	-1.7318	1.3870	2.9530	5.2682
-5.5938	-3.9903	-1.7088	1.4062	3.0097	5.2912
-5.5564	-3.9718	-1.6553	1.4436	3.0282	5.3447
-5.5107	-3.9463	-1.5233	1.4893	3.0537	5.4767
-5.5072	-3.7646	-1.4995	1.4928	3.2354	5.5005
-5.2220	-3.6402	-1.4294	1.7780	3.3598	5.5706
-5.1602	-3.4992	-1.4274	1.8398	3.5008	5.5726
-5.1331	-3.1144	-1.3787	1.8669	3.8856	5.6213
-5.1015	-2.9921	-1.3414	1.8985	4.0079	5.6586
-5.0636	-2.8485	-1.2478	1.9364	4.1515	5.7522
-5.0520	-2.6755	-1.1583	1.9480	4.3245	5.8417
-4.9786	-2.6319	-1.0986	2.0214	4.3681	5.9014
-4.9591	-2.6095	-0.89073	2.0409	4.3905	6.1093
-4.9464	-2.5500	-0.85476	2.0536	4.4500	6.1452
-4.7049	-2.5407	-0.84506	2.2951	4.4593	6.1549
-4.6547	-2.4536	-0.80848	2.3453	4.5464	6.1915
-4.6455	-2.4196	-0.79618	2.3545	4.5804	6.2038
-4.6268	-2.3810	-0.73784	2.3732	4.6190	6.2622
-4.6022	-2.2935	-0.71754	2.3978	4.7065	6.2825

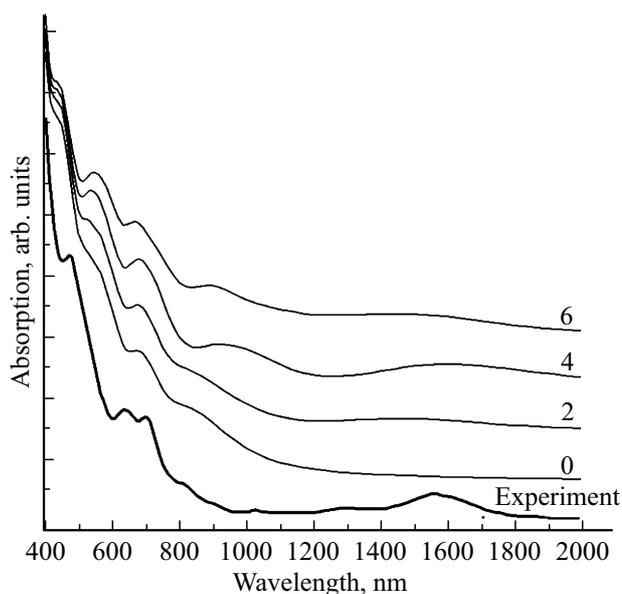


Рис. 4. Спектры оптического поглощения изомера № 44 фуллерена C_{90} в рамках модели $U = 6.95$ eV, $B = -0.99$ eV при переносе в фуллереновую оболочку 0, 2, 4 и 6 (индексы на кривых соответствуют переносу заряда) электронов и экспериментальная кривая [12] (кривая „experiment“). По оси абсцисс отложена длина волны в nm, по оси ординат — интенсивность поглощения в произвольных единицах.

наш взгляд, говорит в пользу описания электронных и оптических свойств фуллеренов в рамках модели, учитывающей сильное ВУКВ. Из графиков также видно, что как и ожидалось из значения $VЗМО-НВМО \approx 0.757$ eV, полоса поглощения на теоретических кривых обрывается на длинах волн $\sim 1400-1600$ nm, тогда как на экспериментальной кривой обрыв поглощения имеет место при длине волн ~ 1000 nm. Кроме того, имеется дополнительная полоса поглощения в области длин волн $\sim 1500-1600$ nm, являющаяся, как говорилось уже выше, следствием переходов из энергетических уровней 0.665, 0.809, 0.817 eV на уровни 1.081, 1.092, 1.125, 1.142, 1.176, 1.446 eV (рис. 2), что объясняется лишь в рамках модели, учитывающей сильное ВУКВ π -электронов.

Таким образом, сравнение теоретических и экспериментальных кривых СОП для комплекса $Er_2C_2@C_{90}$ на основе изомера № 21 свидетельствует, что кривые СОП, полученные с учетом ВУКВ, в отличие от кривых, полученных без учета ВУКВ, более точно совпадают с экспериментальной кривой [12].

4. Энергетический спектр и СОП системы $Er_2C_2@C_{90}$ на основе изомера № 44 с учетом ВУКВ

Энергетический спектр изомера № 44 фуллерена C_{90} , полученный в рамках модели $U = 7.0$, $B = -1.0$ eV, представлен в табл. 3. Он состоит из 180 невырожд-

денных уровней. Видно, что щель $VЗМО-НВМО$ составляет 1.22 eV, что практически равно значению для изомера № 21. Изомер № 44 относится к группе симметрии C_2 . Системы с такой симметрией имеют два неприводимых представления A и B . Известно, что в системах с группой симметрии C_2 возможны переходы между всеми заполненными и вакантными уровнями. Поэтому для вычисления СОП изомера № 44, так же как и для изомера № 21, необходимо просуммировать интенсивности между всеми переходами из „нижней“ хаббардовской подзоны в „верхнюю“. Очевидно, количество таких переходов равно 8100. Спектры оптического поглощения эндоэдральной системы $Er_2C_2@C_{90}$ нами были вычислены так же, как и для комплекса на основе изомера № 21. Кривые СОП, полученные при значениях переноса заряда из внедренного комплекса в фуллереновую оболочку, равных 0, 2, 4 и 6 электронов, приведены на рис. 4. Видно, что на теоретических кривых, так же как и на экспериментальных, имеются полосы поглощения с максимумами в области длин волн 400–500 nm, 600–700 nm. На экспериментальной кривой в области длин волн > 1200 nm имеются полосы поглощения с двумя максимумами при 1300 и 1600 nm.

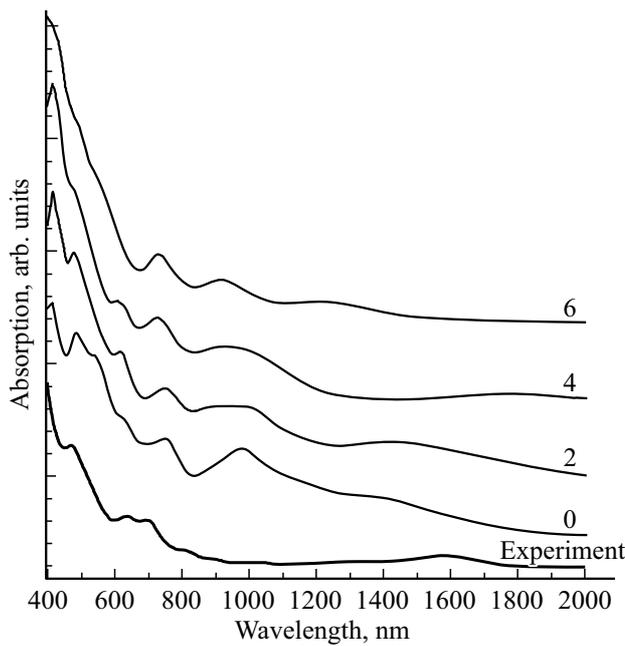


Рис. 5. Спектры оптического поглощения изомера № 44 фуллерена C_{90} в рамках модели $U = 0$ при переносе в фуллереновую оболочку 0, 2, 4 и 6 (индексы на кривых соответствуют переносу заряда) электронов и экспериментальная кривая [12] (кривая „experiment“). По оси абсцисс отложена длина волны в nm, по оси ординат — интенсивность поглощения в произвольных единицах.

Такие же полосы поглощения имеются на кривой СОП для случая переноса заряда, равного 4 электронам. Очевидно, что эти полосы поглощения сформированы переходами с уровней верхней хаббардовской подзоны, занятых „лишними электронами“, на более высокие уровни. Таким образом, из сравнения теоретических СОП системы $Er_2C_2@C_{90}$ на основе изомера № 44 и экспериментальной кривой [12] можно сделать вывод, что перенос заряда в изучаемой системе равен 4 электронам.

5. Энергетический спектр и СОП системы $Er_2C_2@C_{90}$ на основе изомера № 44 без учета ВУКВ

Энергетический спектр изомера № 44 исследуемого фуллерена приведен в табл. 4. Как и ожидалось, энергетический спектр содержит 90 невырожденных энергетических уровней. Щель НЗМО–ВМО равна 0.47 eV, что не является характерным для фуллеренов значением. В данном случае в отсутствие „лишних“ электронов заполненными будут состояния с отрицательными энергиями. Спектры оптического поглощения при разных значениях переноса заряда, полученные с помощью (3) на основе энергетического спектра из табл. 4, представлены на рис. 5. Нижняя кривая (жирная) — экспериментальные данные [12], тонкие

Таблица 4

Энергетический спектр изомера № 44 фуллерена C_{90} в рамках модели $U = 0$ (энергии уровней в eV)

-6.640	-4.059	-1.633	0.472	4.350	6.361
-6.250	-3.317	-1.440	0.796	4.410	6.544
-6.238	-3.157	-1.363	1.162	4.726	6.549
-6.167	-3.086	-1.279	2.162	4.858	6.675
-5.506	-3.004	-1.182	2.481	4.873	6.772
-5.504	-2.905	-1.164	2.854	5.007	7.016
-5.434	-2.875	-0.829	3.304	5.090	7.248
-5.351	-2.684	-0.802	3.417	5.166	7.404
-5.270	-2.634	-0.639	3.475	5.312	7.944
-4.560	-2.601	-0.561	3.630	5.394	8.038
-4.490	-1.973	-0.456	3.654	5.566	8.063
-4.334	-1.842	-0.262	3.881	5.757	8.158
-4.284	-1.818	-0.115	3.969	5.817	8.190
-4.187	-1.770	-0.067	4.069	5.956	8.342
-4.068	-1.706	0.0	4.297	6.299	8.394

кривые — СОП, полученные нами в рамках модели $U = 0$, $B = -2.6$ eV (индексы „0“, „2“, „4“ и „6“ на кривых указывают перенос заряда). Из графиков видно, что экспериментальная кривая и теоретические кривые не совпадают ни при каком значении переноса заряда. То есть модель $U = 0$, $B = -2.6$ eV неприемлема для описания электронных и оптических свойств эндоэдральных систем $Er_2C_2@C_{90}$ как на основе изомера № 21, так и на основе изомера № 44 фуллерена C_{90} .

Заключение

Таким образом, в настоящей работе вычислены энергетические спектры и СОП эндоэдральных систем $Er_2C_2@C_{90}$ на основе изомеров № 21 и № 44. Анализ результатов и их сравнение с экспериментальными данными показывает, что в рамках нашей модели ($U = 7.0$ eV, $B = -1.0$ eV) щель между ВЗМО и НВМО составляет характерное для всех фуллеренов значение ~ 1.2 eV. В рамках модели без учета ВУКВ ($U = 0$, $B = -2.6$ eV) это значение составляет ~ 0.30 и 0.47 eV для изомеров № 21 и № 44 соответственно, что противоречит экспериментальным кривым СОП. Полученные кривые СОП для рассмотренных эндоэдральных систем на основе этих изомеров на хорошем качественном уровне совпадают с экспериментальными кривыми [12] в рамках модели ($U = 7.0$ eV, $B = -1.0$ eV) при переносе заряда, равном 2 и 4 электронам, чего не скажешь о результатах, полученных в рамках модели ($U = 0$, $B = -2.6$ eV).

Исходя из сказанного очевидна необходимость дальнейшего изучения фуллеренов и эндоэдральных систем на их основе в рамках модели, учитывающей ВУКВ ($U = 7.0$ eV, $B = -1.0$ eV).

Финансирование работы

Часть работы, а именно выполненная М.Ю. Кокуриным, финансировалась Российским научным фондом, проект N20-11-20085 (в части алгоритма идентификации числа электронов, переносимых в оболочку фуллерена).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] *Мионов Г.И., Мурзашев А.И.* // ФТТ. 2011. Т. 53. С. 2273.
- [2] *Мурзашев А.И., Назарова Т.Э.* // ЖЭТФ. 2014. Т. 146. С. 1026.
- [3] *Кареев И.Е., Бубнов В.П. и др.* // ФТТ. 2015. Т. 57. С. 2254.
- [4] *Мурзашев А.И.* // ФТТ. 2020. Т. 62. С. 484.
- [5] *Мурзашев А.И., Кокурин М.Ю., Паймеров С.К.* // Опт. и спектр. 2020. Т. 128. С. 1238.
- [6] *Wallace P.R.* // Phys. Rev. 1947. V. 71. P. 622.
- [7] *Sagawa T.* // J.Phys. Soc. Japan. 1966. V.21. P.49.
- [8] *Wildoer J.W.G., Venema L.C., Rinzler A.G. et al.* // Nature. 1968. V. 59. P. 391.
- [9] *Kuzmany H., Burger B., Hulman M. et al.* // Europhys. Lett. 1998. V. 44. P. 518.
- [10] *Kim P., Odom T.W., Huang J.L. et al.* // Phys. Rev. Lett. 1999. V. 82. P. 1225.
- [11] *Wehling T.O., Şaşıoğlu E., Friedrich C. et al.* // Phys. Rev. Lett. 2011. V. 106. P. 236805.
- [12] *Shuai Feng Hu, Wangqiang Shen, Pei Zhao et al.* // Nanoscale. 2019. V. 11. P. 17319.
- [13] *Fowler P.W., Manolopoulos D.E.* An Atlas of Fullerenes. Oxford: Oxford University Press, 1995. 416 p.
- [14] *Hubbard J.* // Proc. Roy. Soc. 1963. V. 76. P. 238.
- [15] *Абрикосов А.А., Горьков Л.П., Дзялошинский И.Е.* Методы квантовой теории поля в статистической физике. М.: Физматгиз, 1961. 444 с.