

ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА ЛИНЕЙНЫХ ЦЕПОЧЕК
ФУЛЛЕРЕНОВВ.А.Левашов, А.А.Ремова, В.Р.Белослудов¹⁾Институт неорганической химии СО РАН
630090 Новосибирск, Россия

Поступила в редакцию 25 марта 1997 г.

Рассчитана зонная структура линейных цепочек молекул фуллеренов как функция величины межмолекулярного интеграла перекрытия π -электронов T , возрастание которой обусловлено увеличением внешнего давления. Рассматриваются цепочки, состоящие из нейтральных, C_{60} , и заряженных, C_{60}^- , молекул. Показано, что существует резкий переход металл (или узкозонный полупроводник) – диэлектрик (с шириной запрещенной зоны ~ 1 эВ) с увеличением T . Предложенная модель позволяет описать формирование структур твердого углерода, содержащих цепочки ковалентно связанных молекул фуллерена, с различными полупроводниковыми свойствами, зависящими от давления.

PACS: 75.10.Jm, 75.30.Ds

Линейные цепочки фуллеренов были недавно обнаружены в соединениях A_1C_{60} ($A=K, Rb, Cs, Na_2Cs, Na_2Rb$) [1–6]. В этих структурах наблюдаются фазовые переходы с изменением симметрии кристаллической решетки. В орторомбической фазе расстояние между центрами молекул вдоль кристаллографического вектора a составляет лишь 9.1–9.3Å. Предполагается, что в этом направлении молекулы фуллерена образуют полианионную цепь с ковалентно связанными молекулами C_{60}^- . Считается, что полимерная связь в полианионных A_1C_{60} цепочках образуется, если средняя точка двух ближайших параллельных двойных связей, принадлежащих соседним молекулам, попадает на межмолекулярную ось; π -электронные орбитали двух ближайших пар атомов углерода образуют межмолекулярное перекрытие. В последнее время появились сообщения о наблюдении одинаково ориентированных линейно полимеризованных нейтральных молекул C_{60} в твердой фазе. Такие цепочки образуются в аморфных структурах фуллерита при высоких давлениях и температурах [7–10]. Детали механизма образования полимерных цепочек недостаточно хорошо изучены.

Известно, что модель жестких зон плохо описывает электронную структуру соединений типа A_xC_{60} ($x=1, 2, 3, 4$), где A – атомы щелочного металла. Одной из причин этого может являться электрон-фононное взаимодействие. Зонная структура фуллеридов отражает, прежде всего, молекулярное строение высокосимметричной C_{60} . Так как трехкратно вырожденный t_{1u} -уровень формирует зону проводимости A_xC_{60} -соединений, то принципиальную роль здесь должен играть эффект Яна–Теллера [11].

Вычисления выполнены в рамках модели, предложенной Су, Шриффером и Хеегером (SSH) [12], в которой рассматриваются "перескоки" π -электронов между соседними атомами углерода и локальное электрон-фононное взаимодействие в адиабатическом приближении. Этот подход был применен в работе [13]

¹⁾e-mail: bel@casper.che.nsk.su

для расчета спектра изолированной молекулы фуллерена, в которой также было показано, что образование "длинных" и "коротких" связей между атомами углерода на поверхности молекулы C_{60} может быть обусловлено электрон-фононным взаимодействием. Предполагается, что σ -электроны не оказывают прямого влияния на оптические и химические свойства, но обеспечивают связь между атомами углерода на поверхности C_{60} , определяя энергию упругой деформации связей.

Ранее нами было сделано обобщение этой модели на случай кристаллов фуллеридов [11]. Помимо внутримолекулярных электронных переходов, были введены также межмолекулярные переходы между ближайшими атомами на соседних молекулах. Основная цель данной работы – изучить поведение валентной, h_u , и проводящей, t_{1u} , зон в зависимости от величины межмолекулярного интеграла перекрытия для нейтральных линейно-полимеризованных молекул C_{60} в аморфной фазе и для полианионных цепочек в орторомбической фазе A_1C_{60} .

Взаимодействие между цепочками считается малым, а перенос заряда с атомов щелочного металла на молекулу полным. Кроме этого, мы не учитываем электрон-электронные корреляции. Взаимодействие электронов с межмолекулярными колебаниями мало по сравнению с внутримолекулярным взаимодействием, так как масса молекулы много больше массы атома углерода. SSH гамильтониан задается в форме [11–13]

$$H = H_{ph} + H_{el,el-ph}, \quad (1)$$

$$H_{el,el-ph} = - \sum_m \sum_{\langle l,l' \rangle_s} (t - \alpha \rho_{ll'}^m) c_{i,s}^{m+} c_{i',s}^m - T \sum_{\langle mn,m'n' \rangle_s} c_{n,s}^{m+} c_{n',s}^{m'} + \text{h.c.}, \quad (2)$$

$$H_{ph} = \frac{\kappa}{2} \sum_m \sum_{\langle l,l' \rangle} (\rho_{ll'}^m)^2. \quad (3)$$

Здесь $c_{i,s}^{m+}$ – оператор рождения электрона со спином s на l -ом атоме углерода, принадлежащем молекуле с порядковым номером m . T и t – межмолекулярный и внутримолекулярный интегралы "перескока", определяемые перекрытием π -электронных облаков ближайших атомов углерода. Слагаемое, пропорциональное α , отражает зависимость внутримолекулярного интеграла перекрытия от изменения длины связи $\rho_{ll'}^m$ между ближайшими атомами углерода l и l' , расположенными на молекуле m . Вследствие трансляционной инвариантности $\rho_{l,l'}^m = \rho_{l,l'}$. Расчеты проводились при следующих значениях параметров: $t = 2.1$ эВ, $\alpha = 6.0$ эВ/Å, $\kappa = 52.5$ эВ/Å² [14]; T изменялось от $0.5t$ до $0.9t$.

Ранее в работе [14] были приведены результаты расчета ян-теллеровских искажений и распределения электронной плотности на поверхности молекул в цепочке в зависимости от величины межмолекулярного интеграла перекрытия T . Было показано, что существует критическое значение T^* , при котором происходит перераспределение электронной плотности на поверхности C_{60} : $T^*/t \approx 0.74$ – для нейтральной и $T^*/t \approx 0.68$ – для заряженной цепочек.

Энергетические характеристики валентной и проводящей зон как функции величины T для нейтральной и полианионной цепочек представлены на рис. 1

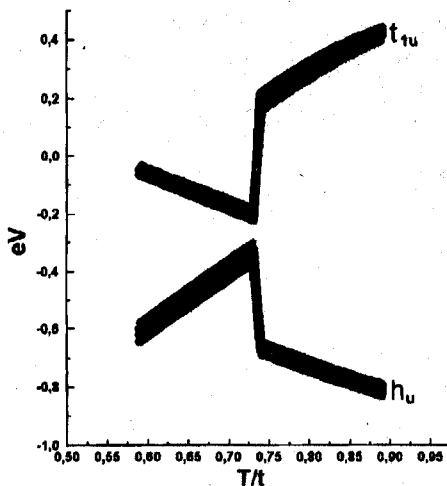


Рис.1. Энергетические характеристики как функции величины T для C_{60} . T и t — межмолекулярный и внутримолекулярный интегралы перекрытия π -электронов. Полоса t_{1u} в электрон-вольтах — зона проводимости, h_u — валентная зона

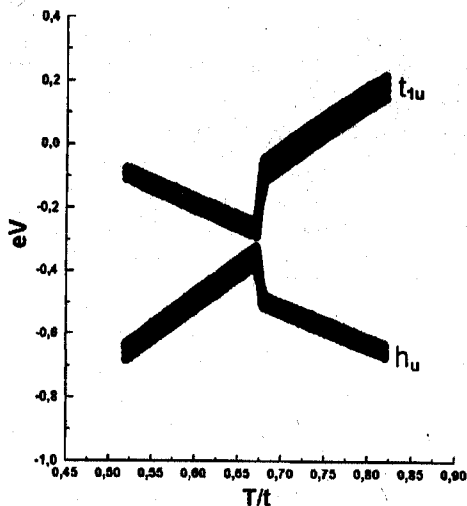


Рис.2. То же, что на рис.1, для заряженных, C_{60}^- , молекул

и 2, соответственно. Как для нейтральной, так и для полианионной цепей положение валентной и проводящей зон зависит немонотонным образом от T , а их ширины, оставаясь узкими (≈ 0.5 — как для C_{60} , так и для C_{60}^-), мало изменяются. Зоны, ближайшие к рассматриваемым, с ними не перекрываются и отделены от них энергетическим интервалом порядка 1 эВ вблизи T^* . Трехкратное вырождение t_{1u} -уровня полностью снимается. При $T \rightarrow T^*$ ширина запрещенной зоны $\Delta \approx 0.5$ эВ для C_{60} . Для C_{60}^- валентная зона h_u и зона проводимости t_{1u} смыкаются. При дальнейшем сближении молекул (увеличении T) запрещенная зона меняется скачком в точке T^* ($\Delta \approx 0.80$ эВ для нейтральной и $\Delta \approx 0.35$ эВ для заряженной цепочек). Если продолжать далее увеличивать T в указанном выше диапазоне, то ширина запрещенной зоны также будет увеличиваться. Описанный эффект уменьшения Δ при $T \rightarrow T^*$ является следствием одномерного характера рассматриваемых периодических структур при наличии многих степеней свободы на одном узле одномерной решетки, тогда как скачкообразное изменение ширины запрещенной зоны при $T = T^*$ обусловлено эффектом Яна-Теллера. 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.

Работа выполнена при финансовой поддержке Государственной научно-технической программы "Актуальные направления в физике конденсированных сред", направление: "Фуллерены и атомные кластеры" (проект 96109) и Российского фонда фундаментальных исследований (проект 96-03-33152а).

1. P.W.Stephens, G.Bortel, G.Faigel et al., Nature **370**, 636 (1994).
2. L.Granasy, S.Pekker, and L.Forro, Phys.Rev. B**53**, 5059 (1996).
3. C.Michael, D.Koller, A.Rosenberg et al., Phys.Rev. B **51**, 3210 (1995).
4. O.Chauvet, G.Oszlanyi, L.Forro et al., Phys.Rev.Lett. **72**, 2721 (1994).
5. Q.Zhu, Phys.Rev. B **52**, R723 (1995).
6. В.А.Аксенов, Ю.А.Осипьян, В.С.Шахматов, Письма в ЖЭТФ **64**, 110 (1996).
7. В.В.Бражкин, А.Г.Ляпин, С.В.Попова, Письма в ЖЭТФ **64**, 755 (1996).
8. H.Hirai and K.Kongo, Phys.Rev. B. **51**, 15555 (1995).
9. В.А.Давыдов, Л.С.Кашеварова, А.В.Рахманина и др., Письма в ЖЭТФ **63**, 778 (1996).
10. V.D.Blank, В.А.Kulnitskiy, and Ye.V.Tatyanin, Phys.Lett. A **204**, 151 (1995).
11. A.Reimova, V.P.Shpakov, U.H.Paek et al., Phys.Rev. B **52**, 13715 (1995).
12. W.P.Su, J.R.Schrieffer, and A.J.Heeger, Phys.Rev. B **22**, 2099 (1980).
13. K.Narigaya, Phys.Rev. B **45**, 13676 (1992).
14. В.А.Левашов, А.А.Ремова, В.Р.Белослудов, Письма в ЖЭТФ **64**, 521 (1996).