

Эндоэдральный фуллерен Sm@C_{80} : электронное строение, оптические свойства

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

Марийский государственный университет,
Йошкар-Ола, Россия

E-mail: nanotubes59@mail.ru

Поступила в Редакцию 23 июня 2023 г.

В окончательной редакции 6 июля 2023 г.

Принята к публикации 7 июля 2023 г.

С учетом сильного внутриузельного кулоновского взаимодействия (~ 10 eV) вычислен энергетический спектр эндоэдрального металлофуллерена Sm@C_{80} . На основе теоретического энергетического спектра получен спектр оптического поглощения этого соединения. Сравнение теоретических кривых спектра оптического поглощения, полученных при разных значениях переноса заряда от внедренного атома Sm с экспериментальной с соответствующей экспериментальной кривой не позволило установить величину переноса заряда. Но несмотря на это, качественное совпадение экспериментальной кривой и с теоретическими, говорит об адекватности нашей модели, предложенной для изучения электронного строения эндоэдральных фуллеренов.

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

DOI: 10.21883/FTT.2023.09.56262.123

1. Введение

В последнее время, интерес исследований фуллеренов сместился от изучения чистых фуллеренов в сторону изучения соединений на их основе. Первыми соединениями на основе фуллеренов, которые были синтезированы и экспериментально изучены, явились эндоэдральные металлофуллерены, структура которых может быть описана следующим образом: атом металла внутри оболочки фуллерена [1]. Очевидно, что в такой структуре часть валентных электронов атома металла переходит в оболочку фуллерена. В фуллерене, как известно, граница между занятыми и вакантными электронными состояниями лежит внутри зоны π -электронов, сформированной теми валентными электронами углерода, которые не задействованы в образовании жестких σ -связей, формирующих каркас фуллерена. Валентные электроны атома металла попадают именно в π -зону. В первом приближении, с хорошей точностью, можно считать, что появление в этой зоне „лишних“ электронов не изменяет положение энергетических уровней π -электронов. Поэтому электронную структуру эндоэдрального фуллерена можно рассматривать, как π -электронную систему фуллерена, в которой имеется некоторое количество избыточных электронов, перешедших от атома металла.

Ранее, в работах [2–5], в рамках такого приближения нами было изучено электронное строение и построены спектры оптического поглощения (СОП) эндоэдральных систем на основе фуллеренов C_{72} , C_{82} , и C_{90} . Сравнение полученных в этих работах кривых СОП с экспериментальными СОП показало на их хорошее качественное согласие, что говорит о применимости как

описанной выше модели, так и методов вычислений, использованных в работах [2–5].

Настоящая статья посвящена теоретическому изучению электронного строения и оптических свойств эндоэдрального металлофуллерена Sm@C_{80} , о синтезе которого было сообщено в работе [6]. В этой работе из углеродной сажи, полученной в результате электродугового испарения графитовых стержней, легированных Sm_2O_3 , был выделен эндоэдральный фуллерен Sm@C_{80} . Установлено, что базовый фуллерен C_{80} , согласно Атласу фуллеренов [7], является изомером № 3 симметрии C_{2v} . В [6] был измерен СОП синтезированного металлофуллерена, график зависимости интенсивности поглощения от длины волны λ приведен на рис. 1. В настоящей работе теми же методами, что и в [2–5], вычислен энергетический спектр и получен СОП этого металлофуллерена.

2. Модель и метод

Углерод в фуллеренах и углеродных нанотрубках находится в sp^2 -гибридизованном состоянии. Три из четырех его валентных электронов образуют с соседними атомами жесткие связи (σ -связи), формирующие каркас системы, а четвертый, негибридизованный электрон, оставаясь относительно свободным и частично локализованным на узлах системы, имеет возможность перескакивать между соседними узлами, тем самым формируя π -зону. Граница между вакантными и заполненными электронными состояниями таких систем (углеродных систем с sp^2 -гибридизацией) находится в π -зоне. В рам-

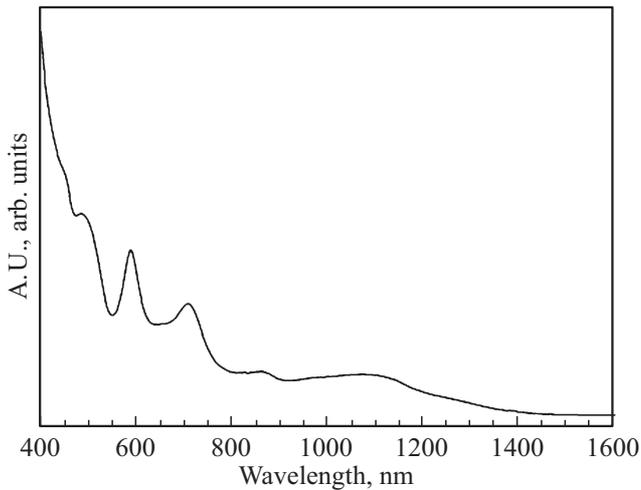


Рис. 1. Спектр оптического поглощения соединения $Sm@C_{80}$ на основе изомера № 3 фуллерена C_{80} [6].

ках такого подхода, в хюккелевском приближении, и был вычислен энергетический спектр фуллерена C_{60} [8] еще до его синтеза. Энергетический спектр графитовой плоскости в рамках такого же приближения был вычислен еще 1948 году Уоллесом [9]. Напомним, что в хюккелевском подходе учитываются лишь перескоки электронов между соседними узлами и полностью пренебрегают их кулоновским взаимодействием на одном узле. Впервые на то, что кулоновское взаимодействие электронов в углеродных системах с sp^2 -гибридизацией, π -электронов, может играть существенную роль, было указано в работе [10]. Расчеты, выполненные в этой работе, показали, что интеграл внутриузельного кулоновского взаимодействия U в таких системах может достигать значений ~ 10 – 15 eV. Очевидно, что системы с такими значениями U могут быть корректно описаны в рамках модели Хаббарда [11].

В серии наших работ [2–5,12–17] для вычисления энергетических спектров фуллеренов и УНТ было использовано приближение статических флуктуаций для модели Хаббарда [18,19]. Подробно метод расчета, примененный нами для вычисления энергетических спектров фуллеренов, изложен в работе [14]. Согласно результатам работ [2–5,12–17], внутриузельное кулоновское взаимодействие в фуллеренах и УНТ расщепляет π -зону на две группы уровней — две хаббардовские подзоны, „верхнюю“ и „нижнюю“. Состояния „нижней“ хаббардовской подзоны полностью заполнены, верхней — вакантны. Вследствие такого расщепления меняется характер заполнения уровней в этих подзонах. Если обычно каждый энергетический уровень занят M электронами со спином „вверх“ и M электронами со спином „вниз“, где M — кратность вырождения уровня, то, благодаря большому значению U , каждый уровень, например, „нижней“ подзоны, занят лишь M электронами с произвольной ориентацией спина. Сказанное есть

следствие того, что двукратное занятие одного уровня, например, E_k соответствует двукратному занятию узла двумя электронами, и вследствие кулоновского отталкивания состояние второго электрона уходит в „верхнюю“ подзону на уровень $E_k + U$.

Согласно [9], ширина зоны π -электронов $W \approx 6B$, где B — интеграл перескока. С учетом внутриузельного кулоновского взаимодействия ширина зоны π -электронов равна $6|B| + U$. Очевидно, что при $U > 6|B|$ между хаббардовскими подзонами будет щель $\Delta = U - W$. Это, на наш взгляд, и имеет место в фуллеренах и УНТ [17,20]. В [21] экспериментально было установлено, что ширина π -зоны в графите $W \approx 12.8$ eV [21]. В [15] было отмечено, что, опираясь на результат [9], это значение примерно равно $6B$, где интеграл перескока обычно ~ 2 eV. Но с учетом кулоновского взаимодействия, полная ширина π -зоны имеет вид $W = 6B + U$. Кулоновский интеграл, с учетом экранировки, равен $U \approx 7.0$ eV [10]. Тогда для интеграла перескока получаем следующее значение $|B| \approx 1.0$ eV. В заключение отметим, что значения $U \approx 7.0$ eV и $|B| \approx 1.0$ eV в разных фуллеренах и УНТ разных хиральностей не носят абсолютный характер. Они, в зависимости от характера расположения соседних атомов, вследствие разного характера экранировки могут изменяться в пределах 10%. Таким образом, в рамках нашей расчетной модели, наиболее подробно изложенной в работах [2–5,12–17], эти параметры носят своего рода подгоночный характер.

3. Энергетический спектр и спектр оптического поглощения эндоэдрального фуллерена $Sm@C_{80}$

Энергетический спектр, вычисленный нами при значениях параметров модели Хаббарда $B \simeq 0.9$ eV и $U \simeq 5.75$ eV в технике, подробно описанной в [2–5], приведен в таблице (в ячейках первое число значение энергии уровня в eV, второе значение — неприводимое представление к которому относится уровень). Видно, что энергетический спектр состоит из 160 невырожденных уровней, по 80 уровней в каждой хаббардовской подзоне. Уровни с отрицательными значениями энергий соответствуют нижней хаббардовской зоне, они полностью заполнены, уровни же с положительными значениями энергий — верхней хаббардовской подзоне, они вакантны. Расстояние между подзонами, именуемое в англоязычной литературе HOMO–LUMO, равно 0.60 eV, ширина каждой подзоны составляет 5.16 eV. В таблице, в каждой ячейке, после значения энергии уровня указано неприводимое представление, к которому относится тот или иной уровень. Симметричный анализ, выполненный с помощью теории групп, показал, что в рассматриваемой системе, имеющей симметрию C_{2v} , разрешенными

Энергетический спектр изомера № 3 (C_{2v}) фуллерена C₈₀. (В каждой ячейке первое значение энергия уровня, второе — неприводимое представление, к которому относится энергетический уровень)

5.3354, B1	4.2630, B1	2.5623, A2	1.5767, A2	0.4146, "B1"	1.4870, "B1"	-3.1877, "A2"	-4.1733, "A2"
5.3178, B2	4.2532, B2	2.4622, B2	1.5766, B1	-0.4322, "B2"	-1.4968, "B2"	-3.2878, "B2"	-4.1734, "B1"
5.3174, A2	4.1649, A1	2.3685, A1	1.5587, A1	-0.4326, "A2"	-1.5851, "A1"	-3.3815, "A1"	-4.1913, "A1"
5.3082, A1	4.0857, B1	2.3188, A2	1.4518, A1	-0.4418, "A1"	-1.6643, "B1"	-3.4312, "A2"	-4.2982, "A1"
5.2688, B2	4.0831, A1	2.1703, B2	1.1538, B16	-0.4812, "B2"	-1.667, "A1"	-3.5797, "B2"	-4.5962, "B1"
5.1747, B2	4.0378, B2	2.1420, B1	1.1519, A1	-0.5753, "B2"	-1.7122, "B2"	-3.6080, "B1"	-4.5981, "A1"
5.1080, A2	4.0123, A2	2.1397, A1	1.1517, B2	-0.6420, "A2"	-1.7377, "A2"	-3.6103, "A1"	-4.5983, "B2"
5.0584, A1	3.9938, B2	2.1378, B1	1.0826, A2	-0.6916, "A1"	-1.7562, "B2"	-3.6122, "B1"	-4.6674, "A2"
4.9188, B1	3.9613, B1	2.1301, A1	1.0306, A1	-0.8312, "B1"	-1.7887, "B1"	-3.6199, "A1"	-4.7194, "A1"
4.7866, A2	3.9359, B2	2.1028, A2	1.0163, B2	-0.9634, "A2"	-1.8141, "B2"	-3.6472, "A2"	-4.7337, "B2"
4.7772, B1	3.7750, A1	2.0604, A2	0.9974, B1	-0.9728, "B1"	-1.9750, "A1"	-3.6896, "A2"	-4.7526, "B1"
4.7270, B2	3.7750, A2	2.0604, B2	0.7077, A2	-1.0230, "B2"	-1.9750, "A2"	-3.6896, "B2"	-5.0423, "A2"
4.6479, B2	3.6800, B1	2.0328, B2	0.6552, B2	-1.1021, "B2"	-2.0700, "B1"	-3.7172, "B2"	-5.0948, "B2"
4.6283, A2	3.5521, B2	2.0283, B1	0.6495, A1	-1.1217, "A2"	-2.1979, "B2"	-3.7217, "B1"	-5.1005, "A1"
4.6169, A1	3.5362, A1	1.9750, A1	0.6311, A1	-1.1331, "A1"	-2.2138, "A1"	-3.7750, "A1"	-5.1189, "A1"
4.5775, A1	3.1696, A1	1.7556, A2	0.6149, B1	-1.1725, "A1"	-2.5804, "A1"	-3.9944, "A2"	-5.1351, "B1"
4.3866, B1	3.1038, B1	1.6330, A1	0.3522, B2	-1.3634, "B1"	-2.6462, "B1"	-4.1170, "A1"	-5.3978, "B2"
4.3312, A2	3.0506, B2	1.6320, B1	0.3374, B1	-1.4188, "A2"	-2.6994, "B2"	-4.1180, "B1"	-5.4126, "B1"
4.3132, A1	2.9516, A2	1.6318, B2	0.3271, A1	-1.4368, "A1"	-2.7984, "A2"	-4.1182, "B2"	-5.4229, "A1"
4.2977, A2	2.5928, B1	1.5825, B2	0.1750, A1	-1.4523, "A2"	-3.1572, "B1"	-4.1675, "B2"	-5.5750, "A1"

являются следующие переходы:

$$\begin{cases} A1 \rightarrow A1, B1, B2 \\ A2 \rightarrow A2, B1, B2 \\ B2 \rightarrow A1, A2, B1 \\ B2 \rightarrow A1, A2, B2 \end{cases} \quad (1)$$

Очевидно, в силу сказанного выше, при оптическом поглощении переходы будут идти между энергетическими уровнями „нижней“ хаббардовской подзоны на энергетические уровни „верхней“, это касается свободного, а не эндоэдрального фуллерена. В эндоэдральном же фуллерене, вследствие перехода валентных электронов металла в π-зону фуллерена, нижние уровни верхней хаббардовской подзоны будут заполнены на количество уровней, равных количеству перенесенных электронов. В нашем случае, из-за того, что валентность Sm может быть равна +2 и +3, такими уровнями будут {0.1750, A1} и {0.3271, A1} при переносе двух электронов, и {0.1750, A1}, {0.3271, A1}, {0.3374, B1} при переносе трех электронов.

На основе вычисленного энергетического спектра были получены СОП исследуемого металлофуллерена при разных значениях величины переноса заряда. Расчеты были выполнены с учетом правил отбора (1), на основе правила Ферми [22], по формуле

$$In(\omega) \sim \sum_{i,k} \frac{M_i M_k \delta}{(\omega - (E_k - E_i)^2 + \delta^2)} \quad (2)$$

Здесь M_i, M_k — кратности вырождения энергетических уровней, участвующих в оптическом переходе, E_k, E_i —

энергетические уровни состояний „верхней“ и „нижней“ хаббардовских подзон, соответственно, участвующих в оптическом переходе, δ — феноменологический параметр, характеризующий затухание энергетических уровней π-электронов. Следует отметить, что формула (2) носит приближенный характер в том смысле, что не учтена зависимость вероятности перехода от уровней i и k , участвующих в единичном акте поглощения. В рамках настоящей работы мы приближённо считаем, что эта зависимость, выражаемая в [22] на стр. 190 в конце раздела в через матричный элемент $F_{i,k}$, слаба. В пользу этого для нас говорит тот факт, кривые СОП, вычисленные в работах [12–18,19] с учетом слабой зависимости $F_{i,k}$ от i и k , на хорошем качественном уровне согласуются с экспериментом. Однако, мы все же считаем необходимым в последующих наших работах разобрать этот вопрос более подробно. Формула (2) с учетом зависимости вероятности перехода от i и k , без привлечения симметричных аспектов может быть получена в рамках формулы Кубо [23,24], через двухчастичную функцию Грина. Первые наши результаты в этом направлении показывают, что для простых молекулярных систем, таких как например атом бензола, вероятности переходов между уровнями, которые дают вклад действительно не зависит от i и k . Сказанное ничуть не умаляет необходимость более корректного вычисления $In(\omega)$.

Кривые, полученные нами при разных значениях величины переноса заряда, представлены на рис. 2 (значения величины переноса заряда указано на графике). Видно, что на теоретических кривых, полученных для разных значений величины переноса заряда, имеются ярко выраженные полосы поглощения с максимумами

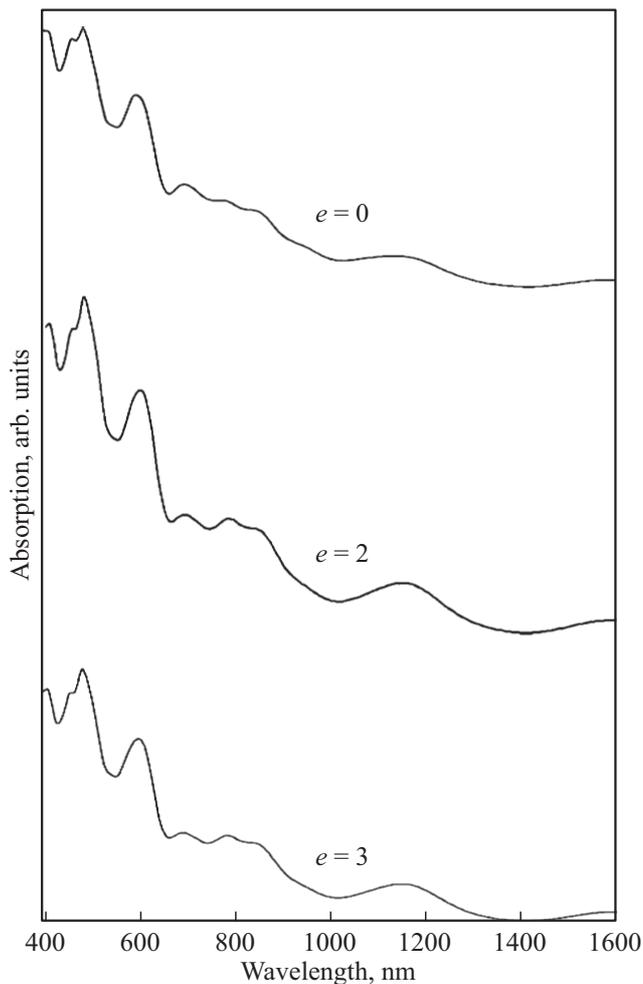


Рис. 2. Спектр оптического поглощения $Sm@C_{80}$, вычисленный при различных значениях переноса заряда.

при 500 и 600 nm. Также имеют место размытые полосы поглощения при 720 (что на экспериментальной кривой соответствует максимуму при 730 nm) и 1200 nm. Мелким максимумам в области длин волн от 750 до 900 nm, на наш взгляд, соответствует плоский участок на экспериментальной кривой примерно в той же области длин волн. Отметим, что интенсивность поглощения на экспериментальной кривой при $\lambda \rightarrow 400$ nm растет и плохо согласуется с теоретической кривой вблизи этого значения. Это, по всей видимости, связано с вкладом в поглощение сероводородного растворителя, использованного в [6]. Полоса поглощения с ярко выраженным максимумом при длине волны 500 nm, имеющаяся в исследуемом соединении, согласно нашим расчетам, при измерении СОП $Sm@C_{80}$ в растворе сероводорода, замыкается вкладом растворителя. Вследствие этого на экспериментальной кривой при $\lambda \approx 500$ nm видим лишь небольшое „вздутие“. Таким образом, плохое согласие экспериментальной и теоретической кривых в области коротких волн, по всей видимости, связано с вкладом растворителя в измеряемое поглощение. К сожалению,

в наших расчетах мы не имеем возможности учесть этот вклад. В заключение также отметим, что из сравнения экспериментальной и теоретической кривых по спектрам оптического поглощения не удастся определить величину переноса заряда. Хорошее совпадение максимумов полос поглощения при 500, 600 и 1200 nm, а также соответствие характера поведения теоретической и экспериментальной кривых СОП, позволяет нам говорить о том, наши представления об электронном строении эндоэдральных металлофуллеренов, изложенные в первых двух разделах настоящей статьи, являются корректными, и могут быть использованы при изучении всех углеродных наносистем, в которых углерод находится в sp^2 -гибридизованном состоянии.

4. Заключение

В настоящей работе получены спектры оптического поглощения металлофуллерена $Sm@C_{80}$. Расчеты выполнены на основе энергетического спектра этого изомера, вычисленного с помощью модели Хаббарда, в рамках развиваемых нами представлений об электронном строении углеродных наносистем с sp^2 -гибридизацией. Полученные спектры оптического поглощения на хорошем качественном уровне согласуются с соответствующими экспериментальными данными [6], что свидетельствует об адекватности нашего понимания электронного строения углеродных наносистем с sp^2 -гибридизацией, которое развивается в серии наших работ [2–5,12–17].

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] А.В. Елецкий. УФН **170**, 2, 113 (2000).
- [2] А.И. Мурзашев, Т.Э. Назарова. ФММ **115**, 7, 675 (2014).
- [3] В.П. Бубнов, И.Е. Кареев, Б.В. Лобанов, А.И. Мурзашев, В.М. Некрасов. ФТТ **58**, 8, 1639 (2016).
- [4] Г.И. Миронов, А.И. Мурзашев. ФТТ **53**, 11, 2273 (2011).
- [5] И.Е. Кареев, В.П. Бубнов, А.И. Котов, Б.В. Лобанов, А.И. Мурзашев, И.А. Румянцев. ФТТ **59**, 1, 200, (2017).
- [6] Hua Yang, Zhimin Wang, Hongxiao Jin, Bo Hong, Ziyang Liu, Christine M. Beavers, Marilyn M. Olmstead, Alan L. Balch. Inorg. Chem. **52**, 1275 (2013).
- [7] P.W. Fowler, D.E. Manolopoulos. An Atlas of Fullerenes. Oxford University Press, Oxford (1995). 416 p.
- [8] Д.А. Бочвар, Е.Г. Гальперн. ДАН АН СССР **209**, 3, 610 (1973).
- [9] P.R. Wallace. Phys. Rev. **71**, 622 (1947).
- [10] T.O. Wehling, E. Şaşıoğlu, C. Friedrich, A.I. Lichtenstein, M.I. Katsnelson, S. Blügel. Phys. Rev. Lett. **106**, 23, 236805 (2011).
- [11] J. Hubbard. Proc. Roy. Soc. **63**, 237 (1963).
- [12] Б.В. Лобанов, А.И. Мурзашев. ФТТ **55**, 797 (2013).
- [13] Б.В. Лобанов, А.И. Мурзашев. ФТТ **57**, 409 (2017).

- [14] А.И. Мурзашев, Т.Э. Назарова. ЖЭТФ **146**, 5, 1026 (2014).
- [15] А.И. Мурзашев. ФТТ **62**, 3, 484 (2020).
- [16] А.И. Мурзашев, М.Ю. Кокурин, С.Л. Паймеров. Оптика и спектроскопия **128**, 6, 1238 (2020).
- [17] А.И. Мурзашев, Е.О. Шадрин. ЖЭТФ **145**, 6, 1061 (2014).
- [18] Г.И. Миронов. ФТТ **49**, 3, 527 (2007).
- [19] Г.И. Миронов. ФТТ **48**, 7, 1299 (2006).
- [20] А.И. Мурзашев, Е.О. Шадрин. ФТТ **54**, 12, 2359 (2012).
- [21] T. Sagawa. J. Phys. Soc. Jpn. **21**, 49 (1966).
- [22] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Квантовая механика. Нерелятивистская теория. Наука, М. (1989). 767 с.
- [23] K. Kubo. J. Phys. Soc. Jpn. **28**, 6, 1402 (1970).
- [24] K. Kubo. J. Phys. Soc. Jpn. **31**, 1, 30 (1971).

Редактор К.В. Емцев