

Министерство общего и профессионального образования
Российской Федерации
Новосибирский ордена красного знамени государственный
университет

физический факультет

Кафедра физики низких температур

Левашов Валентин Александрович

Квалификационная работа
на соискание степени магистра

"Электронная структура линейных цепочек фуллеренов"

Научный руководитель:
к.ф.-м.н., с.н.с. Ремова Ангелина Александровна

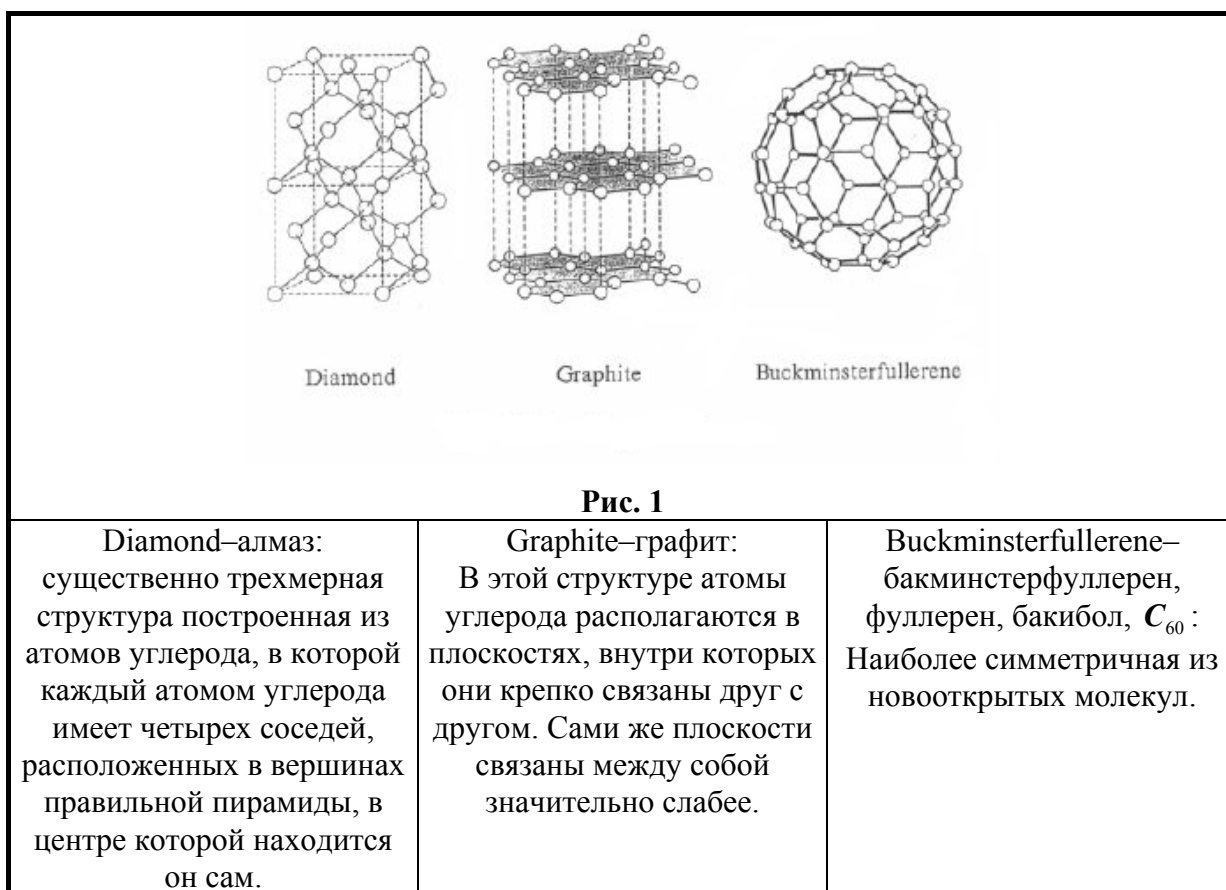
Работа выполнена в Институте Неорганической Химии СО РАН,
лаборатория статистической термодинамики конденсированных фаз.

Новосибирск 1997 г.

Введение.

Открытие и получение фуллеренов.

В 1985 году к в семействе графита и алмаза — двух хорошо известных форм углерода произошло грандиозное пополнение [1]. Этим пополнением явились макромолекулы фуллеренов, нанотрубок и эндоэдралов, которые быстро привлекли к себе пристальное внимание исследовательских лабораторий со всего мира. Этот интерес вызван совершенством их форм и, как следствие, необычностью свойств соединений на их основе.



Химия и физика этих молекул считается важной для понимания различных технологических процессов с их участием, например, катализа, окисления, горения. Кроме того, лабораторное изучение этих образований чрезвычайно актуально с точки зрения астрономии и космологии, поскольку некоторые небольшие кластеры были спектроскопически идентифицированы в атмосферах углеродных звезд, хвостах комет и межзвездном веществе. (Интерес Н. W. Kroto к спектральным линиям гигантских

углеродных звезд привел к эксперименту, результатом которого явилось открытие фуллеренов. Это открытие было вознаграждено нобелевской премией по химии (1996 года). До 1990 года фуллерены удавалось получать в таких ничтожных количествах, что говорить о каких-либо физических измерениях не приходилось. Ситуация резко изменилась после появления сообщений немецких и американских физиков [2, 3], в которых была предложена исключительно простая методика получения фуллерена в количествах, исчисляемых граммами. Суть предложенной Кретчмером и др. методики [2, 3], применяемой в настоящее время практически всеми исследователями без существенных изменений, сводится к выделению фуллерена из графитовой сажи. Для получения последней используется дуговой разряд между стержнями из химически чистого (пиролитического) графита. Разряд осуществляется в замкнутой камере в атмосфере какого-либо инертного газа (преимущественно гелия) при давлении 70–100 Тор. Затем сажа, накопившаяся на внутренних стенках испарительной камеры, собирается и помещается в неполярную жидкость, в качестве которой обычно используются бензол, бензофенол, толуол, циклогексан и т.п. Вещество, имеющее спектральные особенности, приписываемые бакиболу, представляет собой жидкий раствор от темно-красного до коричневого (в зависимости от концентрации) цвета. Дальнейшее выделение фуллерена производится после очистки жидкости от сажи и (жидкости) испарения растворителя при умеренном, медленном нагреве, после окончания которого в сосуде остается достаточно прозрачный темно-коричневый (до черного) кристаллический осадок в виде небольших стерженьков, таблеток, гексагональной формы снежинок. Это и есть искомый фуллерит состоящий из смеси C_{60} и C_{70} – причем количество последнего – 20%. Дальнейшая возгонка и массовое разделение позволяют уменьшить содержание примеси C_{70} до долей процента. Ученые Массачусетского технологического института предложили альтернативный способ получения C_{60} [4]: сжигать бензол в специальных камерах при $T = 1'500^{\circ} C$, после чего также получается смесь C_{60} и C_{70} , разделение которой производится уже стандартными способами.

По мнению ряда ученых, открытие фуллеренов можно сравнить с открытием бензола, а перспективы его применения широки и уникальны: новые смазочные материалы, перезаряжаемые электрические батареи, ионные ловушки для атомов различных (в том числе радиоактивных) элементов и многое-многое другое [5]. Открытие весной 1991 года проводимости и сверхпроводимости в твердых фуллеренах,

допированных щелочными металлами, (K_3C_{60} , Rb_3C_{60} , Na_2CsC_{60})–фуллеридах ознаменовало принципиально новый этап в изучении сверхпроводимости органических материалов [6]. В настоящее время температура сверхпроводящего перехода в фуллериде Rb_2CsC_{60} достигает 31 К [7, 5, 16].

Электронная структура C_{60} .

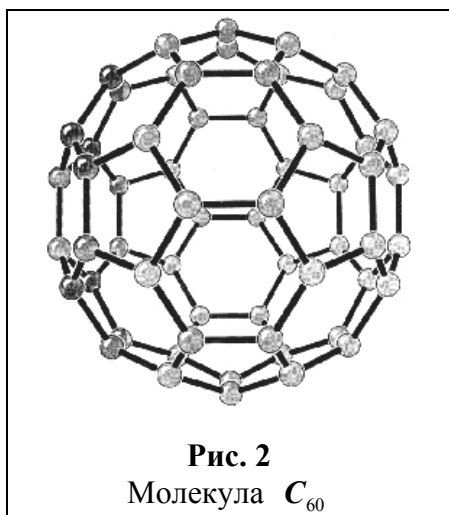
Наличием четырех состояний и четырех внешних электронов у атома углерода (негибризованное состояние, а также состояния sp , ps^2 , sp^3 гибридные состояния) обуславливает богатство построения смешанных атомных sp –орбиталей разной пространственной направленности и, как следствие, существование совершенно разных структур. В частности, sp^3 –гибридизация (т. е. смешение s –и всех p –функций) позволяет получить тетраэдрическую структуру, реализующуюся, например, в алмазе, молекуле метана CH_4 и т. п. При этом все орбиты, будучи направленными по линиям, соединяющим ядра C и C , либо C и H , оказываются σ –типа. В случае ps^2 –гибридизации (графит, этилен) три орбитали из s –и двух p –функций идут на формирование тригональных σ –связей, образуя, в конечном итоге, плоские структуры. Наконец, sp –гибридизация свойственна, например, ацетилену. В этих двух последних случаях несмешанные (т. е. негибризованные с s –состоянием) p –функции, оставаясь направленными перпендикулярно прочным σ –связям, идут на формирование относительно более слабых π –связей.

В молекуле C_{60} «работает» ps^2 –гибридизация [8] (помимо перечисленных гибридных состояний, существуют и переходные–именно такая ситуация реализуется в фуллерене. При этом степень гибридации согласно [9] равна $sp^{2.28}$). В фуллерене каждый атом углерода поставляет по три электрона для образования икосаэдрического каркаса σ –связей, а лепестки p –функций π –электронов направлены по линиям, соединяющим центр бакибола с образующими его атомами C .

В простейшем подходе считается, что электроны σ –связей сильно связаны, так что за все химические и оптические характеристики молекул отвечают валентные π –электроны, спектр которых может рассчитываться как в одноэлектронном приближении, так и с учетом межэлектронной корреляции.

Молекула фуллерена имеет форму усеченного икосаэдра и обладает I_h симметрией. Атомы углерода на поверхности C_{60} располагаются таким образом, что образуют 12 пятиугольников и 20 шестиугольников. В такой структуре все атомы углерода эквивалентны. Каждый пятиугольник на поверхности фуллерена окружен шестиугольниками, а каждый шестиугольник граничит с тремя пятиугольниками, чередуясь с тремя шестиугольниками. Если рассуждать в терминах двойных и одинарных связей, называя короткие связи двойными, а длинные одинарными, то все стороны пятиугольников образуются одинарными связями, в то время как на сторонах шестиугольников одинарные и двойные связи чередуются.

Напомним, что в группе I_h осей пятого порядка шесть, третьего–десять и второго–



пятнадцать, имеется также инверсия. Свойства представлений этой группы хорошо изучены: их размерности равны 1, 3, 4 и 5 [10]. Они, как известно, соответствуют возможному вырождению квантовых состояний молекулы C_{60} как целого. При этом группа I_h для C_{60} сохраняется даже в том случае, если не все стороны шестиугольников одинаковы, что существенно, поскольку не все химические связи, соединяющие атомы в вершинах шестиугольников эквивалентны—на сторонах шестиугольников двойные и одинарные связи чередуются.

Еще до возможности получения больших количеств C_{60} предпринималось много попыток изучить электронный спектр этой молекулы, а также определить ее равновесную конфигурацию в основном состоянии [11, 12, 13]. Эти, а также более поздние [14, 5] расчеты полностью подтвердили, что полая икосаэдрическая форма бакибола действительно отвечает наиболее глубокому максимуму полной энергии молекулы, при этом, как и следовало ожидать из качественных соображений, имеются два типа С–С связей:

Таблица 1.

Таблица 1.		
Связи	Эксперимент [5, 15, 16], Å	Теория [5,14,16], Å

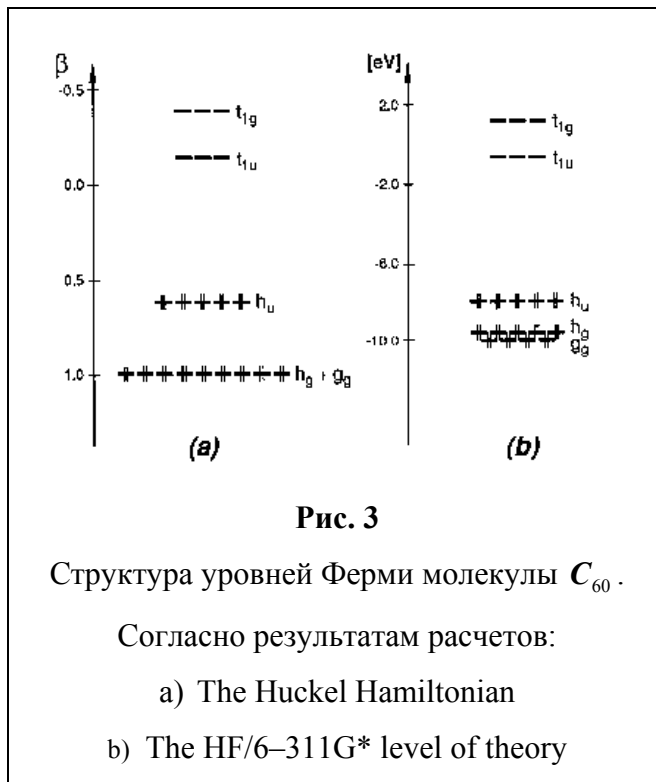
длинная (одинарная)	1,432(5)	1,45–1,47
короткая (двойная)	1,38 (9)	1,36–1,4

Средний радиус бакибола составляет 3,512 Å [15]. (для сравнения приведем длины C–C связей в алмазе–1,54 Å и графите–1,42 Å).

Несмотря на то, что реальные длины связей не равны между собой, исходная симметрия усеченного икосаэдра сохраняется. Вследствие высокой симметрии C_{60} , зная длины коротких– r_1 и длинных– r_2 связей, можно определить радиус молекулы C_{60} [16, 17]:

$$R = \frac{1}{2} \sqrt{\left[\tau^2 (r_1 + 2r_2)^2 + r_1^2 \right]}, \quad \tau = \frac{\sqrt{5} + 1}{2}.$$

Расчеты электронного спектра молекулы C_{60} при заданном расположении ее ядер выполняются обычно в π -электронном приближении и опираются на специфику



атомных $2s$ и $2p$ -состояний углерода, энергетическое расстояние между которыми, как правило, меньше энергии химической связи. Основное (многэлектронное) состояние молекулы C_{60} , в целом, определяется заполнением 60-шестьюдесятью π -электронами 30-ти нижайших одноэлектронных состояний (одноэлектронное приближение). Многочисленные расчеты показывают ([18, 19, 5, 16]), что расстояние между основным и первым возбужденным уровнями

молекулы составляет **1,7–1,9 эВ**.

Результаты расчета Ферми-уровней молекулы C_{60} по двум различным методикам представлены на рисунке (3) [16].

Согласно результатам расчета по методу Хюккеля, НОМО–(Наивысшая Занятая Молекулярная Орбиталь) вырождена пятикратно, а LUMO–(Наинизшая Незанятая

Молекулярная Орбиталь)–трехкратно. Также трехкратно вырождена орбиталь LUMO+1. Те же результаты относительно этих зон дает и “The HF/6–311G* level of theory”. Что касается уровня HUMO–1, то он, в рамках приближения Хюккеля, сливается с уровнем HUMO–2. В то время как в рамках HF/6–311G они остаются расположенными близко, но не сливаются.

Теоретико–групповой анализ симметрии электронных и электронно–колебательных состояний высокосимметричной молекулы C_{60} показывает, что практически все состояния этой молекулы вырождены [5,16]. Однако заполнение шестьюдесятью внешними π –электронами нижних состояний приводит к электронной структуре, когда последнее (наиболее высокое по энергии занятое состояние) пятикратновырожденное состояние оказывается полностью заполненным (рис. 3). Это, в свою очередь, свидетельствует о том, что основная многоэлектронная конфигурация молекулы C_{60} невырождена, а следовательно, стабильна относительно изменения своей симметрии, что подтверждается максимально высокой среди точечных групп симметрией I_h молекулы C_{60} . Первое незаполненное состояние t_{1u} этой молекулы вырождено трехкратно и, исходя из теоремы Яна–Теллера, это должно проявиться либо при электронном возбуждении молекулы, либо при ее ионизации [20]. Причиной этого является тот факт, что всякое симметричное расположение ядер в молекуле, определяет *определенную* симметрию электронной подсистемы молекулы и степень вырождения электронных состояний. Вырождение электронных состояний, в свою очередь, может быть снято в результате взаимодействия с колебаниями ядер *соответствующей* симметрии. В результате исходное симметричное расположение ядер оказывается неустойчивым, происходит спонтанная деформация молекулы. Для изолированной молекулы такая неустойчивость носит динамический характер, т.к. новых эквивалентных деформационных состояний, как правило, много. Учет кинетической энергии (нулевых колебаний) приводит к восстановлению исходной симметричной конфигурации молекулы. Поэтому говорят, что для изолированных молекул эффект Яна–Теллера носит динамический характер. Ситуация принципиально меняется, когда имеют дело с упорядоченными кристаллическими структурами. В этом случае дополнительная трансляционная симметрия может приводить к тому, что в кристаллических структурах эффект Яна–Теллера становится статическим и называется кооперативным эффектом Яна–Теллера.

Упомянем, наконец, работу Сайто и Ошиямы [21], в которой численно показано, что плотность заряда внутри бакибола практически равна нулю, а распределение π -электронов носит «поверхностный» характер.

Кристаллическая и зонная структура фуллеритов и фуллеридов.

Твердый фуллерит представляет собой молекулярный кристалл, в котором молекулы фуллерена удерживаются вместе связующим ван-дер-ваальсовым взаимодействием. Хорошо известны две фазы твердого C_{60} . Высокотемпературная фаза обладает гранцентрированной кубической решеткой (ГЦК) с элементарной ячейкой, содержащей 4 молекулы C_{60} . Эти четыре молекулы кристаллографически эквивалентны вследствие их очень быстрого непрерывающегося вращения. Эксперименты по нейтронному рассеянию указывают на отсутствие корреляции между вращательными движениями отдельных молекул. При охлаждении высокотемпературная фаза с быстро вращающимися молекулами совершает фазовый переход в низкотемпературную фазу. В низкотемпературной фазе вращение молекул C_{60} не является более непрерывным. Вместо этого молекулы совершают резкие повороты–вращательные скачки между эквивалентными, в силу их симметрии, положениями. Поскольку «вращение» молекул в низкотемпературной фазе в 30 раз медленнее, чем в высокотемпературной, четыре молекулы C_{60} , становятся кристаллически неэквивалентны, что приводит к простой кубической решетке. Эксперименты по нейтронной дифракции указывают на то, что минимуму энергии отвечает расположение молекул, при котором двойные связи молекул фуллеренов «смотрят» на «пятиугольники» соседних молекул. В зависимости от чистоты образцов и экспериментальных методов фазовый переход наблюдается в диапазоне температур 249–269 К при нормальном давлении. С ростом давления температура перехода увеличивается. Согласно различным экспериментам постоянная решетки варьируется от 14.1–14.2 Å. А расстояние между центрами соседних молекул составляет приблизительно 10 Å, что на 3 Å больше, чем сумма их радиусов [16, 5].

Интересный вывод о свойствах ГЦК решетки фуллерита сделан в работе [22], в которой был оценен объемный модуль его упругости, исходя из приведенных выше радиусов свободной молекулы и молекулы в кристалле, причем в качестве последнего выбиралась половина расстояния между ближайшими соседями. Оказалось, что

модуль упругости фуллерита превышает таковой для алмаза, так что при давлении ≈ 20 ГПа, фуллерит, согласно проведенным расчетам, должен быть тверже алмаза. С другой стороны, в работе [23] утверждается, что при не очень больших давлениях велика, наоборот, сжимаемость и при давлении ≈ 10 ГПа кристалл «теряет» около 25% своего объема, однако молекулы C_{60} остаются при этом стабильными.

Фуллерит—типичный молекулярный диэлектрик (его удельное сопротивление при комнатной температуре составляет 10^8 Ом•см [5]) с полностью заполненной молекулярной h_u -оболочкой, десять π -электронов которой формируют состояния также полностью заполненной валентной зоны кристалла. Изучения электрической проводимости приводят к ширине запрещенной зоны $\Delta E = 1.6$ эВ [24, 16], что находится в разумном согласии с оптическими измерениями величины щели: $\Delta E = 1.74$ эВ. [19, 16] Однако, указанные значения существенно меньше $\Delta E = 2.3$ эВ, полученной из эллипсометрических измерений [25, 16]. Расчеты по методу LDA [52,53], которые занижают величину диэлектрической щели предсказывают для ГЦК фазы фуллерита $\Delta E = (1.1-1.6)$ эВ. [16] Щель величины $\Delta E = 1.58$ эВ получена в модели жестких зон [16]. Как и ожидалось, вследствие слабого взаимодействия между отдельными молекулами, зоны твердого C_{60} оказываются узкими, почти не обладающими дисперсией. Ширины валентной и проводящей зон оказываются равными (0.55–0.59) и (0.40–0.54) эВ соответственно [16]. Ширина запрещенной зоны с ростом давления уменьшается. Согласно данным по электронной проводимости, ΔE уменьшается до 0.4 эВ при давлении 10 ГПа. Согласно LDA расчетам, ΔE равно 1.35, 0.99, 0.69 эВ при давлениях 0, 3 и 13 ГПа соответственно [16]. В монографии [16], приведены величины энергии кулоновского взаимодействия на одном узле в модели Хаббарда ($U = 1.6(2)$ эВ и $U = 0.8-1.3$ эВ), а также величина взаимодействия на соседних узлах ($V = 0.3-0.5$ эВ).

Относительно структур легированных фуллеритов $A_x C_{60}$ известно [5, 16], что в них молекулы C_{60} не теряют свою индивидуальность по мере роста x , а атомы металла занимают междоузлия ГЦК решетки. Если отвлечься от небольших искажений решетки, которые появляются при некоторых значениях x , то можно утверждать, что структура образцов базируется на ГЦК решетке. Размеры решетки возрастают по мере роста x , с одной стороны, и по мере роста радиуса допанта с другой. Первое возбужденное t_{1u} -состояние молекулы C_{60} , известное также из фотоэмиссионных

спектров [5, 16] , полностью свободно; оно начинает заполняться после введения в решетку доноров (в данном случае атомов одновалентного щелочного металла, превращающихся в ионы A^+), если их исходный однократно заполненный ns -уровень (n -главное квантовое число) лежит выше энергии первого возбужденного состояния молекулы. В кристалле t_{1u} -уровень раскрывается в сравнительно узкую [5, 16] зону, заполнение которой превращает молекулярный диэлектрик в молекулярный металл, свойства которого еще нельзя считать изученными с исчерпывающей глубиной.

Одной из особенностей фуллеритов является эффект перестройки их электронной структуры при допировании [28]. В работах [29, 30] методом фотоэмиссионной спектроскопии изучались процессы появления проводимости фуллеритов вследствие легирования последних, заселения электронами t_{1u} состояний и формирования величины энергии Ферми, как характеристики металла. Было показано, что одной из особенностей металлизации фуллерита является некоторое уменьшение энергетического расстояния между полностью заполненной h_u -и заполняющейся t_{1u} -зонами, из чего делается вывод, что приближение жестких (т. е. сохраняющих свои характерные параметры) зон может оказаться для этих новых систем непригодным. Результаты экспериментальных исследований, приведенные в работе [31], показывают, что электронная структура фуллеритов (A_xC_{60} , $A = K, Rb$) радикально изменяется в зависимости от степени допирования x . Наблюдается появление дополнительных структур и сдвиги пиков плотности электронных состояний, которые не могут быть описаны в модели жестких зон. К такому же выводу приводят результаты экспериментальных работ [32–36].

Стандартные зонные расчеты, например, модель жестких, зон дают плохие результаты, как правило, по трем причинам.

- 1) Необходимо учитывать электрон–электронные корреляции.
- 2) Отсутствие идеального дальнего порядка в кристаллических структурах.
- 3) Важна роль электрон–фононного взаимодействия, т.е. реализуется ситуация, когда изначально нельзя рассматривать электронные и фононные свойства независимо.

Зонная структура фуллеритов и фуллеридов отражает прежде всего, молекулярное строение высокосимметричной C_{60} . Поскольку валентная и проводящая зоны этих соединений формируется из 5-и и 3-хкратно вырожденных уровней молекулы C_{60} , то

принципиальную роль для таких соединений должен играть кооперативный эффект Яна–Теллера.

Линейные цепочки фуллеренов. Используемая модель.

В 1992 году К. Харигаи применил модель Су–Шриффера–Хигера (SSH)[37, 38], учитывающую электрон–фононное взаимодействие в приближении сильной связи, к изолированным молекулам C_{60} и C_{70} [39]. Было показано, что эта модель адекватно объясняет образование на нейтральной молекуле C_{60} длинных и коротких связей без понижения симметрии молекулы. и что симметрия понижается в случае ионизации или возбуждения молекулы. Вычислявшийся электронный спектр молекулы зависел от степени ионизации (допирования). Таким образом результаты расчета хорошо согласовывались с общими предсказаниями теоремы Яна–Теллера. Результаты наших вычислений, приведенные в первой части раздела “Результаты расчетов”, касающиеся изолированной молекулы C_{60} , во многом повторяют результаты работы Харигаи.

В 1995 году эта модель была обобщена на случай кристаллов фуллеридов с ГЦК решеткой [40]. Было показано, что изменение плотности электронных состояний вблизи поверхности Ферми и образование дополнительных уровней в запрещенной зоне при допировании может быть описано с помощью модели Су–Шриффера–Хигера и объяснено кооперативным эффектом Яна–Теллера.

В последнее время было обнаружено и исследовано большое число структурных и электронных фазовых переходов в фуллеридах. Так, начиная с 94 года, появилось большое число сообщений [41–48] о том, что при медленном охлаждении ГЦК решетка фуллеридов A_1C_{60} трансформируется в орторомбическую, которая является стабильной при температуре $T < 350K$. При этом расстояние между центрами молекул вдоль кристаллографического вектора a составляет лишь 9.1-9.3 Å, (рис. 4).

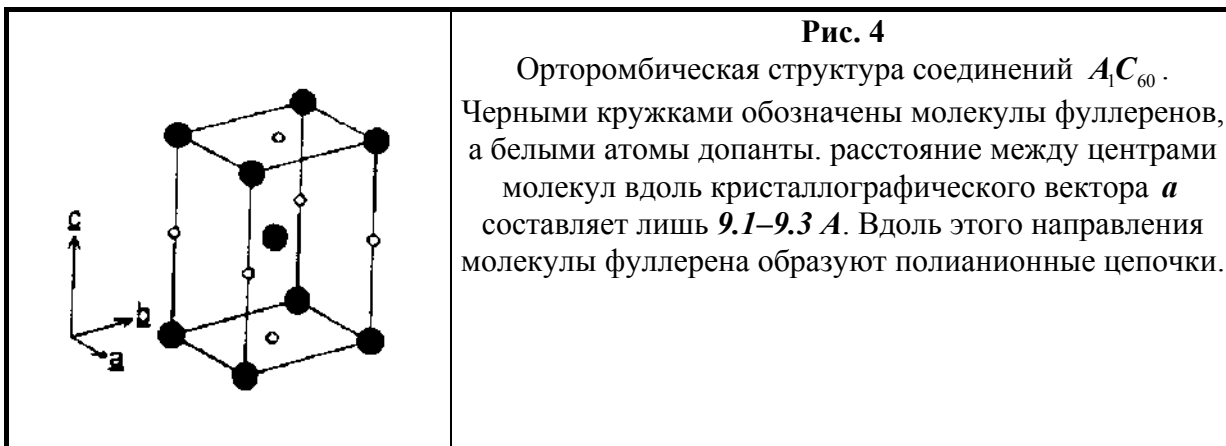
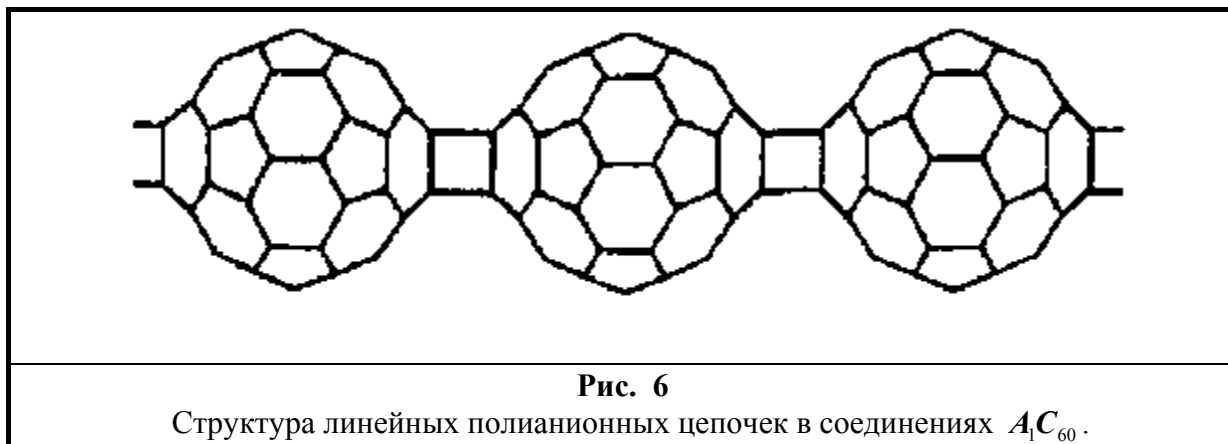


Рис. 5
 Микрофотография волокон, полученных при растворении A_1C_{60} в толуоле. Длина некоторых волокон достигает 125 мкм.

Авторы работы [41] растворяли, полученное по особой методике, вещество с химическим составом A_1C_{60} в толуоле. При его растворении оставался осадок, состоящий из связанных между собой волокон, длина которых достигала 125 мкм, (рис.5). Если предположить, что линейные цепочки образуются вдоль волокон, то степень полимеризации молекул C_{60} в них может превысить 100'000.

Сейчас хорошо установлено, что в структурах A_1C_{60} молекулы фуллерена образуют

полианионные цепочки, в которых все молекулы ориентированы и заряжены одинаково. В таких структурах происходит практически полный перенос заряда с атомов щелочного металла на молекулы []. Таким образом, на каждую молекулу фуллерена в соединениях A_1C_{60} приходится по одному дополнительному электрону. Механизм образования таких цепочек связывают с возникновением ковалентной связи между молекулами фуллерена в цепочке. В настоящее время структура таких полианионных цепочек хорошо установлена, (рис. 6), [41-48].



Полимерные–ковалентные связи образуются, если две двойные связи, принадлежащие двум ближайшим молекулам параллельны и пересекают межмолекулярную ось.

За последние два года появились сообщения о наблюдении линейно полимеризованных молекул фуллеренов в аморфных структурах фуллерита при высоких давлениях и температурах [49–51]. Детали их образования и строения пока недостаточно хорошо изучены.

Цель работы:

Целью этой работы являлся самосогласованный численный расчет электронной структуры, распределения зарядов и конфигурации ядер в линейных цепочках фуллеренов с учетом кооперативного эффекта Яна–Теллера в рамках обобщенной SSH модели.

При проведении расчетов предполагалось, что полимерные и полианионные цепочки обладают структурой представленной на рисунке (6).

Гамильтониан модели.

Модель рассматривает только π -электроны, считая что σ -электроны обеспечивают связь атомов углерода в молекулу и определяют ее упругие свойства. Гамильтониан модели (1) состоит из трех частей. (2) и (3) характеризует энергию π -электронов, отвечая за перескок π -электронов между соседними атомами углерода. (2)–отвечает за перескок π -электронов между соседними атомами углерода расположенными на одной и той же молекуле. $c_{l,s}^m$ – оператор уничтожения электрона со спином s на атоме l на молекуле m , $c_{l,s}^{m+}$ –оператор рождения электрона. Интеграл перескока $(t - \alpha\rho_{ll'}^m)$ между соседними атомами на молекуле зависит от величины деформации связи– $\rho_{ll'}^m$ между этими атомами . Если $\rho_{ll'}^m < 0$, то длина связи уменьшилась, а интеграл перескока увеличился. t –интеграл перескока при отсутствии деформации, α -константа электрон–фононного взаимодействия. Сумма по $\sum_l \sum_{l'}$ означает суммирование по всем атомам l и всем атомам l' . Скобка $\langle ll' \rangle$ равна единице если l и l' ближайšie атомы–в противном случае она равна нулю. $\frac{1}{2}$ перед суммами появляется из–за того, что при таком суммировании каждая связь учитывается дважды. Сумма по m означает сумму по всем молекулам в цепочке. (3)–отвечает за перескок между ближайшими атомами углерода расположенными на соседних молекулах. T – межмолекулярный интеграл перескока. Скобка $\langle n_m, n_{m'} \rangle$ равна единице для ближайших атомов n_m и $n_{m'}$ расположенных на соседних молекулах m , m' и равна нулю в остальных случаях. Сумма по m и m' означает, что для каждого атома n_m на молекуле m мы должны учесть возможность перескока на соседний атом $n_{m'}$, расположенный на молекуле m' . При этом мы должны суммировать по всем атомам $n_{m'}$ молекулы m' и по всем молекулам m' ближайшим к m . (4)–потенциальная энергия деформации решетки в гармоническом приближении. Условие (5) означает, что только электрон–фононное взаимодействие приводит к изменению длин связей между атомами.

$\hat{H} = \hat{H}_{el,el-ph}^{in} + \hat{H}_{el}^{ex} + \hat{H}_{ph}^{in} \quad ,$	(1)
---	-----

$\hat{H}_{el,el-ph}^{in} = -\frac{1}{2} \sum_m \sum_l \sum_{l',s} \langle ll' \rangle (t - \alpha \rho_{ll'}^m) c_{l,s}^{m+} c_{l',s}^m + H.c. \quad ,$	(2)
$\hat{H}_{el}^{ex} = -\frac{1}{2} T \sum_{m,m'} \sum_{n_m, n_{m'}, s} \langle n_m, n_{m'} \rangle c_{n,s}^{m+} c_{n',s}^{m'} + H.c. \quad ,$	(3)
$H_{ph} = \frac{\kappa}{2} \frac{1}{2} \sum_m \sum_{ll'} \langle ll' \rangle (\rho_{ll'}^m)^2 \quad ,$	(4)
$\sum_{ij} \langle ij \rangle \rho_{ij}^m = 0 \quad .$	(5)

Целью дальнейших выкладок является построение алгоритма для самосогласованного численного расчета электронного спектра и ян-теллеровских искажений связей в линейных цепочках C_{60} . Для этого строится матрица гамильтониана системы, зависящая от $\rho_{ll'}^m$, собственными векторами которой будут являться электронные волновые функции, а ее собственные значения будут характеризовать электронный спектр цепочки. Также выводится уравнение определяющее $\rho_{ll'}^m$ по известным электронным волновым функциям. Эти два уравнения образуют систему для численного расчета.

Переходим в 1, 2, 3, 4 от суммирования по прямой решетке к суммированию по обратной решетке с помощью стандартных преобразований:

$c_{l,s}^{m+} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{a}_m} c_{l,s}^{\mathbf{k}+} \quad ,$	$c_{l,s}^m = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{a}_m} c_{l,s}^{\mathbf{k}} \quad .$
$c_{l,s}^{\mathbf{k}+} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_m e^{-i\mathbf{k}\mathbf{a}_m} c_{l,s}^{m+} \quad ,$	$c_{l,s}^{\mathbf{k}} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_m e^{i\mathbf{k}\mathbf{a}_m} c_{l,s}^m \quad .$

В силу трансляционной инвариантности величины деформаций на всех молекулах в цепочке одни и те же $\rho_{ll'}^m = \rho_{ll'}$.

Переходя в (2) к импульсному представлению и используя

$$\frac{1}{N} \sum_m e^{i(\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2) \mathbf{a}_m} = \delta_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2} \quad ,$$

имеем:

$$\begin{aligned} \hat{H}_{el, el-ph}^{in} &= -\frac{1}{2} \sum_m \sum_l \sum_{l', s} \langle ll' \rangle (t - \alpha \rho_{ll'}^m) c_{l,s}^{m+} c_{l',s}^m + H.c. = \\ &= -\frac{1}{2} \sum_m \sum_l \sum_{l', s} \langle ll' \rangle (t - \alpha \rho_{ll'}^m) \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}_1} e^{i\mathbf{k}_1 \mathbf{a}_m} c_{l,s}^{\mathbf{k}_1+} \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}_2} e^{-i\mathbf{k}_2 \mathbf{a}_m} c_{l',s}^{\mathbf{k}_2} + H.c. = \\ &= -\frac{1}{2} \sum_l \sum_{l', s} \langle ll' \rangle (t - \alpha \rho_{ll'}^m) \sum_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2} c_{l,s}^{\mathbf{k}_1+} c_{l',s}^{\mathbf{k}_2} \frac{1}{N} \sum_m e^{i(\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2) \mathbf{a}_m} + H.c. = \\ &= -\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} \sum_l \sum_{l', s} \langle ll' \rangle (t - \alpha \rho_{ll'}^m) c_{l,s}^{\mathbf{k}+} c_{l',s}^{\mathbf{k}} + H.c. \quad . \end{aligned}$$

Для части гамильтониана, отвечающей за межмолекулярный перескок (3) :

$$\begin{aligned} \hat{H}_{el}^{ex} &= -\frac{1}{2} T \sum_{m, m'} \sum_{n_m, n_{m'}, s} \langle n_m, n_{m'} \rangle c_{n,s}^{m+} c_{n',s}^{m'} + H.c. = \\ &= -\frac{1}{2} T \sum_{m, m'} \sum_{n_m, n_{m'}, s} \langle n_m, n_{m'} \rangle \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}_1} e^{i\mathbf{k}_1 \mathbf{a}_m} c_{n,s}^{\mathbf{k}_1+} \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}_2} e^{-i\mathbf{k}_2 \mathbf{a}_{m'}} c_{n',s}^{\mathbf{k}_2} + H.c. = \\ &= -\frac{1}{2} T \sum_{\mathbf{k}_1} \sum_{\mathbf{k}_2} \sum_{n_m, n_{m'}, s} \langle n_m, n_{m'} \rangle c_{n,s}^{\mathbf{k}_1+} c_{n',s}^{\mathbf{k}_2} \frac{1}{N} \sum_{m, m'} e^{i\mathbf{k}_1 \mathbf{a}_m} e^{-i\mathbf{k}_2 \mathbf{a}_{m'}} + H.c. = \\ &= -\frac{1}{2} T \sum_{\mathbf{k}_1} \sum_{\mathbf{k}_2} \sum_{n_m, n_{m'}, s} \langle n_m, n_{m'} \rangle c_{n,s}^{\mathbf{k}_1+} c_{n',s}^{\mathbf{k}_2} \frac{1}{N} \sum_m \sum_{\mathbf{a}} e^{i\mathbf{k}_1 \mathbf{a}_m} e^{-i\mathbf{k}_2 (\mathbf{a}_m + \mathbf{a})} + H.c. = \\ &= -\frac{1}{2} T \sum_{\mathbf{k}_1} \sum_{\mathbf{k}_2} \sum_{n_m, n_{m'}, s} \langle n_m, n_{m'} \rangle c_{n,s}^{\mathbf{k}_1+} c_{n',s}^{\mathbf{k}_2} \sum_{\mathbf{a}} e^{-i\mathbf{k}_2 \mathbf{a}} \frac{1}{N} \sum_m e^{i(\mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_1) \mathbf{a}_m} + H.c. = \\ &= -\frac{1}{2} T \sum_{\mathbf{k}_1} \sum_{\mathbf{k}_2} \sum_{n_m, n_{m'}, s} \langle n_m, n_{m'} \rangle c_{n,s}^{\mathbf{k}_1+} c_{n',s}^{\mathbf{k}_2} \sum_{\mathbf{a}} e^{-i\mathbf{k}_2 \mathbf{a}} \frac{1}{N} \sum_m e^{i(\mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_1) \mathbf{a}_m} + H.c. = \\ &= -\frac{1}{2} T \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{a}} \sum_{n_m, n_{m'}, s} \langle n_m, n_{m'} \rangle e^{-i\mathbf{k} \mathbf{a}} c_{n,s}^{\mathbf{k}+} c_{n',s}^{\mathbf{k}} + H.c. \quad , \end{aligned}$$

здесь $\mathbf{a}_{m'} = \mathbf{a}_m + \mathbf{a}$, где \mathbf{a} вектор проведенный из центра молекулы m в центр молекулы m' .

В итоге гамильтониан модели в \mathbf{k} –представлении имеет вид:

$$H = H_{el,el-ph}^{in} + H_{el}^{ex} + H_{ph}^{in} \quad ,$$

$$H_{el,el-ph}^{in} = -\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} \sum_l \sum_{l',s} \langle ll' \rangle (t - \alpha \rho_{ll'}^m) c_{l,s}^{\mathbf{k}+} c_{l',s}^{\mathbf{k}} + H.c. \quad ,$$

$$H_{el}^{ex} = -\frac{1}{2} T \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{a}} \sum_{n_m, n_{m'}, s} \langle n_m, n_{m'} \rangle e^{-i\mathbf{k}\mathbf{a}} c_{n,s}^{\mathbf{k}+} c_{n',s}^{\mathbf{k}} + H.c. \quad ,$$

$$H_{ph} = \frac{K}{2} \sum_m \sum_{\langle ll' \rangle} (\rho_{ll'}^m)^2 \quad .$$

$$\hat{H}_{el,el-ph} \psi(\mathbf{k}) = \varepsilon(\mathbf{k}) \psi(\mathbf{k}) \quad .$$

Собственные функции диагонализующие гамильтониан ищем в виде:

$$\psi_{l,s}(\mathbf{k}) = c_{l,s}^{\mathbf{k}+} |0\rangle$$

Используя антикоммутирующие соотношения для операторов рождения и уничтожения ферми-частиц:

$$\{c_{l,s}^{\mathbf{k}} c_{l',s'}^{\mathbf{k}'+}\} = c_{l,s}^{\mathbf{k}} c_{l',s'}^{\mathbf{k}'+} + c_{l',s'}^{\mathbf{k}'+} c_{l,s}^{\mathbf{k}} = \delta_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} \delta_{l,l'} \delta_{s,s'} \quad ,$$

преобразуем внутримолекулярную электронную часть гамильтониана:

$$H_{el,el-ph}^{in} \psi_{l,s}(\mathbf{k}) = \left(-\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}_1} \sum_{l'} \sum_{l'',s'} \langle l'l'' \rangle (t - \alpha \rho_{l'l''}^m) c_{l',s'}^{\mathbf{k}_1+} c_{l'',s'}^{\mathbf{k}_1} + H.c. \right) \psi_{l,s}(\mathbf{k}) =$$

$$= -\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}_1} \sum_{l'} \sum_{l'',s'} \langle l'l'' \rangle (t - \alpha \rho_{l'l''}^m) (c_{l',s'}^{\mathbf{k}_1+} c_{l'',s'}^{\mathbf{k}_1} + c_{l'',s'}^{\mathbf{k}_1+} c_{l',s'}^{\mathbf{k}_1}) c_{l,s}^{\mathbf{k}+} |0\rangle =$$

$$= -\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}_1} \sum_{l'} \sum_{l'',s'} \langle l'l'' \rangle (t - \alpha \rho_{l'l''}^m) \left[\underbrace{c_{l',s'}^{\mathbf{k}_1+} (\delta_{\mathbf{k},\mathbf{k}_1} \delta_{l,l''} \delta_{s,s'} - c_{l,s}^{\mathbf{k}+} c_{l',s'}^{\mathbf{k}_1})}_{c_{l',s'}^{\mathbf{k}_1+} c_{l,s}^{\mathbf{k}+}} + \underbrace{c_{l'',s'}^{\mathbf{k}_1+} (\delta_{\mathbf{k},\mathbf{k}_1} \delta_{l,l'} \delta_{s,s'} - c_{l,s}^{\mathbf{k}+} c_{l',s'}^{\mathbf{k}_1})}_{c_{l'',s'}^{\mathbf{k}_1+} c_{l,s}^{\mathbf{k}+}} \right] |0\rangle =$$

$$= -\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}_1} \sum_{l'} \sum_{l'',s'} \langle l'l'' \rangle (t - \alpha \rho_{l'l''}^m) \left[\delta_{\mathbf{k},\mathbf{k}_1} \delta_{l,l''} \delta_{s,s'} c_{l',s'}^{\mathbf{k}_1+} + \delta_{\mathbf{k},\mathbf{k}_1} \delta_{l,l'} \delta_{s,s'} c_{l'',s'}^{\mathbf{k}_1+} \right] |0\rangle =$$

$$= -\sum_{l'} \langle l,l' \rangle (t - \alpha \rho_{ll'}) c_{l',s}^{\mathbf{k}+} |0\rangle \quad .$$

Таким образом:

$$H_{el,el-ph}^{in} \psi_{l,s}(\mathbf{k}) = -\sum_{l'} \langle l,l' \rangle (t - \alpha \rho_{ll'}) c_{l',s}^{\mathbf{k}+} |0\rangle = -\sum_{l'} \langle l,l' \rangle (t - \alpha \rho_{ll'}) \psi_{l',s}(\mathbf{k}) \quad .$$

В случае межмолекулярной электронной части гамильтониана имеем:

$$\begin{aligned}
H_{el}^{ex} \psi_{l,s}(\mathbf{k}) &= \left(-\frac{1}{2} T \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{a}} \sum_{n_m, n_{m'}, s} \langle n_m, n_{m'} \rangle e^{-i\mathbf{k}\mathbf{a}} c_{n,s}^{\mathbf{k}+} c_{n',s}^{\mathbf{k}} + H.c. \right) \psi_{l,s}(\mathbf{k}) = \\
& -\frac{1}{2} T \sum_{\mathbf{k}_1, \mathbf{a}} \sum_{n_m, n_{m'}, s} \langle n_m, n_{m'} \rangle \left(e^{-i\mathbf{k}_1 \mathbf{a}} c_{n,s'}^{\mathbf{k}_1+} c_{n',s'}^{\mathbf{k}_1} + e^{i\mathbf{k}_1 \mathbf{a}} c_{n',s'}^{\mathbf{k}_1+} c_{n,s'}^{\mathbf{k}_1} \right) \psi_{l,s}(\mathbf{k}) = \\
& -\frac{1}{2} T \sum_{\mathbf{k}_1, \mathbf{a}} \sum_{n_m, n_{m'}, s} \langle n_m, n_{m'} \rangle \left(e^{-i\mathbf{k}_1 \mathbf{a}} c_{n,s'}^{\mathbf{k}_1+} c_{n',s'}^{\mathbf{k}_1} + e^{i\mathbf{k}_1 \mathbf{a}} c_{n',s'}^{\mathbf{k}_1+} c_{n,s'}^{\mathbf{k}_1} \right) c_{l,s}^{\mathbf{k}+} |0\rangle = \\
& -\frac{1}{2} T \sum_{\mathbf{k}_1, \mathbf{a}} \sum_{n_m, n_{m'}, s} \langle n_m, n_{m'} \rangle \left[e^{-i\mathbf{k}_1 \mathbf{a}} c_{n,s'}^{\mathbf{k}_1+} \left(\delta_{l,n'} \delta_{s,s'} \delta_{\mathbf{k}, \mathbf{k}_1} - c_{l,s}^{\mathbf{k}+} c_{n',s'}^{\mathbf{k}_1} \right) + \right. \\
& \left. + e^{i\mathbf{k}_1 \mathbf{a}} c_{n',s'}^{\mathbf{k}_1+} \left(\delta_{l,n} \delta_{s,s'} \delta_{\mathbf{k}, \mathbf{k}_1} - c_{l,s}^{\mathbf{k}+} c_{n,s'}^{\mathbf{k}_1} \right) \right] |0\rangle = \\
& -\frac{1}{2} T \sum_{\mathbf{k}_1, \mathbf{a}} \sum_{n_m, n_{m'}, s} \langle n_m, n_{m'} \rangle \left[e^{-i\mathbf{k}_1 \mathbf{a}} c_{n,s'}^{\mathbf{k}_1+} \left(\delta_{l,n'} \delta_{s,s'} \delta_{\mathbf{k}, \mathbf{k}_1} \right) + e^{i\mathbf{k}_1 \mathbf{a}} c_{n',s'}^{\mathbf{k}_1+} \left(\delta_{l,n} \delta_{s,s'} \delta_{\mathbf{k}, \mathbf{k}_1} \right) \right] |0\rangle = \\
& -\frac{1}{2} T \sum_{\mathbf{a}} \sum_{n_m, n_{m'}, s} \langle n_m, n_{m'} \rangle \left[e^{-i\mathbf{k}\mathbf{a}} c_{n,s}^{\mathbf{k}+} \left(\delta_{l,n'} \right) + e^{i\mathbf{k}\mathbf{a}} c_{n',s}^{\mathbf{k}+} \left(\delta_{l,n} \right) \right] |0\rangle = \\
& -\frac{1}{2} T \sum_{\mathbf{a}} \sum_{n_m, n_{m'}, s} \langle n_m, n_{m'} \rangle \left[e^{-i\mathbf{k}\mathbf{a}} \delta_{l,n'} c_{n,s}^{\mathbf{k}+} |0\rangle + e^{i\mathbf{k}\mathbf{a}} \delta_{l,n} c_{n',s}^{\mathbf{k}+} |0\rangle \right] = \\
& -\frac{1}{2} T \sum_{\mathbf{a}} \left[\sum_{n_m, n_{m'}, s} \langle n_m, n_{m'} \rangle e^{-i\mathbf{k}\mathbf{a}} \delta_{l,n'} c_{n,s}^{\mathbf{k}+} |0\rangle + \sum_{n_m, n_{m'}, s} \langle n_m, n_{m'} \rangle e^{i\mathbf{k}\mathbf{a}} \delta_{l,n} c_{n',s}^{\mathbf{k}+} |0\rangle \right] = \\
& -\frac{1}{2} T \sum_{\mathbf{a}} \left[\sum_{n_m} \langle n_m, l_{m'} \rangle e^{-i\mathbf{k}\mathbf{a}} c_{n,s}^{\mathbf{k}+} |0\rangle + \sum_{n_{m'}} \langle l_m, n_{m'} \rangle e^{-i\mathbf{k}\mathbf{a}} c_{n',s}^{\mathbf{k}+} |0\rangle \right] = \\
& -\frac{1}{2} T \sum_{\mathbf{a}} \left[\sum_{n_m} \langle n_m, l_{m'} \rangle e^{-i\mathbf{k}\mathbf{a}} \psi_{n,s}(\mathbf{k}) + \sum_{n_{m'}} \langle l_m, n_{m'} \rangle e^{i\mathbf{k}\mathbf{a}} \psi_{n',s}(\mathbf{k}) \right] = \\
& -\frac{1}{2} T \sum_{\mathbf{a}} \left[\sum_{n_{m'}} \langle l_m, n_{m'} \rangle e^{-i\mathbf{k}\mathbf{a}} \psi_{n',s}(\mathbf{k}) + \sum_{n_{m'}} \langle l_m, n_{m'} \rangle e^{i\mathbf{k}\mathbf{a}} \psi_{n',s}(\mathbf{k}) \right] = \\
& -\frac{1}{2} T \sum_{\mathbf{a}} \sum_{n_{m'}} \langle l_m, n_{m'} \rangle \left[e^{-i\mathbf{k}\mathbf{a}} + e^{i\mathbf{k}\mathbf{a}} \right] \psi_{n',s}(\mathbf{k}) = \\
& = - T \sum_{\mathbf{a}} \sum_{n_{m'}} \langle l_m, n_{m'} \rangle \cos(\mathbf{k}\mathbf{a}) \psi_{n',s}(\mathbf{k}) .
\end{aligned}$$

В итоге:

$$H_{el}^{ex} \psi_{l,s}(\mathbf{k}) = -T \sum_{\mathbf{a}} \sum_{n'_m} \langle l_m, n'_m \rangle \cos(\mathbf{ka}) \psi_{n',s}(\mathbf{k})$$

Сумма по n'_m , означает сумму по всем атомам расположенным на молекуле m' , являющейся ближайшей к молекуле m . \mathbf{a} –вектор поведенный из центра молекулы m в центр молекулы m' . Обозначение $\langle l_m, n'_m \rangle$ –равно единице для ближайших атомов и равно нулю в остальных случаях. В принятой нами геометрии линейных цепочек, у каждой молекулы есть четыре атома с которых возможен перескок на две соседние молекулы.

Объединяя результаты для внутримолекулярного и межмолекулярного интегралов перескока получим матричное уравнение для определения волновых функций при известных ян–теллеровских искажениях.

$$\begin{aligned} (H_{el,el-ph}^{in} + H_{el}^{ex}) \psi_{l,s}(\mathbf{k}) &= - \sum_{l'} \langle l, l' \rangle (t - \alpha \rho_{ll'}) \psi_{l',s}(\mathbf{k}) - \\ &- T \sum_{\mathbf{a}} \sum_{n'_m} \langle l_m, n'_m \rangle \cos(\mathbf{ka}) \psi_{n',s}(\mathbf{k}) = - \\ &= - \sum_{l'} \left[\langle l, l' \rangle (t - \alpha \rho_{ll'}) + T \sum_{\mathbf{a}} \sum_{l'_m} \langle l_m, l'_m \rangle \cos(\mathbf{ka}) \right] \psi_{l',s}(\mathbf{k}) = \varepsilon(\mathbf{k}) \psi_{l,s}(\mathbf{k}). \end{aligned} \quad (6)$$

Поскольку l и l' могут принимать 60 (число атомов на поверхности C_{60}) различных значений, то размерность этой матрицы 60×60 . У нее 60 собственных значений $\varepsilon^\mu(\mathbf{k})$ и 60 собственных векторов $\psi_{l,s}^\mu$. μ –принимает значения от 1 до 60.

Согласно налагаемому условию нормировки:

$$\sum_l \psi_{l,s}^{\mu*}(\mathbf{k}) \psi_{l,s}^\mu(\mathbf{k}) = 1 \quad ,$$

энергия μ –го уровня определяется:

$$\varepsilon^\mu \sum_l \psi_{l,s}^{\mu*}(\mathbf{k}) \psi_{l,s}^\mu(\mathbf{k}) = \sum_l \psi_{l,s}^{\mu*}(\mathbf{k}) \hat{H} \psi_{l,s}^\mu(\mathbf{k}) = \varepsilon^\mu .$$

В настоящее время существует большое число компьютерных программ, которые по известной матрице находят ее собственные значения и вектора. Одна из таких программ была использована в этой работе. В данном случае важно то, что как только матрица гамильтониана построена, сразу же становится известным ее электронный спектр и волновые функции π –

электронов, которые, однако, еще не согласованы с ян–теллеровскими искажениями.

Второе уравнение для самосогласованного расчета получается из требования минимума полной энергии системы, при условии (5). Выражение для полной энергии системы имеет вид:

$$E = E_{el} + E_{ph} \quad ,$$

$$E_{el} = \sum_{\mu, \mathbf{k}, s}^{occ} \varepsilon^{\mu}(\mathbf{k}) \quad ,$$

$$E_{ph} = \frac{N\kappa}{2} \frac{1}{2} \sum_n \sum_m \langle n, m \rangle (\rho_{n,m})^2 \quad ,$$

$$E = \sum_{\mu, \mathbf{k}, s}^{occ} \varepsilon^{\mu}(\mathbf{k}) + \frac{N\kappa}{2} \frac{1}{2} \sum_n \sum_m \langle n, m \rangle (\rho_{n,m})^2 \quad ,$$

$$\sum_{\langle i, j \rangle} \rho_{ij} = \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \langle i, j \rangle \rho_{i,j} = 0 \quad .$$

Здесь N количество молекул в цепочке—число различных значений волнового вектора.

Условный экстремум полной энергии системы (Экстремум при условии 5) можно находить исследуя на абсолютный экстремум функцию Лагранжа $[\Phi]$:

$$\tilde{E} = E(\rho_{i,j}) - \lambda \sum_{\langle i, j \rangle} \rho_{i,j}$$

Дифференцируя по $\rho_{i,j}$ находим:

$$\frac{\partial \tilde{E}}{\partial \rho_{i,j}} = \frac{\partial E_{el}(\rho_{n,m})}{\partial \rho_{i,j}} + \frac{N\kappa}{2} \frac{1}{2} \sum_n \sum_m \langle n, m \rangle \frac{\partial (\rho_{n,m})^2}{\partial \rho_{i,j}} - \lambda \sum_n \sum_m \langle n, m \rangle \frac{\partial (\rho_{n,m})}{\partial \rho_{i,j}} \quad ,$$

$$\frac{\lambda}{2} \sum_n \sum_m \langle n, m \rangle \frac{\partial (\rho_{n,m})}{\partial \rho_{i,j}} = \frac{\lambda}{2} \sum_n \sum_m \langle n, m \rangle \delta_{n,i} \delta_{m,j} = \frac{\lambda}{2} \quad ,$$

$$\frac{N\kappa}{2} \frac{1}{2} \sum_n \sum_m \langle n, m \rangle \frac{\partial (\rho_{n,m})^2}{\partial \rho_{i,j}} = \frac{N\kappa}{2} \frac{1}{2} \sum_n \sum_m \langle n, m \rangle 2\rho_{n,m} \delta_{n,i} \delta_{m,j} = \frac{N\kappa}{2} \rho_{ij} \quad ,$$

$$\frac{\partial E_{el}(\rho_{n,m})}{\partial \rho_{i,j}} = \frac{\partial}{\partial \rho_{i,j}} \left(\sum_{\mu, \mathbf{k}, s}^{occ} \varepsilon^{\mu}(\mathbf{k}) \right) = \sum_{\mu, \mathbf{k}, s}^{occ} \frac{\partial \varepsilon^{\mu}(\mathbf{k})}{\partial \rho_{i,j}} \quad .$$

Согласно формуле (6):

$$\begin{aligned} \mathcal{E}^\mu(\mathbf{k}) &= - \sum_l \psi_{l,s}^{\mu*}(\mathbf{k}) \sum_{l'} \left[\langle l, l' \rangle (t - \alpha \rho_{ll'}) + T \sum_{\mathbf{a}} \sum_{l'_m} \langle l_m, l'_m \rangle \cos(\mathbf{ka}) \right] \psi_{l',s}^\mu(\mathbf{k}) , \\ \frac{\partial \mathcal{E}^\mu(\mathbf{k})}{\partial \rho_{i,j}} &= - \sum_l \psi_{l,s}^{\mu*}(\mathbf{k}) \sum_{l'} \left[\langle l, l' \rangle (-\alpha) \frac{\partial \rho_{ll'}}{\partial \rho_{ij}} \right] \psi_{l',s}^\mu(\mathbf{k}) = \\ &= \alpha \sum_l \psi_{l,s}^{\mu*}(\mathbf{k}) \sum_{l'} \left[\langle l, l' \rangle (\delta_{li} \delta_{lj} + \delta_{lj} \delta_{li}) \right] \psi_{l',s}^\mu(\mathbf{k}) = \\ &= \alpha \left(\psi_{i,s}^{\mu*}(\mathbf{k}) \psi_{j,s}^\mu(\mathbf{k}) + \psi_{j,s}^{\mu*}(\mathbf{k}) \psi_{i,s}^\mu(\mathbf{k}) \right) . \end{aligned}$$

Следовательно:

$$\frac{\partial E_{el}(\rho_{n,m})}{\partial \rho_{i,j}} = \sum_{\mu, \mathbf{k}, s}^{occ} \alpha \left(\psi_{i,s}^{\mu*}(\mathbf{k}) \psi_{j,s}^\mu(\mathbf{k}) + \psi_{j,s}^{\mu*}(\mathbf{k}) \psi_{i,s}^\mu(\mathbf{k}) \right) .$$

Таким образом:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \tilde{E}}{\partial \rho_{i,j}} &= \frac{\partial E_{el}(\rho)}{\partial \rho_{i,j}} + \frac{N\kappa}{2} \rho_{i,j} - \frac{\lambda}{2} = \\ &= \alpha \sum_{\mu, \mathbf{k}, s}^{occ} \left[\psi_{j,s}^{\mu*}(\mathbf{k}) \psi_{i,s}^\mu(\mathbf{k}) + \psi_{i,s}^{\mu*}(\mathbf{k}) \psi_{j,s}^\mu(\mathbf{k}) \right] + \frac{N\kappa}{2} \rho_{i,j} - \frac{\lambda}{2} . \end{aligned}$$

Условием минимума является требование:

$$\frac{\partial \tilde{E}}{\partial \rho_{i,j}} = 0 .$$

Поэтому

$$\alpha \sum_{\mu, \mathbf{k}, s}^{occ} \left[\psi_{j,s}^{\mu*}(\mathbf{k}) \psi_{i,s}^\mu(\mathbf{k}) + \psi_{i,s}^{\mu*}(\mathbf{k}) \psi_{j,s}^\mu(\mathbf{k}) \right] + \frac{N\kappa}{2} \rho_{i,j} - \frac{\lambda}{2} = 0 .$$

Откуда следуют два выражения выписанные ниже:

$$\rho_{i,j} = \frac{2\alpha}{N\kappa} \sum_{\mu, \mathbf{k}, s}^{occ} \left[\psi_{j,s}^{\mu*}(\mathbf{k}) \psi_{i,s}^\mu(\mathbf{k}) + \psi_{i,s}^{\mu*}(\mathbf{k}) \psi_{j,s}^\mu(\mathbf{k}) \right] - \frac{\lambda}{N\kappa} , \quad (7)$$

$$\frac{\lambda}{2} = \alpha \sum_{\mu, \mathbf{k}, s}^{occ} \left[\psi_{j,s}^{\mu*}(\mathbf{k}) \psi_{i,s}^\mu(\mathbf{k}) + \psi_{i,s}^{\mu*}(\mathbf{k}) \psi_{j,s}^\mu(\mathbf{k}) \right] + \frac{N\kappa}{2} \rho_{i,j} .$$

Суммируя последнее выражение по $\rho_{i,j}$ и, имея в виду, условие (5) получаем:

$$\lambda = \frac{2\alpha}{N_b} \sum_{\langle i,j \rangle} \sum_{\mu, \mathbf{k}, s}^{occ} \left[\psi_{j,s}^{\mu*}(\mathbf{k}) \psi_{i,s}^\mu(\mathbf{k}) + \psi_{i,s}^{\mu*}(\mathbf{k}) \psi_{j,s}^\mu(\mathbf{k}) \right]$$

Где N_b количество связей на поверхности молекулы C_{60} – оно равно 90.

Подставляя в (7) имеем:

$$\rho_{i,j} = \frac{2\alpha}{N\mathcal{K}} \sum_{\mu,\mathbf{k},s}^{occ} \left[\psi_{j,s}^{\mu*}(\mathbf{k})\psi_{i,s}^{\mu}(\mathbf{k}) + \psi_{i,s}^{\mu*}(\mathbf{k})\psi_{j,s}^{\mu}(\mathbf{k}) \right] -$$

$$- \frac{2\alpha}{N\mathcal{K}} \frac{1}{N_b} \sum_{\langle i,j \rangle} \sum_{\mu,\mathbf{k},s}^{occ} \left[\psi_{j,s}^{\mu*}(\mathbf{k})\psi_{i,s}^{\mu}(\mathbf{k}) + \psi_{i,s}^{\mu*}(\mathbf{k})\psi_{j,s}^{\mu}(\mathbf{k}) \right]$$

или:

$$\rho_{i,j} = \frac{2\alpha}{N\mathcal{K}} \sum_{\mu,\mathbf{k},s}^{occ} \left\{ \left[\psi_{j,s}^{\mu*}(\mathbf{k})\psi_{i,s}^{\mu}(\mathbf{k}) + \psi_{i,s}^{\mu*}(\mathbf{k})\psi_{j,s}^{\mu}(\mathbf{k}) \right] - \right.$$

$$\left. - \frac{1}{N_b} \sum_{\langle i,j \rangle} \left[\psi_{j,s}^{\mu*}(\mathbf{k})\psi_{i,s}^{\mu}(\mathbf{k}) + \psi_{i,s}^{\mu*}(\mathbf{k})\psi_{j,s}^{\mu}(\mathbf{k}) \right] \right\}$$

Введем обозначение удобное для выписывания конечных формул:

$$\chi_{i,j}^{\mu}(\mathbf{k}) = \left[\psi_{j,s}^{\mu*}(\mathbf{k})\psi_{i,s}^{\mu}(\mathbf{k}) + \psi_{i,s}^{\mu*}(\mathbf{k})\psi_{j,s}^{\mu}(\mathbf{k}) \right]$$

С помощью него выражении для $\rho_{i,j}$ можно переписать более компактно:

$$\rho_{i,j} = \frac{2\alpha}{N\mathcal{K}} \sum_{\mu,\mathbf{k},s}^{occ} \left\{ \chi_{i,j}^{\mu}(\mathbf{k}) - \frac{1}{N_b} \sum_{\langle i,j \rangle} \chi_{i,j}^{\mu}(\mathbf{k}) \right\}$$

Последние два уравнения вместе с уравнением (6) дают систему для самосогласованного численного расчета.

Таким образом уравнения для самосогласованного численного расчета имеют вид:

$-2\sum_{l'} \left[\langle l,l' \rangle (t - \alpha\rho_{l'}) + T \sum_{\mathbf{a}} \sum_{l'_m} \langle l_m, l'_m \rangle \cos(\mathbf{ka}) \right] \psi_{l',s}^{\mu}(\mathbf{k}) = \varepsilon^{\mu} \psi_{l,s}^{\mu}(\mathbf{k})$	8
$\chi_{i,j}^{\mu}(\mathbf{k}) = \left[\psi_{j,s}^{\mu*}(\mathbf{k})\psi_{i,s}^{\mu}(\mathbf{k}) + \psi_{i,s}^{\mu*}(\mathbf{k})\psi_{j,s}^{\mu}(\mathbf{k}) \right]$	9
$\rho_{i,j} = \frac{2\alpha}{N\mathcal{K}} \sum_{\mu,\mathbf{k},s}^{occ} \left\{ \chi_{i,j}^{\mu}(\mathbf{k}) - \frac{1}{N_b} \sum_{\langle i,j \rangle} \chi_{i,j}^{\mu}(\mathbf{k}) \right\}$	10

В итоге шаги итерационный алгоритма, следующие:

- 1) **Задаются некоторые начальные значения искажений связей.**
- 2) **Строится матрица для нахождения энергий и волновых функций. (8)**
- 3) **По известным волновым функциям, отвечающим 30 нижайшим занятым состояниям, вычисляются новые значения деформаций связей. (9,10)**
- 4) **Если значения деформаций на данной и предыдущей итерациях практически не отличаются друг от друга, то итерационный цикл**

заканчивается. В противном случае используя новые значения деформаций программа должна возвратиться ко второму шагу итерационного цикла. (8)

После завершения итерационного цикла нам известен спектр $\varepsilon^\mu(\mathbf{k})$ цепочки, ян–теллеровские деформации и волновые функции $\psi_{l,s}^\mu(\mathbf{k})$.

Значения зарядов на атомах (избыточных по отношению к равномерному распределению–при равномерном распределении на каждом атоме сидит один π –электрон) определяются по формуле:

$$q_l = \frac{1}{N} \sum_{\mu,s,\mathbf{k}} \psi_{l,s}^{\mu*}(\mathbf{k}) \psi_{l,s}^\mu(\mathbf{k}) - 1 \quad , \quad (11)$$

N –число молекул в цепочке–число значений волнового вектора \mathbf{k}

Результаты работы и их обсуждение.

Нами, в рамках обобщенной модели Су–Шриффера–Хигера (SSH), рассчитаны зонные структуры линейных полимерных и полианионных цепочек молекул фуллеренов, ян–теллеровские искажения связей и распределения электронной плотности по поверхности молекул фуллерена, как функция величины межмолекулярного интеграла перекрытия π -электронов T , возрастание которой обусловлено увеличением внешнего давления.

Рассматриваются цепочки, состоящие из нейтральных молекул C_{60} в аморфных структурах фуллеренов и заряженных молекул C_{60}^- в соединениях A_1C_{60} .

Прежде чем перейти к рассмотрению непосредственных результатов работы, касающихся линейных цепочек, приведем результаты для изолированных молекул C_{60} и C_{60}^- . Это необходимо сделать для лучшего понимания основных результатов и для уверенности, что не было сделано каких–либо ошибок, поскольку в этом случае мы можем сравнить результаты наших результаты с расчетами К.Харигаи [39].

Теорема Яна–Теллера, применительно к C_{60} в основном состоянии, утверждает, что электроны с фононами взаимодействуют таким образом, что исходная симметрия молекулы не понижается, хотя длины связей между атомами углерода могут измениться. В случае возбужденной или ионизованной молекулы (например C_{60}^-) электрон–фононное взаимодействие понизит симметрию, что приведет к снятию вырождения в электронном спектре. Харигаи показал, что в рамках SSH модели примененной к молекуле C_{60} наблюдается именно это явление [39]. Приведем результаты наших расчетов, касающиеся изолированных молекул C_{60} и C_{60}^- . Чтобы говорить о роли эффекта Яна–Теллера, необходимо провести вычисления свойств этих молекул как при «включенном» ($\alpha \neq 0$), так и при «выключенном» ($\alpha = 0$) электрон–фононном взаимодействии.

Программу для линейных цепочек можно преобразовать для случая изолированных молекул – необходимо удалить из программы итерационный цикл по волновому вектору \mathbf{k} и положить $T = 0$. Также нужно изменить размерности некоторых массивов. Если просто положить $T = 0$, то итерационный цикл будет сходиться очень медленно.

Прежде всего необходимо сказать о величинах деформации связей на поверхности молекулы. Если $\alpha = 0$, то в силу формулы (10), все деформации равны нулю. Если $\alpha \neq 0$ необходимо рассмотреть два случая – “недопированная” и “допированная”

молекулы. Расчеты для недопированной молекулы C_{60} показывают, что на молекуле образуются 2 типа связей 30 длинных (одинарных) связей и 60 коротких (двойных). В случае допированной молекулы C_{60}^- – 7 типов связей. Увеличение числа типов связей в случае C_{60}^- по сравнению с C_{60} говорит о понижении симметрии молекулы при допировании, что согласуется с предсказаниями теоремы Яна–Теллера. Согласно теореме Яна–Теллера понижение симметрии молекулы должно привести к снятию вырождения с некоторых электронных уровней.

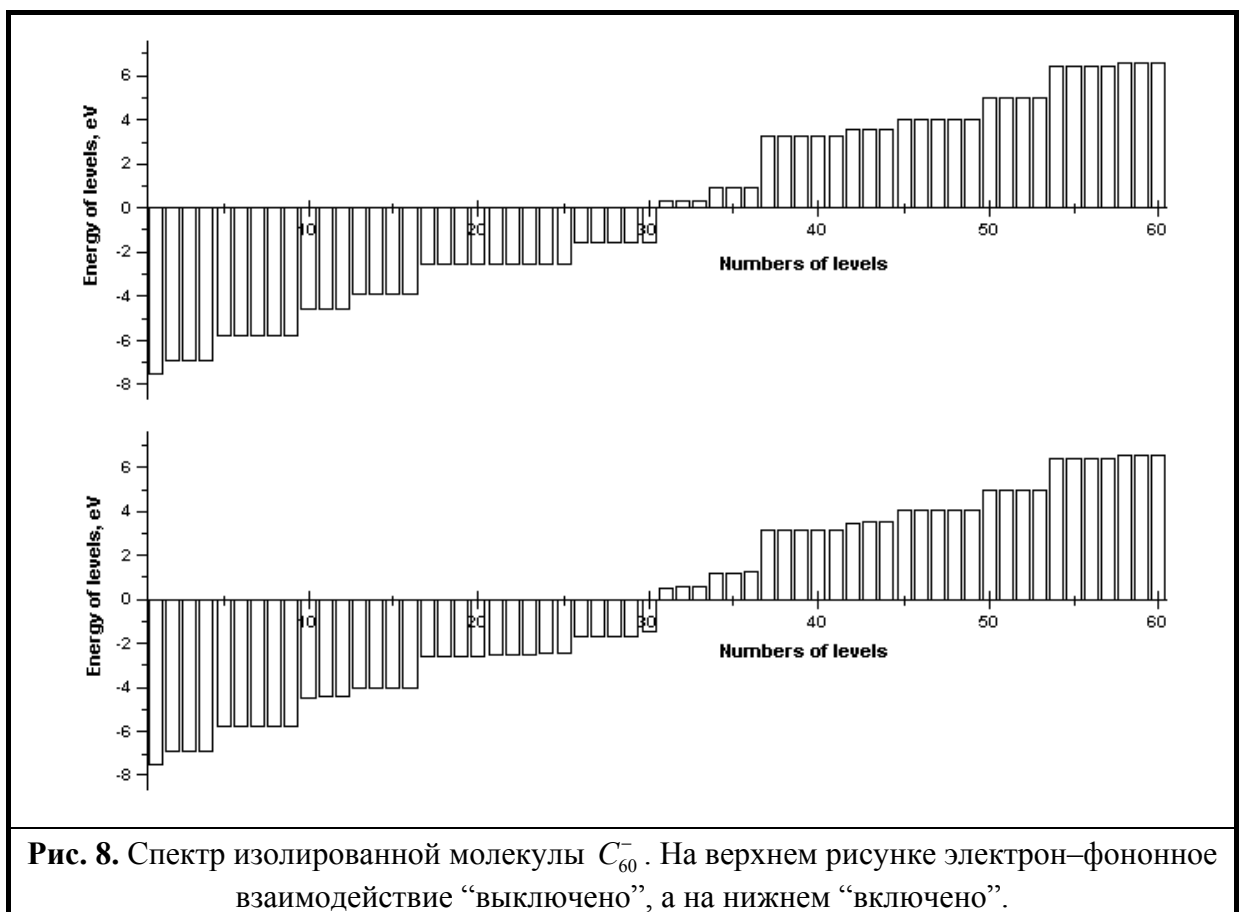
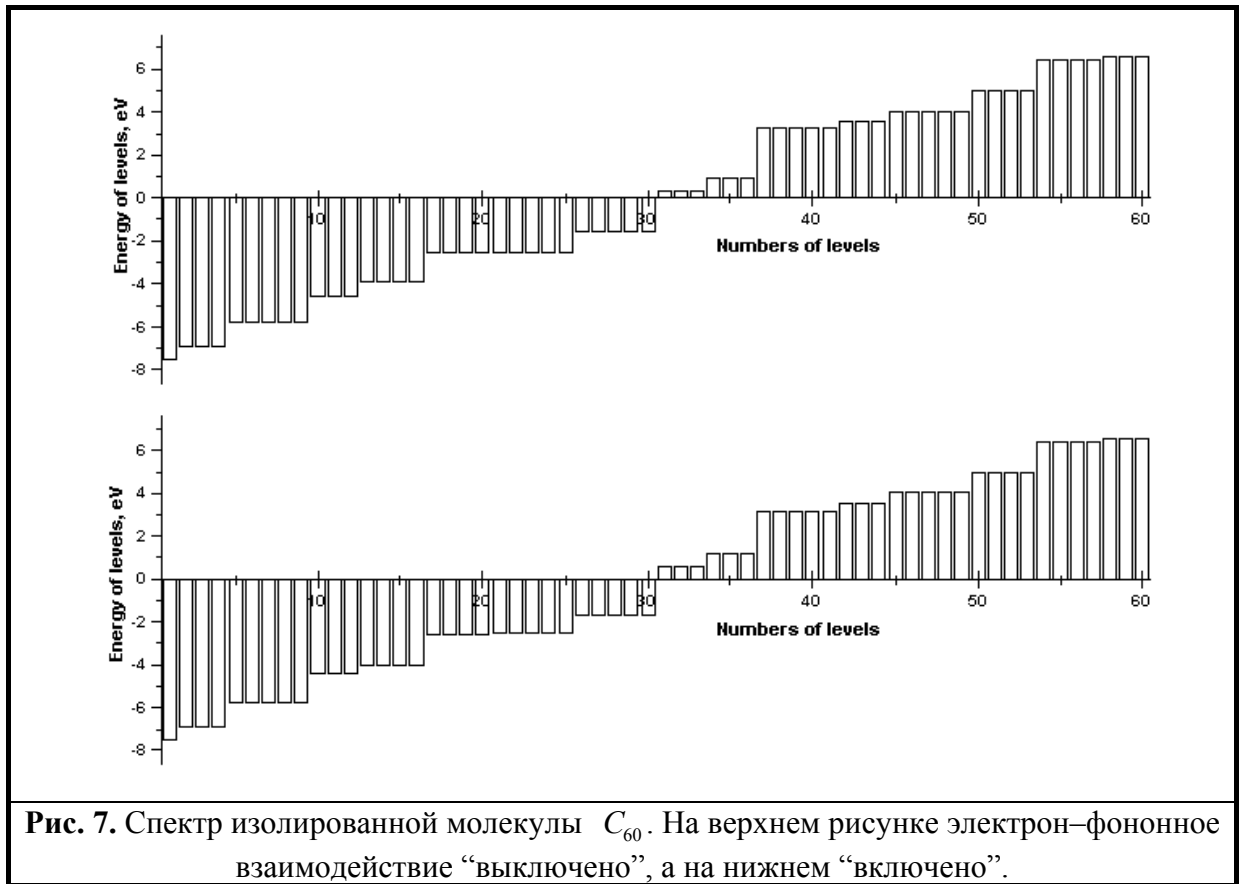
Проведем сравнение наших расчетов с вычислениями Харигаи: Таб. 2, [39]

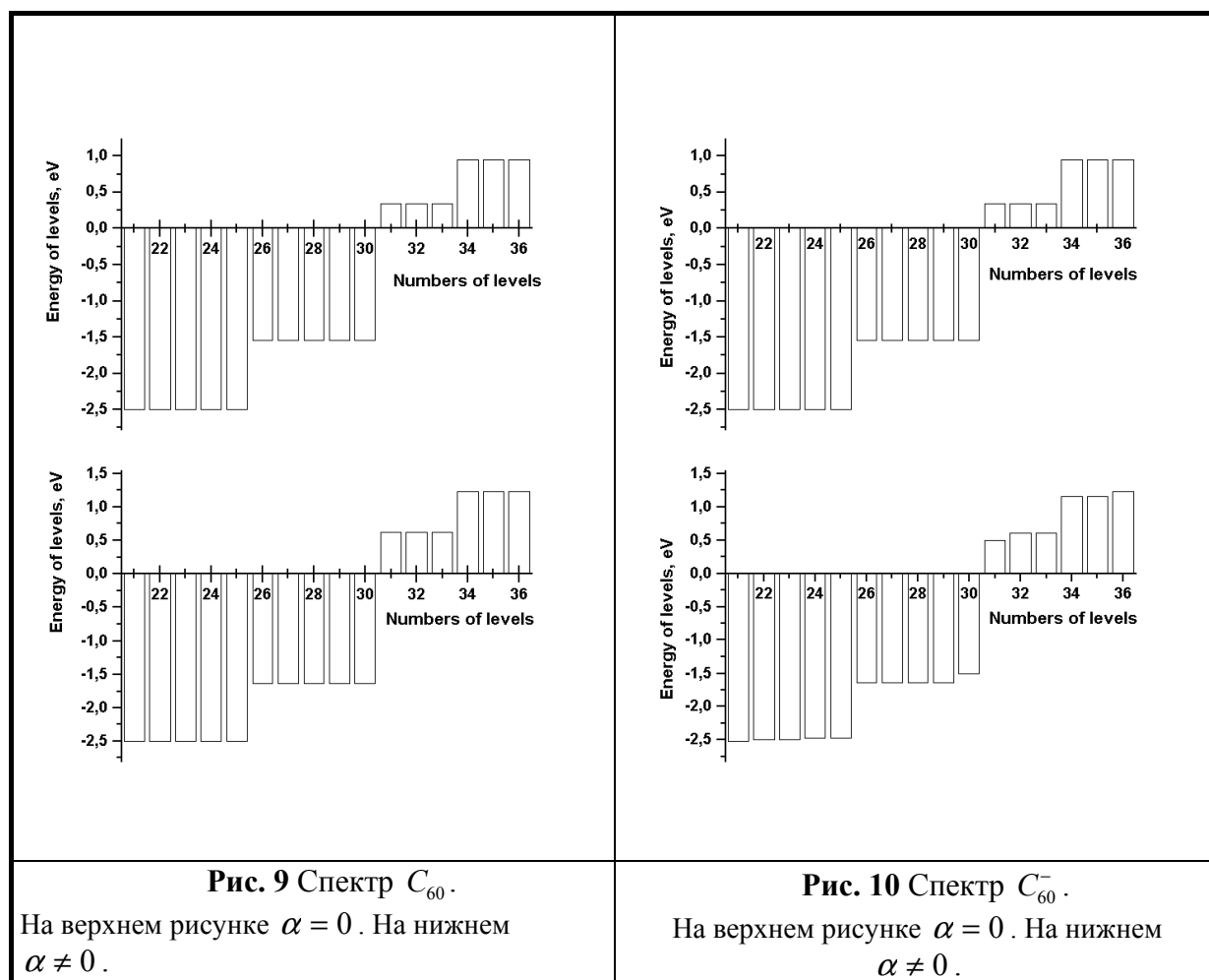
Таблица 2.			
Значения ян–теллеровских деформаций связей в случае изолированных C_{60} и C_{60}^- .			
“Недопированная” молекула: C_{60}		“Допированная” молекула: C_{60}^-	
Наши расчеты, \dot{A}	Расчеты Харигаи, \dot{A}	Наши расчеты, \dot{A}	Расчеты Харигаи, \dot{A}
0.0333708[30]	0.03333[30]	0.0327508[10]	0.03273[10]
-0.0166854[60]	-0.01667[60]	0.0294845[10]	0.02945[10]
		0.0203404[10]	0.02032[10]
		-0.00328284[10]	-0.00328[10]
		-0.0144405[10]	-0.01442[10]
		-0.0149891[10]	-0.01497[20]
		-0.0174371[10]	-0.01742[20]

В скобках указывается число связей на молекуле.

Мы не утверждаем, что точность наших расчетов совпадает с представленными значащими цифрами.

Результаты расчета спектра молекул C_{60} и C_{60}^- представлены на рисунках 7,8. По оси абсцисс отложен порядковый номер уровня энергии – μ . Чем меньше величина энергии уровня, тем меньше его номер. Если энергия уровня меньше нуля, то колонка смотрит вниз, а если больше, то вверх. Высота колонки отвечает энергии соответствующего уровня. Различные столбики одинаковой высоты соответствуют вырожденным уровням. Количество столбиков одинаковой высоты соответствует кратности вырождения уровня. Верхние рисунки соответствуют случаю $\alpha = 0$, т.е. отсутствию электрон–фононного взаимодействия, а нижние случаю $\alpha \neq 0$. На рисунках 9,10 более подробно представлены Ферми–уровни молекул C_{60} и C_{60}^- .

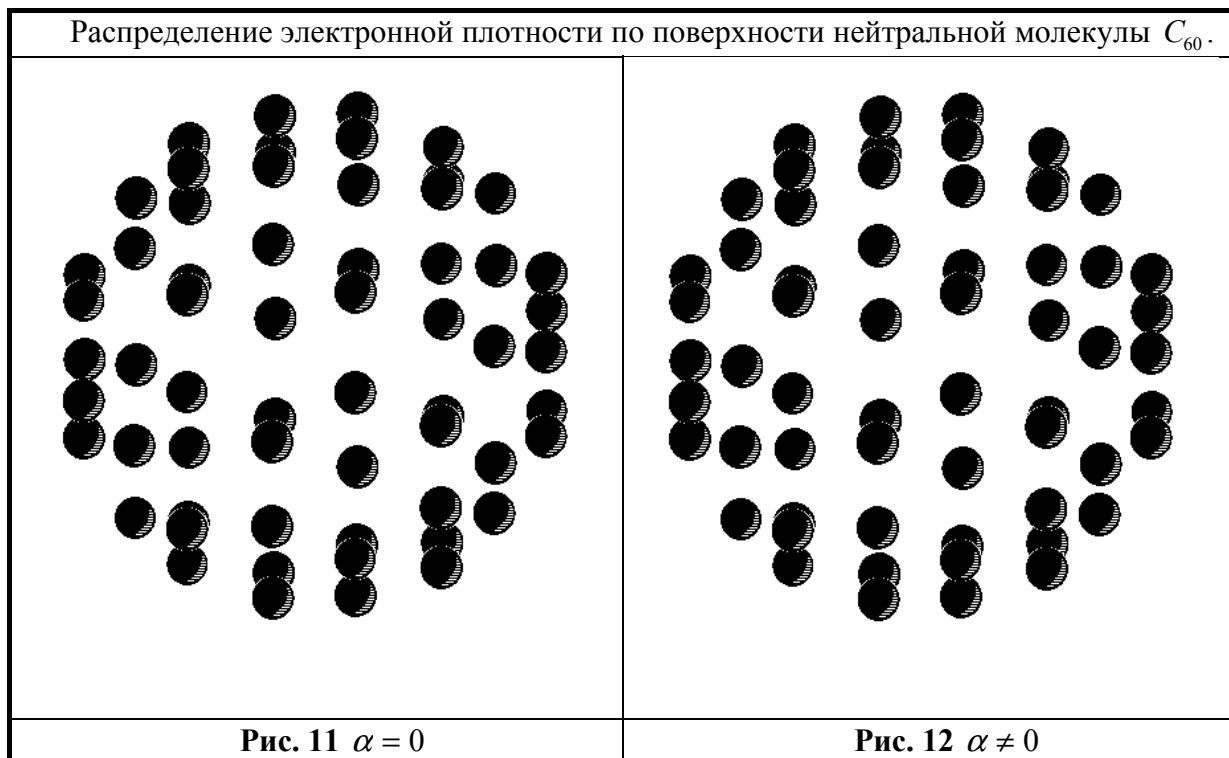




Из рисунков 7–10 видно, что в отсутствии электрон–фононного взаимодействия спектр один и тот же для допированной и недопированной молекул. Если “включить” электрон–фононное взаимодействие, то, в случае недопированной молекулы, абсолютные величины энергий уровней изменятся, однако степень вырождения всех уровней останется той же самой, что и при его отсутствии. Необходимо отметить один странный факт: уровни с 17 по 25 в случае $\alpha = 0$ соответствуют одной и той же энергии. Следовательно этот уровень энергии девятикратно вырожден, чего быть не должно, поскольку симметрия молекулы допускает степени вырождения 1, 3, 4, 5. Возможно это произошло из–за неточности расчета, но тот же результат дают вычисления по методу Хюккеля, рис.3. Именно с этого, и только с этого, уровня снимается вырождение, если включить электрон–фононное взаимодействие для недопированной молекулы. На нижнем рисунке верхней таблицы видно, что он расщепляется на четырехкратно и пятикратно вырожденные уровни, что не противоречит симметрии молекулы. Таким образом, вырождение этого девятикратно вырожденного уровня можно считать случайным. Считая что это так, примем, что

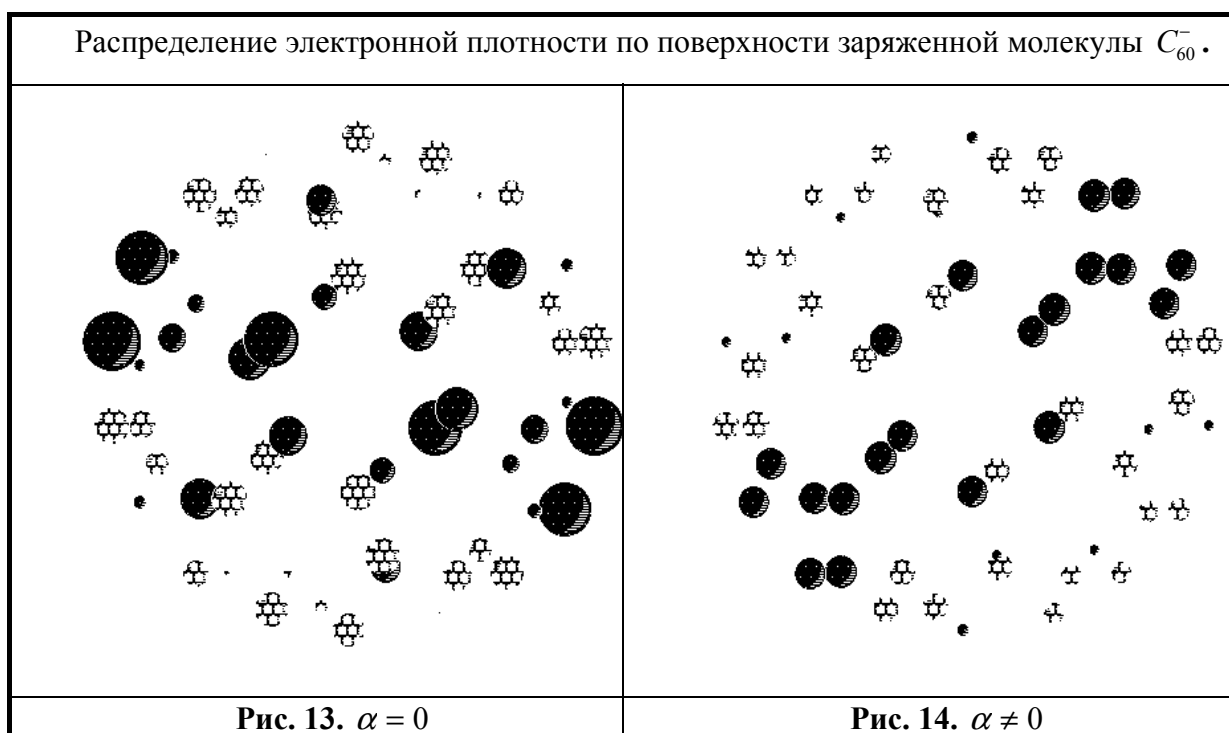
наивысшая молекулярная орбиталь (HOMO) вырождена пятикратно, а наинизшая незанятая молекулярная орбиталь (LUMO) вырождена трехкратно в при отсутствии электрон–фононного взаимодействия для C_{60} и C_{60}^- . Такое же вырождение сохраняется для C_{60} при $\alpha \neq 0$. Из рисунков 8,10 следует, что спектр C_{60}^- при $\alpha \neq 0$ отличается от спектра C_{60}^- при $\alpha = 0$. Видно, что некоторые вырожденные уровни расщепляются, что снова согласуется с теоремой Яна–Теллера. В частности (HOMO) и (LUMO).

Был проведен расчет распределения электронной плотности по поверхности молекул C_{60} и C_{60}^- . Результаты представлены на рисунках 11–14. Черными кружками обозначена избыточная плотность электронного заряда по сравнению с его равномерным распределением по поверхности молекулы. Объемы кружков пропорциональны абсолютной величине зарядов. Кружки, нарисованные пунктиром, отмечают “недостаточную” плотность электронного заряда. В случае молекулы C_{60} , без учета электрон–фононного взаимодействия, плотность электронного заряда распределяется по поверхности молекулы равномерно, рис.11. Такое распределение заряда может взаимодействовать лишь с полносимметричными молекулярными колебаниями. Поэтому при “включении” электрон–фононного взаимодействия симметрия молекулы не должна понизиться (даже если длины связей изменятся) и, следовательно, не должно измениться распределение заряда по поверхности молекулы.



Такая идеология подтверждается нашим расчетом и объясняет его результаты, рис.12.

Совершенно иначе обстоит дело в случае молекулы C_{60}^- . В этом случае плотность электронного заряда распределена по поверхности молекулы при $\alpha = 0$ неравномерно, следовательно симметрия этого состояния ниже исходной симметрии молекулы, рис.13. Значит возможно взаимодействие электронного термина молекулы с колебаниями (фононами), симметрия которых также ниже первоначальной симметрии C_{60} . Такое взаимодействие, согласно теореме Яна–Теллера, приведет к понижению исходной симметрии молекулы и перераспределению электронной плотности по ее поверхности, что подтверждается результатами наших вычислений, рис.14.



В расчетах линейных цепочек фуллеренов использовались значения t, α, κ , которые предложил К.Харигаи для расчета параметров изолированных молекул.

На рисунках 15–18 представлены результаты расчета зонной структуры линейных цепочек фуллеренов без учета и с учетом электрон–фононного взаимодействия. Результаты на рисунках 15, 16 относятся к линейным цепочкам C_{60} в аморфных структурах фуллерита при высоких давлениях. Рисунки 17,18 относятся к структурам A_1C_{60} –т.е. к цепочкам образованным молекулами C_{60}^- . На рисунках 14,16 электрон–фононное взаимодействие “выключено”, а на рисунках 15, 17 “включено”.

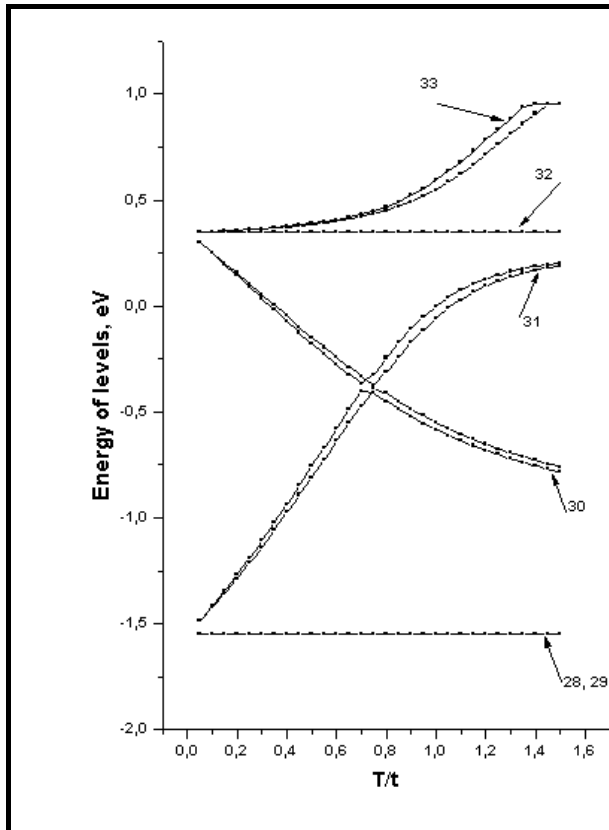


Рис.15. Линейная цепочка без допирования. $\alpha = 0$

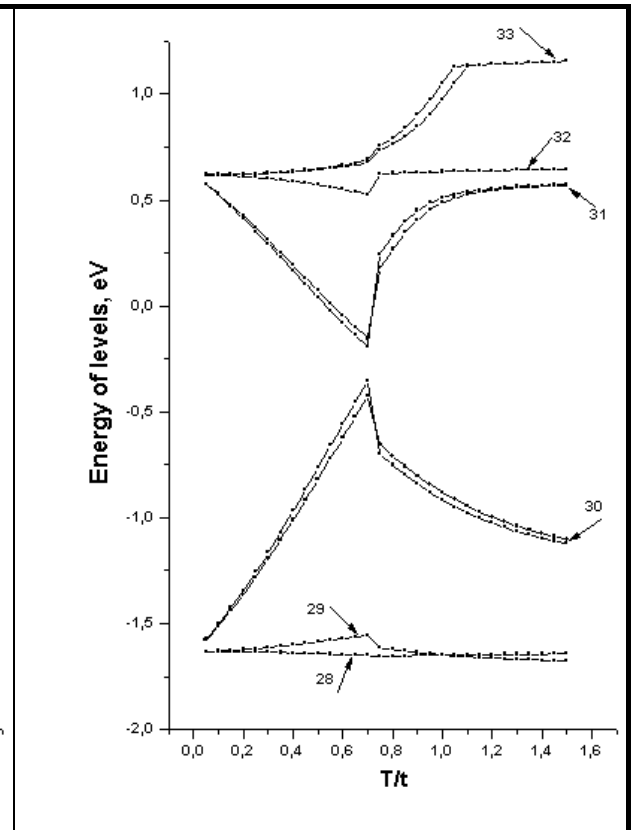


Рис. 16. Линейная цепочка без допирования. $\alpha \neq 0$

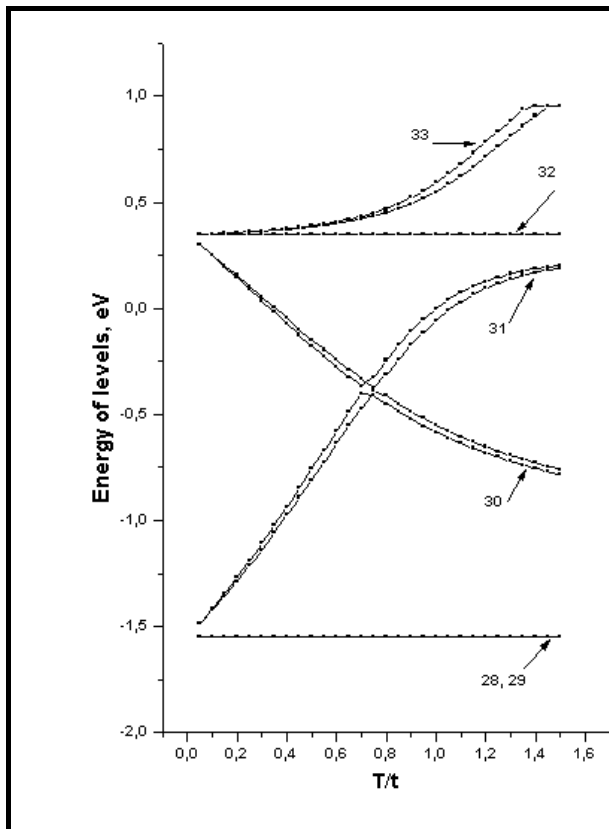


Рис.17. Линейная цепочка с допированием, $\alpha = 0$.

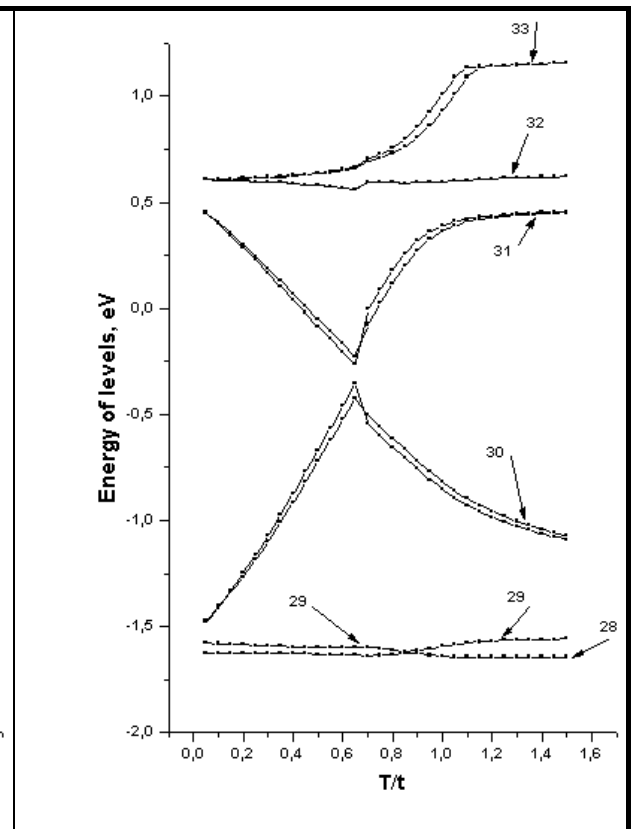


Рис.18. Линейная цепочка с допированием, $\alpha \neq 0$.

При образовании цепочки каждый молекулярный уровень расщепляется (кристаллическим полем) на число уровней равное числу молекул в цепочке. Эти уровни отличаются квантовым числом \mathbf{k} . Для бесконечного числа молекул, молекулярные уровни расщепляются в зоны. В случае конечного числа молекул, всегда можно выбрать число \mathbf{k} , такое что энергия отвечающего ему подуровня будет минимальна в рассматриваемой зоне при данном значении межмолекулярного интеграла перескока. Также можно выбрать число \mathbf{k} , соответствующее подуровню с максимальной энергией. Мы нашли, что если подуровень с данным \mathbf{k} является граничным (отвечает минимуму или максимуму энергии в зоне) при некотором значении T , то он является граничным и при любом другом значении T . Находя такие подуровни для каждого набора, образующегося из одного молекулярного уровня, при рассмотрении 11 молекул в цепочке, мы считали их границами (дном или верхом) зон в случае бесконечного числа молекул. Именно эти два уровня–границы валентной и проводящей зон представлены на рисунках 15–18. Молекулярные уровни 28, 29, 32 – полностью вырождены по квантовому числу \mathbf{k} . Для 30, 31, 33 молекулярных уровней наблюдается расщепление по \mathbf{k} .

На рисунках 15–17 четко видно, что уровни 31, 32 и 33 (обладавшие одной и той же энергией на молекуле при $\alpha = 0$) расщепляются по мере роста T . Их значение при $T = 0$ соответствует энергии трехкратновырожденного t_{1u} уровня молекулы. Таким образом, кристаллическое поле полностью снимает вырождение с t_{1u} –молекулярного уровня. Кристаллическое поле не снимает полностью вырождение с 28, 29 и 30 молекулярных уровней. С ростом T лишь 30–ый уровень отщепляется от остальных (поведение 17–27 уровней подробно не прослеживалось) и для него также наблюдается дисперсия по волновому вектору \mathbf{k} . Учет электрон–фононного взаимодействия приводит к расщеплению 28 и 29 молекулярных уровней.

На рисунках 19–21 представлено поведение валентной и проводящей зон более подробно.

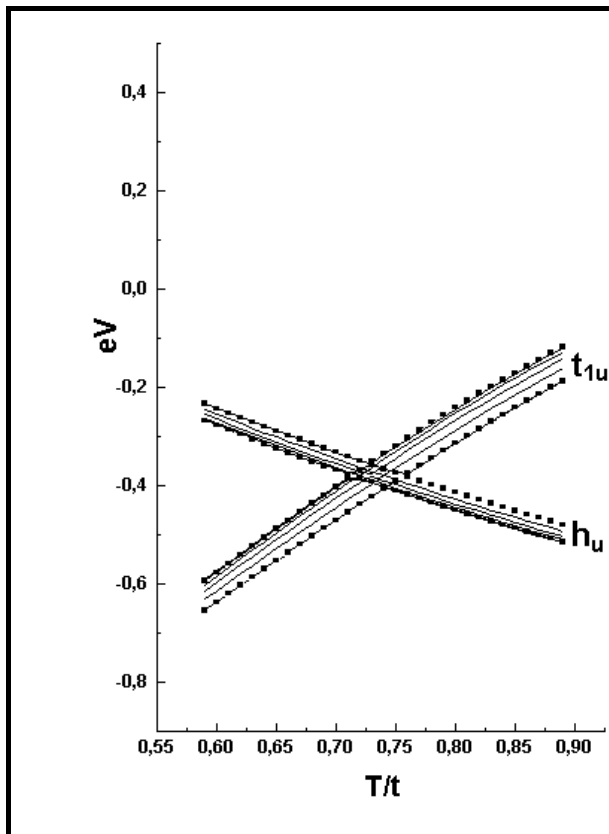


Рис. 19. Линейная цепочка без допирования. $\alpha = 0$

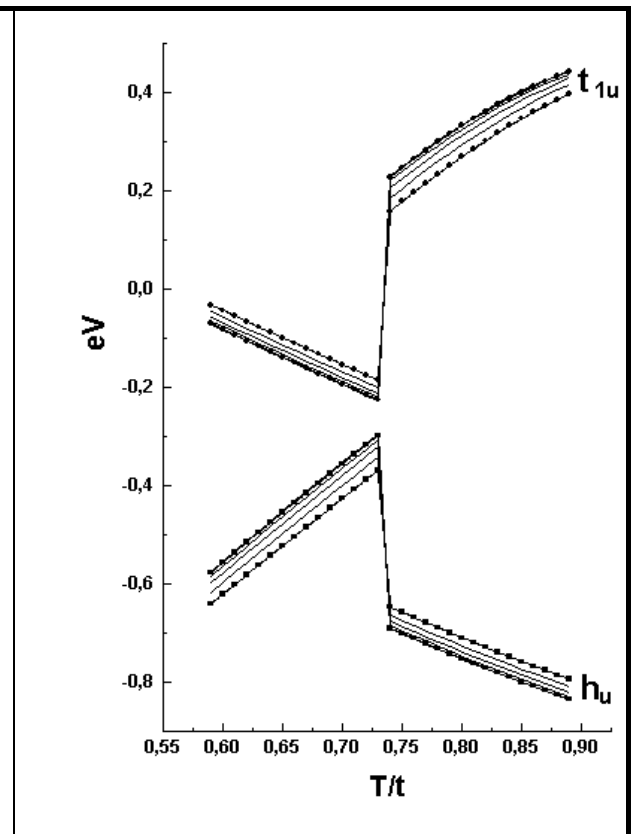


Рис. 20. Линейная цепочка без допирования. $\alpha \neq 0$

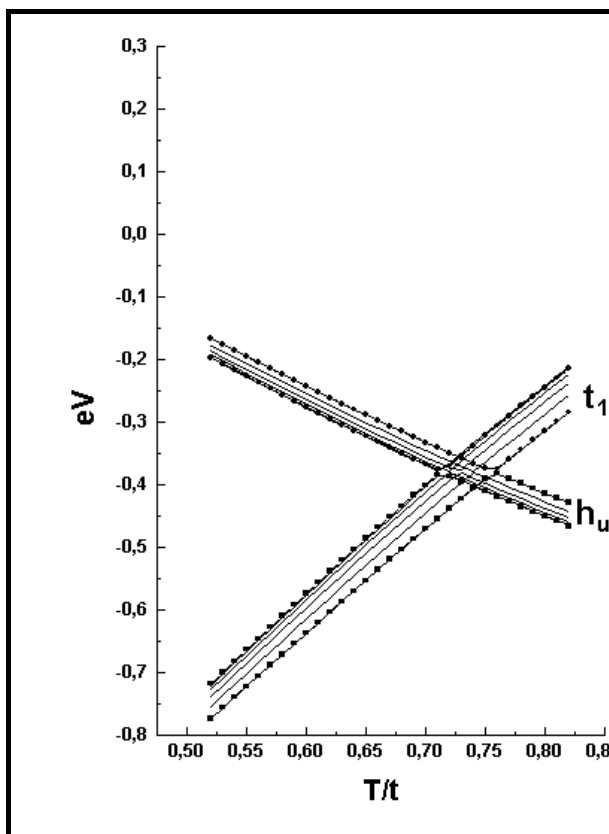


Рис. 21. Линейная цепочка с допированием. $\alpha = 0$

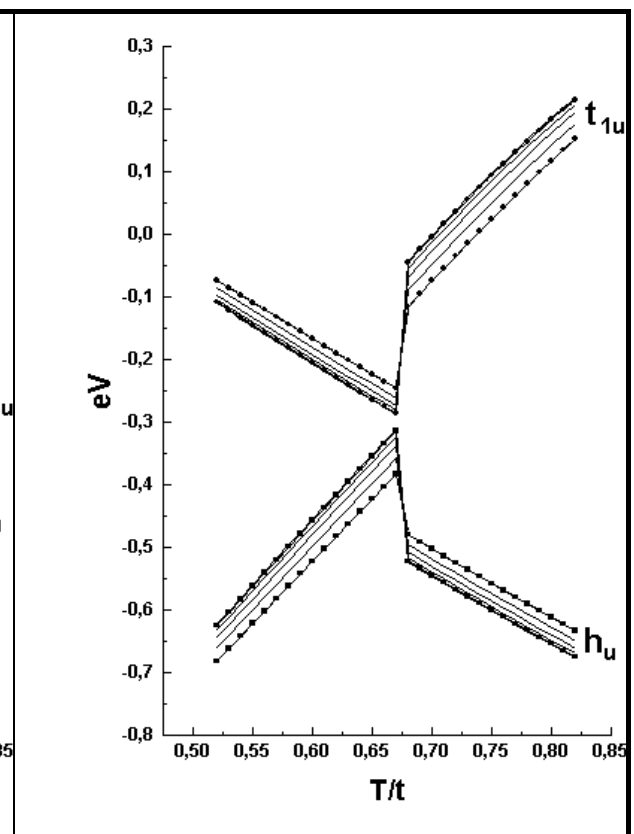
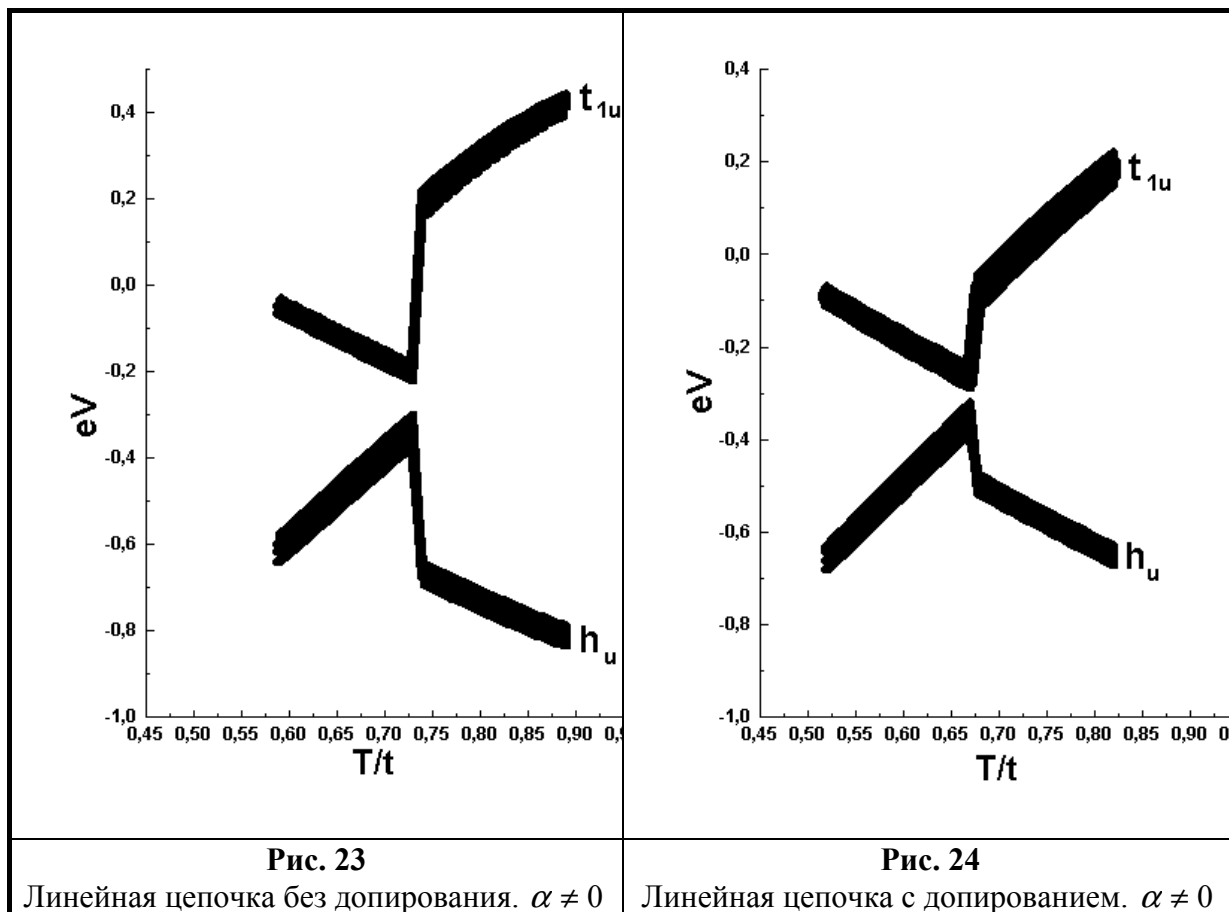


Рис. 22. Линейная цепочка с допированием. $\alpha \neq 0$

Ни на одном из рисунков валентная и проводящая зоны не пересекаются. Ширина запрещенной зоны немонотонным образом зависит от величины T , при этом существует критическое значение T^* , такое что при $T \rightarrow T^*$, как снизу так и сверху, ширины запрещенных зоны и для нейтральных, и для полианионных цепочек существенно уменьшаются. $T^*/t = 0.74$ для нейтральной и $T^*/t = 0.68$ для заряженной цепочек. Поскольку такое поведение не связано с наличием электрон-фононного взаимодействия, то, видимо, эффект уменьшения Δ при $T \rightarrow T^*$ является следствием одномерного характера рассматриваемых периодических структур при наличии многих степеней свободы на одном узле одномерной решетки. При $\alpha \neq 0$ для нейтральных цепочек $\Delta = 0.05$ эВ при $T = T^*$. Для полианионных цепочек расстояние между валентной и проводящей зонами при $T = T^*$ оказывается пренебрежимо малым. Можно считать, что они смыкаются. Ширины валентной и проводящей зон слабо зависят от величины T , оставаясь узкими во всем диапазоне его изменения. (≈ 0.05 эВ-как для C_{60} , так и для C_{60}^-). Из рисунков 19-22 видно, что учет электрон-фононного взаимодействия приводит к скачкообразному изменению ширины запрещенной зоны при $T = T^*$. Если говорить о поведении подуровней принадлежащих одной зоне, но различающихся значениями волнового вектора, то можно сказать, что при учете электрон-фононного взаимодействия, энергия уровня, как функция межмолекулярного интеграла перескока, терпит разрыв. При выключенном электрон-фононном взаимодействии происходит скачок производной этой функции.

Сравним поведение валентной и проводящей зон нейтральной и полианионной цепочек при включенном электрон-фононном взаимодействии, Рис. 23,24.

Связав увеличение параметра T с возрастанием давления, естественно сделать вывод о существовании перехода типа узкозонный полупроводник-диэлектрик при некотором давлении в твердом C_{60} . Резкий рост ширины запрещенной зоны, при давлениях больших некоторого критического значения, указывает на возможность образования сильных ковалентных связей между молекулами C_{60} в цепочке. Таким образом, модель позволяет описать образование при высоких давлениях структур твердого углерода с цепочками ковалентно связанных молекул фуллерена, обладающих различными полупроводниковыми свойствами. Эти свойства можно варьировать, изменяя давление.



Как уже отмечалось во введении линейные цепочки имеют структуру представленную на рисунке 25.



Нами был проведен расчет плотности распределения заряда по поверхности молекул в линейных цепочках. Зависимости величин зарядов на атомах расположенных вблизи межмолекулярной перемычки от величины межмолекулярного интеграла перескока представлены на рисунках 26-29.

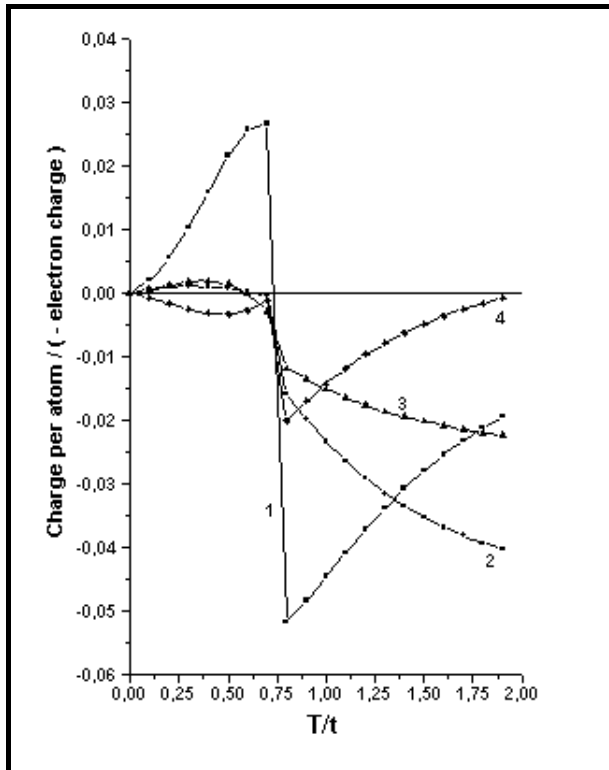


Рис. 26. Цепочка из C_{60} . Зависимость величин зарядов на атомах 1-4 (рис.25) от T . $\alpha = 0$.

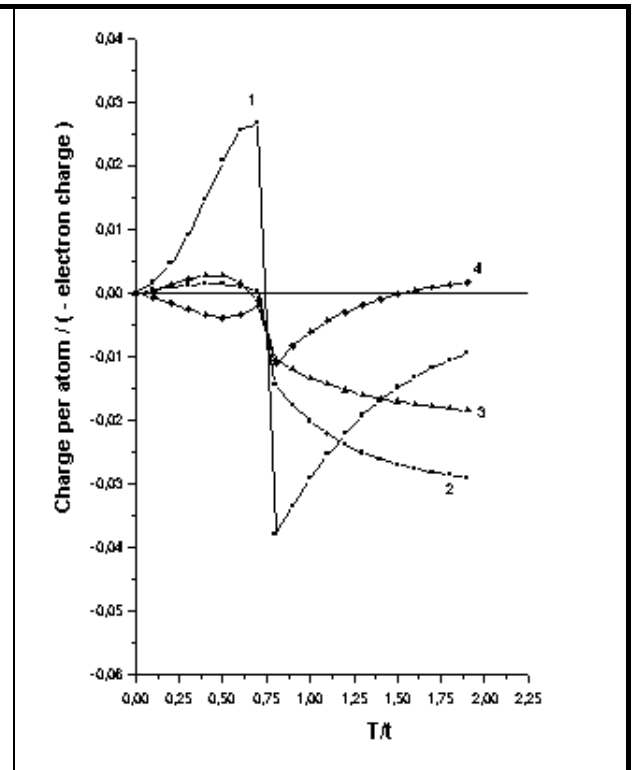


Рис. 27. Цепочка из C_{60} . Зависимость величин зарядов на атомах 1-4 (рис.25) от T . $\alpha \neq 0$.

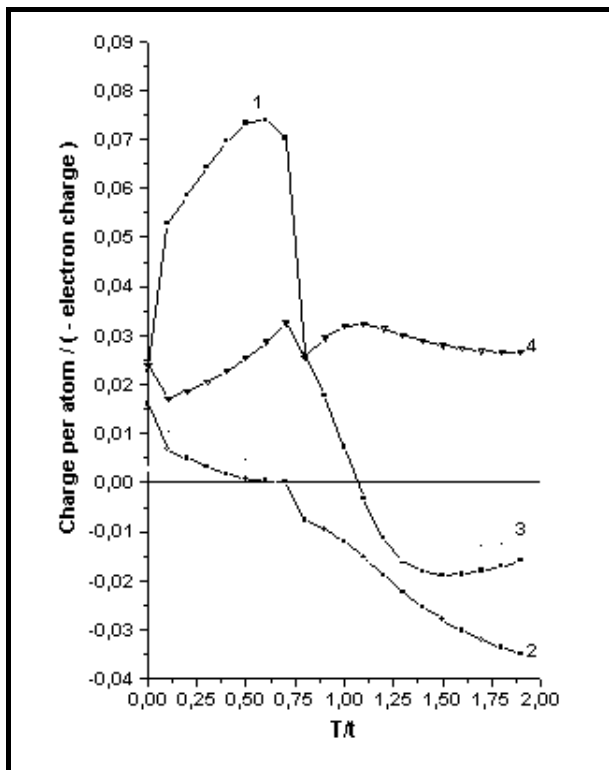


Рис. 28. Цепочка из C_{60}^- . Зависимость величин зарядов на атомах 1-4 (рис.25) от T . $\alpha = 0$.

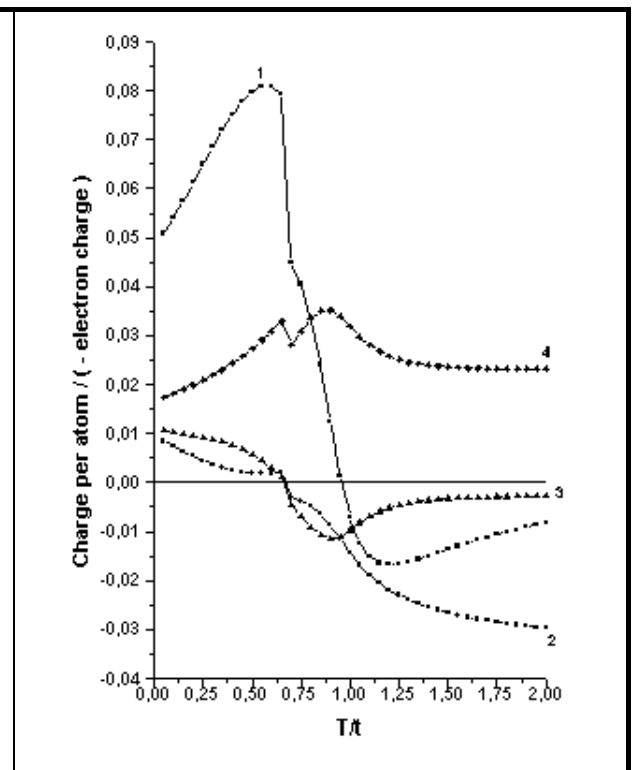
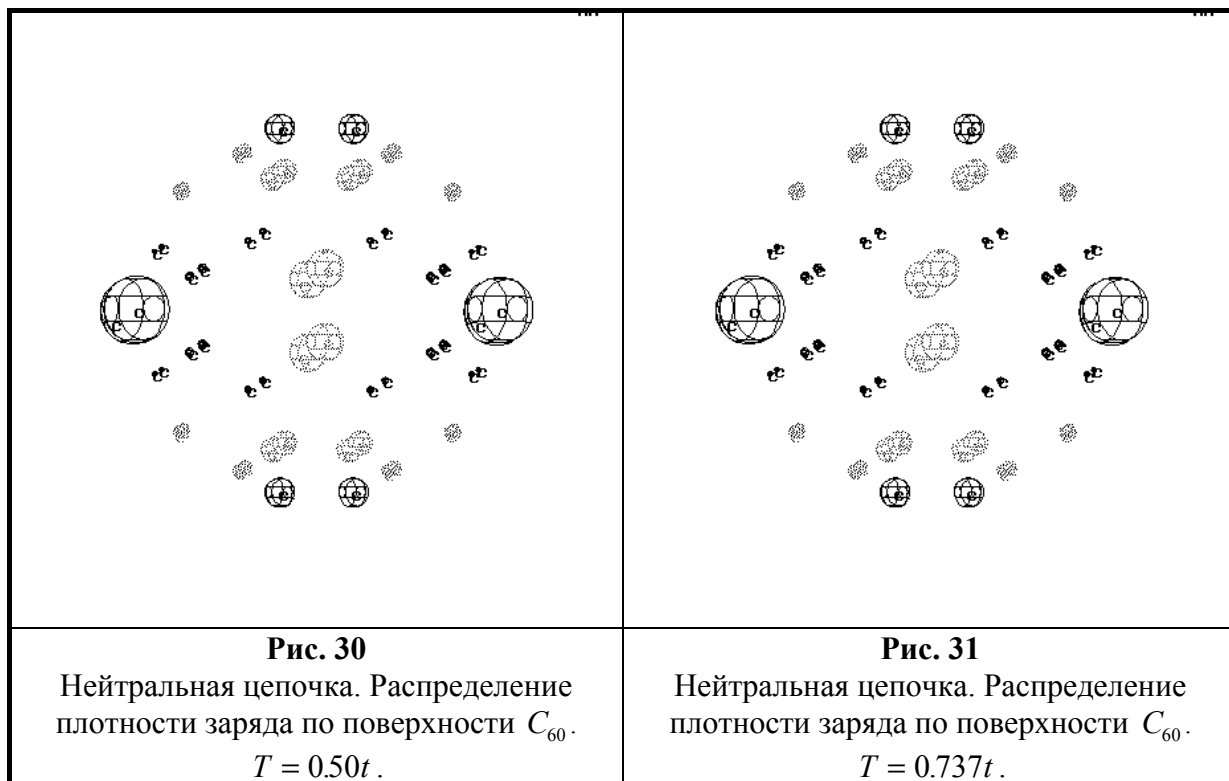


Рис. 29. Цепочка из C_{60}^- . Зависимость величин зарядов на атомах 1-4 (рис.25) от T . $\alpha \neq 0$.

По мере приближения T к критическому значению величина электронного заряда на атомах 1-4 увеличивается. При $T = T^*$ происходит резкое перераспределение плотности заряда по поверхности молекул. В полианионных цепочках переход происходит более плавно по сравнению с нейтральными цепочками. При $T > T^*$, наблюдается недостаток электронного заряда на атомах образующих межмолекулярную перемычку.

Такое перераспределение заряда по поверхности молекул также можно трактовать, как образование ковалентных связей между соседними молекулами в цепочке.

На рисунках 30-37 представлено распределение плотности заряда по поверхности молекул в нейтральных и заряженных цепочках при некоторых значениях T . Величины зарядов на атомах пропорциональны объемам сфер их окружающих. Сферы, отвечающие отрицательным зарядам, нарисованы более яркими линиями, чем сферы соответствующие положительным зарядам. Трансляционная ось во всех случаях проходит горизонтально через центры молекул. Такое распределения зарядов на C_{60} мы увидим, если посмотрим на цепочку изображенную на рис. 25 сверху.



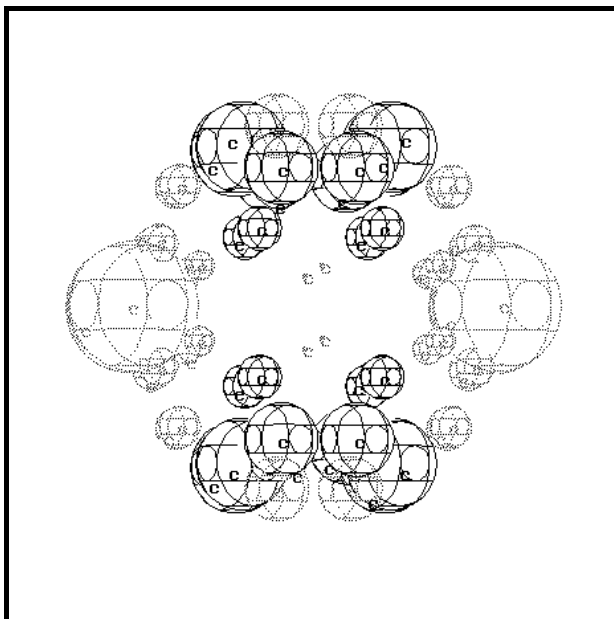


Рис. 32
 Нейтральная цепочка. Распределение
 плотности заряда по поверхности C_{60} .
 $T = 0.738t$.

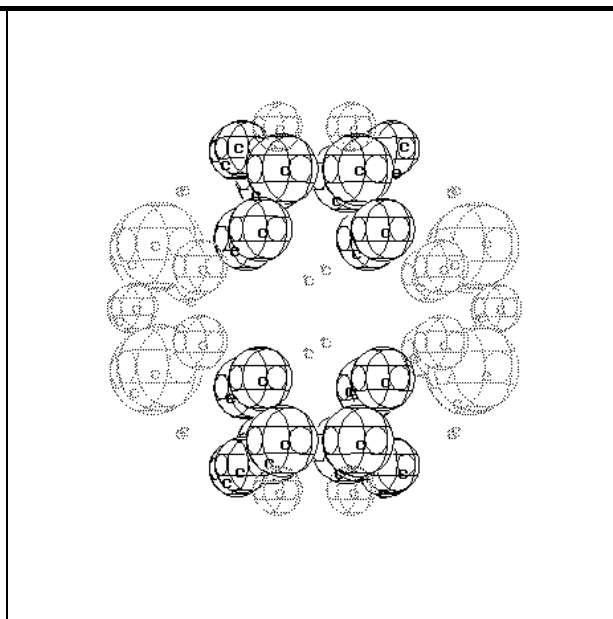


Рис. 33
 Нейтральная цепочка. Распределение
 плотности заряда по поверхности C_{60} .
 $T = 1.50t$.

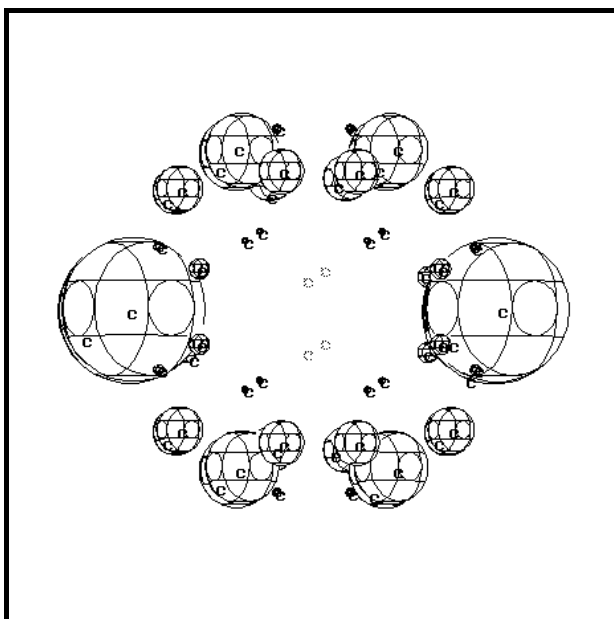


Рис. 34
 Заряженная цепочка. Распределение
 плотности заряда по поверхности C_{60}^- .
 $T = 0.25t$.

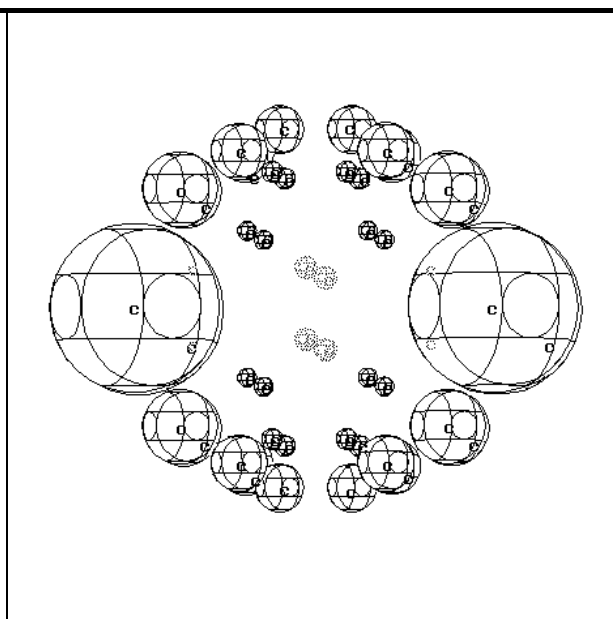
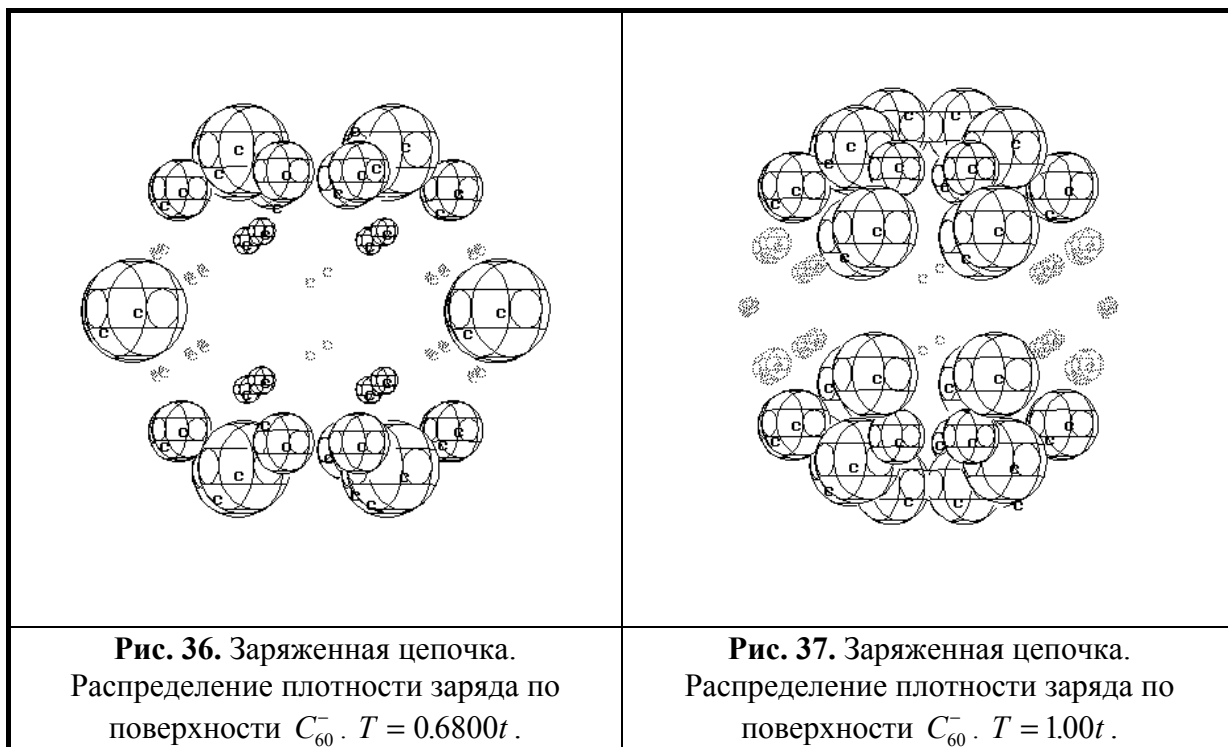
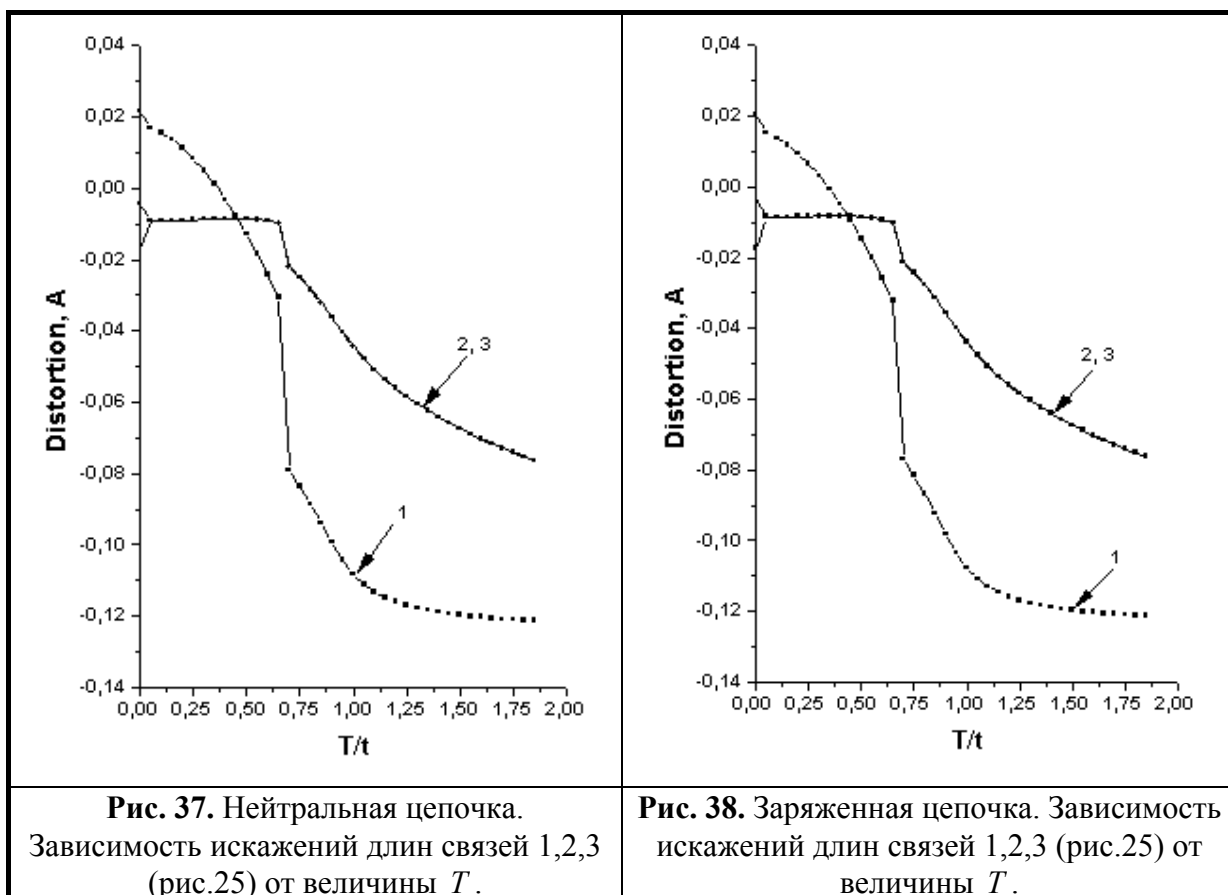


Рис. 35
 Заряженная цепочка. Распределение
 плотности заряда по поверхности C_{60}^- .
 $T = 0.6775t$.



В заключении раздела приведем результаты расчета искажений длин связей вблизи межмолекулярной перемычки. Результаты их расчета для нейтральной и заряженной цепочек представлены на рисунках 38,39.



При написании программы перед константой электрон-фононного взаимодействия брался знак плюс, а не минус, как в формуле 2. Поэтому положительные значения деформаций отвечают уменьшению расстояния между атомами на молекуле. Это соответствует тому, что связь 1, являясь двойной в случае изолированной молекулы, должна быть короткой при $T = 0$. Таким образом, модель предсказывает увеличение расстояния между соседними атомами на молекуле, участвующими в образовании межмолекулярной перемычки, что согласуется с результатами экспериментальной работы [52]. Разные длины связей 2 и 3 при $T = 0$ объясняются неточностью расчета при этом значении межмолекулярного интеграла перескока.

Заклучение.

В рамках модели Су-Шриффера-Хеегера, обобщенной на межмолекулярные степени свободы, были изучены линейные цепочки фуллеренов основанные на нейтральных C_{60} и заряженных C_{60}^- молекулах. Были проведены расчеты зонной структуры, Ян-Теллеровских смещений атомов углерода и распределения π -электронной плотности по поверхности молекул фуллеренов в зависимости от величины межмолекулярного интеграла перекрытия π -электронных орбиталей (T), увеличение которого мы связываем с ростом давления. Показано что ширина запрещенной зоны и распределение плотности заряда по поверхности молекул немонотонным образом зависят от величины T . Как для нейтральной так и для заряженной цепочек существует критическое значение T^* , такое что при $T < T^*$ и стремящемся к T^* щель между валентной h_u и проводящей t_{1u} зонами уменьшается и резко увеличивается при $T = T^*$. Скачкообразное изменение ширины запрещенной зоны при $T = T^*$ является следствием эффекта Яна-Теллера. С ростом T при $T > T^*$ щель между валентной и проводящей зонами продолжает расти. Таким образом модель предсказывает существование критического значения давления, при котором происходит резкое изменение проводящих свойств линейных цепочек фуллеренов.

Согласно нашим результатам молекулы фуллерена в линейных цепочках при определенных давлениях образуют между собой ковалентные связи. Такие цепочки при разных давлениях должны проявлять различные полупроводящие свойства.

В заклучении я хочу выразить благодарность:

- А.А. Ремовой за руководство работой;
- В.П. Шпакову за помощь при написании программы и полезные обсуждения;
- С.Л. Касьянову за предоставленную программу для визуализации результатов и помощь при работе с компьютером;
- В.Р. Белосудову за внимание к работе;
- М.Ю. Лаврентьеву за помощь при освоении операционной системы UNIX;
 - А также И.Б.Владимирскому, А.П.Шелковникову, А.И.Ильиных, за полезные советы по работе с компьютером.