

17,13,12

Электронное строение димеров на основе изомеров фуллерена C₅₈ как структурных элементов пленок на поверхности Au

© А.И. Мурзашев, А.П. Жуманазаров

Марийский государственный университет,
Йошкар-Ола, Россия

E-mail: nanotubes59@mail.ru

Поступила в Редакцию 14 июня 2022 г.

В окончательной редакции 14 июня 2022 г.

Принята к публикации 15 июня 2022 г.

В рамках модели Хаббарда, вычислены энергетические спектры изомеров C_s и C_{3v} фуллерена C₅₈ и димеров на их основе. Полученные кривые плотности электронных состояний этих систем сравниваются с экспериментальными кривыми пленок, которые были получены осаждением изомеров C_s и C_{3v} фуллерена C₅₈ на (1,1,1) поверхность золота. Сравнительный анализ кривых плотности электронных состояний показывает, что в тех узлах, через которые образуется связь между фуллеренами, углерод находится не в sp², а в sp³ гибридном состоянии.

Ключевые слова: фуллерен, димер, энергетический спектр, модель Хаббарда, хаббардовская подзона, плотность электронных состояний.

DOI: 10.21883/FTT.2022.11.53346.404

1. Введение

Углеродные наносистемы, углеродные нанотрубки (УНТ) и фуллерены, несмотря на то, что с их открытия прошло более четверти века, все еще остаются под пристальным вниманием исследователей. Интерес к ним связан с широкими перспективами их применения в различных отраслях науки и техники. Несомненно, это является следствием уникальности их электронного строения. Углерод в этих системах находится в sp² гибридном состоянии. Три из четырех валентных электронов углерода в этих системах гибридизируются, образуя жесткие σ-связи, эти связи формируют остов, каркас, системы, четвертый не гибридизованный электрон, оставаясь частично локализованным, формирует π-зоны. Граница между вакантными и заполненными электронными состояниями в этих соединениях находится в области энергий π-зоны. Вследствие этого, электронные и оптические свойства фуллеренов и УНТ, формируются состояниями именно этих электронов.

Как показывают наши исследования электронного строения фуллеренов и УНТ [1–5], все эти системы по типу проводимости должны быть полупроводниками, с щелью представляющей собой энергетический зазор между хаббардовскими подзонами. Вследствие этого, в зависимости от имеющихся в них примесей, или внешнего окружения, эти системы могут проявлять как полупроводниковые, так и металлические свойства.

Углеродные наносистемы, например фуллерены, чаще всего могут быть использованы не как отдельные объекты, а как соединения, связанные между собой, что, в частности наблюдается в пленках, формируемых на их основе, на разных подложках. Очевидно, что в этом

случае между фуллеренами возникают разного рода связи, которые могут существенным образом менять электронное строение системы. В связи с этим представляет интерес вопрос о том, как меняются электронные свойства фуллеренов в зависимости от их соединения между собой.

В связи со сказанным, целью настоящей работы является изучение электронного строения изомеров фуллерена C₅₈, не как отдельных объектов, а связанных между собой систем.

2. Модель и метод

В работах [1–5], мы показали, что электронное строение и оптические свойства фуллеренов и УНТ могут быть корректно описаны в рамках представления, что в этих соединениях параметр эффективного кулоновского взаимодействия π-электронов $U \sim 6-8 \text{ eV}$ [6], а интеграл перескока этих электронов между соседними узлами $B \sim 1 \text{ eV}$. Очевидно, что такие системы, с сильным внутриузельным кулоновским взаимодействием, могут быть корректно описаны в рамках модели Хаббарда [7]:

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

Здесь $a_{i\sigma}^+$, $a_{i\sigma}$ — операторы рождения и уничтожения π-электронов со спином σ в узлах i , $\hat{n}_{i\sigma} = a_{i\sigma}^+ a_{i\sigma}$ — оператор числа частиц в узле i со спином σ , ε — параметр, играющий роль энергии электрона в узле i , B — интеграл перескока, U — кулоновский интеграл. В (1) суммирование по i выполняется по всем узлам системы, а по j , во втором слагаемом, — по узлам,

соседними с *i*. Второе слагаемое в (1) описывает перескоки электронов с узла на узел, а третье — их кулоновское взаимодействие на одном узле.

Модель Хаббарда, в плане получения вычислительных результатов крайне сложна, поэтому при работе в рамках этой модели используют те или иные приближения. Если пренебречь кондовскими аномалиями и другими многочастичными эффектами, что оправдано при комнатных температурах, то можно воспользоваться, так называемым приближением статических флуктуаций (ПСФ), предложенным в [8]. В рамках этого приближения точно учитывается кулоновское взаимодействие электронов на одном узле и их перескоки с узла на узел. Процессами интерференции этих взаимодействий пренебрегается.

Нами, в работах [9,10] в рамках ПСФ было показано, что в углеродных наносистемах, УНТ и фуллеренах, вследствие внутриузельного кулоновского взаимодействия зона π-электронов расщепляется на две „хатбардовские“ подзоны шириной $W \approx 6$ V, расстояние между которыми $\Delta \simeq U - W$.

3. Энергетические спектры изомеров C_s и C_{3v} фуллерена C₅₈ и димеров на их основе. Сравнение с экспериментом

В последнее время появился ряд экспериментальных работ, посвящённых созданию и изучению плёнок из фуллеренов на поверхности благородных металлов. Очевидно, что интерес к таким системам вызван перспективами создания на их основе элементной базы наноэлектроники. В [11] путем осаждения на поверхность Au(111) изомеров фуллерена C₅₈ были сформированы плёнки. Авторы [11] утверждают, что согласно результатам численного моделирования [12] плёнки из фуллеренов C₅₈ на поверхности золота формируются изомерами C_{3v} и C_s. Диаграммы Шлегеля этих изомеров показаны на рис. 1 и 2, согласно [12], осаждение изомеров происходит таким образом, что эти изомеры соприкасаются с поверхностью Au(111) узлами, которые на рисунках показаны незаполненными кружочками, а связываются между собой через узлы, выделенными черным цветом.

Топографические и электронные характеристики плёнок в [11] были проконтролированы и измерены с помощью сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) при температуре ~ 4.2 К. Плотности электронных состояний (ПЭС), измеренные между различными точками полученных плёнок, приведены на рис. 3. Там представлены кривые ПЭС для толстых плёнок, состоящих из нескольких (~ 5) слоев, составленных фуллеренами.

Согласно результатам наших работ [1–5], в формировании электронных свойств углеродных наносистем существенную роль играет кулоновское взаимодействие, нами в настоящей работе в рамках модели Хаббарда

Таблица 1. Энергетический спектр фуллерена C₅₈ (C_s) при параметрах модели Хаббарда $U = 7.0$ eV, $B = -1.0$ eV

1.0, -6.4000	1.0, -3.1313	1.0, 0.6000	1.0, 3.8687
1.0, -6.1732	1.0, -3.0180	1.0, 0.8268	1.0, 3.9820
1.0, -6.1412	1.0, -2.7725	1.0, 0.8588	1.0, 4.2275
1.0, -6.1346	1.0, -2.4000	1.0, 0.8654	1.0, 4.6000
1.0, -5.7467	1.0, -2.0972	1.0, 1.2533	1.0, 4.9028
1.0, -5.7028	1.0, -2.0762	1.0, 1.2972	1.0, 4.9238
1.0, -5.6908	1.0, -2.0360	1.0, 1.3092	1.0, 4.9640
1.0, -5.6464	1.0, -2.0297	1.0, 1.3536	1.0, 4.9703
1.0, -5.6123	1.0, -2.0153	1.0, 1.3877	1.0, 4.9847
1.0, -5.2135	1.0, -1.8795	1.0, 1.7865	1.0, 5.1205
1.0, -5.1988	1.0, -1.8790	1.0, 1.8012	1.0, 5.1210
1.0, -5.0587	1.0, -1.8602	1.0, 1.9413	1.0, 5.1398
1.0, -4.9936	1.0, -1.7820	1.0, 2.0064	1.0, 5.2180
1.0, -4.9598	1.0, -1.6677	1.0, 2.0402	1.0, 5.3323
1.0, -4.9511	1.0, -1.6132	1.0, 2.0489	1.0, 5.3868
1.0, -4.8316	1.0, -1.5438	1.0, 2.1684	1.0, 5.4562
6.0, -4.4000	1.0, -1.4824	6.0, 2.6000	1.0, 5.5176
1.0, -4.2816	1.0, -1.2872	1.0, 2.7184	1.0, 5.7128
1.0, -4.2778	1.0, -1.2649	1.0, 2.7222	1.0, 5.7351
1.0, -4.1749	1.0, -1.0735	1.0, 2.8251	1.0, 5.9265
1.0, -4.0180	1.0, -0.8958	1.0, 2.9820	1.0, 6.1042
1.0, -3.9872	1.0, -0.8255	1.0, 3.0128	1.0, 6.1745
1.0, -3.9831	1.0, -0.8141	1.0, 3.0169	1.0, 6.1859
1.0, -3.8277	1.0, -0.8042	1.0, 3.1723	1.0, 6.1958
1.0, -3.5683	1.0, -0.7822	1.0, 3.4317	1.0, 6.2178
1.0, -3.2233	1.0, -0.7820	1.0, 3.7767	1.0, 6.2180
1.0, -3.1894		1.0, 3.8106	

Таблица 2. Энергетический спектр фуллерена C₅₈ (C_{3v}) при параметрах модели Хаббарда $U = 7.0$ eV, $B = -1.0$ eV

1.0, -6.4000	2.0, -3.1386	1.0, 0.6000	2.0, 3.8614
2.0, -6.1549	1.0, -2.9284	2.0, 0.8451	1.0, 4.0716
1.0, -6.1366	3.0, -2.4000	1.0, 0.8634	3.0, 4.6000
2.0, -5.7234	1.0, -2.0529	2.0, 1.2766	1.0, 4.9471
2.0, -5.6520	2.0, -2.0298	2.0, 1.3480	2.0, 4.9702
1.0, -5.6441	2.0, -1.9823	1.0, 1.3559	2.0, 5.0177
1.0, -5.2146	2.0, -1.8623	1.0, 1.7854	2.0, 5.1377
2.0, -5.0895	1.0, -1.6822	2.0, 1.9105	1.0, 5.3178
2.0, -4.9935	1.0, -1.6238	2.0, 2.0065	1.0, 5.3762
1.0, -4.9477	2.0, -1.6061	1.0, 2.0523	2.0, 5.3939
1.0, -4.9061	2.0, -1.4731	1.0, 2.0939	2.0, 5.5269
6.0, -4.4000	1.0, -1.2472	6.0, 2.6000	1.0, 5.7528
1.0, -4.3249	1.0, -1.0443	1.0, 2.6751	1.0, 5.9557
2.0, -4.2212	2.0, -0.8925	2.0, 2.7788	2.0, 6.1075
2.0, -4.0036	1.0, -0.8064	2.0, 2.9964	1.0, 6.1936
1.0, -3.8633	2.0, -0.7887	1.0, 3.1367	2.0, 6.2113
2.0, -3.7884	1.0, -0.6826	2.0, 3.2116	1.0, 6.3174
1.0, -3.2950		1.0, 3.7050	

в ПСФ вычислены энергетические спектры и ПЭС изомеров C_{3v} и C_s фуллерена C₅₈, как отдельных, не связанных между собой объектов. Расчеты были выполнены в рамках (ПСФ) (метод расчета подробно изложен в [9]). Энергетические спектры изомеров C_s

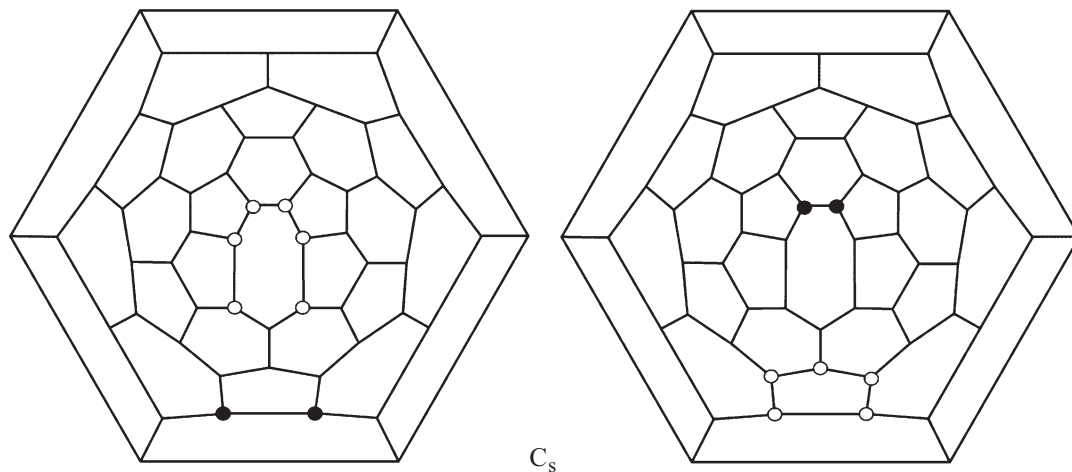


Рис. 1. Диаграмма Шлегеля изомера C_s фуллерена C_{58} с указанием узлов их соединения (выделены сплошными кружками) и узлов прикосновения с поверхностью подложки (выделены незаполненными кружками).

Таблица 3. Энергетический спектр фуллерена $C_{58}-C_{58}$ (C_s) при параметрах модели Хаббарда $U = 7.0\text{eV}$, $B = -1.0\text{eV}$

1.0, -6.5320	1.0, -4.3244	1.0, -2.0196	1.0, 0.4680	1.0, 2.6756	1.0, 4.9804
1.0, -6.3824	1.0, -4.2914	1.0, -2.0055	1.0, 0.6176	1.0, 2.7086	1.0, 4.9945
1.0, -6.2824	1.0, -4.2902	1.0, -1.9970	1.0, 0.7176	1.0, 2.7098	1.0, 5.0030
1.0, -6.1806	1.0, -4.2687	1.0, -1.9148	1.0, 0.8194	1.0, 2.7313	1.0, 5.0852
1.0, -6.1697	1.0, -4.2567	1.0, -1.8809	1.0, 0.8303	1.0, 2.7433	1.0, 5.1191
1.0, -6.1383	1.0, -4.1790	1.0, -1.8690	1.0, 0.8617	1.0, 2.8210	1.0, 5.1310
1.0, -6.1346	1.0, -4.0794	1.0, -1.8656	1.0, 0.8654	1.0, 2.9206	1.0, 5.1344
1.0, -6.0804	1.0, -4.0710	1.0, -1.8602	1.0, 0.9196	1.0, 2.9290	1.0, 5.1398
1.0, -5.8412	1.0, -4.0044	1.0, -1.8547	1.0, 1.1588	1.0, 2.9956	1.0, 5.1453
1.0, -5.7615	1.0, -3.9889	1.0, -1.8109	1.0, 1.2385	1.0, 3.0111	1.0, 5.1891
1.0, -5.7458	1.0, -3.9835	1.0, -1.7532	1.0, 1.2542	1.0, 3.0165	1.0, 5.2468
1.0, -5.7052	1.0, -3.9506	1.0, -1.6797	1.0, 1.2948	1.0, 3.0494	1.0, 5.3203
1.0, -5.6968	1.0, -3.9455	1.0, -1.6360	1.0, 1.3032	1.0, 3.0545	1.0, 5.3640
1.0, -5.6808	1.0, -3.8322	1.0, -1.6330	1.0, 1.3192	1.0, 3.1678	1.0, 5.3670
1.0, -5.6525	1.0, -3.8223	1.0, -1.5690	1.0, 1.3475	1.0, 3.1777	1.0, 5.4310
1.0, -5.6355	1.0, -3.5686	1.0, -1.5687	1.0, 1.3645	1.0, 3.4314	1.0, 5.4313
1.0, -5.6148	1.0, -3.5497	1.0, -1.5052	1.0, 1.3852	1.0, 3.4503	1.0, 5.4948
1.0, -5.5492	1.0, -3.2466	1.0, -1.4862	1.0, 1.4508	1.0, 3.7534	1.0, 5.5138
1.0, -5.2670	1.0, -3.2306	1.0, -1.4622	1.0, 1.7330	1.0, 3.7694	1.0, 5.5378
1.0, -5.2371	1.0, -3.1927	1.0, -1.2922	1.0, 1.7629	1.0, 3.8073	1.0, 5.7078
1.0, -5.2005	1.0, -3.1723	2.0, -1.2715	1.0, 1.7995	1.0, 3.8277	2.0, 5.7285
1.0, -5.1912	1.0, -3.1353	1.0, -1.2464	1.0, 1.8088	1.0, 3.8647	1.0, 5.7536
1.0, -5.1218	1.0, -3.0933	1.0, -1.1361	1.0, 1.8782	1.0, 3.9067	1.0, 5.8639
1.0, -5.0468	1.0, -3.0736	1.0, -1.0155	1.0, 1.9532	1.0, 3.9264	1.0, 5.9845
1.0, -4.9979	1.0, -2.9872	1.0, -0.8979	1.0, 2.0021	1.0, 4.0128	1.0, 6.1021
1.0, -4.9935	1.0, -2.8381	1.0, -0.8918	1.0, 2.0065	1.0, 4.1619	1.0, 6.1082
1.0, -4.9784	1.0, -2.7294	1.0, -0.8795	1.0, 2.0216	1.0, 4.2706	1.0, 6.1205
1.0, -4.9624	1.0, -2.4269	1.0, -0.8142	1.0, 2.0376	1.0, 4.5731	1.0, 6.1858
1.0, -4.9484	1.0, -2.3547	1.0, -0.8129	1.0, 2.0516	1.0, 4.6453	1.0, 6.1871
1.0, -4.9165	1.0, -2.1980	1.0, -0.8071	1.0, 2.0835	1.0, 4.8020	1.0, 6.1929
1.0, -4.8594	1.0, -2.1162	1.0, -0.8061	1.0, 2.1406	1.0, 4.8838	1.0, 6.1939
1.0, -4.7705	1.0, -2.0779	1.0, -0.7955	1.0, 2.2295	1.0, 4.9221	1.0, 6.2045
1.0, -4.5274	1.0, -2.0565	1.0, -0.7885	1.0, 2.4726	1.0, 4.9435	1.0, 6.2115
1.0, -4.5107	1.0, -2.0380	1.0, -0.7857	1.0, 2.4893	1.0, 4.9620	1.0, 6.2143
8.0, -4.4000	1.0, -2.0304	1.0, -0.7700	8.0, 2.6000	1.0, 4.9696	1.0, 6.2300
1.0, -4.3526	1.0, -2.0298	1.0, -0.4459	1.0, 2.6474	1.0, 4.9702	1.0, 6.5541

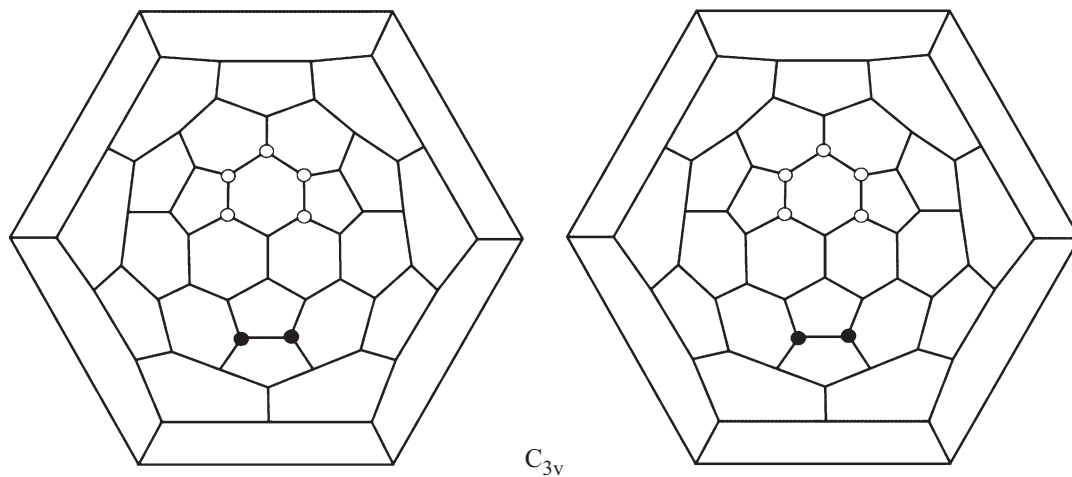


Рис. 2. Диаграмма Шлегеля изомера C_{3v} фуллерена C_{58} с указанием узлов их соединения (выделены сплошными кружочками) и узлов прикосновения с поверхностью подложки (выделены незаполненными кружками).

Таблица 4. Энергетический спектр фуллерена $C_{58}-C_{58}$ (C_{3v}) при параметрах модели Хаббарда $U = 7.0$ eV, $B = -1.0$ eV

1.0, -6.5435	1.0, -4.3490	1.0, -2.0171	1.0, 0.4565	1.0, 2.6510	1.0, 4.9829
1.0, -6.3830	1.0, -4.3288	1.0, -1.9823	1.0, 0.6170	1.0, 2.6712	1.0, 5.0177
1.0, -6.2995	1.0, -4.2816	1.0, -1.9822	1.0, 0.7005	1.0, 2.7184	1.0, 5.0178
1.0, -6.1587	1.0, -4.2516	1.0, -1.9789	1.0, 0.8413	1.0, 2.7484	1.0, 5.0211
1.0, -6.1531	1.0, -4.2216	1.0, -1.9718	1.0, 0.8469	1.0, 2.7784	1.0, 5.0282
1.0, -6.1418	1.0, -4.2208	1.0, -1.8688	1.0, 0.8582	1.0, 2.7792	1.0, 5.1312
1.0, -6.1406	1.0, -4.1776	1.0, -1.8504	1.0, 0.8594	1.0, 2.8224	1.0, 5.1496
1.0, -6.0836	1.0, -4.0795	1.0, -1.7949	1.0, 0.9164	1.0, 2.9205	1.0, 5.2051
1.0, -5.8692	1.0, -4.0507	1.0, -1.7306	1.0, 1.1308	1.0, 2.9493	1.0, 5.2694
1.0, -5.7293	1.0, -3.9639	1.0, -1.6395	1.0, 1.2707	1.0, 3.0361	1.0, 5.3605
1.0, -5.7216	1.0, -3.9576	1.0, -1.6250	1.0, 1.2784	1.0, 3.0424	1.0, 5.3750
1.0, -5.6688	1.0, -3.8891	1.0, -1.6237	1.0, 1.3312	1.0, 3.1109	1.0, 5.3763
1.0, -5.6602	1.0, -3.8743	1.0, -1.6216	1.0, 1.3398	1.0, 3.1257	1.0, 5.3784
1.0, -5.6547	1.0, -3.8387	1.0, -1.6085	1.0, 1.3453	1.0, 3.1613	1.0, 5.3915
1.0, -5.6454	1.0, -3.8070	1.0, -1.6034	1.0, 1.3546	1.0, 3.1930	1.0, 5.3966
1.0, -5.6447	1.0, -3.7308	1.0, -1.5844	1.0, 1.3553	1.0, 3.2692	1.0, 5.4156
1.0, -5.6441	1.0, -3.5748	1.0, -1.5542	1.0, 1.3559	1.0, 3.4252	1.0, 5.4458
1.0, -5.6011	1.0, -3.3288	1.0, -1.4926	1.0, 1.3989	1.0, 3.6712	1.0, 5.5074
1.0, -5.2846	1.0, -3.2028	1.0, -1.4224	1.0, 1.7154	1.0, 3.7972	1.0, 5.5776
1.0, -5.1724	1.0, -3.1446	1.0, -1.3924	1.0, 1.8276	1.0, 3.8554	1.0, 5.6076
1.0, -5.1129	1.0, -3.1443	1.0, -1.3161	1.0, 1.8871	1.0, 3.8557	1.0, 5.6839
1.0, -5.0932	1.0, -3.1345	1.0, -1.0905	1.0, 1.9068	1.0, 3.8655	1.0, 5.9095
1.0, -5.0874	1.0, -3.0938	1.0, -1.0444	1.0, 1.9126	1.0, 3.9062	1.0, 5.9556
1.0, -5.0865	1.0, -2.9468	1.0, -1.0441	1.0, 1.9135	1.0, 4.0532	1.0, 5.9559
1.0, -5.0457	1.0, -2.9166	1.0, -0.9547	1.0, 1.9543	1.0, 4.0834	1.0, 6.0453
1.0, -5.0429	1.0, -2.4532	1.0, -0.8931	1.0, 1.9571	1.0, 4.5468	1.0, 6.1069
1.0, -4.9853	1.0, -2.4177	1.0, -0.8918	1.0, 2.0147	1.0, 4.5823	1.0, 6.1082
1.0, -4.9704	2.0, -2.4000	1.0, -0.8105	1.0, 2.0296	2.0, 4.6000	1.0, 6.1895
1.0, -4.9542	1.0, -2.3822	1.0, -0.8076	1.0, 2.0458	1.0, 4.6178	1.0, 6.1924
1.0, -4.9226	1.0, -2.3678	1.0, -0.7996	1.0, 2.0774	1.0, 4.6322	1.0, 6.2004
1.0, -4.9185	1.0, -2.1195	1.0, -0.7981	1.0, 2.0815	1.0, 4.8805	1.0, 6.2019
1.0, -4.8738	1.0, -2.0650	1.0, -0.7931	1.0, 2.1262	1.0, 4.9350	1.0, 6.2069
1.0, -4.5387	1.0, -2.0409	1.0, -0.7727	1.0, 2.4613	1.0, 4.9591	1.0, 6.2273
1.0, -4.5240	1.0, -2.0322	1.0, -0.6926	1.0, 2.4760	1.0, 4.9678	1.0, 6.3074
8.0, -4.4000	1.0, -2.0295	1.0, -0.6578	8.0, 2.6000	1.0, 4.9705	1.0, 6.3422
1.0, -4.3722	1.0, -2.0286	1.0, -0.5140	1.0, 2.6278	1.0, 4.9714	1.0, 6.4860

и C_{3v} фуллерена C_{58} при значениях параметров модели Хаббарда $B = -1.0$ и $U = 7.0$ eV представлены в табл. 1 и 2. В таблицах энергетические уровни с отрицатель-

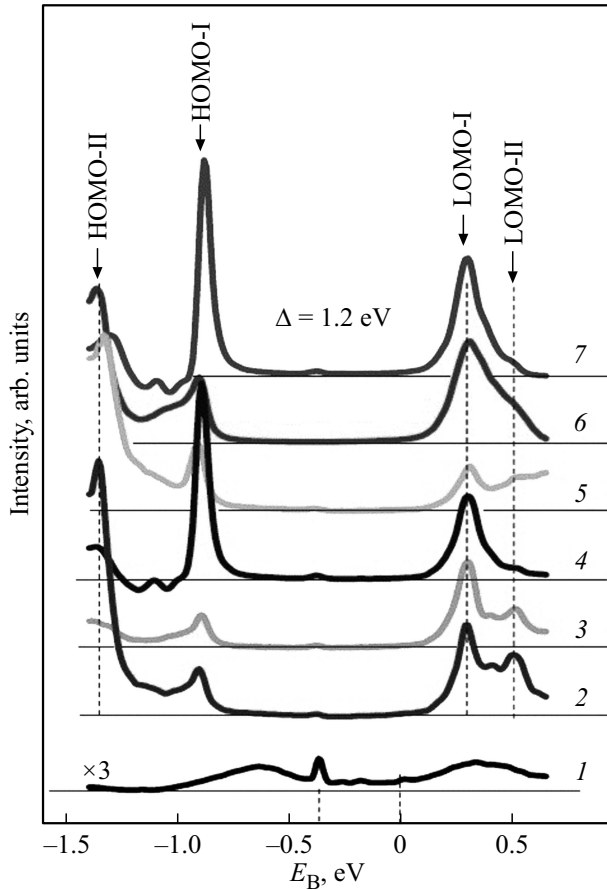


Рис. 3. Плотности электронных состояний пленок, синтезированных в [11].

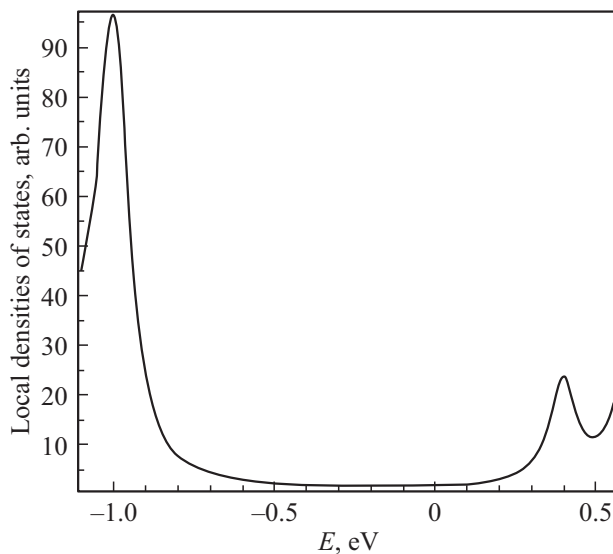


Рис. 4. Плотность электронных состояний изомера C_5 фуллерена C_{58} .

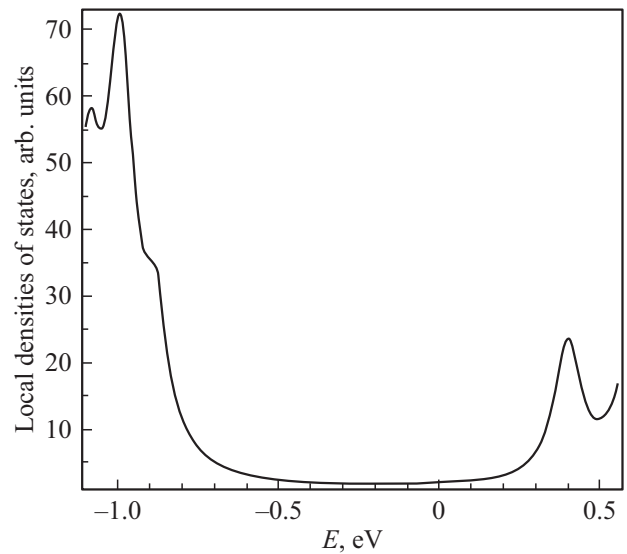


Рис. 5. Плотность электронных состояний изомера C_{3v} фуллерена C_{58} .

ными значениями энергии соответствуют заполненным состояниям, с положительной — вакантным. Из табл. 1 видно, что энергетический спектр изомера C_5 фуллерена C_{58} состоит из 106 уровней, из них два уровня имеют кратность вырождения, равную шести, остальные уровни не вырождены. Ширина заполненной зоны равна $W \approx 5.62$ eV, такую же ширину имеет вакантная зона, щель между ними именуемая ВЗМО-НВМО (верхняя заполненная молекулярная орбиталь — нижняя заполненная молекулярная орбиталь) равна $\Delta \approx 1.38$ eV.

Энергетический спектр изомера C_{3v} фуллерена C_{58} (табл. 2) состоит из 70 уровней, из них шестикратно вырожденных уровней два, трехкратно — два уровня, двукратно — 32 уровня, остальные уровни не вырождены. Ширина заполненной зоны $W \approx 5.72$ eV, такую же ширину имеет вакантная зона, щель между ними, именуемая ВЗМО-НВМО, $\Delta \approx 1.28$ eV.

Плотности электронных состояний этих изомеров фуллерена C_{58} приведены на рис. 3, 4. Щели на кривых плотности состояний соответствует щелям ВЗМО-НВМО из табл. 1 и 2. Эти значения близки к экспериментальным, полученным в [11], что говорит о том, что электронные свойства пленок в значительной степени определяются электронным строением самих, изолированных фуллеренов. Однако эта щель все же на 0.1–0.2 eV больше, чем измеренная в [11]. Это, на наш взгляд, говорит о необходимости учета влияния эффектов, обусловленных с тем, что фуллерены связаны между собой.

Для учета эффектов связи в рамках нашего приближения были вычислены энергетические спектры димеров C_5-C_5 и $C_{3v}-C_{3v}$ связанных между собой через узлы, изображенные на рис. 1 и 2, то есть углеродных систем, состоящих из 106 атомов. В табл. 3 и 4 приведены энер-

Таблица 5. Энергетический спектр фуллерена $C_{58}-C_{58}$ (C_s) при параметрах модели Хабарда $U = 6.9$ eV, $B = -1.0$ eV

1.0, -6.2659	1.0, -4.2017	1.0, -1.9228	1.0, 0.6341	1.0, 2.6983	1.0, 4.9772
1.0, -6.2648	1.0, -4.1987	1.0, -1.8823	1.0, 0.6352	1.0, 2.7013	1.0, 5.0177
1.0, -6.0633	1.0, -4.1503	1.0, -1.8459	1.0, 0.8367	1.0, 2.7497	1.0, 5.0541
1.0, -6.0549	1.0, -4.1212	1.0, -1.8318	1.0, 0.8451	1.0, 2.7788	1.0, 5.0682
1.0, -6.0383	1.0, -4.1074	1.0, -1.7812	1.0, 0.8617	1.0, 2.7926	1.0, 5.1188
1.0, -6.0346	1.0, -4.0791	1.0, -1.7636	1.0, 0.0865	1.0, 2.8209	1.0, 5.1364
1.0, -5.9139	1.0, -3.9160	1.0, -1.7623	1.0, 0.9861	1.0, 2.9840	1.0, 5.1377
1.0, -5.9130	1.0, -3.9036	1.0, -1.7602	1.0, 0.9870	1.0, 2.9964	1.0, 5.1398
1.0, -5.6457	1.0, -3.8889	1.0, -1.7196	1.0, 1.2543	1.0, 3.0111	1.0, 5.1804
1.0, -5.6234	1.0, -3.8835	1.0, -1.6444	1.0, 1.2766	1.0, 3.0165	1.0, 5.2556
1.0, -5.5967	1.0, -3.7633	1.0, -1.6323	1.0, 1.3033	1.0, 3.1367	1.0, 5.2677
1.0, -5.5528	1.0, -3.7474	1.0, -1.5822	1.0, 1.3472	1.0, 3.1526	1.0, 5.3178
1.0, -5.5520	1.0, -3.6884	1.0, -1.5513	1.0, 1.3480	1.0, 3.2116	1.0, 5.3487
1.0, -5.5476	1.0, -3.6216	1.0, -1.5061	1.0, 1.3524	1.0, 3.2784	1.0, 5.3939
1.0, -5.5349	1.0, -3.5375	1.0, -1.4880	1.0, 1.3651	1.0, 3.3625	1.0, 5.4120
1.0, -5.5148	1.0, -3.4686	1.0, -1.4067	1.0, 1.3852	1.0, 3.4314	1.0, 5.4933
1.0, -5.3453	1.0, -3.3479	1.0, -1.3879	1.0, 1.5547	1.0, 3.5521	1.0, 5.5121
1.0, -5.3105	1.0, -3.1322	1.0, -1.3731	1.0, 1.5895	1.0, 3.7678	1.0, 5.5269
1.0, -5.0964	1.0, -3.0649	1.0, -1.1933	1.0, 1.8036	1.0, 3.8351	1.0, 5.7067
1.0, -5.0888	1.0, -3.0576	1.0, -1.1906	1.0, 1.8112	1.0, 3.8424	1.0, 5.7094
1.0, -5.0550	1.0, -3.0386	1.0, -1.1810	1.0, 1.8450	1.0, 3.8614	1.0, 5.7190
1.0, -4.9895	1.0, -3.0361	1.0, -1.1472	1.0, 1.9105	1.0, 3.8639	1.0, 5.7528
1.0, -4.9459	1.0, -2.8511	1.0, -1.0761	1.0, 1.9541	1.0, 4.0489	1.0, 5.8239
1.0, -4.8935	1.0, -2.8284	1.0, -0.8945	1.0, 2.0065	1.0, 4.0716	1.0, 6.0055
1.0, -4.8840	1.0, -2.5950	1.0, -0.8086	1.0, 2.0160	1.0, 4.3050	1.0, 6.0914
1.0, -4.8808	1.0, -2.5706	1.0, -0.8028	1.0, 2.0192	1.0, 4.3294	1.0, 6.0972
1.0, -4.8477	1.0, -2.3610	1.0, -0.7925	1.0, 2.0523	1.0, 4.5390	1.0, 6.1075
1.0, -4.7926	1.0, -2.3000	1.0, -0.7376	1.0, 2.1074	1.0, 4.6000	1.0, 6.1624
1.0, -4.7743	1.0, -2.0883	1.0, -0.7143	1.0, 2.1257	1.0, 4.8117	1.0, 6.1857
1.0, -4.7679	1.0, -2.0627	1.0, -0.7067	1.0, 2.1321	1.0, 4.8373	1.0, 6.1933
1.0, -4.5711	1.0, -1.9631	1.0, -0.7064	1.0, 2.3289	1.0, 4.9369	1.0, 6.1936
1.0, -4.5211	1.0, -1.9553	1.0, -0.7040	1.0, 2.3789	1.0, 4.9447	1.0, 6.1960
8.0, -4.3000	1.0, -1.9386	1.0, -0.6950	8.0, 2.6000	1.0, 4.9614	1.0, 6.2050
1.0, -4.2249	1.0, -1.9298	1.0, -0.6887	1.0, 2.6751	1.0, 4.9702	1.0, 6.2113
1.0, -4.2027	1.0, -1.9238	1.0, -0.6880	1.0, 2.6973	1.0, 4.9762	1.0, 6.2120

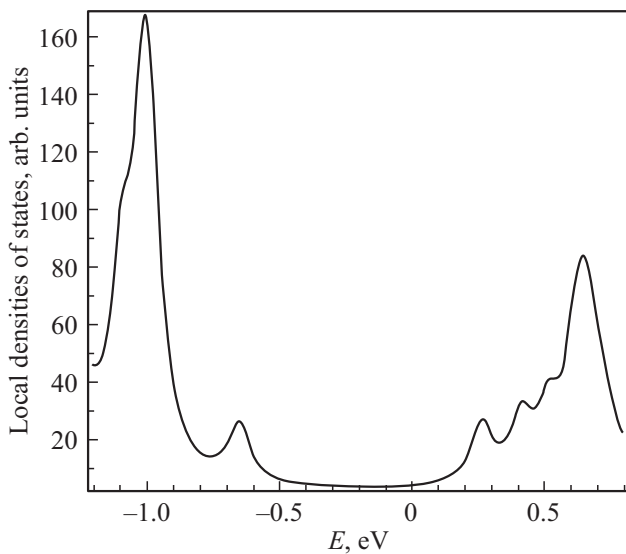


Рис. 6. Плотность электронных состояний димера C_s-C_s фуллерена C_{58} .

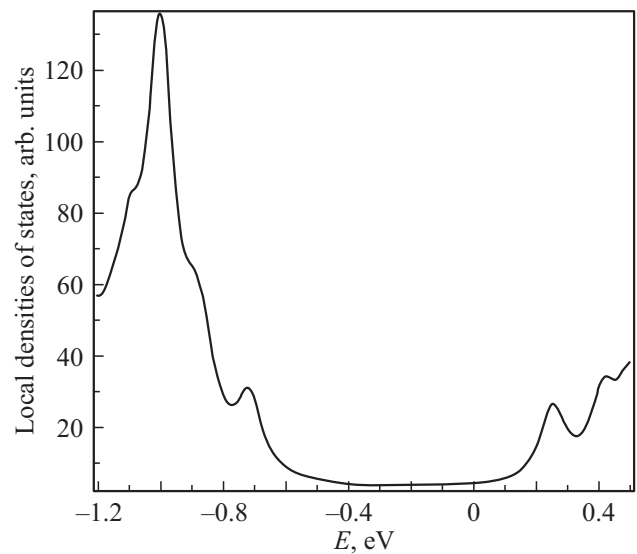


Рис. 7. Плотность электронных состояний димера $C_{3v}-C_{3v}$ фуллерена C_{58} .

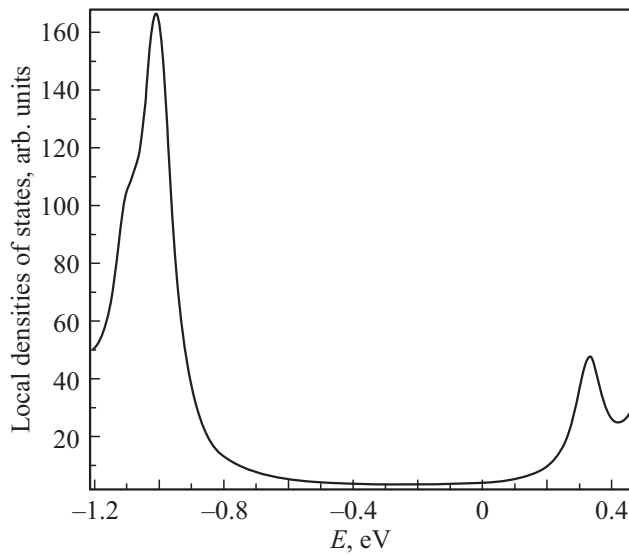


Рис. 8. Плотность электронных состояний димера C_5-C_5 фуллерена C_{58} , с исключением узлов связи.

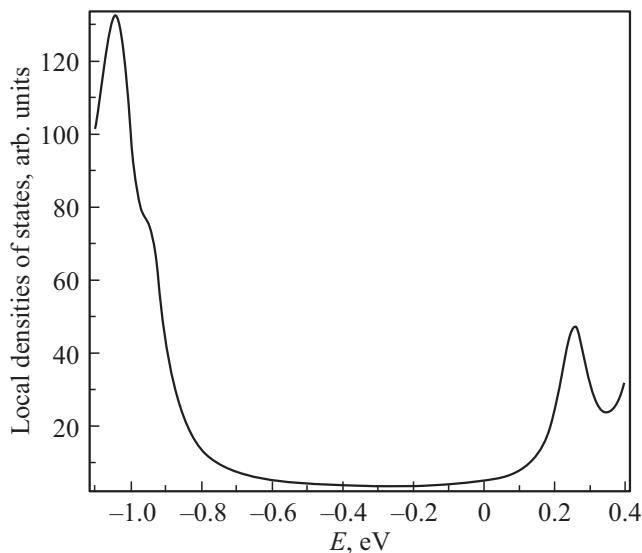


Рис. 9. Плотность электронных состояний димера $C_{3v}-C_{3v}$ фуллерена C_{58} , с исключением узлов связи.

гетические спектры этих димеров C_5-C_5 и $C_{3v}-C_{3v}$. Из табл. 3 видно, что энергетический спектр димера C_5-C_5 содержит 216 энергетических уровней, из которых: два уровня восьмикратно вырождены, два — двукратно вырождены, остальные уровни не вырождены. Заполненная зона имеет ширину $W \approx 6.1$ eV, такую же ширину имеет вакантная зона, щель ВЗМО-НВМО, $\Delta \approx 0.92$ eV. Таким образом, из сравнения энергетического спектра изомера C_5 фуллерена C_{58} с энергетическим спектром димера C_5-C_5 этого же фуллерена, можно сделать вывод, что увеличение в системе числа узлов, приводит к увеличению ширины зоны W до значений ~ 6 eV и уменьшению щели ВЗМО-НВМО до значения ~ 1 eV.

Из табл. 4, где приведен энергетический спектр димера $C_{3v}-C_{3v}$ видно, что энергетический спектр этого димера, также как и димера C_5-C_5 содержит 216 уровней, из которых два восьмикратно вырождены, два — двукратно, остальные уровни не вырождены. Заполненная зона имеет ширину $W \approx 6.0$ eV, такую же ширину имеет вакантная зона, щель ВЗМО-НВМО равна, $\Delta \approx 1.0$ eV. Сравнение энергетического спектра изомера C_{3v} фуллерена C_{58} с энергетическим спектром димера $C_{3v}-C_{3v}$ этого же фуллерена, также как и для димера C_5-C_5 можно сделать вывод, что увеличение в системе числа узлов, приводит к увеличению ширины зоны W до 6 eV и уменьшению щели ВЗМО-НВМО Δ до значения ~ 1 eV.

На рис. 6 и 7 приведены, рассчитанные кривые плотности электронных состояний димеров C_5-C_5 и $C_{3v}-C_{3v}$, из которых видно, что уменьшение щели в энергетическом спектре связано с появлением для каждого изомера дополнительных пиков при -0.65 и 0.35 eV для системы C_5-C_5 и -0.7 и 0.3 eV для системы $C_{3v}-C_{3v}$.

Несовпадение значений щели полученной в рамках наших расчетов, вызванное возникновением дополнительных состояний, с экспериментальными результатами [11], связано тем, что в узлах, через которые идет соединение двух фуллеренов, отсутствуют как π -электроны, так и состояния этих электронов, так как соответствующие электроны идут на образо-

Таблица 6. Энергетический спектр фуллерена $C_{58}-C_{58}$ (C_{3v}) при параметрах модели Хаббарда $U = 6.85$ eV, $B = -1.0$ eV

2.0, -6.1927	2.0, -2.9754	2.0, 0.6573	2.0, 3.8746
2.0, -5.9728	2.0, -2.9403	2.0, 0.8772	2.0, 3.9097
2.0, -5.9662	2.0, -2.6984	2.0, 0.8838	2.0, 4.1516
2.0, -5.8396	2.0, -2.2943	2.0, 1.0104	2.0, 4.5557
2.0, -5.5434	2.0, -2.2250	2.0, 1.3066	2.0, 4.6250
2.0, -5.4812	2.0, -2.1783	2.0, 1.3688	2.0, 4.6717
2.0, -5.4699	2.0, -1.9331	2.0, 1.3801	2.0, 4.9169
2.0, -5.4490	2.0, -1.8594	2.0, 1.4010	2.0, 4.9906
2.0, -5.2763	2.0, -1.8543	2.0, 1.5737	2.0, 4.9957
2.0, -4.9485	2.0, -1.8073	2.0, 1.9015	2.0, 5.0427
2.0, -4.9083	2.0, -1.8021	2.0, 1.9417	2.0, 5.0479
2.0, -4.9072	2.0, -1.7128	2.0, 1.9428	2.0, 5.1372
2.0, -4.8052	2.0, -1.5881	2.0, 2.0448	2.0, 5.2619
2.0, -4.7555	2.0, -1.5051	2.0, 2.0945	2.0, 5.3449
2.0, -4.6928	2.0, -1.4486	2.0, 2.1572	2.0, 5.4014
2.0, -4.5679	2.0, -1.4402	2.0, 2.2821	2.0, 5.4098
8.0, -4.2250	2.0, -1.4176	8.0, 2.6250	2.0, 5.4324
2.0, -4.1857	2.0, -1.3487	2.0, 2.6643	2.0, 5.5013
2.0, -4.1080	2.0, -1.1763	2.0, 2.7420	2.0, 5.6737
2.0, -4.0489	2.0, -0.8697	2.0, 2.8011	2.0, 5.9803
2.0, -4.0268	2.0, -0.8248	2.0, 2.8232	2.0, 6.0252
2.0, -3.9378	2.0, -0.7213	2.0, 2.9122	2.0, 6.1287
2.0, -3.7492	2.0, -0.6638	2.0, 3.1008	2.0, 6.1862
2.0, -3.7447	2.0, -0.6333	2.0, 3.1053	2.0, 6.2167
2.0, -3.6456	2.0, -0.6198	2.0, 3.2044	2.0, 6.2302
2.0, -3.2031	2.0, -0.5368	2.0, 3.6469	2.0, 6.3132
2.0, -3.1987		2.0, 3.6513	

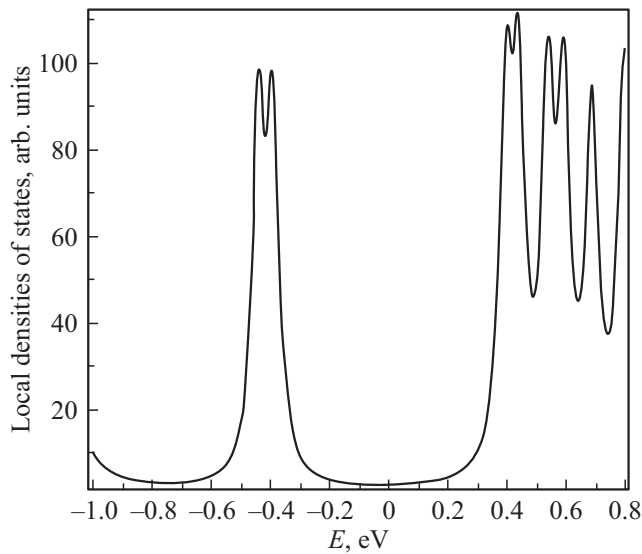


Рис. 10. Плотность электронных состояний димера C_5-C_{58} фуллерена C_{58} , с исключением узлов связи в модели $U = 0$, $B = -2.6$ eV.

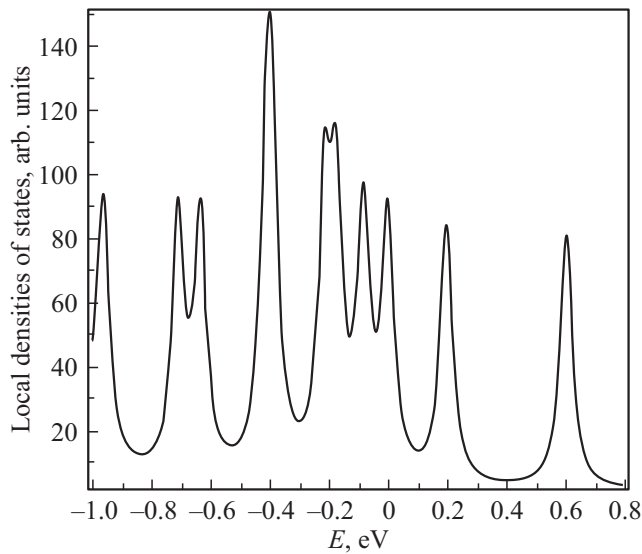


Рис. 11. Плотность электронных состояний димера $C_{3v}-C_{3v}$ фуллерена C_{58} , с исключением узлов связи в модели $U = 0$, $B = -2.6$ eV.

вание σ -связей, соединяющей эти изомеры. Энергия этих σ -электронов, лежит много ниже, чем энергии π -состояний [13]. Следовательно, в наших расчетах, выполняемых в рамках ПСФ, необходимо убрать узлы, через которые идет связь между двумя фуллеренами.

Результаты расчета энергетических спектров с учетом сказанного приведены в табл. 5 и 6. Из табл. 5 видно, что энергетический спектр димера C_5-C_5 фуллерена C_{58} с удаленными узлами, через которые осуществляется связь в димере, состоит из 210 энергетических уровней, два из которых восьмикратно вырождены, остальные

не вырождены. Ширина каждой зоны примерно равна 5.58 eV, щель ВЗМО-НВМО примерно равна 1.32 eV.

В табл. 6 приведен энергетический спектр системы $C_{3v}-C_{3v}$. Он состоит из 106 энергетических уровней, из них два восьмикратно вырождены, остальные двукратно вырождены. Ширина хаббардовских подзон примерно равна 5.67 eV, щель ВЗМО-НВМО — 1.2 eV. На рис. 8 и 9 приведены кривые плотности электронных состояний. На них отсутствуют дополнительные пики, связанные с состояниями электронов узлов, через которые идет связь фуллеренов. Вследствие этого, щель на кривой плотности электронных состояний близка к экспериментальным значениям $\sim 1.2-1.3$ eV.

Традиционно электронное строение углеродных наносистем с sp^2 гибридизацией изучается в рамках модели, в которой не учитываются внутриузельное кулоновское взаимодействие, а учитываются лишь перескоки π -электронов с узла на узел. При этом интеграл перескока берется равным 2.6 eV, что обеспечивает значение ширины зоны π -электронов $W = 6B \approx 15-16$ eV. В рамках же нашей модели ширина π -электронной зоны $W = 6B + U$, что тоже близко к традиционному значению $\sim 15-16$ eV.

В связи с существованием представлений, альтернативных нашей модели, и с целью верификации обеих моделей, нами был вычислен энергетический спектр систем на основе изомеров C_5-C_5 и $C_{3v}-C_{3v}$ фуллерена C_{58} с исключением узлов, через которые осуществляется связь между фуллеренами. Результаты представлены на рис. 10 и 11. Из рисунков видно, что кривые плотности электронных состояний никаким образом не согласуются с экспериментальными результатами работы [11].

4. Заключение

Таким образом, результаты наших расчетов и их сравнение с экспериментальными данными убедительно свидетельствуют о необходимости применения для изучения электронных свойств фуллеренов и УНТ модели, учитывающей ВУКВ π -электронов.

Также из результатов нашей работы следует, что узлы, через которые осуществляется связь изомеров, при формировании димеров, при расчетах энергетического спектра π -электронной подсистемы, необходимо исключить. Это объясняется тем, что на этих узлах π -электроны, также как и их состояния, отсутствуют. Вместо π -состояний формируются σ -состояния, энергии которых, согласно [13], примерно на 20 eV ниже чем энергии π -состояний. Эти состояния уходят в σ -зону, формируя жесткие связи между изомерами. Именно исключение этих узлов при расчетах энергетического спектра изученных димеров дало увеличение энергетической щели от значений ~ 1.0 до значений ~ 1.2 eV, наблюдаемых в эксперименте [11].

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Г.И. Миронов. ФТТ **49**, 3, 527 (2007).
- [2] А.В. Мурзашев. ЖЭТФ **135**, 1, 122 (2009).
- [3] Г.И. Миронов, А.И. Мурзашев. ФТТ **53**, 11, 2273 (2011).
- [4] А.И. Мурзашев, Е.О. Шадрин. ЖЭТФ **145**, 6, 1161 (2014).
- [5] А.И. Мурзашев, Т.Э. Назарова. ЖЭТФ **146**, 5, 1026 (2014).
- [6] T.O. Wehling, E. Şaşioğlu, C. Friedrich, A.I. Lichtenstein, M.I. Katsnelson, S. Blügel. Phys. Rev. Lett. **106**, 23, 236805 (2011).
- [7] J. Hubbard. Proc. Roy. Soc. **276**, 238 (1963).
- [8] В.В. Лоскутов, Г.И. Миронов, Р.Р. Нигматуллин. ФНТ **22**, 282 (1996).
- [9] А.И. Мурзашев, Т.Э. Назарова. ЖЭТФ **146**, 5, 1026 (2014).
- [10] А.И. Мурзашев. ФТТ **62**, 3, 484 (2020).
- [11] N. Bajales, S. Schmaus, T. Miyamashi, W. Wulfhekel, J. Wilhelm, M. Walz, M. Stendel, A. Bagrets, F. Evers, S. Ulas, B. Kern, A. Böttcher, M.M. Cappes. J. Chem. Phys. **138**, 104703 (2013)
- [12] J. Wilhelm, M. Walz, M. Stendel, A. Bagrets, F. Evers. Phys. Chem. Chem. Phys. **15**, 6684 (2013).
- [13] А.А. Левин. Введение в квантовую химию твердого тела. Химия, М. (1974). 238 с.

Редактор Т.Н. Василевская