

ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ СПЕКТР И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФУЛЛЕРЕНА C_{74} В РАМКАХ МОДЕЛИ ХАББАРДА

А. И. Мурзашев, Т. Э. Назарова*

*Марийский государственный университет
424000, Йошкар-Ола, Россия*

Поступила в редакцию 15 июня 2014 г.

В рамках модели Хаббарда с учетом сильных кулоновских корреляций вычислены энергетический спектр и спектр оптического поглощения фуллерена C_{74} . Показано, что учет сильных корреляций приводит к тому, что энергетический спектр разбивается на две хаббардовские подзоны шириной 5.732 эВ. Щель между ними и есть щель между верхней заполненной молекулярной орбиталью и нижней вакантной молекулярной орбиталью; ее ширина равна 1.268 эВ. На основе полученного энергетического спектра вычислены спектры оптического поглощения как чистого фуллерена, так и металлофуллеренов $M@C_{74}$, где M — металл валентности 1, 2, 3 и 4. Спектр оптического поглощения в области длин волн $\lambda < 1000$ нм для случая, когда $M = Ca, Sr, Ba$ и Eu хорошо совпадает с экспериментальными данными.

DOI: 10.7868/S0044451014110145

1. ВВЕДЕНИЕ

Фуллерен C_{74} из множества своих изомеров имеет лишь один, который подчиняется правилу изолированных пентагонов. Согласно этому правилу, наиболее устойчивыми являются те фуллерены, в которых каждый пентагон окружен гексагонами, т. е. в структуре фуллерена нет пентагонов, граничащих друг с другом. Этот изомер относится к группе симметрии D_{3h} . Его диаграмма Шлегеля представлена на рис. 1. По всей видимости, фуллерен C_{74} является неустойчивым, в чистом виде он не обнаружен, его следы видят в растворах и в саже [1]. В чистом виде, в макроскопических количествах, он существует только в виде эндоэдральных металлофуллеренов $Eu@C_{74}$, $Sc@C_{74}$, $Sc_2@C_{74}$, $Ca@C_{74}$, $Yb@C_{74}$ и $Ba@C_{74}$ [2–5].

Полагается, что внедрение внутрь фуллерена атома металла не приводит к существенному изменению энергетических уровней, и поэтому в первом приближении влияние внедренного атома учитывается лишь как добавление лишних электронов в остов фуллерена. Таким образом, по всей видимости, существование фуллерена C_{74} лишь в виде эндоэдральных комплексов есть следствие того, что наличие этих «лишних» электронов понижает энергию

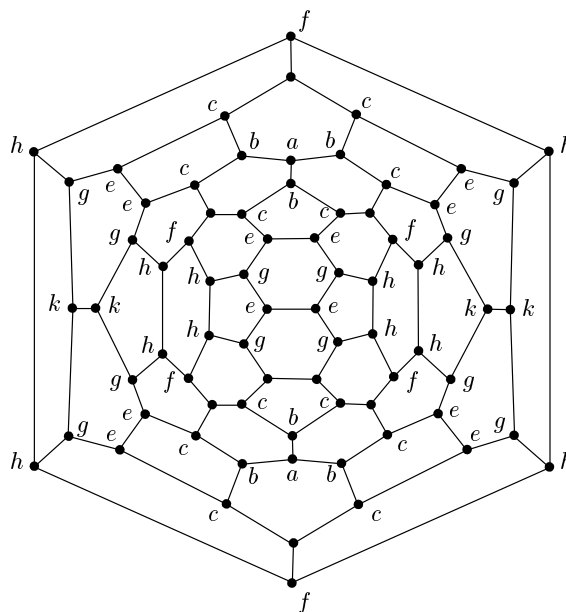


Рис. 1. Диаграмма Шлегеля фуллерена C_{74} . Одинаковыми буквами a, b, c, d, e, f, g, h и k обозначены эквивалентные узлы

электронной подсистемы, делая его стабильным. Отметим, что такая стабилизация имеет место не только в C_{74} , но и в других фуллеренах, которые в чистом виде не наблюдаются, а существуют лишь в виде эндоэдральных комплексов, например, в $Ca@C_{72}$

*E-mail: nanotubes59@mail.ru

и в ряде изомеров фуллерена C_{80} . Из эмпирических соображений стабилизация неустойчивых фуллеренов через инкапсулирование внутрь их остова металлов очевидна. Дело в том, что все фуллерены имеют положительную энергию сродства, т. е. при поглощении электронов их энергия понижается [6] и, следовательно, внедрение внутрь остова фуллеренов атомов металла, которые по отношению к фуллеренам обычно являются донорами, стабилизирует систему.

В ряде работ высказывается мнение, что неустойчивость фуллерена C_{74} обусловлена малостью щели между верхней заполненной молекулярной орбиталью (ВЗМО) и нижней вакантной молекулярной орбиталью (НВМО). Согласно хюккелевским расчетам (см., например, работу [7]), эта щель в C_{74} мала и составляет несколько сотых электронвольт. На наш взгляд, такой прямой зависимости нет хотя бы потому, что ряд неустойчивых фуллеренов, таких, например, как C_{72} и C_{80} , имеют щель ВЗМО–НВМО равную 2–3 эВ. Кроме того, согласно нашим расчетам, в фуллерене C_{74} щель ВЗМО–НВМО равна 1.268 эВ.

Известно, что в фуллеренах основной вклад в электрохимические и оптические свойства дают π -электроны. Их состояния лежат в интервале нескольких электронвольт около уровня Ферми. Наличие этих состояний обусловлено тем, что углерод в фуллеренах находится в гибридном sp^2 -состоянии. Три гибридных электронных орбитали образуют σ -зоны, лежащие глубоко под уровнем Ферми (ниже примерно на 20 эВ) [8]. Электроны этих состояний формируют остов системы, четвертая негибридная орбиталь формирует так называемые блуждающие π -связи, образуя подсистему π -электронов, которые являются частично локализованными. Два π -электрона, находясь на одном узле, должны испытывать сильное кулоновское отталкивание. В частности, в углеродной плоскости, где также имеет место sp^2 -гибридизация, кулоновское взаимодействие на одном узле достигает значений 10 эВ [8, 9]. Следовательно, при изучении подсистемы π -электронов, пренебречь им нельзя.

Отметим, что ранние расчеты энергетического спектра фуллеренов, включая расчеты Гальперна [10], были сделаны в простом хюккелевском приближении без учета сильного кулоновского отталкивания. Очевидно, что такое взаимодействие должно приводить к существенной перестройке энергетического спектра. Ранее [11–13] с учетом кулоновского взаимодействия нами были получены энергетические спектры фуллеренов C_{60} , C_{70} и C_{80} , и было показано, что, как это и следует из теории сильной связи [14], энергетический спектр разбивается на две

хаббардовские подзоны, разделенные щелью, которая и есть щель ВЗМО–НВМО. Спектры оптического поглощения указанных фуллеренов, полученные на основе этих энергетических спектров, хорошо согласуются с экспериментом.

2. МОДЕЛЬ И МЕТОД

Следуя работам [11–13], систему π -электронов фуллерена C_{74} будем описывать стандартной моделью Хаббарда [14]:

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

Здесь ε — собственная энергия электрона, U — энергия кулоновского взаимодействия на одном узле, B — интеграл перескока между соседними узлами, $n_{i\sigma} = a_{i\sigma}^\dagger a_{i\sigma}$ — оператор числа частиц в узле i со спином σ , $a_{i\sigma}^\dagger$ и $a_{i\sigma}$ — соответственно операторы рождения и уничтожения электронов со спином σ на i -м узле, суммирование по i выполняется по всем атомам системы, а по j — по узлам, соседним с i .

Для получения энергетического спектра системы, задаваемой гамильтонианом (1), воспользуемся приближением статических флуктуаций [15–18]. Операторы рождения и уничтожения возьмем в представлении Гейзенберга с мнимым временем τ . Запишем уравнения движения для операторов рождения $a_{i\sigma}^\dagger(\tau)$, $i = 1, \dots, N$:

$$\frac{da_{i\sigma}^\dagger(\tau)}{d\tau} = \left[H, a_{i\sigma}^\dagger(\tau) \right] = \varepsilon_{i\sigma} a_{i\sigma}^\dagger(\tau) + B \sum_{j \neq i} a_{j\sigma}^\dagger(\tau) + U n_{i\bar{\sigma}}(\tau) a_{i\sigma}^\dagger(\tau). \quad (2)$$

Здесь N — число атомов в системе (в нашем случае $N = 74$), а $\bar{\sigma} = -\sigma$. Оператор числа частиц $n_{i\sigma}$ представим как $n_{i\bar{\sigma}} = \langle n_{i\bar{\sigma}} \rangle + \Delta n_{i\bar{\sigma}}$, $\Delta n_{i\bar{\sigma}}$ назовем оператором флуктуации числа частиц, $\langle n_{i\bar{\sigma}} \rangle$ — среднее число электронов в узле i со спином $\bar{\sigma}$. Тогда выражение (2) перепишется в виде

$$\frac{da_{i\sigma}^\dagger(\tau)}{d\tau} = \varepsilon_i a_{i\sigma}^\dagger(\tau) + B \sum_{j \neq i} a_{j\sigma}^\dagger(\tau) + U \Delta n_{i\bar{\sigma}}(\tau) a_{i\sigma}^\dagger(\tau), \quad (3)$$

где суммирование по j , как и в (2), идет по узлам, соседним с i , а $\varepsilon_i = \varepsilon + U \langle n_{i\bar{\sigma}} \rangle$.

Видно, что для нахождения $a_{i\sigma}^\dagger(\tau)$ необходимо написать уравнения движения для $\Delta n_{i\bar{\sigma}}(\tau)a_{i\sigma}^\dagger(\tau)$, что потребует написания уравнений для операторов более высокого порядка и т. д. Таким образом, система (3) в конечном итоге представляет собой систему из бесконечного числа уравнений для операторов $a_{i\sigma}^\dagger(\tau)$, $\Delta n_{i\bar{\sigma}}(\tau)a_{i\sigma}^\dagger(\tau)$, т. д. Обычно для получения приближенного решения на каком-то этапе проводится произвольное расщепление, обосновываемое физическими соображениями. Мы поступим аналогичным образом, используя приближение статических флуктуаций [15–18].

Введем представление типа представления взаимодействия [11]:

$$\begin{aligned} a_{i\sigma}^\dagger &= \exp(H_0\tau)\tilde{a}_{i\sigma}^\dagger(\tau)\exp(-H_0\tau), \\ \Delta n_{i\bar{\sigma}} &= \exp(H_0\tau)\Delta\tilde{n}_{i\bar{\sigma}}(\tau)\exp(-H_0\tau), \end{aligned} \quad (4)$$

где

$$H_0 = \sum_{i\sigma} \varepsilon_{i\sigma} n_{i\sigma} + B \sum_{i,j,\sigma} \left(a_{i\sigma}^\dagger a_{j\sigma} + a_{j\sigma}^\dagger a_{i\sigma} \right). \quad (5)$$

Подстановка выражений (4) в уравнение (3) дает

$$\begin{aligned} \frac{d\tilde{a}_{i\sigma}^\dagger(\tau)}{d\tau} + [H_0, \tilde{a}_{i\sigma}^\dagger(\tau)] &= \varepsilon_{i\sigma}\tilde{a}_{i\sigma}^\dagger(\tau) + \\ &+ B \sum_{j\neq i} \tilde{a}_{j\sigma}^\dagger(\tau) + U \left(\Delta\tilde{n}_{i\bar{\sigma}}(\tau)\tilde{a}_{i\sigma}^\dagger(\tau) \right). \end{aligned} \quad (6)$$

Следуя работе [17], положим $[H_0, H] \approx 0$; это, согласно этой работе, равносильно тому, что

$$\frac{d\Delta\tilde{n}_{i\bar{\sigma}}(\tau)}{d\tau} \approx 0.$$

В таком приближении второе слагаемое в левой части уравнения (6) сокращается с первыми двумя в правой части. Учитывая известное для операторов числа частиц тождество $n_{i,\sigma} = n_{i,\sigma}^2$, после несложных преобразований получим

$$\begin{aligned} \frac{d\tilde{a}_{i\sigma}^\dagger(\tau)}{d\tau} &= U \left(\Delta\tilde{n}_{i\bar{\sigma}}\tilde{a}_{i\sigma}^\dagger(\tau) \right), \\ \frac{d \left(\Delta\tilde{n}_{i\bar{\sigma}}\tilde{a}_{i\sigma}^\dagger(\tau) \right)}{d\tau} &= U(1-2\langle n_{i\bar{\sigma}} \rangle) \left(\Delta\tilde{n}_{i\bar{\sigma}}\tilde{a}_{i\sigma}^\dagger(\tau) \right) + \\ &+ U\langle n_{i\bar{\sigma}} \rangle (1 - \langle n_{i\bar{\sigma}} \rangle) \tilde{a}_{i\sigma}^\dagger(\tau). \end{aligned} \quad (7)$$

Решая систему (7) и переходя с помощью (4) в гейзенберговское представление, получим

$$\begin{aligned} a_{i\sigma}^\dagger(\tau) &= \bar{a}_{i\sigma}^\dagger(\tau) [(1 - \langle n_{i\bar{\sigma}} \rangle) \exp(-\langle n_{i\bar{\sigma}} \rangle U\tau) + \\ &+ \langle n_{i\bar{\sigma}} \rangle \exp((1 - \langle n_{i\bar{\sigma}} \rangle) U\tau)] + \Delta n_{i\bar{\sigma}}(0) \bar{a}_{i\sigma}^\dagger(\tau) \times \\ &\times [\exp((1 - \langle n_{i\bar{\sigma}} \rangle) U\tau) - \exp(-\langle n_{i\bar{\sigma}} \rangle U\tau)]. \end{aligned} \quad (8)$$

Здесь $\bar{a}_{i\sigma}^\dagger(\tau) = \exp(H_0\tau)a_{i\sigma}^\dagger(0)\exp(-H_0\tau)$. Уравнения движения для этих величин следующие:

$$\frac{d}{d\tau} \bar{a}_{i\sigma}^\dagger(\tau) = \varepsilon_i \bar{a}_{i\sigma}^\dagger(\tau) + B \sum_{j\neq i} \bar{a}_{j\sigma}^\dagger(\tau). \quad (9)$$

В выражении (8) $i = 1, \dots, 74$, а по j суммирование во втором слагаемом в правой части идет по узлам, соседним с i . Видно, что (8) представляет собой систему из 74 линейных дифференциальных уравнений первого порядка. Начальные условия для нее следующие: $\bar{a}_{i\sigma}^\dagger(\tau) = a_{i\sigma}^\dagger$, где $a_{i\sigma}^\dagger$ — операторы в представлении Шредингера.

Уравнения (7) и выражение (8) являются одинаковыми для всех систем. Особенность, отличие системы от других определяется уравнениями (9), а именно слагаемыми $B \sum_{j\neq i} \bar{a}_{j\sigma}^\dagger(\tau)$. Эти слагаемые определяют то, как атомы связаны друг с другом.

Система уравнений (9) нами решалась с помощью пакета прикладных программ maple. Подстановка полученных результатов в (8) дает выражения для операторов $a_{i\sigma}^\dagger(\tau)$ в представлении Гейзенберга (ввиду их громоздкости и большого их количества эти выражения мы приводить не будем). Зная выражения для $a_{i\sigma}^\dagger(\tau)$, можно вычислить антикоммутаторные функции Грина $G_i(\tau) = \langle [a_{i\sigma}^\dagger(\tau), a_{i\sigma}(0)]_+ \rangle$. В системах с конечным числом атомов интерес представляет суммарная (просуммированная по всем узлам системы) функция Грина

$$G(\tau) = \sum_{i=1}^{74} G_i(\tau),$$

полюсы фурье-образов которой и определяют энергетический спектр. Фурье-образ этой функции Грина для нашего случая имеет вид

$$G(\omega) = \frac{i}{2\pi} \sum_{j=1}^{100} \frac{M_j}{\omega - E_j}. \quad (10)$$

Здесь величины E_j определяют энергетические уровни системы, а M_j — их кратность вырождения. Из выражения (10) видно, что рассматриваемая система содержит 100 энергетических уровней. Анализ показывает, что все уровни можно разбить на две группы (хэббардовские подзоны), состоящие из 50 уровней каждая. Их энергии определяются выражениями вида $E_j = \alpha_j B + \varepsilon$ для первой группы и $E_j = \alpha_j B + \varepsilon + U$ для второй, где α_j — некоторые числа. Причем, вследствие того, что электронная подсистема оказывается сильнокоррелированной [19], уровни $E_j = \alpha_j B + \varepsilon$ с кратностью вырождения M_j оказываются занятыми не $2M_j$

электронами (M_j со спином «вверх» и M_j со спином «вниз»), а M_j электронами с произвольной ориентацией спина [11–13]. Отметим очень важный факт, что количество состояний в каждой группе (сумма всех M_j), т. е. в хаббардовской подзоне, оказывается равной 74, из этого следует, что в случае равенства числа электронов числу атомов нижняя хаббардовская подзона оказывается полностью занятой.

Собственная энергия ε электронов находится из закона сохранения числа частиц:

$$2 \sum_{i=1}^{74} \langle n_i \rangle = 74, \quad (11)$$

где $\langle n_i \rangle$ находятся как аналитическое продолжение $G_i(\omega)$ [20]. После этого соотношение (11) переписывается в виде

$$\sum_{j=1}^{100} 2M_j f(E_j) = 74, \quad (12)$$

где $f(x)$ — функция фермиевского распределения. Численное решение уравнения (12) дает значение $\varepsilon \lesssim -U/2$ [11–13]. Для изучения оптических свойств точное значение ε не очень важно, так как оптические переходы определяются разницей энергий уровней между разрешенными переходами. Вследствие этого при расчетах мы изначально положили $\varepsilon = -U/2$.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Прежде чем перейти к обсуждению результатов расчетов, отметим, что в работах [11–13] было показано, что параметры модели Хаббарда для углеродных наносистем следует брать следующими: $V = -1.0$ эВ и $U = 7.0$ эВ. При получении результатов, изложенных ниже, мы использовали именно эти значения. Значения энергии уровней и кратности их вырождения приведены в таблице. Указанные выше особенности заполнения энергетических уровней обусловлены тем, что двукратное заполнение одного уровня двумя электронами с противоположными спинами соответствует ситуации, когда два электрона находятся на одном узле. А это, вследствие сильного кулоновского отталкивания, энергетически не выгодно. В результате энергетический спектр, как уже отмечалось выше, разбивается на две хаббардовские подзоны. В таблице отрицательные значения энергий и нуль соответствуют состояниям нижней хаббардовской подзоны. Эти состояния в случае, когда среднее число электронов на узле равно

единице, оказываются занятыми. Состояния с положительными значениями энергий, принадлежащие верхней хаббардовской подзоне, являются вакантными. При таком рассмотрении щель ВЗМО–НВМО в фуллеренах есть не что иное, как расстояние между верхним уровнем нижней хаббардовской подзоны и нижним уровнем верхней хаббардовской подзоны.

Сказанное выше противоречит более ранним расчетам и интерпретациям энергетических спектров фуллеренов, которые были выполнены как в хюккелевском приближении, так и в любом другом, где не учитываются кулоновские корреляции. Пренебрежение кулоновским отталкиванием приводит к тому, что каждый энергетический уровень кратности M_j занят $2M_j$ электронами со спином «верх» и M_j электронами со спином «вниз». Вследствие этого верхний занятый уровень оказывается лежащим существенно ниже, чем дают наши расчеты — при энергии -3.027 эВ. Это показано на рис. 2в, где схематично приведен энергетический спектр изученной системы. Наличие кулоновского взаимодействия запрещает занятие одного энергетического уровня двумя электронами, и вследствие «нехватки» состояний нижний занятый уровень оказывается выше, как это показано на рис. 2б. Без учета кулоновского взаимодействия щель ВЗМО–НВМО $\Delta \approx 0.1$ эВ, в случае же учета кулоновского взаимодействия, как видно из таблицы и рис. 2, $\Delta = 1.268$ эВ.

В литературе много раз, в частности в работе [21], встречается утверждение, что в фуллерене C_{74} щель ВЗМО–НВМО равна нескольким сотым электронвольта. В то же время в литературе нет данных о прямых экспериментальных измерениях этой щели, и все утверждения о ее малости основаны лишь на результатах хюккелевского расчета, подобного проведенного в работе [7]. Таким образом, согласно нашим расчетам, выполненным с учетом кулоновского отталкивания на одном узле, в фуллерене C_{74} ширина щели ВЗМО–НВМО имеет такой же порядок, как и в других фуллеренах, а именно 1–2 эВ. Таким образом, попытки объяснить неустойчивость чистого (пустого) фуллерена C_{74} малой щелью ВЗМО–НВМО, на наш взгляд, являются несостоятельными.

Нестабильность, имеющая место в фуллеренах, связана с нестабильностью их остова, который сформирован связями в подсистеме σ -электронов. Подсистема π -электронов, так же как в бензоле, является стабилизирующим фактором. Добавление в эту подсистему валентных электронов инкапсулированного металла понижает ее энергию. Действительно, в системах, описываемых моделью Хаббарда,

Таблица. Энергетический спектр фуллера C₇₄

E_k , эВ	M_k	E_k , эВ	M_k	E_k , эВ	M_k	E_k , эВ	M_k	E_k , эВ	M_k
-5.732	1	-3.515	2	-0.889	2	2.461	1	5.358	2
-5.539	2	-3.488	1	-0.755	2	2.825	2	5.389	1
-5.526	1	-3.449	1	-0.656	2	2.897	1	5.508	2
-5.176	2	-3.364	2	-0.538	1	2.926	1	5.514	1
-5.154	2	-3.027	1	-0.455	1	3.017	2	5.563	1
-5.153	1	-2.924	1	-0.222	1	3.037	2	5.666	2
-4.759	1	-2.678	2	-0.101	2	3.075	1	5.696	1
-4.702	2	-2.329	2	-0.092	1	3.440	1	5.751	2
-4.603	2	-2.057	1	-0.057	2	3.443	2	5.898	2
-4.600	1	-2.036	1	-0.000	1	3.458	2	6.077	1
-4.539	1	-1.642	2	1.268	1	3.485	2	6.111	2
-4.175	2	-1.611	1	1.461	2	3.512	1	6.245	2
-4.103	1	-1.492	2	1.474	1	3.551	1	6.344	2
-4.074	1	-1.486	1	1.824	2	3.636	2	6.462	1
-3.983	2	-1.437	1	1.846	2	3.973	1	6.545	1
-3.963	2	-1.334	2	1.847	1	4.077	1	6.778	1
-3.925	1	-1.304	1	2.241	1	4.332	2	6.899	2
-3.560	1	-1.249	2	2.298	2	4.671	2	6.908	1
-3.557	2	-1.102	2	2.396	2	4.943	1	6.943	2
-3.542	2	-0.923	1	2.400	1	4.964	1	7.000	1

конкурирующими являются два процесса: перескоки электронов с узла на узел (кинетическая энергия), которые уменьшают энергию системы, и кулоновское взаимодействие электронов на одном узле (потенциальная энергия), которое увеличивает энергию системы. В случае чистого фуллера число электронов равно числу узлов. Из-за сильного кулоновского взаимодействия одиночные перескоки с узла на узел запрещены, так как система является сильнокоррелированной [19]. При этом возможно лишь такое движение электронов, при котором происходят одновременные, коррелированные перескоки электронов. При добавлении в остов фуллера валентных электронов металла число электронов больше, чем число узлов. Вследствие этого становится возможным их некоррелированное движение по

узлам решетки. Это повышает абсолютную величину их кинетической энергии, которая отрицательна ($B < 0$). При этом увеличение кулоновской энергии на отдельных узлах, где из-за наличия избыточных электронов будут находиться по два электрона, при небольшом числе избыточных электронов мало [22], что имеет место и в рассматриваемом случае. Таким образом, стабилизация нестабильных фуллеренов при внедрении в их остов атомов металла, по всей видимости, есть следствие хаббардовских корреляций.

Энергетический спектр фуллеренов, как и любых систем, прямыми экспериментальными методами наблюдать достаточно сложно. На его основе можно вычислить ряд хорошо наблюдаемых в эксперименте величин. Совпадение результатов расчета

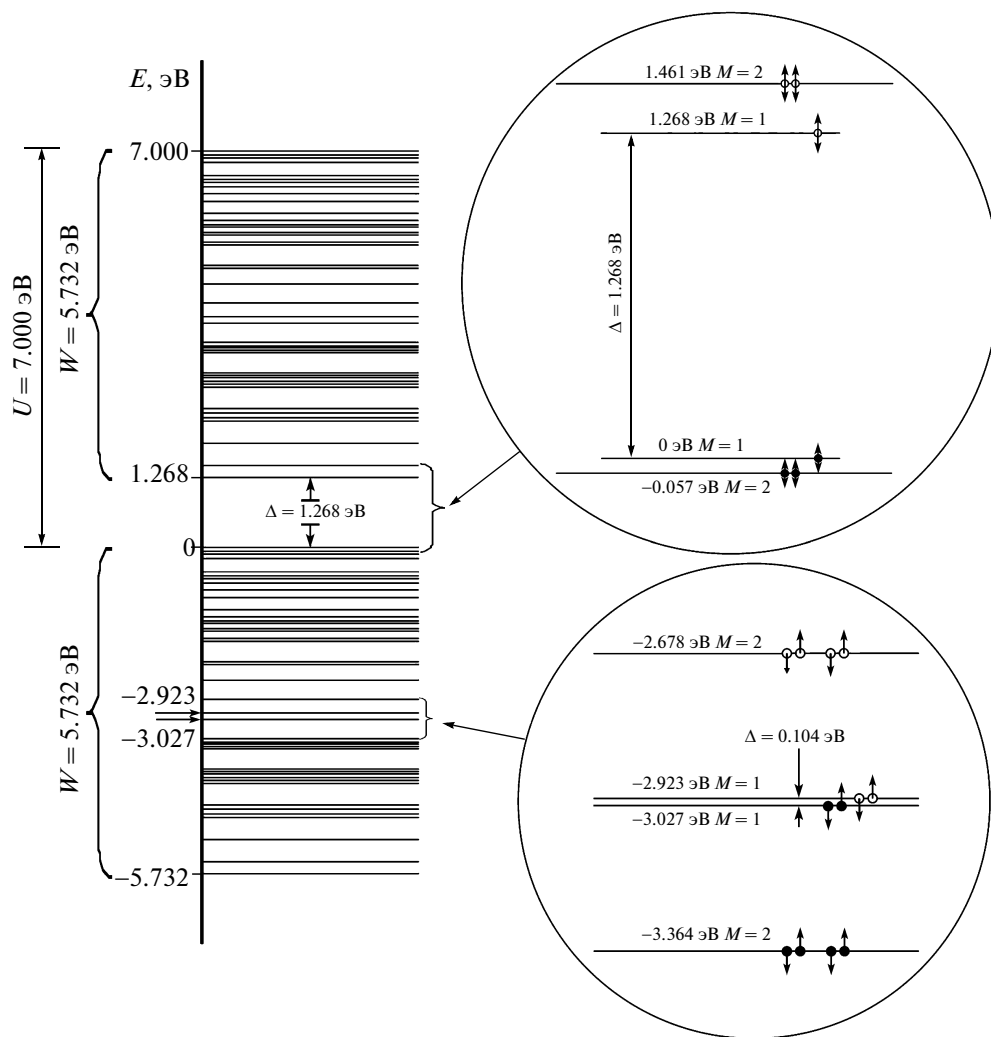


Рис. 2. Схематическое изображение энергетического спектра фуллерена C_{74} . На вставках черными кружками обозначены заполненные состояния, светлыми — вакантные. W — ширина хаббардовской подзоны

с экспериментальными данными может свидетельствовать о применимости или неприменимости модели, взятой для построения энергетического спектра. Для фуллерена C_{74} такой характеристикой, достаточно хорошо изученной экспериментально, является его спектр оптического поглощения [23, 24].

Спектр оптического поглощения изучаемого фуллерена мы вычислили в приближении молекулярных орбиталей. Для этой цели все полученные энергетические уровни были разбиты на группы уровней (орбитали) с квантовыми числами $L = 0, 1, 2, 3, \dots$. Количество состояний в каждой орбитали мы взяли равным $2L + 1$. В таком приближении полагается, что разрешенными являются переходы между электронами орбиталей L_k и

L_n , для которых $L_k - L_n = \pm 1$. Учитывая такие переходы между занятыми и незанятыми состояниями, мы определили энергии $\Delta E_i = E_k - E_n$ всех разрешенных переходов (их оказалось 296). Зависимость интенсивности поглощения от частоты поглощаемого излучения вычислялась по формуле

$$I(\omega) \sim \sum_{i=1}^{296} \frac{M_k M_n}{(\omega - \Delta E_i)^2 + \delta^2}$$

Здесь нам пришлось ввести феноменологический параметр δ , учитывающий затухание энергетических состояний. Мы положили $\delta \approx 0.05$ эВ. Полученная зависимость $I(\lambda)$, пересчитанная на длину волны λ , представлена на рис. 3 нижней кривой.

Фуллерен C_{74} , как уже отмечалось выше, в

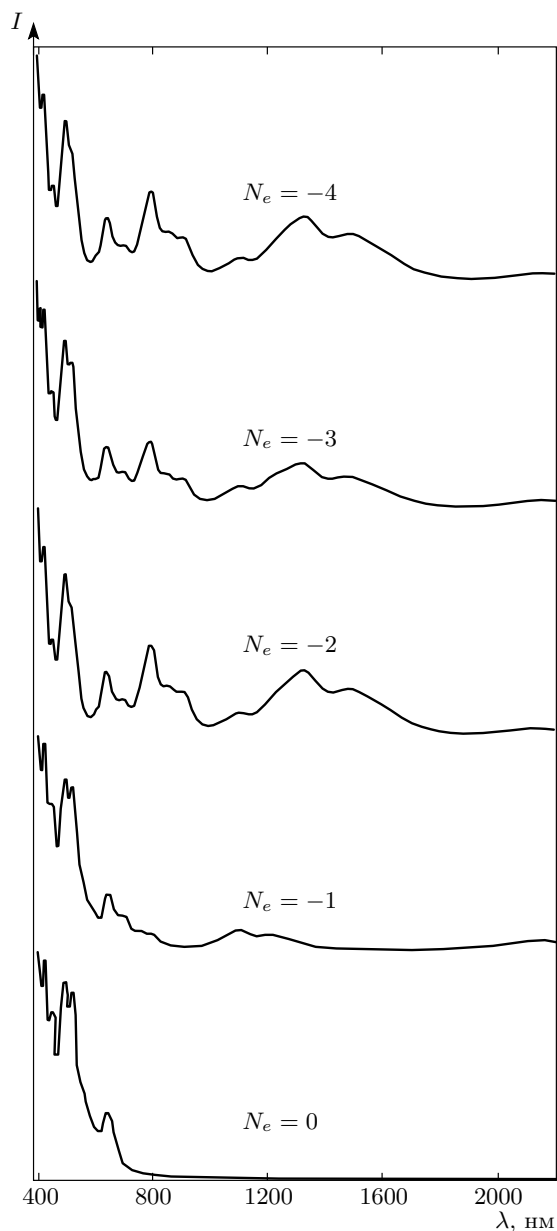


Рис. 3. Спектры оптического поглощения фуллере-на C_{74} при разном числе N_e электронов, перешед-ших в фуллереновую оболочку

чистом (пустом) виде не существует, а существу-ет лишь в виде эндоэдральных металлофуллере-нов $Eu@C_{74}$, $Sc@C_{74}$, $Sc_2@C_{74}$, $Ca@C_{74}$, $Yb@C_{74}$ и $Ba@C_{74}$. В связи с этим встает вопрос об энер-гетическом спектре и спектре оптического погло-щения этих систем. Можно полагать, что добавле-ние внутрь фуллеренов атомов металла не приво-дит к существенной перестройке их энергетическо-го спектра. Следуя этому, при дальнейших расчетах

мы не учитываем перестройку электронной струк-туры вследствие внедрения атома металла, пола-гая, что она незначительна. Это равносильно тому, что при нашем рассмотрении металлофуллерены от-личаются от пустых лишь наличием в подсистеме π -электронов соответствующего количества допол-нительных валентных электронов металла. Исходя из этого, мы вычислили спектры оптического погло-щения систем $M@C_{74}$ для металлов валентности 1, 2, 3, 4. Соответствующие полученные спектры на рис. 3 представлены линиями $N_e = -1, -2, -3, -4$.

Из рис. 3 видно, что при увеличении числа «лиш-них» электронов (при увеличении валентности вне-дренного металла) изменение спектра оптического поглощения происходит лишь в его длинноволновой области при $\lambda = 1000-1600$ нм. При $N_e = -1$ появля-ются два слабовыраженных пика при 1100 и 1200 нм. Увеличение числа лишних электронов до $N_e = -2$ приводит к появлению еще двух пиков при 1300 и 1500 нм, причем первый из них «поглощает» пик при 1200 нм. Дальнейшее увеличение валентности внедренного металла почти не влияет на спектр оп-тического поглощения. Это объясняется тем, что в нижней части верхней хаббардовской подзоны име-ются три уровня со значениями энергий 1.268, 1.461 и 1.474 эВ. Первый и третий уровни однократно вы-рождены, второй двукратно. В случае, когда металл одновалентен, лишний электрон занимает первый уровень. Вследствие этого становятся возможными дополнительные переходы с этого уровня, что вызы-вает появление пика при 1100 нм. Добавление еще одного электрона (случай двухвалентного металла) приводит к занятию второго уровня, и переходы с этого уровня вызывают появление пика при 1300 нм. Добавление третьего электрона (трехвалентный ме-талл) приводит лишь к двукратному заполнению второго уровня и не приводит к появлению новых пе-реходов и новых пиков. Добавление четвертого элек-трона (четырёхвалентный металл) вызывает запол-нение третьего уровня, отстоящего от второго на ве-личину около 0.01 эВ. Из-за малости этой величины появление дополнительных переходов на фоне уже существующих не заметно.

На рис. 4 представлены экспериментально полу-ченные в работе [24] спектры оптического поглоще-ния металлофуллеренов $Ca@C_{74}$, $Sr@C_{74}$, $Ba@C_{74}$ и $Eu@C_{74}$, образованных внедрением атома двухва-лентного металла, и спектр оптического поглоще-ния, рассчитанный нами для случая $N_e = -2$. Вид-но, что в области длин волн от 400 до 1000 нм на-блюдается очень хорошее совпадение не только по-ложений основных пиков, но и формы кривой. Пи-

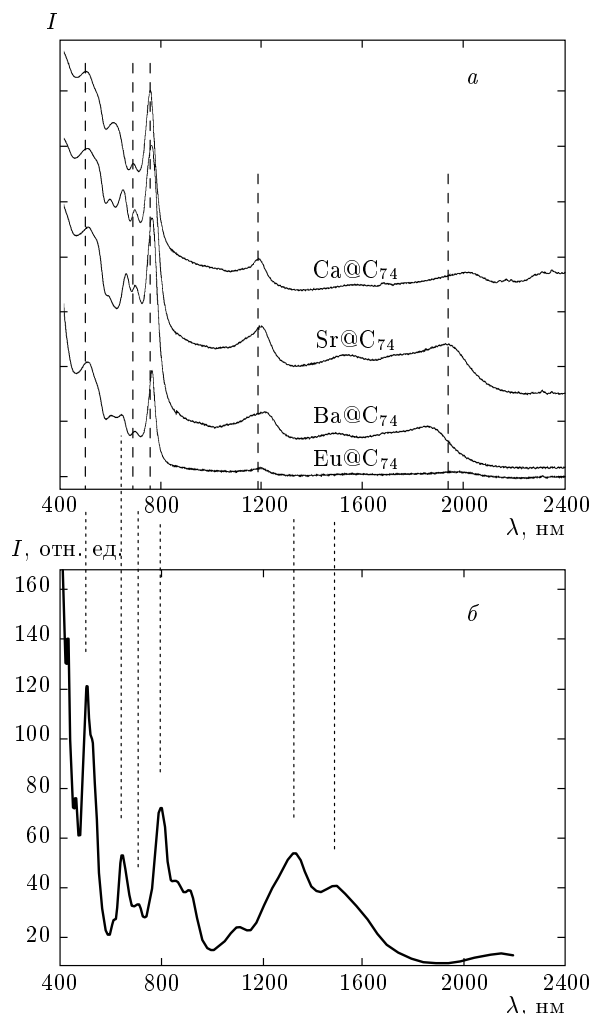


Рис. 4. Сравнение полученного нами при $N_e = -2$ спектра оптического поглощения (б) с экспериментальными спектрами [24], смещенными по оси ординат для ясности (а)

ку при 1200 нм, наблюдаемому в эксперименте, на нашей кривой соответствует пик при 1300 нм, т.е. имеет место смещение на 100 нм, которым с учетом того, что наш расчет является модельным, можно пренебречь. Наблюдаемое в эксперименте «вздутие» кривой при 1500 нм точно соответствует размытому максимуму при такой же длине волны в нашем спектре. Пик при 1100 нм в эксперименте не наблюдается, что может быть следствием его размытия колебательными модами остова или «шумами» растворителя. В области длин волн, больших 1600 нм, экспериментальная кривая не имеет ничего общего с теоретической. По всей видимости, это связано с тем, что в этой области вклад в поглощение начи-

нают давать колебательные моды, которые в нашей модели не учитываются.

Хорошее совпадение наших результатов в области $\lambda < 1600$ нм с экспериментальными данными говорит о том, что наше предположение о слабом влиянии внедренных лишних электронов на электронную структуру рассмотренной системы, скорее всего, является корректным. Подчеркнем, что в настоящей работе параметры $B = -1.0$ эВ и $U = 7.0$ эВ не подгонялись под экспериментальные данные, а были взяты такими же, как и в работе [11], в которой значения этих параметров брались из экспериментальных данных по энергетическому спектру фуллерена C₆₀. Именно при таких значениях параметров удается объяснить имеющиеся в фуллерене C₆₀ полосы поглощения при 4.84, 5.88 и 6.3 эВ.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, описание π -электронной подсистемы фуллерена C₇₄ в рамках модели Хаббарда с параметрами $B = -1.0$ эВ и $U = 7.0$ эВ позволяет с хорошей точностью идентифицировать его спектр оптического поглощения чисто электронными переходами. Имеющиеся отклонения от экспериментальных данных могут быть объяснены поглощениями на колебательных модах, вклад которых мы не учитывали. Все сказанное свидетельствует о необходимости изучения электронного строения фуллеренов в рамках модели Хаббарда как сильнокоррелированных систем.

В заключение авторы выражают благодарность Р. Р. Нигматулину за внимание к работе и обсуждение результатов.

ЛИТЕРАТУРА

1. R. Hatakeyama, T. Hirata, H. Ishida et al., *Thin Solid Films* **316**, 51 (1998).
2. P. Kuran, M. Krause, A. Bartl, and L. Dunsch. *Chem. Phys. Lett.* **292**, 580 (1998).
3. X.-D. Wang, T. Hashizume, Q. Xue et al., *Jpn. J. Appl. Phys.* **32**, 866 (1993).
4. T. S. M. Wan, H. W. Zhang, T. Nakane et al., *J. Amer. Chem. Soc.* **120**, 6806 (1998).
5. O. Haufe, A. Reich, C. Moschel, and M. Z. Jansen, *Anorg. Allg. Chem.* **627**, 23 (2001).

6. C. P. Poole, Jr. and F. J. Owens, *Introduction to Nanotechnology*, John Wiley & Sons, USA (2003).
7. M. D. Diener and J. M. Alford, *Nature* **393**, 668 (1998).
8. А. А. Левин, *Введение в квантовую химию твердого тела*, Химия, Москва (1974).
9. O. Wehling, E. Sasioglu, C. Friedrich et al., *Phys. Rev. Lett.* **106**, 236805 (2011).
10. Д. А. Бовчар, Д. Е. Гальперн, *ДАН СССР* **209**, 610 (1973).
11. Г. И. Миронов, А. И. Мурзашев, *ФТТ* **53**, 2273 (2011).
12. А. И. Мурзашев, *Изв. вузов, физика* **55**, 49 (2012).
13. Б. В. Лобанов, А. И. Мурзашев, *ФТТ* **55**, 797 (2013).
14. J. Hubbard, *Proc. Roy. Soc. London A* **276**, 238 (1963).
15. В. В. Лоскутов, Г. И. Миронов, Р. Р. Нигматулин, *ФНТ* **26**, 282 (1997).
16. Г. И. Миронов, *ФТТ* **41**, 951 (1999).
17. R. R. Nigmatullin, A. A. Khamzin, and I. I. Popov, *ЖЭТФ* **141**, 355 (2012).
18. А. И. Мурзашев, Е. О. Шадрин, *ЖЭТФ* **145**, 1061 (2014).
19. Ю. А. Изюмов, Э. З. Курмаев, *УФН* **178**, 25 (2008).
20. С. В. Тябликов, *Методы квантовой теории магнетизма*, Наука, Москва (1975).
21. А. В. Елецкий, *УФН* **170**, 115 (2000).
22. Г. И. Миронов, *ФТТ* **50**, 182 (2008).
23. P. Kuran, M. Krause, A. Bartl, and L. Dunsch, *Chem. Phys. Lett.* **292**, 580 (1998).
24. A. Grupp, O. Haufe, M. Hecht et al., *AIP Conf. Proc.* **723**, 12 (2004); DOI: 10.1063/1.1812033.