

02

Электронное строение и оптические свойства соединений изомеров фуллерена C₉₀ с хлором

© А.И. Мурзашев¹, Н.В. Мельникова², А.П. Жуманазаров¹, М.Ю. Кокурин¹, С.К. Паймеров¹¹ Марийский государственный университет,
424000 Йошкар-Ола, Россия² Национальный исследовательский Томский государственный университет,
634050 Томск, Россия

e-mail: phdmelnikova@gmail.com, nanotubes59@mail.ru

Поступила в редакцию 14.03.2023 г.

В окончательной редакции 04.04.2023 г.

Принята к публикации 05.04.2023 г.

В рамках приближения статических флуктуаций для модели Хаббарда вычислен энергетический спектр и спектр оптического поглощения соединений изомеров 28, 30, 32, 34 и 46 фуллерена C₉₀ с атомами хлора. Показано, что наличие атомов, присоединенных к оболочке фуллерена в количестве ~ 25 и больше, разбивает π -электронную подсистему на не связанные между собой подсистемы. Оптические свойства этих подсистем характеризуются наличием хорошо разрешаемых полос поглощения. Тем самым из результатов работы следует, что хлорирование фуллеренов позволяет создавать на их основе оптические системы с требуемыми свойствами. Вычислены энергетические спектры и спектры оптического поглощения десяти разных соединений хлора C₉₀@C_{l_n}. Предсказаны их оптические свойства, что открывает пути для создания соединений с требуемыми свойствами.

Ключевые слова: фуллерен, хлориды фуллеренов, модель Хаббарда, приближение статических флуктуаций, энергетический спектр, спектр оптического поглощения.

DOI: 10.21883/OS.2023.05.55722.4702-22

Введение

Фуллерены и углеродные нанотрубки (УНТ), открытые более тридцати лет назад, и сейчас вызывают пристальный интерес исследователей. Этот интерес обусловлен в первую очередь уникальными свойствами, благодаря которым эти соединения могут быть использованы в различных областях науки и человеческой деятельности. Однако, несмотря на столь длительный срок изучения, природа их уникальных электронных свойств до конца не понята.

Опыт показывает, что фуллерены могут образовывать соединения как с металлами, так и с неметаллами. Соединения с металлами, как правило, представляют собой фуллерен, внутрь которого внедрен либо атом металла, либо кластер, содержащий атомы металла [1]. Обычно такой кластер является кластером донорного типа, а такие фуллерены называют эндоэдральными, тем самым подчеркивая, что кластер расположен внутри фуллереновой оболочки. В первом приближении электронное строение подобной системы можно описать как электронную подсистему π -электронов фуллерена с добавлением в нее определенного числа валентных электронов внедренного атома или внедренного кластера [1].

К другому типу соединений фуллеренов относятся соединения фуллеренов с атомами неметаллов или комплексами, содержащими атомы неметалла [2–4]. Как правило, такие комплексы носят акцепторный характер. При этом образуется соединение экзоэдрального типа,

т.е. комплексы прикрепляются к внешней оболочке фуллерена снаружи, образуя с соответствующими атомами углерода жесткие σ -связи. В этом случае происходит существенная перестройка π -электронной подсистемы фуллерена [3,4]. Об этом говорит тот факт, что спектры оптического поглощения (СОП) систем C₆₀@(CF₃)₁₀ и C₇₀@(CF₃)₁₀, измеренные в [3,4], существенным образом зависят от характера распределения комплексов CF₃ по оболочке фуллерена. Таким образом, перестройку π -электронной подсистемы уже нельзя описать как простое внедрение или удаление из π -электронной подсистемы того или иного числа электронов. Дело в том, что внедренный акцепторный комплекс меняет тип гибридизации связанного с ним атома углерода от sp^2 - в sp^3 -состояние. В результате на этом атоме отсутствует и π -электрон, и π -состояние, т.е. этот узел становится недоступным для π -электронов [5]. Расчеты энергетических спектров и СОП с учетом вышесказанного, выполненные нами в работе [5] в рамках модели Хаббарда, показали, что полученные СОП систем C₆₀@(CF₃)₁₀ и C₇₀@(CF₃)₁₀ с разным распределением комплексов CF₃ на хорошем качественном уровне совпадают с экспериментальными спектрами, измеренными в [3,4].

Очевидно, что все сказанное выше относится и к экзоэдральным фуллеренам, представляющим собой соединения фуллеренов с атомами хлора. Хлор, будучи одновалентным, в узле присоединения „забирает“ у атома углерода один π -электрон, и атом углерода переходит в гибридизованное состояние sp^3 . Вследствие этого

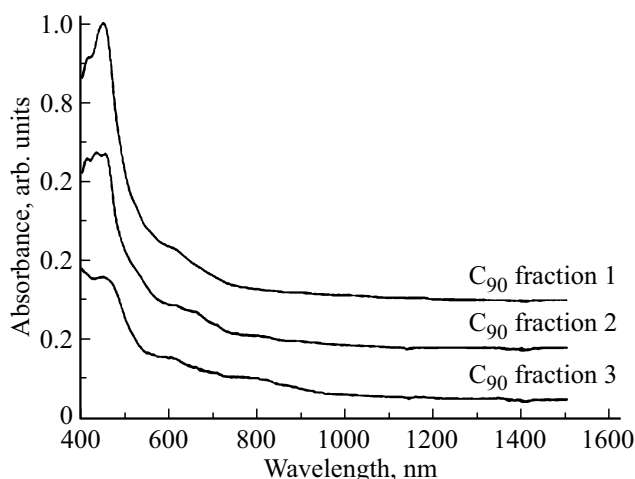


Рис. 1. Спектры оптического поглощения фракций изомеров фуллерена C_{90} , синтезированных в [2].

в системе количество π -электронов уменьшается на единицу и на узле „пропадает“ π -электронный уровень, т.е. атом углерода этого узла становится недоступным для π -электронов.

Настоящая работа посвящена теоретическому изучению электронных и оптических свойств второго типа соединений, а именно изомеров фуллерена C_{90} с хлором, о синтезе которых сообщается в работе [2]. Расчеты энергетического спектра проведены в приближении статических флуктуаций для модели Хаббарда. Ранее этот метод успешно использовался при описании электронных свойств как УНТ [6], так и фуллеренов [7].

1. Энергетический спектр и спектры оптического поглощения изомеров фуллерена C_{90}

В работе [2] после синтеза методом электродугового разряда были выделены три фракции сажи, содержащие изомеры № 46 (C_{2v}), № 34 (C_s), № 35 (C_s), № 32 (C_1), № 30 (C_1), № 28 (C_2) фуллерена C_{90} (нумерация дана в соответствии с Атласом фуллеренов [8]). Фракция № 1 содержала изомеры № 46 и 35, фракция № 2 — изомеры № 32 и 35, фракция № 3 — изомеры № 28, 30 и 34. Измеренные СОП указанных фракций приведены на рисунке, взятом из [2] (рис. 1). В дальнейшем эти три фракции были подвержены хлорированию методом, подробно описанном в [2]. Анализ синтезированных фракций показал, что в них содержатся следующие соединения:

- $C_{90}(46)Cl_{32}$ (A), $C_{90}(34)Cl_{32}$ (B), $C_{90}(35)Cl_{28}$ (D) (фракция 1),
- $C_{90}(35)Cl_{24}$ (C), $C_{90}(32)Cl_{24}$ (E), $C_{90}(35)Cl_{24}$ (C1) (фракция 2),
- $C_{90}(34)Cl_{32}$ (B), $C_{90}(30)Cl_{22}$ (F), $C_{90}(28)Cl_{24}$ (G) (фракция 3).

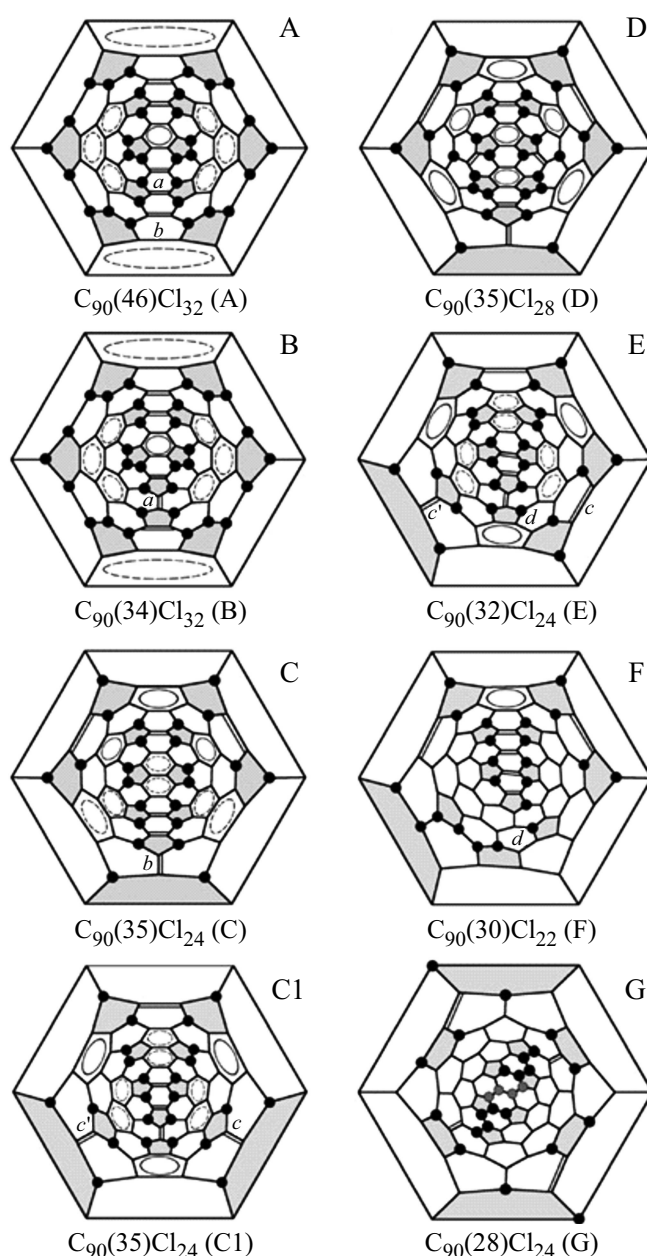


Рис. 2. Диаграммы Шлегеля соединений входящих в состав фракций 1–3 после хлорирования [2].

В скобках указаны номера изомера согласно Атласу фуллеренов [8]. Диаграммы Шлегеля приведены на рис. 2 (места присоединения хлора обозначены сплошными кружками). С учетом внутриузельного кулоновского взаимодействия π -электронов на одном узле были вычислены энергетические спектры и СОП чистых (без хлора) изомеров № 46 (C_{2v}), № 34 (C_s), № 35 (C_s), № 32 (C_1), № 30 (C_1), № 28 (C_2) фуллерена C_{90} , которые содержатся во фракциях 1–3 (рис. 3). В рамках приближения статических флуктуаций для модели Хаббарда были вычислены энергетические спектры изомеров фуллерена C_{90} , содержащихся в указанных фракциях.

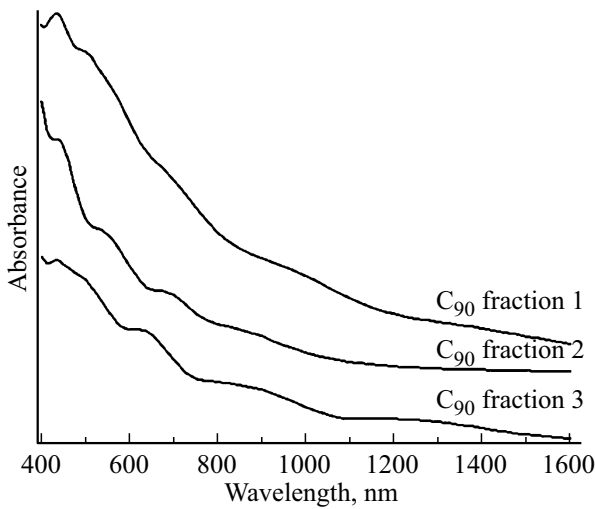


Рис. 3. Спектры оптического поглощения фракций 1–3 (до хлорирования), вычисленные в предположении, что в каждой фракции изомеры, входящие в их состав, представлены в равном количестве.

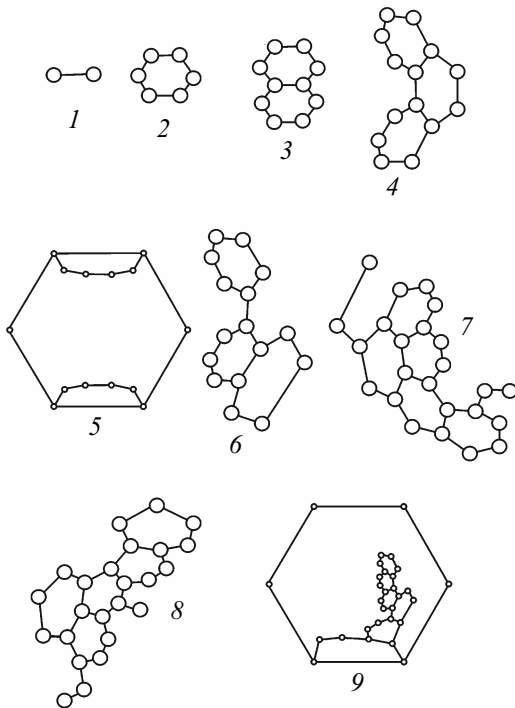


Рис. 4. Диаграммы Шлегеля кластеров, на которые разбиваются изомеры после хлорирования.

Для прояснения вопроса о границах применимости приближения статических флуктуаций для модели Хаббарда кратко остановимся на основных положениях этого приближения. Модель Хаббарда, учитывающая кулоновское отталкивание электронов на одном узле, которое согласно [9] в системах с sp^2 велико, была предложена Хаббардом в 1963 г. [10]. В рамках этой модели удалось объяснить переходы металл-диэлектрик,

Кластерный состав исследуемых соединений

Соединение	Состав	Соединение	Состав
C ₉₀ (46)Cl ₃₂ (A)	Кластер 1–5 Кластер 2–1 Кластер 4–2 Кластер 5–1	C ₉₀ (35)Cl ₂₈ (D)	Кластер 1–7 Кластер 2–8
C ₉₀ (34)Cl ₃₂ (B)	Кластер 1–5 Кластер 2–1 Кластер 4–2 Кластер 5–1	C ₉₀ (32)Cl ₂₄ (E)	Кластер 1–6 Кластер 2–2 Кластер 3–1 Кластер 6–2
C ₉₀ (35)Cl ₂₄ (C)	Кластер 1–6 Кластер 2–2 Кластер 3–1 Кластер 6–2	C ₉₀ (30)Cl ₂₂ (F)	Кластер 1–4 Кластер 2–1 Кластер 7–1 Кластер 9–1
C ₉₀ (35)Cl ₂₄ (C1)	Кластер 1–6 Кластер 2–2 Кластер 3–1 Кластер 6–2	C ₉₀ (28)Cl ₂₄ (G)	Кластер 1–2 Кластер 2–2 Кластер 8–2

имеющие место в некоторых соединениях переходных металлов. Гамильтониан этой модели следующий:

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

Здесь ε — энергетический уровень электрона, B — интеграл перескока, U — кулоновский интеграл, $n_{i,\sigma} = a_{i,\sigma}^+ a_{i,\sigma}$ — оператор числа частиц в узле i со спином σ , $a_{i\sigma}^+$ и $a_{i\sigma}$ — соответственно операторы рождения и уничтожения электронов со спином σ на i -м узле. В (1) суммирование по i выполняется по всем атомам системы, а по j (во втором слагаемом) — по узлам, соседним с i -м. Первое слагаемое — энергия π -электронов, второе — учитывает перескоки электронов между соседними узлами, третье — кулоновское взаимодействие электронов на одном узле. Несмотря на наглядность, модель Хаббарда в плане получения расчетных результатов крайне сложна. Все методы решения задач в рамках этой модели используют предположение, что ширина зоны проводимости W много меньше кулоновского интеграла U , $W \ll U$ [11]. В углеродных наносистемах $W \sim 13$ eV [12], а интеграл перескока, с учетом экранировки $U \sim 7$ eV [9]. Это делает хорошо разработанные методы диаграммной техники для модели Хаббарда [11], основанные на предположении $W \ll U$ неприменимыми. В [13,14] для изучения углеродных наносистем в рамках модели Хаббарда было предложено приближение статических флуктуаций. В рамках этого приближения записываем уравнение движения для операторов рождения, взятых в представлении Гейзенберга:

$$\frac{da_{i\sigma}^+(\tau)}{d\tau} = \varepsilon_i a_{i\sigma}^+(\tau) + B \sum_{j=1} a_{j\sigma}^+(\tau) + U a_{i\sigma}^+(\tau) \Delta \hat{n}_{i\sigma}(\tau). \quad (2)$$

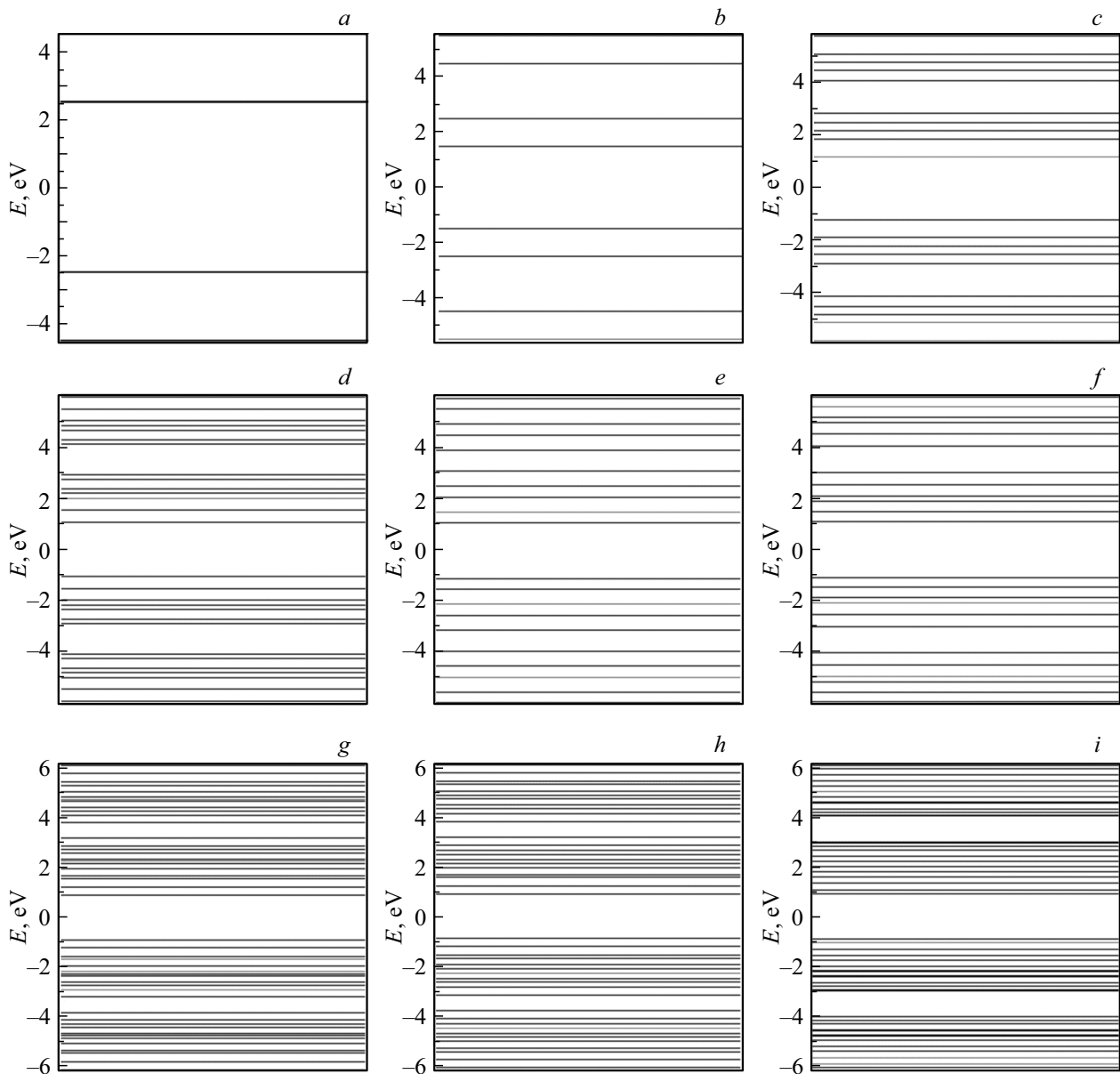


Рис. 5. Энергетические спектры кластеров, на которые разбиваются изомеры после хлорирования. Латинские буквы $a-i$ обозначают энергетические спектры кластеров с номерами 1–9 соответственно.

Здесь $\bar{\sigma} = -\sigma$, а $\Delta \hat{n}_{i\bar{\sigma}} = \langle n_{i\bar{\sigma}} \rangle - \Delta n_{i\bar{\sigma}}$ — оператор флуктуации числа частиц. Из (2) видно, что для нахождения $a_{i\bar{\sigma}}^+(\tau)$ необходимо написать уравнение движения и для оператора $\Delta n_{i,\bar{\sigma}}(\tau) a_{i\bar{\sigma}}^+(\tau)$. Это потребует написания уравнений движения для операторов более высокого порядка и т.д. Вместо этого, после написания (2), приближено будем полагать, что $[H_0, H] \approx 0$ (квадратные скобки обозначают коммутатор), где H_0 — часть гамильтониана (1):

$$H_0 = \varepsilon \sum_{i,\sigma} n_{i,\sigma} + B \sum_{i,j,\sigma} (a_{i\sigma}^+ a_{j\sigma} + a_{j\sigma}^+ a_{i\sigma}). \quad (3)$$

Приближение $[H_0, H] \approx 0$ носит название приближения статических флуктуаций, так как оно [13] эквивалентно

тому, что оператор флуктуации $\Delta n_{i,\bar{\sigma}}(\tau)$ не зависит от времени и поэтому его можно положить равным $\Delta \tilde{n}_{i\bar{\sigma}}(\tau) = \Delta \tilde{n}_{i\bar{\sigma}}(0) = n n_{i\bar{\sigma}}(0) - n$, где $n = \langle n_{i\bar{\sigma}} \rangle$. Таким образом, это приближение, называемое нами приближением статических флуктуаций, существенно упрощает задачу нахождения энергетического спектра изучаемой системы. В рамках такого приближения точно учитывается кулоновское взаимодействие электронов на одном узле. Также точно учитываются их перескоки с узла на узел, формирующие π -электронную зону. При этом не учитывается интерференция этих двух процессов. В результате приближение не может описывать сложные процессы, имеющие место в системах, описываемых моделью Хаббарда. Эти процессы за счет экранизации локального момента частично локализованного π -

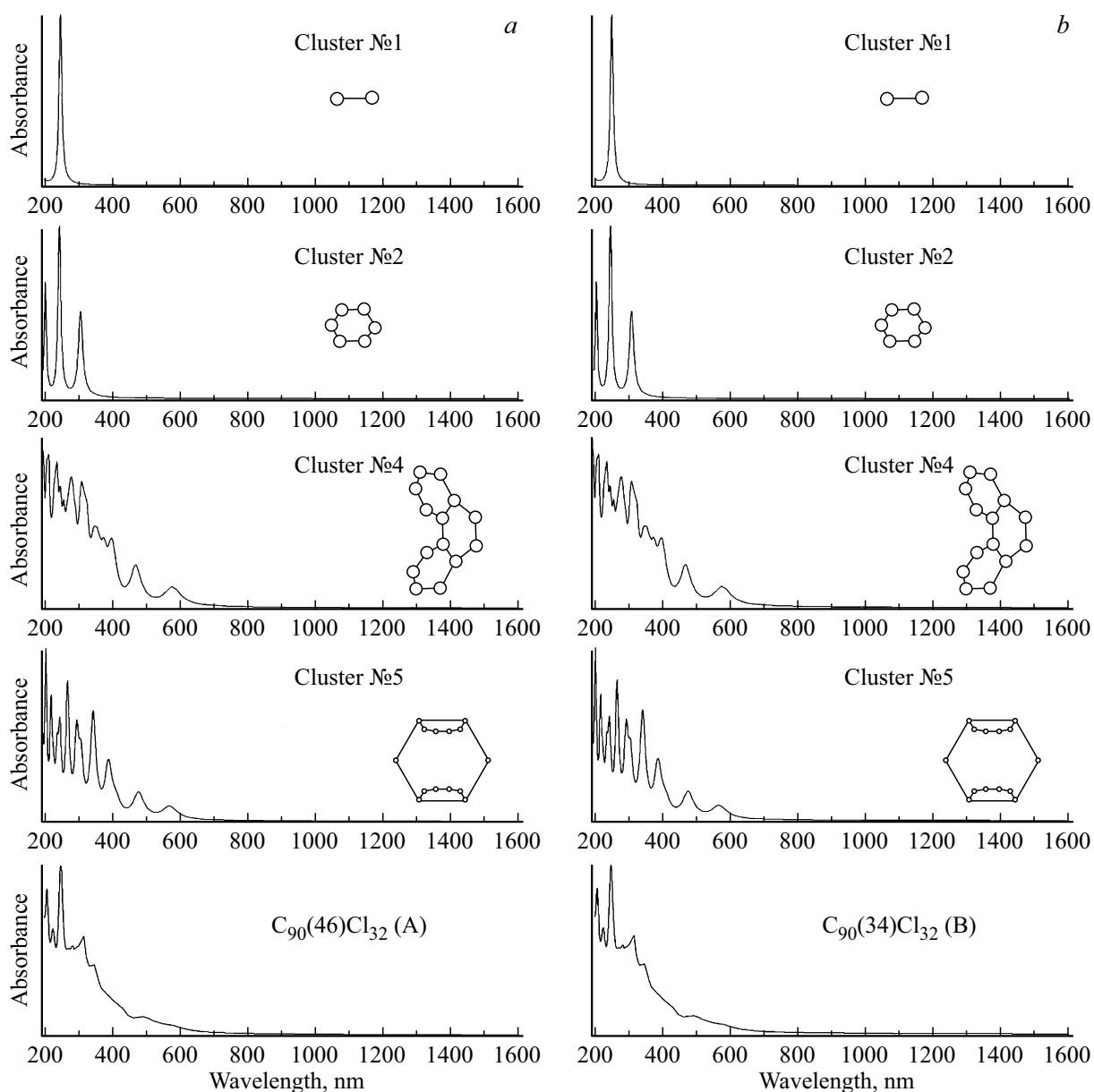


Рис. 6. Спектры оптического поглощения соединений $C_{90}(46)Cl_{32}$ (A) (a) и $C_{90}(34)Cl_{32}$ (B) (b). Внизу — СОП соединения, сверху — СОП кластеров, входящих в его состав.

электрона другими такими же электронами приводят к эффекту Кондо, а также, по мнению ряда исследователей [15], к высокотемпературной сверхпроводимости (ВТСП) в купратах и, возможно, в углеродных наносистемах [16].

2. Энергетический спектр и спектры оптического поглощения соединений хлора с изомерами фуллерена C_{90}

На основе энергетических спектров изомеров № 28, 30, 32, 34 и 46 (номера согласно Атласу фуллеренов [8])

фуллерена C_{90} , полученных в приближении статических флуктуаций, были построены их СОП (рис. 3). Спектры построены в предположении, что рассматриваемые фракции содержат одинаковое количество изомеров, указанных выше. Сравнение экспериментальных (рис. 1) и теоретических (рис. 3) спектров показывает, что они на качественном уровне совпадают. Это говорит об адекватности модели и методов, применяемой нами для расчетов энергетического спектра и построения СОП фуллеренов разной симметрии. Эти модели и методы подробно описаны в работах [5,17–19].

Энергетические спектры соединений изомеров фуллерена C_{90} с атомами хлора были вычислены с помощью методов, упомянутых выше. При расчете спектров

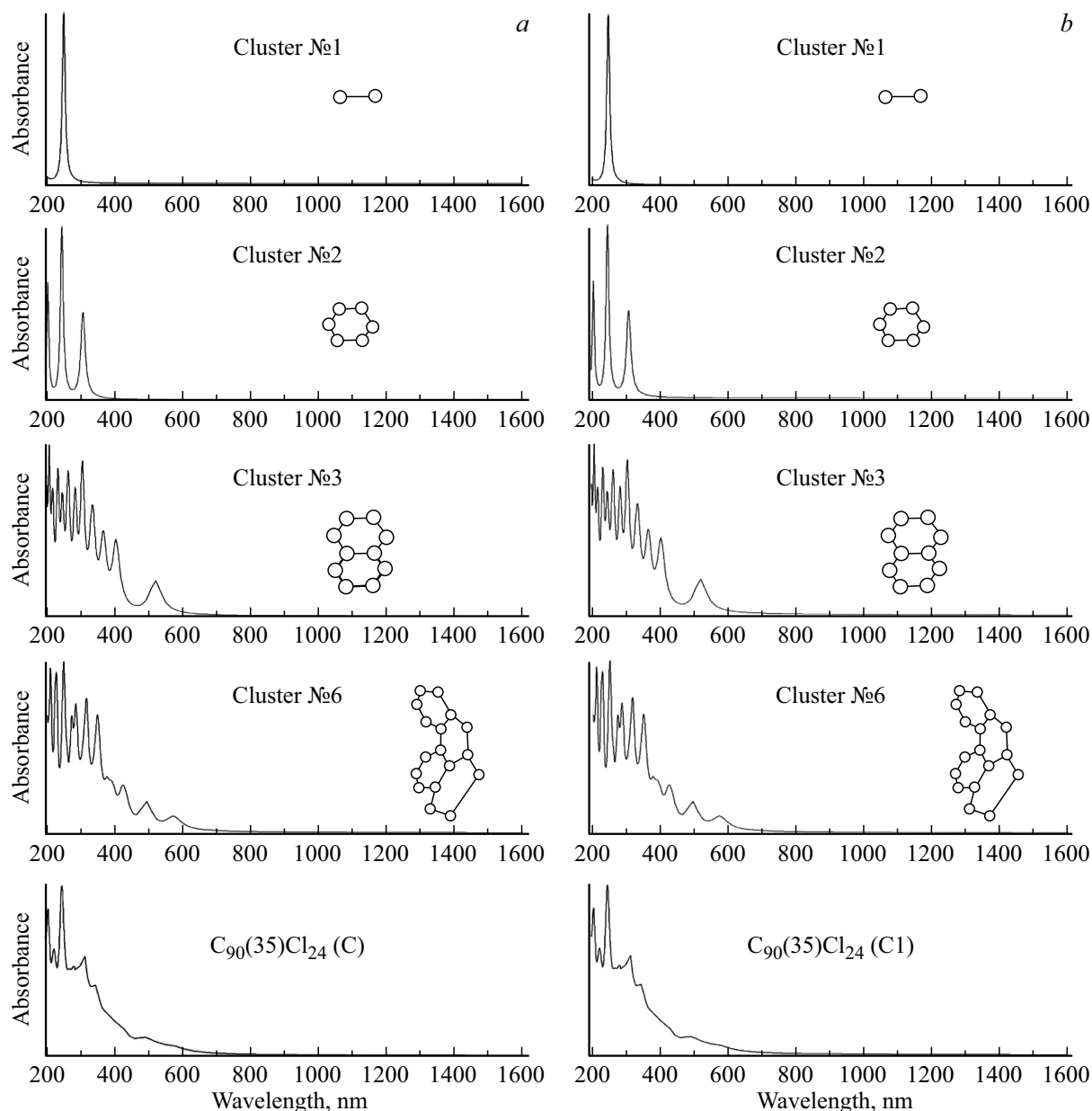


Рис. 7. Спектры оптического поглощения соединений $C_{90}(35)Cl_{24}$ (C) (a) и $C_{90}(35)Cl_{24}$ (C1) (b). Внизу — СОП соединения, сверху — СОП кластеров, входящих в его состав.

необходимо учитывать, что в узле присоединения атом переходит из sp^2 - в sp^3 -состояние. В результате на этом узле отсутствует как π -электрон, так и π -состояние. Следовательно, в рамках приближения статических флуктуаций из узлов фуллерена, доступных для π -электронов, необходимо исключить узлы, на которых присоединены атомы хлора. Этот подход был реализован при вычислении энергетических спектров соединений $C_{60}@(CF_3)_{10}$ и $C_{70}@(CF_3)_{10}$ [5]. Спектры оптического поглощения этих соединений, полученные на основе энергетических спектров, на хорошем качественном уровне совпадают с экспериментальными [3,4]. При изучении соединений, заявленных в настоящей работе, будем действовать аналогично.

Прежде чем начать расчеты, необходимо выяснить структуру соединения с „исключенными“ узлами, получаемого в результате хлорирования. Во всех соединениях, которые входят в состав фракций 1–3, количество атомов хлора достигает значений ~ 30 . Вследствие этого система атомов каждого соединения разбивается на кластеры из атомов в состоянии sp^2 . Назовем эти кластеры π -кластерами, разделенными атомами в состоянии sp^3 . Разбиение на кластеры есть следствие того, что вероятность перескока π -электронов из одного π -кластера в другой в рамках модели пренебрежимо мала. Таким образом, энергетический спектр соединений будет представлять собой совокупность энергетических спектров кластеров.

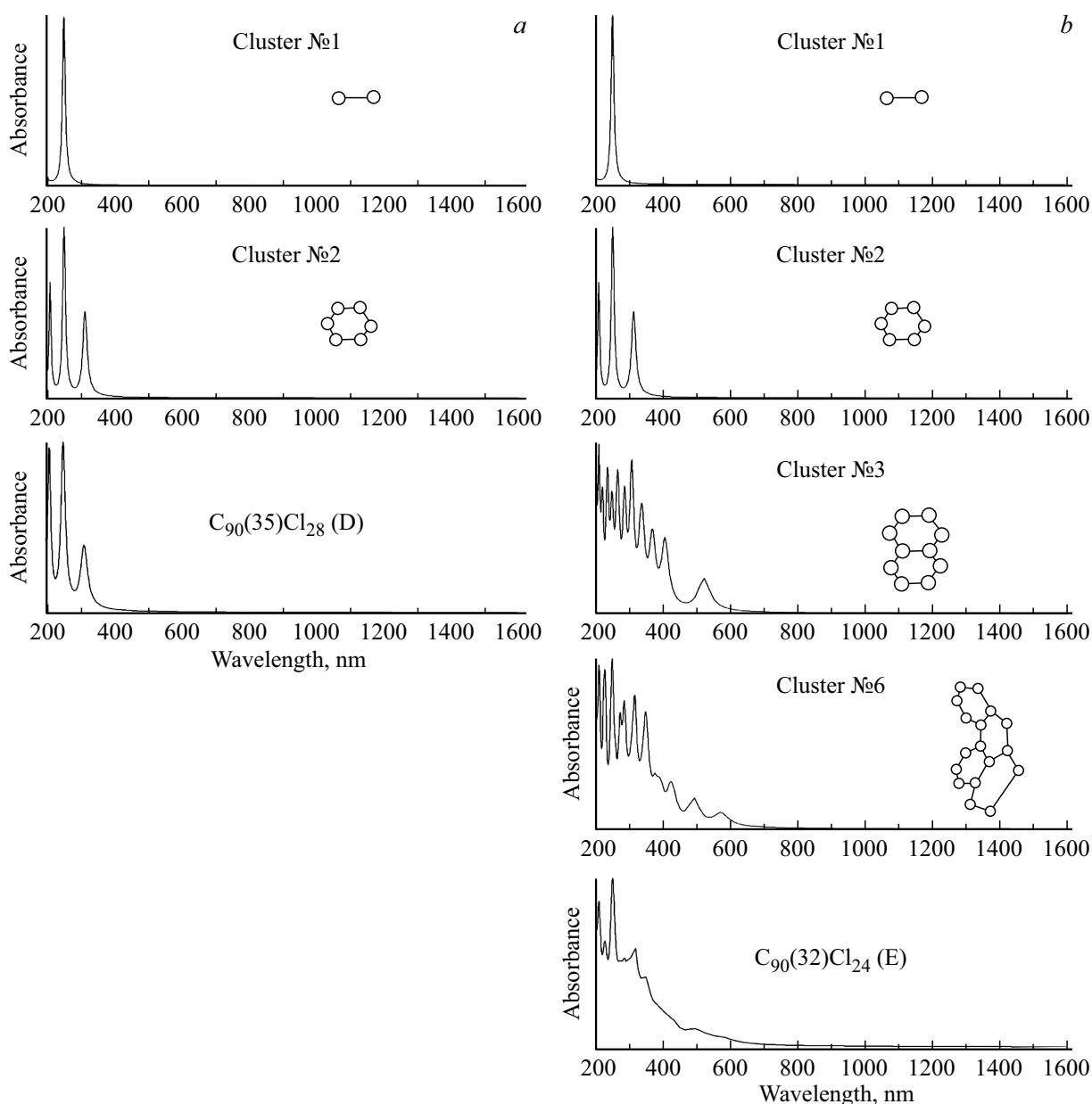


Рис. 8. Спектры оптического поглощения соединений $C_{90}(35)Cl_{28}$ (D) (a) и $C_{90}(32)Cl_{24}$ (E) (b). Внизу — СОП соединения, сверху — СОП кластеров, входящих в его состав.

Очевидно, что СОП рассматриваемых соединений из-за невозможности поглощения с переходом π -электронов между кластерами, необходимо вычислять как СОП отдельных невзаимодействующих π -кластеров. Анализ показывает, что соединения $C_{90}(46)Cl_{32}$ (A), $C_{90}(34)Cl_{32}$ (B), $C_{90}(35)Cl_{24}$ (C), $C_{90}(35)Cl_{24}$ (C1), $C_{90}(35)C_{128}$ (D), $C_{90}(32)Cl_{24}$ (E), $C_{90}(30)Cl_{22}$ (F), $C_{90}(28)Cl_{24}$ (G), входящие в состав фракций 1–3, разбиваются на π -кластеры, диаграммы Шлегеля которых приведены на рис. 4. В таблице указано, из каких кластеров состоят соединения A, B, C, C1, D, E, F и G.

Энергетические спектры кластеров № 1–9, вычисленные в рамках приближения статических флуктуа-

ций для модели Хаббарда с параметрами $\tilde{U} \sim 7.0$ eV, $B \sim 1.0$ eV [5,17–19], приведены на рис. 5. Энергетические спектры кластеров содержат от четырех до шестидесяти энергетических уровней. Энергетические уровни с отрицательными значениями энергии π -электронов „нижней хаббардовской подзоны“ соответствуют однократному занятию узла, а с положительными значениями энергии π -электронов „верхней хаббардовской подзоны“ двукратному занятию узла. Состояния „нижней хаббардовской подзоны“ полностью заполнены, „верхней“ вакантны. Щели НЗМО-ВВМО (нижняя заполненная молекулярная орбиталь–верхняя вакантная молекулярная орбиталь) в энергетических спектрах кластеров № 1–9

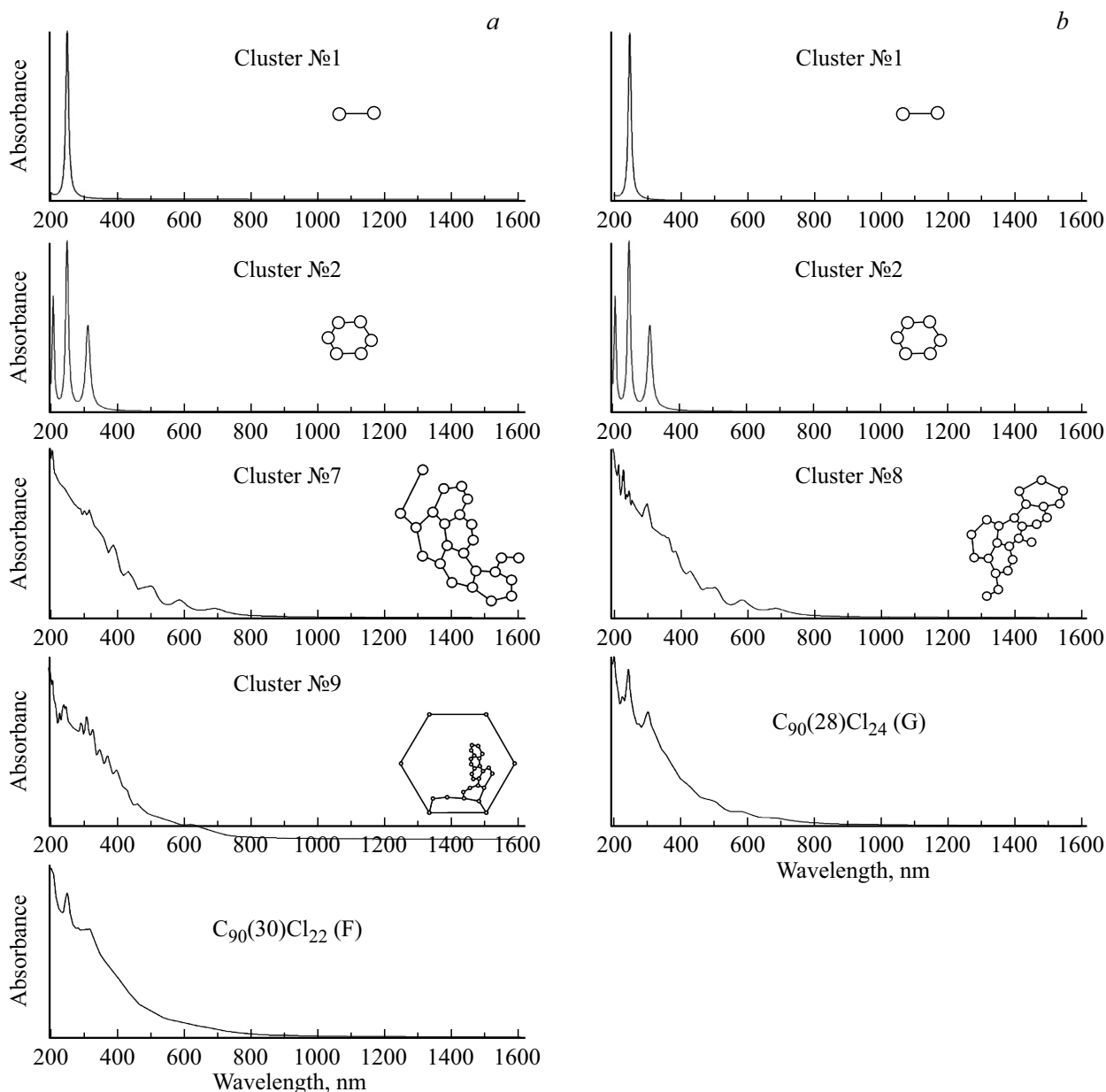


Рис. 9. СОП соединений $C_{90}(30)Cl_{22}$ (F) (слева) и $C_{90}(28)Cl_{24}$ (G) (справа). Внизу — СОП соединения, сверху — СОП кластеров, входящих в его состав.

с ростом числа атомов в кластере уменьшаются от 5 eV для кластера № 1 до 1.51 eV для кластера № 9.

Очевидно, что вследствие разбиения соединений $C_{90}(46)Cl_{32}$ (A), $C_{90}(34)Cl_{32}$ (B), $C_{90}(35)Cl_{24}$ (C), $C_{90}(35)Cl_{24}$ (C1), $C_{90}(35)Cl_{28}$ (D), $C_{90}(32)Cl_{24}$ (E), $C_{90}(30)Cl_{22}$ (F), $C_{90}(28)Cl_{24}$ (G) на независимые кластеры оптическое поглощение в этих системах происходит за счет оптических переходов между состояниями π -электронов исключительно внутри электронных подсистем кластеров. Спектры оптического поглощения кластеров и суммарные спектры поглощения, полученные на основе вычисленных энергетических спектров с учетом правил отбора, приведены на рис. 6–9. Из рисунков видно, что в

СОП всех соединений имеются коротковолновые полосы поглощения с длиной волны $\sim 200\text{--}300$ nm, обусловленные переходами в кластерах № 1 и 2, представляющими собой „правильные“ системы с двумя и шестью атомами. Максимальная длина волны края поглощения имеет значение $\sim 600\text{--}700$ nm. Особый интерес представляет соединение $C_{90}(35)Cl_{28}$ (D) (рис. 8, a), состоящее исключительно из „правильных“ систем № 1 и 2. В СОП этого соединения имеются лишь три ярко выраженные полосы поглощения с максимумами при 200, 250 и 300 nm. Очевидно, что это соединение представляет интерес для использования его в качестве активного элемента в лазерной технике.

Заключение

Таким образом, показано, что в сильно хлорированных фуллеренах атомы углерода в узлах присоединения переходят из гибридного состояния sp^2 в состояние sp^3 , в результате чего π -электронная система разбивается на несколько независимых друг от друга подсистем. Среди этих подсистем могут быть простые „правильные“ системы, димер и гексагон, имеющие ярко выраженные полосы поглощения с максимумами на длинах волн ~ 200 – 300 nm. Среди всех исследованных систем, на наш взгляд, наибольший интерес представляет соединение C₉₀(35)Cl₂₈ (D), π -электронная подсистема которого разбивается исключительно на димеры и гексагоны. Поэтому суммарный СОП этого соединения имеет только три узкие полосы поглощения с максимумами на длинах волн 200, 250 и 300 nm. Это обстоятельство делает такое соединение весьма интересным в плане его применения в качестве рабочего тела в лазерных технологиях.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] А.В. Елецкий. УФН, **170** (2), 113 (2000). DOI:10.3367/UFNr.0170.200002a.0113
- [2] S.I. Troyanov, S. Yang, C. Chen, E. Kemnitz. Chem. Eur. J., **17**, 10662 (2011). DOI: 10.1002/chem.201100908
- [3] 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). DOI: 10.1021/ja073181e
- [4] 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). DOI: 10.1002/chem.200700970
- [5] А.И. Мурзашев, А.П. Жуманазаров, И.Е. Кареев, В.П. Бубнов, А.С. Рябчикова. ФТТ, **65** (2), 334 (2023). DOI: 10.21883/FTT.2023.02.54312.502
- [6] N.V. Melnikova, A.I. Murzashev, T.E. Nazarova, E.O. Shadrin. Synth. Met., **220**, 292 (2016). DOI: 10.1016/j.synthmet.2016.06.024
- [7] А.И. Мурзашев, М.Ю. Кокурин, А.П. Жуманазаров, С.К. Паймеров. Опт. и спектр., **130** (6), 979 (2022). DOI: 10.21883/OS.2022.06.52643.2828-21
- [8] P.W. Fowler, D.E. Manolopoulos. *An Atlas of Fullerenes* (Oxford University Press, Oxford, 1995). 416 p.
- [9] T.O. Wehling, E. Sasioğlu, C. Friedrich, A.I. Lichtenstein, M.I. Katsnelson, S. Blügel. Phys. Rev. Lett., **106** (23), 236805 (2011). DOI: 10.1134/S0030400X20090143
- [10] J. Hubbard. Proc. Roy. Soc., **276**, 238 (1963). DOI: 10.1098/rspa.1963.0204
- [11] Р.О. Зайцев. *Диаграммные методы в теории сверхпроводимости и магнетизма* (Едиториал УРСС, Москва, 2004). 175 с.
- [12] T. Sagawa. J. Phys. Soc. Jpn., **21**, 49 (1966).
- [13] В.В. Лоскутов, Г.И. Миронов, Р.Р. Нигматуллин. Физика низких температур, **22** (3) 282 (1996).
- [14] Г.И. Миронов. ФТТ, **49** (3), 527 (2007).
- [15] Ю.А. Изюмов, Э.З. Курмаев. УФН, **178** (1), 25 (2008).
- [16] Р.О. Зайцев. Письма в ЖЭТФ, **94** (3), 224 (2011).
- [17] А.И. Мурзашев. ФТТ, **62** (3), 484 (2020). DOI: 10.21883/FTT.2020.03.49017.613
- [18] А.И. Мурзашев, М.Ю. Кокурин, С.К. Паймеров. Опт. и спектр., **128** (6), 1238 (2020). DOI: 10.21883/OS.2020.09.49858.41-20
- [19] А.И. Мурзашев, А.П. Жуманазаров. ФТТ, **64** (11), 1856 (2022). DOI: 10.21883/FTT.2022.11.53346.404