

17,09

Электронное строение и оптические свойства трифторметильных производных фуллеренов C_{60} и C_{70}

© А.И. Мурзашев¹, А.П. Жуманазаров¹, И.Е. Кареев², В.П. Бубнов², А.С. Рябчикова¹

¹Марийский государственный университет,
Йошкар-Ола, Республика Марий Эл, Россия

²Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН,
Черноголовка, Россия

E-mail: nanotubes59@mail.ru

Поступила в Редакцию 19 октября 2022 г.

В окончательной редакции 11 ноября 2022 г.

Принята к публикации 14 ноября 2022 г.

Вычислены энергетические спектры десяти изомеров трифторметильных производных фуллеренов $C_{60}(CF_3)_{10}$ и $C_{70}(CF_3)_{10}$ в рамках модели Хаббарда. На основе полученных энергетических спектров смоделированы спектры оптического поглощения этих соединений. Проведено сравнение расчетных спектров оптического поглощения с экспериментальными спектрами.

Ключевые слова: трифторметильные производные, фуллерен, модель Хаббарда, энергетический спектр, спектр оптического поглощения.

DOI: 10.21883/FTT.2023.02.54312.502

1. Введение

Углеродные наноструктуры, фуллерены, углеродные нанотрубки (УНТ) и графены являются одними из самых востребованных материалов в плане их применения в различных областях, науки, индустрии, биологии, медицины и многих других. Исследования показывают, что их электронные свойства, обеспечивающие эту востребованность, могут быть целенаправленно изменены путем создания на их основе соединений, как с металлами, так и с элементами группы галогенов. Соединения фуллеренов с металлами, называемые эндодральными металлофуллеренами, представляют собой фуллерен, внутрь которого внедрен атом металла. Электронное строение таких систем с хорошей точностью может быть описано моделью Хаббарда, путем добавления в электронную подсистему исходного фуллерена дополнительных электронов, валентных электронов атома внедренного в остов фуллерена [1].

В случае соединений фуллеренов с элементами группы галогенов, ситуация становится несколько сложнее. В этом случае для построения их энергетического спектра уже нельзя ограничиться лишь изменением числа электронов в электронной подсистеме фуллерена. Это связано с тем, что присоединение этих элементов к фуллерену сопровождается образованием связей между атомами углерода с атомом присоединяемого галогена. Такая же ситуация имеет место в случае присоединения к фуллерену не атома галогена, а функциональных групп на их основе, например, CF_3 групп. При этом атом углерода CF_3 группы образует ковалентную связь с атомом углерода из каркаса фуллерена. В результате на узле „присоединения“, атом углерода, так же как и

атом углерода в группе CF_3 , переходит в sp^3 гибридное состояние, то есть все валентные электроны этих атомов, один s и три p „уходят“ на образование ковалентных связей. В результате π -электроны, как и π -состояния, на указанных узлах отсутствуют. Таким образом, соединения $C_n(CF_3)_k$, состоящие из фуллерена C_n и k групп CF_3 представляет собой систему, где на $n-k$ узлах фуллерена углерод находится в sp^2 гибридном состоянии, а на k узлах фуллерена и k атомах группы CF_3 — в sp^3 гибридном состоянии. Результаты работ [2,3], в которых были синтезированы соединения $C_{60}(CF_3)_{10}$ и $C_{70}(CF_3)_{10}$, свидетельствуют, что электронное строение этих систем существенно зависит от характера распределения групп CF_3 по остову фуллерена. Очевидно, что системы типа $C_n(CF_3)_{10}$, а также соединения типа C_nG_k , где G — элемент группы галогенов, перспективны в плане создания на их основе соединений с заданными электронными свойствами.

Таким образом, задача изучения электронных свойств соединений, типа $C_n(CF_3)_k$, является актуальной, как в практическом, так и в теоретическом плане. Настоящая работа посвящена теоретическому изучению электронных и оптических свойств изомеров $C_{60}(CF_3)_{10}$ и $C_{70}(CF_3)_{10}$, синтезированных, структурно и спектроскопически охарактеризованных в [2,3].

2. Модель и метод

В фуллеренах углерод находится в sp^2 гибридном состоянии. Три валентных электрона углерода, образуют между атомами углерода жесткие ковалентные связи, формирующие каркас системы, а четвертый,

негибридный, электрон, оставаясь частично свободным, вследствие перекрытия волновых функций между узлами формирует π-электронную подсистему. Граница между вакантными и заполненными состояниями электронов в таких системах лежит в области энергий именно этих электронов. В результате, все электронные и оптические свойства, фуллеренов, равно как и УНТ и графенов, формируются процессами в этой, π-электронной, подсистеме. Что касается электронных состояний, формирующих каркас системы σ-электронов, то состояния этих электронов примерно на 20 eV лежат ниже состояний π-электронов [4]. То есть, π-электронные состояния фуллеренов и других, подобных им систем, отвечают за их электронные и оптические свойства, а состояния σ-электронов, отвечают за их структурную устойчивость.

Основными процессами, формирующими структуру π-электронной подсистемы, являются процессы их перескока с узла на узел. Именно в рамках моделей, основанных на этом, до последнего времени и изучалось электронное строение углеродных наносистем с sp² гибридизацией. Предполагалось, что интеграл перескока π-электронов между соседними узлами $B \approx -2.6 \text{ eV}$. Однако, в 2011 году в работе [5] расчетами из первых принципов было показано, что в углеродных системах с sp² гибридизацией внутриузловое кулоновское взаимодействие (ВУКВ) π-электронов велико и достигает значений $\sim 10 \text{ eV}$. Это обстоятельство требует описания системы в рамках модели Хаббарда [6].

Модель Хаббарда наглядно проста, ее гамильтониан имеет вид

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

В (1) ε — собственная энергия электрона, U — энергия кулоновского взаимодействия на одном узле, B — интеграл перескока между соседними узлами, $n_{i,\sigma} = a_{i,\sigma}^+ a_{i,\sigma}$ — оператор числа частиц в узле i со спином σ , $a_{i\sigma}^+$ и $a_{i\sigma}$ — операторы рождения и уничтожения электронов, соответственно, со спином σ на i -том узле. Первое слагаемое в (1) — собственная энергия π-электронов, второе — описывает вклад их перескоков между соседними узлами, третье — их кулоновское взаимодействие на одном узле. Суммирование по i идет по всем узлам системы, а по j , во втором слагаемом, по узлам соседним с i . В узлах, где углерод находится в sp³ гибридизованном состоянии, π-состояний и π-электронов нет. Поэтому все суммирования по i и j для систем типа C_n(CF₃)_k в (1) должно выполняться по узлам, исключая узлы на которых углерод в sp³ состоянии, то есть, исключая те узлы, на которых находится трифторметильная группа.

В наших работах [7–10] для расчёта энергетических спектров фуллеренов и других, углеродных наносистем, было предложено приближение стати-

ческих флуктуаций (ПСФ). В рамках этого приближения, энергетические уровни находятся как полюса Фурье-образов антикоммутирующей функции Грина $G_{i\sigma}(\tau) \langle \langle a_{i\sigma}^+(\tau) | a_{i\sigma}(0) \rangle \rangle \equiv \langle \langle a_{i\sigma}^+(\tau), a_{i\sigma} \rangle \rangle_+$. Здесь $a_{i\sigma}^+(\tau)$ — оператор рождения в представлении Гейзенберга

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

$a_{i\sigma}^+(0)$ — оператор рождения частицы в представлении Шредингера на i -том узле решетки с проекцией спина $\sigma = \{\uparrow, \downarrow\}$, а $\tau = it$ — мнимое мацубаровское время. Последовательное применение ПСФ приводит к следующему результату: каждый энергетический уровень π-электронной подсистемы разбивается на два уровня: первый соответствует состоянию, когда на узле находится один π-электрон с произвольной ориентацией спина, второй — состоянию, когда на узле находятся два электрона с противоположными спинами. В результате подсистема π-электронов разбивается на две группы уровней, „верхнюю“ и „нижнюю“ хаббардовские подзоны. Состояния нижней хаббардовской подзоны соответствуют состояниям с однократным занятием электронами узлов, верхней — двукратным занятием узлов. „Нижняя“ хаббардовская подзона полностью заполнена, „верхняя“ — полностью вакантна. Отметим, что каждый энергетический уровень кратности вырождения m занят не $2m$ электронами с попарно противоположными спинами, m электронами со спином \uparrow и m электронами со спином \downarrow , а m электронами с произвольной ориентацией спинов. Энергетические уровни „верхней“ хаббардовской подзоны можно представить как $E_k + U/2$, „нижней“ — $E_k - U/2$ [7–10]. В этих работах было показано, что для углеродных наносистем с sp² гибридизацией параметры модели Хаббарда должны быть следующими: $B \approx -1 \text{ eV}$, $U \approx 7.0 \text{ eV}$. Для нахождения необходимо решить систему линейных дифференциальных уравнений

$$\frac{d\bar{a}_{k\sigma}(\tau)}{d\tau} = \varepsilon_k \bar{a}_{k\sigma}^+(\tau) + B \sum_{j \neq k} \bar{a}_{j\sigma}^+(\tau) \quad (3)$$

с начальными условиями $\bar{a}_{\sigma}(\tau)|_{\tau=0} = a_{k\sigma}^+$, где $a_{k\sigma}^+$ — оператор рождения в представлении Шредингера. В (3) k нумерует узлы системы, в которых углерод находится в sp² гибридизованном состоянии, а суммирование по j идет по узлам соседним с k . Решение системы (3), как общеизвестно, имеет вид

$$\bar{a}_{k\sigma}^+(\tau) = \sum_{k=1}^Q M_k e^{E_k \tau}. \quad (4)$$

В [7–10] показано, что числа M_k — представляют кратность вырождения уровня, Q — количество уровней, а сами энергетические уровни, как уже было сказано выше, есть совокупность двух зон с уровнями $\{E_k + U/2\}$ и $\{E_k - U/2\}$.

Подчеркнем, что в случае фуллера без функциональных групп или другой углеродной наносистемы, состоящей только из атомов углерода в sp^2 гибридном состоянии, (3) представляет собой систему из N уравнений, где N — число атомов в системе. В случае соединений типа $C_n(CF_3)_k$ и C_nG_k , где G — элемент группы галогенов, число уравнений в системе (3) будет равно $n - k$, это очевидно, так как число sp^2 гибридных атомов углерода в таких системах равно именно $n - k$. В этом случае и суммирование по $j \neq k$ во втором слагаемом правой части (3), должно осуществляться только по узлам с sp^2 гибридизацией, т.е. узлам без CF_3 групп.

Зная энергетический спектр системы и правила отбора для оптических (дипольных) переходов, спектр оптического поглощения (СОП), следуя [11], вычисляется по формуле

$$In(\omega) \sim \sum M_k M_n \delta(\hbar\omega - (\tilde{E}_n - \tilde{E}_k)), \quad (5)$$

здесь суммирование по n и k идет по тем состояниям, переходы между которыми разрешены правилами отбора, M_k , M_n — кратности вырождения состояний, а $\delta(x)$ — дельта-функция Дирака. Отметим, что в уравнении (5) \tilde{E}_k — соответствуют заполненным состояниям („нижняя хаббардовская подзона“), а \tilde{E}_n — вакантным состояниям („верхняя хаббардовская подзона“). Для конкретных вычислений дельта-функцию Дирака удобно взять его приближенным выражением

$$\delta(x) = \frac{1}{\pi} \lim_{\gamma \rightarrow 0} \frac{\gamma}{x^2 + \gamma^2}. \quad (6)$$

Если в качестве γ в (6) взять феноменологический параметр, равный затуханию π -состояний за счет процессов, не учитываемых в рамках нашей модели, получим расчетную формулу для интенсивности поглощения

$$In(\omega) \sim \sum_{k,n} \frac{\gamma M_k m_n}{(\omega - \Delta E)^2 + \gamma^2}. \quad (7)$$

3. Энергетический спектр и спектр оптического поглощения соединений $C_{60}(CF_3)_{10}$

В работе [2] были синтезированы, структурно и спектроскопически охарактеризованы пять соединений состава $C_{60}(CF_3)_{10}$, отличающиеся характером распределения трифторметильных групп на поверхности каркаса фуллера. Авторами были проведены квантово-химические расчеты методом DFT исследованных соединений и предсказаны значения щели между вакантными и заполненными состояниями НОМО-LUMO. Кроме того, были измерены СОП полученных соединений. Анализ результатов работы [2] показывает, что электронные и оптические характеристики изученных соединений

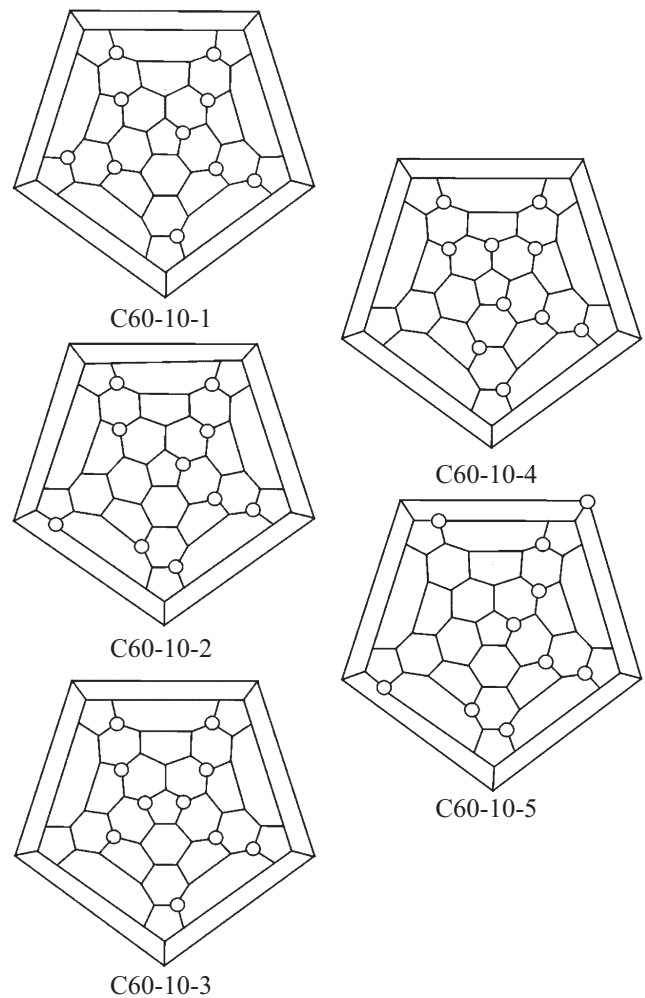


Рис. 1. Диаграммы Шлегеля изомеров фуллера C_{60} с десятью трифторметильными группами, крупными кружочками обозначены узлы, где расположены группы CF_3 .

существенно зависят от характера распределения по узлам каркаса фуллера CF_3 групп. Для исследования влияния характера распределения функциональных групп на электронные свойства соединений мы в рамках модели Хаббарда, по методике, использованной в [1], вычислили энергетический спектр пяти изомеров $C_{60}(CF_3)_{10}$, синтезированных в [2], отличающихся друг от друга взаимным расположением трифторметильных групп на поверхности фуллера. В [2] эти изомеры названы, как C60-10-1, C60-10-2, C60-10-3, C60-10-4 и C60-10-5, их диаграммы Шлегеля приведены на рис. 1.

О различии электронного строения этих систем свидетельствуют их СОП, приведенные на рис. 2–6 (верхний график „а“). Несмотря на одинаковый состав, их СОП, определяемые энергетическим спектром π -электронной подсистемы, существенно отличаются, как видно из графиков. Очевидно, и энергетические спектры π -электронной подсистемы указанных изомеров существенным образом зависят от характера распреде-

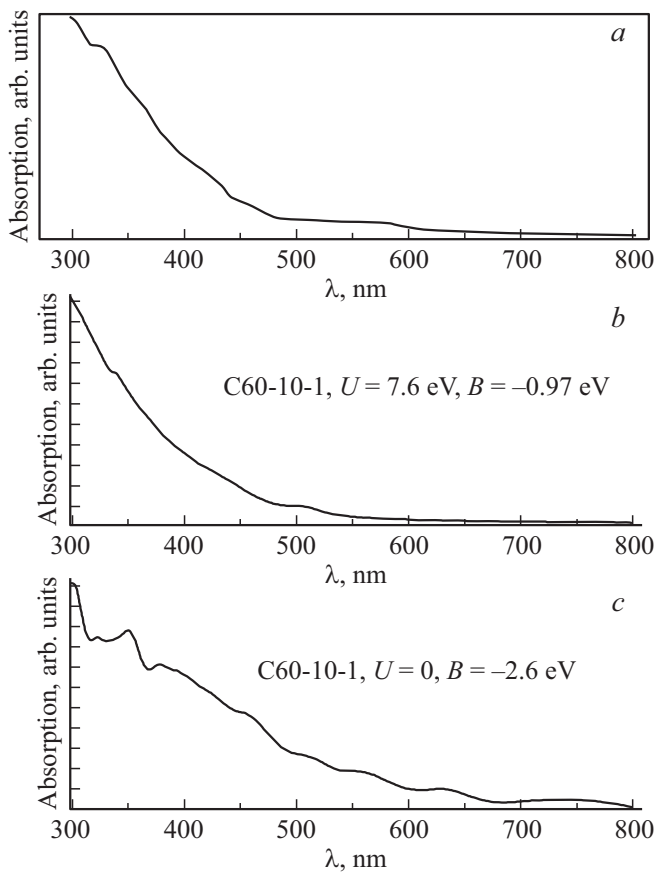


Рис. 2. Кривые СОП изомера C60-10-1. Верхний график — экспериментальная кривая, измеренная в [2], средний — теоретическая кривая при параметрах модели Хаббарда $U = 7.6$ eV, $B = -0.97$ eV, нижний график — теоретическая кривая, полученная в рамках модели без учета внутриузельного кулоновского взаимодействия.

ления CF₃ групп по поверхности фуллерена. Исходя из этого, для изучения характера влияния распределения CF₃ групп на энергетический спектр исследуемых систем нами были выполнены расчеты энергетических спектров и СОП изомеров C60-10-1, C60-10-2, C60-10-3, C60-10-4 и C60-10-5.

Для этой цели, по методике, описанной в предыдущем разделе, были вычислены энергетические спектры этих систем. Параметры модели Хаббарда были взяты из тех соображений, чтобы СОП изомеров наиболее близко совпадали с экспериментальными кривыми. Приведем кратко основные характеристики полученных энергетических спектров и СОП указанных соединений.

Энергетический спектр фуллерена изомера C60-10-1 состоит из 96 уровней из них четыре уровня двукратно вырождены, остальные уровни не вырождены. При параметрах модели Хаббарда $U = 7.6$ eV, $B = -0.97$ eV ширина каждой хаббардовской подзоны $W \approx 5.16$ eV, щель НОМО-LUMO, составляет $\Delta \approx 2.44$ eV. Значение щели НОМО-LUMO в 1.75 раза больше предсказанного значения 1.39 eV, полученного в [2] на основе DFT

расчетов (функционал PBE и базис TZ2P) (см. табл. 4 в [2]). В тоже время, ширина щели, вычисленная нами, согласуется со значением длины волны края поглощения $\lambda_{\max} \sim 665$ nm, полученной для изомера C60-10-1 в работе [2]. Что, на наш взгляд, говорит о некорректности использования метода DFT в [2] для расчета энергетического спектра исследуемых систем.

Энергетический спектр изомера C60-10-2 содержит 96 уровней, из них двукратно вырождены 4 уровня, остальные уровни не вырождены. При параметрах модели Хаббарда $U = 7.3$ eV, $B = -1.0$ eV ширина каждой хаббардовской подзоны $W \approx 5.2$ eV, щель НОМО-LUMO $\Delta \approx 2.00$ eV. Величина щели, так же как и для изомера C60-10-1 значительно больше, чем значение 1.550 eV, полученное в [2] DFT расчетами (табл. 4 в [2]) и достаточно хорошо согласуется со значением длины волны края поглощения $\lambda_{\max} \sim 610$ nm, полученного для этого изомера в работе [2].

Энергетический спектр изомера C60-10-3 содержит 98 уровней, из них двукратно вырождены 2 уровня, остальные уровни не вырождены. При параметрах мо-

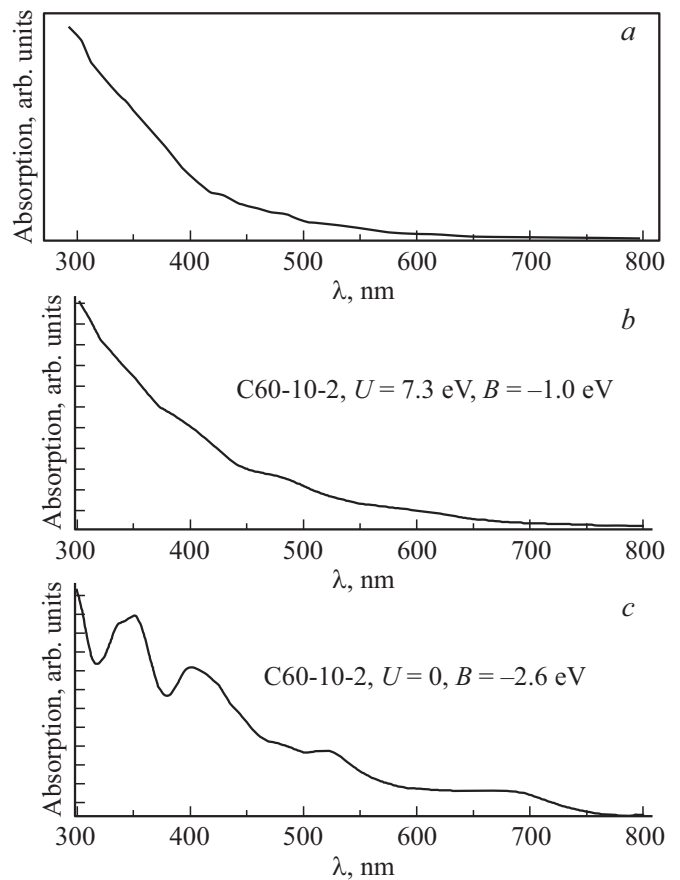


Рис. 3. Кривые СОП изомера C60-10-2. Верхний график — экспериментальная кривая, измеренная в [2], средний — теоретическая кривая при параметрах модели Хаббарда $U = 7.3$ eV, $B = -1.0$ eV, нижний график — теоретическая кривая, полученная в рамках модели без учета внутриузельного кулоновского взаимодействия.

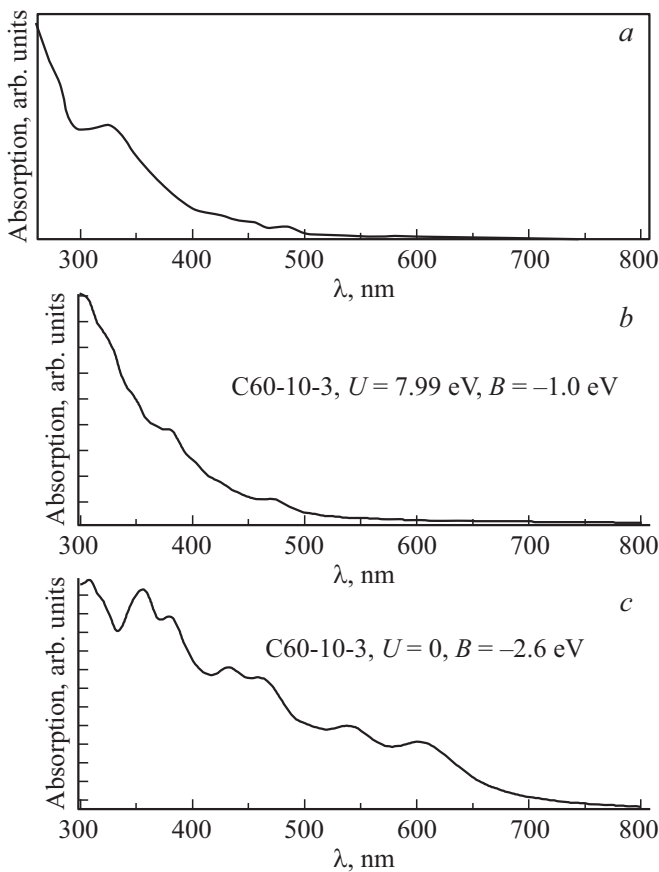


Рис. 4. Кривые СОП изомера C60-10-3. Верхний график — экспериментальная кривая, измеренная в [2], средний — теоретическая кривая при параметрах модели Хаббарда $U = 7.99$ eV, $B = -1.0$ eV, нижний график — теоретическая кривая, полученная в рамках модели без учета внутриузельного кулоновского взаимодействия.

дели Хаббарда $U = 7.99$ eV, $B = -1.0$ eV ширина хаббардовских подзон $W \approx 5.37$ eV, щель НОМО-LUMO $\Delta \approx 2.62$ eV. Это значение, так же как и для двух предыдущих изомеров значительно больше, чем значение 1.662 eV предсказанное в [2] DFT-расчетами (табл. 4 в [2]), и хорошо согласуется со значением длины волны края поглощения $\lambda_{\max} \sim 540$ nm, для этого изомера в [2].

Энергетический спектр изомера C60-10-4 содержит 90 уровней, из них двукратно вырождены 10 уровней, остальные уровни не вырождены. При параметрах модели Хаббарда $U = 7.9$ eV, $B = -1.0$ eV ширина хаббардовских подзон $W \approx 5.40$ eV, щель НОМО-LUMO $\Delta \approx 1.504$ eV. Это значение щели, несколько отличается от значения 1.636 eV, предсказанного DFT расчетами [2] (табл. 4 в [2]) и хорошо согласуется со значением длины волны края поглощения $\lambda_{\max} \sim 610$ nm, для этого изомера в работе [2].

Энергетический спектр изомера C60-10-5 состоит из 82 уровней, из них шестикратно вырождены 2 уровня, пятикратно тоже 2 уровня, остальные уровни не вырождены. При параметрах модели Хаббарда $U = 7.9$ eV,

$B = -1.0$ eV ширина хаббардовских подзон $W \approx 5.33$ eV, щель НОМО-LUMO $\Delta \approx 2.57$ eV. Это значение, отличается от значения 1.748 eV, предсказанного DFT расчетами [2] (табл. 4 в [2]) и достаточно хорошо согласуется со значением длины волны края поглощения $\lambda_{\max} \sim 550$ nm, для этого изомера в [2].

Спектры оптического поглощения исследованных изомеров приведены на рис. 2–6. Верхний график на этих рисунках, помеченный как „a“ — экспериментальная кривая, измеренная в [2], ниже расположен СОП, вычисленный в рамках нашей модели, помечен как „b“, с учетом внутриузельного кулоновского взаимодействия π -электронов с указанием параметров модели Хаббарда. Из графиков видно, что характер зависимости интенсивности поглощения от длины волны на экспериментальных кривых (a) и теоретических кривых, полученных с учетом ВУКВ (b), на хорошем качественном уровне совпадают. Здесь следует также отметить, что такая важная характеристика СОП, как край поглощения, полученная в эксперименте, хорошо согласуется, как с теоретическими значениями этой величины, так и

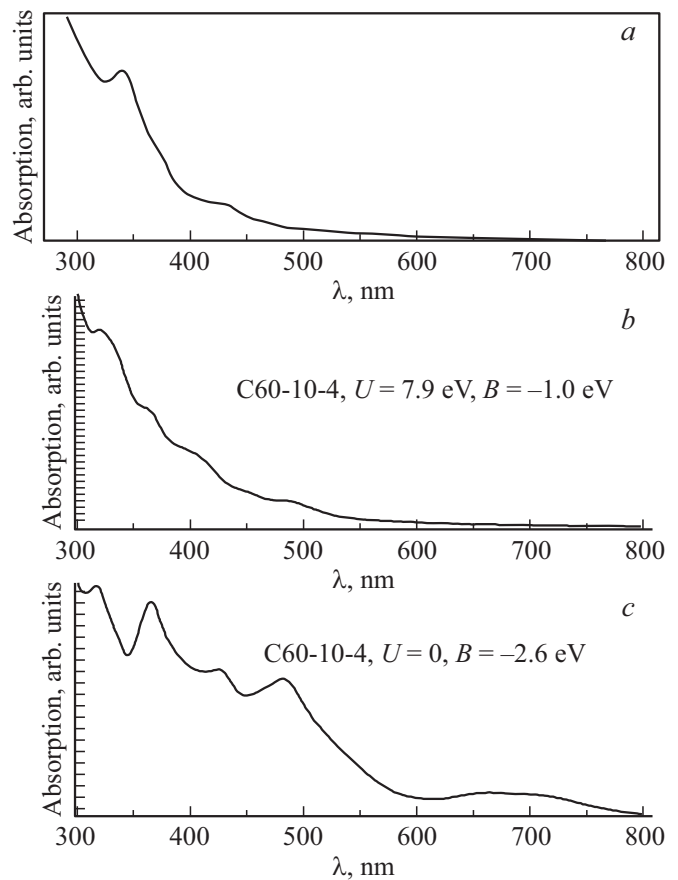


Рис. 5. Кривые СОП изомера C60-10-4. Верхний график — экспериментальная кривая, измеренная в [2], средний — теоретическая кривая при параметрах модели Хаббарда $U = 7.9$ eV, $B = -1.0$ eV, нижний график — теоретическая кривая, полученная в рамках модели без учета внутриузельного кулоновского взаимодействия.

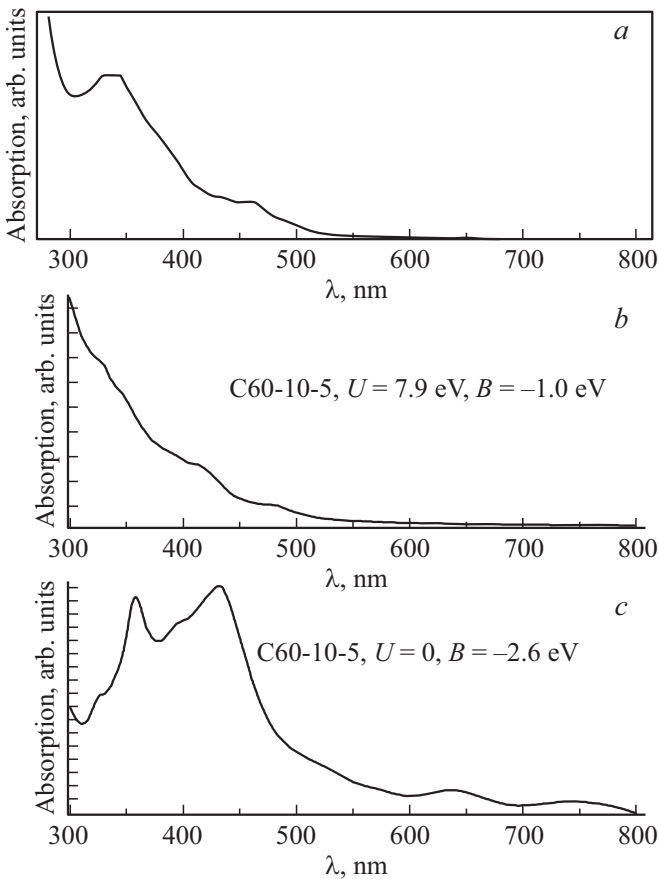


Рис. 6. Кривые СОП изомера $C_{60-10-5}$. Верхний график экспериментальная кривая, измеренная в [2], средний — теоретическая кривая при параметрах модели Хаббарда $U = 7.9$ eV, $B = -1.0$ eV, нижний график — теоретическая кривая, полученная в рамках модели без учета внутриузельного кулоновского взаимодействия.

величиной НОМО-LUMO для всех кривых, что говорит об корректности примененной нами модели. Нижние кривые („с“) на рис. 2–6, представляют СОП соответствующих изомеров, вычисленных без учета ВУКВ, при значениях интеграла перескока $B = -2.6$ eV. Из рисунков видно, что кривые СОП, полученные без учета ВУКВ, не согласуются с экспериментальными кривыми, что говорит о необходимости учета ВУКВ при изучении электронных и оптических свойств фуллеренов и их производных.

4. Энергетический спектр и спектр оптического поглощения соединений $C_{70}(CF_3)_{10}$

В работе [3] были синтезированы, структурно и спектроскопически охарактеризованы пять изомеров трифторметильного производного $C_{70}(CF_3)_{10}$. Анализ результатов этой работы, как и работы [2], показывает, что электронные свойства исследованных систем

существенным образом зависят от характера расположения трифторметильных групп по каркасу фуллерена C_{70} . Об этом, так же как и для $C_{60}(CF_3)_{10}$ свидетельствует существенное различие СОП изомеров $C_{70}(CF_3)_{10}$, имеющих в своем составе 10 трифторметильных групп, различные изомеры которых в [3] обозначены, как $C_{70-10-1}$, $C_{70-10-2}$, $C_{70-10-3}$, $C_{70-10-4}$, $C_{70-10-5}$. Диаграммы Шлегеля этих изомеров представлены на рис. 7. В связи с этим, как и для соединений $C_{60}(CF_3)_{10}$, необходимо вычислить энергетические спектры систем $C_{70}(CF_3)_{10}$, структуры которых представлены диаграммами Шлегеля на рис. 7.

Нами также были вычислены энергетические спектры $C_{70-10-1}$, $C_{70-10-2}$, $C_{70-10-3}$, $C_{70-10-4}$, $C_{70-10-5}$. При расчетах параметры модели Хаббарда были взяты из соображений, чтобы СОП, вычисленные на основе, представленных энергетических спектров, наиболее близко совпадали с экспериментальными кривыми, измеренными

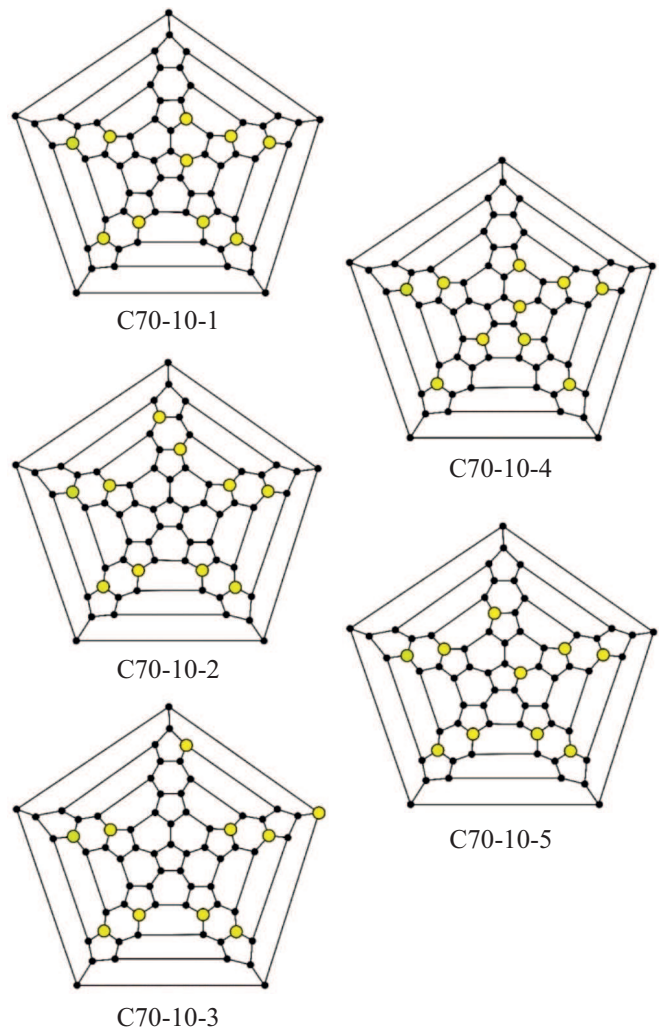


Рис. 7. Диаграммы Шлегеля изомеров фуллерена C_{70} с десятью трифторметильными группами, крупными кружочками обозначены узлы, где расположены группы CF_3 .

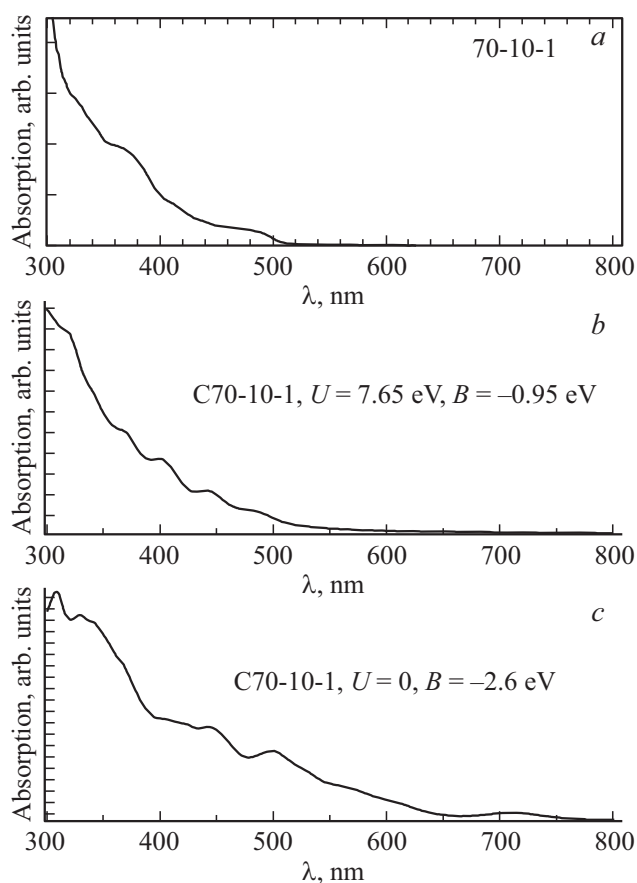


Рис. 8. Кривые СОП изомера C70-10-1. Верхний график — экспериментальная кривая, измеренная в [3], средний — теоретическая кривая при параметрах модели Хаббарда $U = 7.65$ eV, $B = -0.95$ eV, нижний график — теоретическая кривая, полученная в рамках модели без учета внутриузельного кулоновского взаимодействия.

ми в [3]. СОП изомеров C70-10-1, C70-10-2, C70-10-3, C70-10-4, C70-10-5 представлены на рис. 8–12.

Энергетический спектр изомера C70-10-1 состоит из 118 уровней. Из них двукратно вырождены 2 уровня, остальные уровни не вырождены. При параметрах модели Хаббарда $U = 7.65$ eV, $B = -0.95$ eV ширина хаббардовских подзон $W \approx 5.12$ eV, щель НОМО-LUMO $\Delta \approx 2.53$ eV. Значение щели сильно отличается от значения 1.3620 eV, полученного в [3] расчетами DFT методом (табл. 1 в [3]). Величина щели 2.53 eV соответствует длине волны края поглощения, равного $\lambda_{\max} \approx 491$ nm.

Энергетический спектр изомера C70-10-2 содержит 112 уровней, из них 4 уровня трёхкратно вырождены, остальные уровни не вырождены. При параметрах модели Хаббарда $U = 7.27$ eV, $B = -0.91$ eV ширина хаббардовских подзон $W \approx 4.82$ eV, щель НОМО-LUMO $\Delta \approx 2.45$ eV. Значение щели сильно отличается от значения 1.823 eV, полученного в [3] расчетами DFT методом (табл. 1 в [3]). Величина щели 2.45 eV соответствует длине волны края поглощения, равного $\lambda_{\max} \approx 508$ nm.

Энергетический спектр изомера C70-10-3, он содержит 118 уровней, из них двукратно вырождены 2 уровня, остальные уровни не вырождены. При параметрах модели Хаббарда $U = 7.27$ eV, $B = -0.91$ eV ширина хаббардовских подзон $W \approx 4.88$ eV, щель НОМО-LUMO $\Delta \approx 2.39$ eV. Значение щели сильно отличается от значения 1.679 eV, полученного в [3] расчетами DFT методом (табл. 1 в [3]). Величина щели 2.39 eV соответствует длине волны края поглощения, равного $\lambda_{\max} \approx 520$ nm.

Энергетический спектр изомера C70-10-4 содержит 118 уровней, из них 2 уровня двукратно вырождены, остальные уровни не вырождены. При параметрах модели Хаббарда $U = 7.0$ eV, $B = -1.0$ eV ширина хаббардовских подзон $W \approx 5.41$ eV, щель НОМО-LUMO $\Delta \approx 1.59$ eV. Значение щели немного отличается от значения 1.628 eV, полученного в [3] расчетами DFT методом (табл. 1 в [3]). Величина щели 1.59 eV соответствует длине волны края поглощения, равного $\lambda_{\max} \approx 782$ nm.

Энергетический спектр изомера C70-10-5, он содержит 116 уровней, из них двукратно вырождены 4 уровня, остальные уровни не вырождены. При параметрах

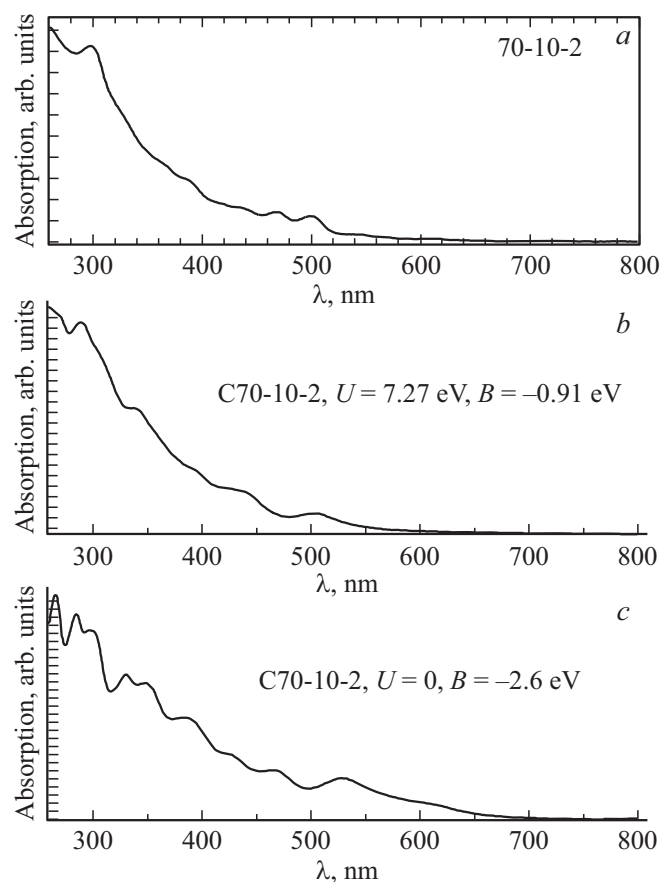


Рис. 9. Кривые СОП изомера C70-10-2. Верхний график — экспериментальная кривая, измеренная в [3], средний — теоретическая кривая при параметрах модели Хаббарда $U = 7.27$ eV, $B = -0.91$ eV, нижний график — теоретическая кривая, полученная в рамках модели без учета внутриузельного кулоновского взаимодействия.

модели Хаббарда $U = 7.25 \text{ eV}$, $B = -0.98 \text{ eV}$ ширина хаббардовских подзон $W \approx 5.25 \text{ eV}$, щель НОМО-LUMO $\lambda \approx 2.00 \text{ eV}$. Значение щели сильно отличается от значения 1.370 eV , полученного в [3] расчетами DFT методом (табл. 1 в [3]). Величина щели 2.00 eV соответствует длине волны края поглощения, равного $\lambda_{\text{max}} \approx 622 \text{ nm}$.

Спектры оптического поглощения исследованных изомеров приведены на рис. 8–12. Верхний график, помеченный как „a“ — экспериментальная кривая, измеренная в [3], ниже кривая зависимости интенсивности поглощения от длины волны, вычисленная в рамках нашей модели, с учетом внутриузельного кулоновского взаимодействия π -электронов с указанием параметров модели Хаббарда, помечена как „b“. Из графиков видно, что характеры зависимости интенсивности поглощения от длины волны на экспериментальных кривых (a) и теоретических кривых, полученные с учетом ВУКВ (b), совпадают на хорошем качественном уровне. Нижние кривые („c“) на рис. 8–12, представляют СОП исследованных изомеров, вычисленных без учета ВУКВ, при значениях интеграла перескока $B = -2.6 \text{ eV}$. Из ри-

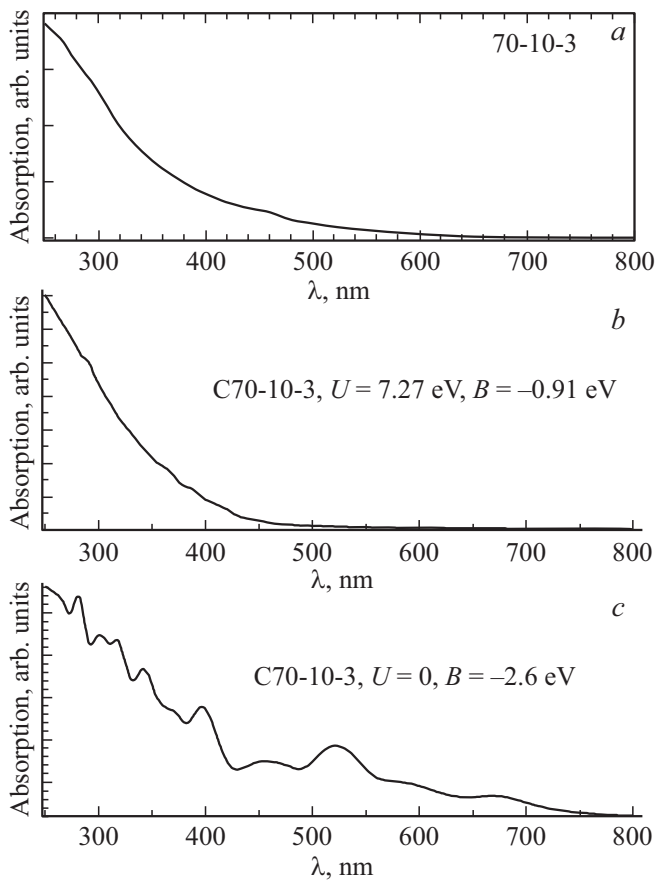


Рис. 10. Кривые СОП изомера $C_{70-10-3}$. Верхний график экспериментальная кривая, измеренная в [3], средний — теоретическая кривая при параметрах модели Хаббарда $U = 7.27 \text{ eV}$, $B = -0.91 \text{ eV}$, нижний график — теоретическая кривая, полученная в рамках модели без учета внутриузельного кулоновского взаимодействия.

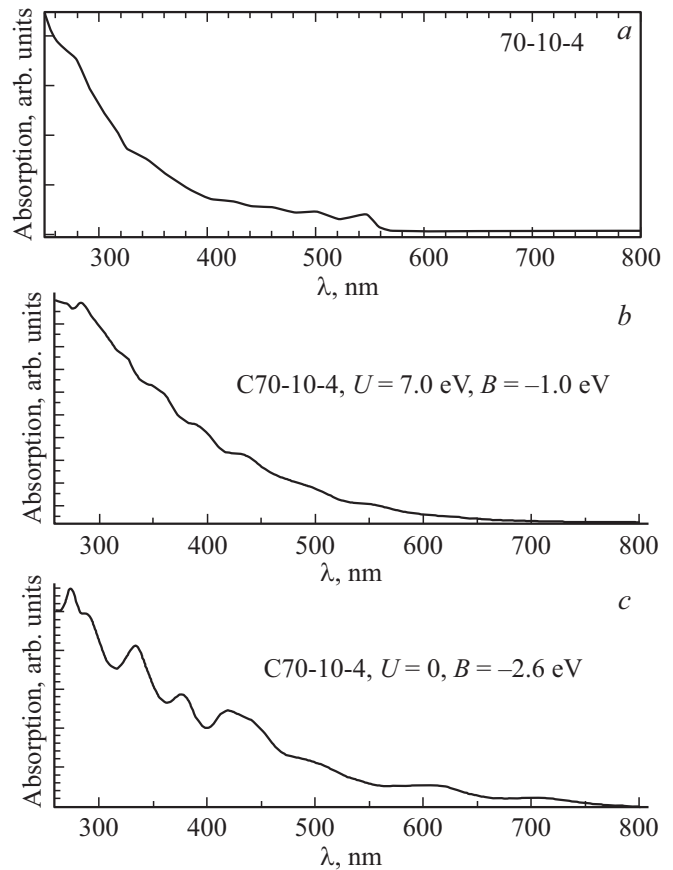


Рис. 11. Кривые СОП изомера $C_{70-10-4}$. Верхний график экспериментальная кривая, измеренная в [3], средний — теоретическая кривая при параметрах модели Хаббарда $U = 7.0 \text{ eV}$, $B = -1.0 \text{ eV}$, нижний график — теоретическая кривая, полученная в рамках модели без учета внутриузельного кулоновского взаимодействия.

сунков видно, что для изомеров $C_{70-10-1}$, $C_{70-10-2}$, $C_{70-10-3}$, $C_{70-10-4}$, $C_{70-10-5}$, также как и для изомеров $C_{60-10-1}$, $C_{60-10-2}$, $C_{60-10-3}$, $C_{60-10-4}$, $C_{60-10-5}$ кривые СОП, полученные без учета ВУКВ, не согласуются с экспериментальными кривыми. Полученные результаты указывают на необходимость учета ВУКВ при изучении электронных и оптических свойств фуллеренов и их производных.

5. Заключение

Сравнение экспериментальных спектров оптического поглощения со спектрами оптического поглощения пяти изомеров трифторметильных производных $C_{60}(\text{CF}_3)_{10}$ и пяти изомеров $C_{70}(\text{CF}_3)_{10}$, смоделированных на основе энергетических спектров этих соединений методом Хаббарда, с учетом внутриузельного кулоновского взаимодействия π -электронов на одном узле, показало, что они на хорошем качественном уровне согласуются между собой. Полученные результаты однозначно демонстрируют, что необходимо учитывать внутриузель-

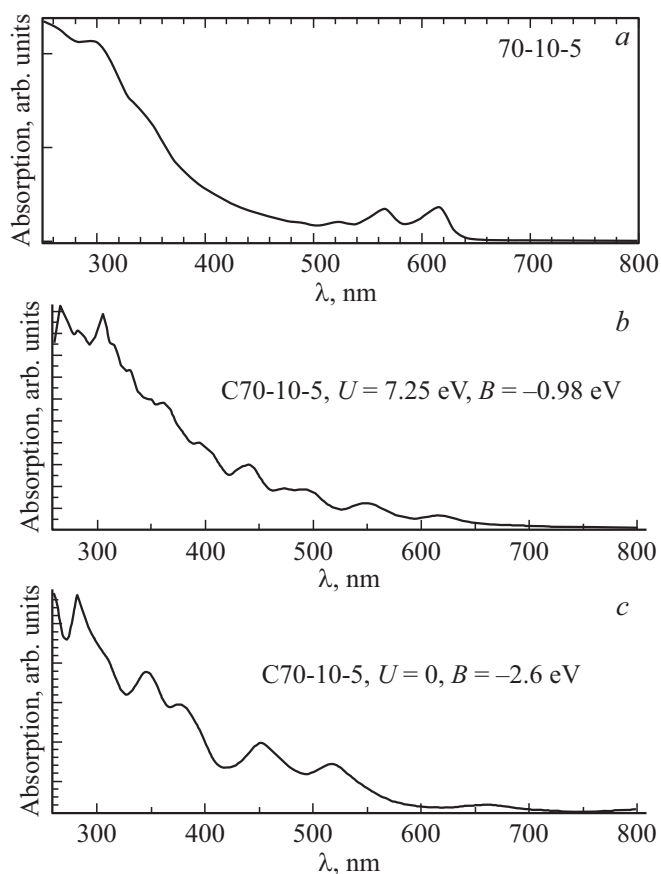


Рис. 12. Кривые СОП изомера C70-10-5. Верхний график — экспериментальная кривая, измеренная в [3], средний — теоретическая кривая при параметрах модели Хаббарда $U = 7.25$ eV, $B = -0.98$ eV, нижний график — теоретическая кривая, полученная в рамках модели без учета внутриузельного кулоновского взаимодействия.

ное кулоновское взаимодействие при моделировании электронных и оптических свойств производных фуллеренов. Рассчитанные методом Хаббарда величины щелей НОМО-LUMO десяти исследованных соединений также показали хорошее согласие с величинами края поглощения изученных соединений, в отличие от соответствующих значений, полученных DFT (функционал PBE и базис TZ2P) расчетами. Это указывает на то, что использование модели Хаббарда более корректно для описания трифторметильных производных фуллеренов C₆₀ и C₇₀.

Финансирование работы

Работа выполнена по теме Государственного задания, № государственной регистрации АААА-А19-119092390079-8.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] В.П. Бубнов, И.Е. Кареев, Б.В. Лобанов, А.И. Мурзашев, В.М. Некрасов. ФТТ **58**, 8, 1639 (2016).
- [2] A.A. Popov, I.E. Kareev, N.B. Shustova, E.B. Stukalin, S.F. Lebedkin, K. Seppelt, S.H. Strauss, O.V. Boltalina, L. Dunsch. J. Am. Chem. Soc. **129**, 37, 11551 (2007).
- [3] A.A. Popov, I.E. Kareev, N.B. Shustova, S.F. Lebedkin, S.H. Strauss, O.V. Boltalina, L. Dunsch. Chem. Eur. J. **14**, 1, 107 (2008).
- [4] А.А. Левин. Введение в квантовую химию твердого тела. Химия, М. (1974). 238 с.
- [5] T.O. Wehling, E. Sasioglu, C. Friedrich, A.I. Lichtenstein, M.I. Katsnelson, S. Blügel. Phys. Rev. Lett. **106**, 23, 236805 (2011).
- [6] J. Hubbard. Proc. Roy. Soc. **276**, 238 (1963).
- [7] Г.И. Миронов, А.И. Мурзашев. ФТТ **53**, 11, 2273 (2011).
- [8] А.И. Мурзашев, Е.О. Шадрин. ЖЭТФ **145**, 6, 1161 (2014).
- [9] А.И. Мурзашев, Т.Э. Назарова. ЖЭТФ **146**, 5, 1026 (2014).
- [10] А.И. Мурзашев. ФТТ **62**, 3, 484 (2020).
- [11] Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Теоретическая физика. ФИЗМАТЛИТ, М. (2002). Т. 3. 804 с.

Редактор Т.Н. Василевская