

J. SOLECKI, J. KASPERCZYK*, J. NAPIERALSKI*, I.V. KITYK*

Katedra Fizyki, Politechnika Częstochowska, Al. Armii Krajowej 19, 42-200 Częstochowa

**Instytut Fizyki, Wyższa Szkoła Pedagogiczna, Al. Armii Krajowej 13/15, 42-200 Częstochowa.*

Powstawanie par lokalnych w izomerach fullerenów: obliczenia numeryczne przy użyciu metody Hückla.

1. Wstęp

Grupa naukowców, w skład której wchodził m.in. R.F. Curl, R.E. Smalley oraz H.W. Kroto, zajmowała się badaniem klasterów węglowych odparowywanych przez wiązkę laserową w atmosferze helowej. W czasie badań w roku 1985 stwierdzili oni częstsze od innych występowanie klasterów składających się z 60 atomów. Po szczegółowych badaniach okazało się, że mają do czynienia z nową cząsteczką węgla C₆₀ o budowie ściętego ikosaedru (dwudziestościanu, czyli w sumie bryłę składającą się z 32 ścian), przypominającego piłkę futbolową. Na cześć architekta R. Buckminster Fullera budującego podobne struktury znane pod nazwą kopuł geodezyjnych, nazwano nowo powstałą cząsteczkę buckminsterfullerenem. Wkrótce odkryto jeszcze inne cząsteczki składające się z 70 i więcej atomów, które tworzą podobne struktury zamknięte i nazwano całą klasę tych cząsteczek fullerenami [Smalley, Curl, 1991].

Po otrzymaniu w roku 1990 kryształu fullereny, tworzącego trzecią alotropową odmianę węgla, przystąpiono do intensywnych badań jego własności. Badając fullereny domieszkowane metalami alkalicznymi, w roku 1991 stwierdzono występowanie przejścia fazowego do stanu nadprzewodzącego [Hebard, 1992].

2. Mechanizm nadprzewodnictwa w układach z parami lokalnymi

Dotychczas podejmowano wiele prób opisu mechanizmu tworzenia stanu nadprzewodzącego w domieszkowanych fullerenach, w tym także opartych o ideę par lokal-

nych. Próbowano wyjaśnić sposób tworzenia, par uwzględniając np. mechanizm bipolaronów Andersona, metodę RVB, sprzężenia elektron-fonon z fononami optycznymi, itd.

Mechanizmy oparte o ideę par lokalnych są konstruowane przy pomocy rozszerzonego modelu Hubbarda. W przypadku układu o wąskich pasmach elektronowych, a takie pasma posiadają domieszkowane fullereny [Wysokiński, 1993], uzasadnione jest stosowanie przybliżenia ciasnego wiązania opisanego przez hamiltonian:

$$H = \sum_{ij\sigma} T_{ij} (c_{i\sigma}^+ c_{j\sigma} + \text{h.c.}) + \frac{1}{2} \sum_{ijkl\sigma\sigma'} (ij | 1/r | kl) c_{i\sigma}^+ c_{j\sigma}^+ c_{l\sigma'} c_{k\sigma'} \quad (1)$$

gdzie

$$T_{ij} = \int d^3r \varphi^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) \left(-(\hbar^2/8\pi^2m) \Delta + U(\mathbf{r}) \right) \varphi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) \quad (2)$$

$$(ij | 1/r | kl) = \int d^3r d^3r' \varphi^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) \varphi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_k) (e^2/|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) * \\ * \varphi^*(\mathbf{r}' - \mathbf{R}_j) \varphi(\mathbf{r}' - \mathbf{R}_l) \quad (3)$$

$U(\mathbf{r})$ oznacza pseudopotencjał, zaś $\varphi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)$ jest funkcją Wanniera na węźle i . Operator $c_{i\sigma}^+$ kreuje elektron w stanie Wanniera opisanym funkcją $\varphi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j)$. W przypadku ciasnego wiązania pseudopotencjał jest niewielki i funkcje $\varphi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j)$ mogą być zastąpione przez orbitale atomowe lub ich liniowe kombinacje. Ograniczając się do przybliżenia najbliższych sąsiadów, w hamiltonianie pozostają człony zawierające tylko cztery całki kulombowskie, które są standardowo oznaczane jako:

$$U = (ii | 1/r | ii), \quad (4)$$

$$V = (ij | 1/r | ij), \quad (5)$$

$$\Delta t = (ii | 1/r | ij), \quad (6)$$

$$X = (ij | 1/r | ji) = (ii | 1/r | jj). \quad (7)$$

Całka U opisuje diagonalne oddziaływania kulombowskie ładunków na danym węźle. Całka V opisuje natomiast diagonalne oddziaływania pomiędzy ładunkami należącymi do dwu sąsiednich węzłów. Dwa pozostałe wyrażenia przedstawiają oddziaływania pozadiagonalne, gdzie Δt jest określane jako oddziaływanie hoppingowe (przedstawia ono wpływ ładunku sieciowego na ładunek wiązania) a oddziaływanie X opisuje oddziaływanie ładunków wiązania. Parametry oddziaływań kulombowskich mogą być obliczone z definicji przy użyciu funkcji Wanniera lub też w przybliżony sposób za pomocą orbitali atomowych.

Powyższy hamiltonian daje się rozwiązać, gdy przyjmiemy pewne założenia upraszczające. Uproszczenia te bazują na ciągu nierówności $U > V > \Delta t > X$, który jest spełniony tylko w przybliżeniu ciasnego wiązania (t.j. wąskiego pasma). Jeżeli przyjąć, że $U \neq 0$ i $V = \Delta t = X = 0$, to otrzymamy zwykły model Hubbarda. W rozszerzonym modelu Hubbarda niezerowe są w szczególności V i Δt [Kasperczyk, 1991].

Całka U jest dodatnia, jeśli ograniczyć się tylko do modelu jednopasmowego i pominąć inne oddziaływania, tzn. sprzężenie z innymi grupami elektronów, wzbudzeniami elektronowymi lub fononami. W takiej sytuacji nie jest oczywiście możliwe utworzenie związanego stanu dwóch ładunków (elektronów lub dziur), czyli pary lokalnej. Konieczne zatem są dodatkowe oddziaływania, które wprowadziłyby efektywne przyciąganie dwóch ładunków na tyle silne, by przewyżczyć odpychanie kulombowskie.

Powstające w ten sposób mechanizmy parowania, można podzielić na fononowe i niefononowe, chociaż w rzeczywistości możemy mieć do czynienia z bardziej złożoną sytuacją, w której istotne są różne oddziaływania. Gdy energia oddziaływań przyciągających (ujemna) przewyższa co do wartości bezwzględnej „gołe” oddziaływanie odpychające na węzle (dodatnie), to suma oddziaływań odpychających daje efektywne oddziaływanie o energii $U < 0$. Taką sytuację określamy jako model ujemnych centrów U , którego chemiczny aspekt może być nieraz bardzo złożony [Wilson, 1987].

3. Poziomy energetyczne w przybliżeniu Hückla.

Próba wyjaśnienia nadprzewodnictwa domieszkowanych fullerenów w oparciu o ideę par lokalnych przy wykorzystaniu zwykłego modelu Hubbarda została podjęta przez autorów pracy [Kasperczyk, Büttner, 1992]. W pracy tej zostały przedstawione i wyliczone zależności energetyczne prowadzące do sformowania par lokalnych w obecności różnych izomerów fullerenów. Szczególne miejsce zajmuje wyjaśnienie nieobecności parowania w przypadku, gdy liczba jonów metali alkalicznych przypadających na jeden fulleren jest daleka od 3.

Jak wiadomo cząsteczka C_{60} zawiera 12 pięciokątów i 20 sześciokątów. Najwyższą symetrię struktura ściętego ikosaedru o grupie punktowej I_h osiąga wtedy, gdy poszczególne pięciokąty nie stykają się ze sobą. Ta struktura jest oznaczana jako Bf_0 . Istnieją również inne stabilne struktury C_{60} (tzw. izomery), które również posiadają 12 pierścieni pięciokątnych i 20 sześciokątnych, ale pięciokąty mogą się w tych strukturach stykać. Z tego powodu izomery mają niższą symetrię. Rozpatrywane izomery mają symetrie C_{2v} , D_{2h} i D_{2d} , i będą oznaczane odpowiednio jako Bf_1 , Bf_2 i Bf_3 [Kasperczyk, Büttner, 1992].

Całkowita energia $E_0(0)$ elektronów π izolowanych obojętnych klasterów Bf_0 jest niższa niż energia elektronów $\pi E_k(0)$ pozostałych obojętnych izomerów ($k = 1, 2, 3, \dots$), co zostało pokazane na podstawie obliczeń opartych na metodzie Hückla. Z otrzymanych danych wynika, że najwyższy zajęty orbital molekularny (HOMO) jest najwyższym orbitalem wiążącym (pięciokrotnie zdegenerowanym) dla Bf_0 , podobnie najniższy niezajęty stan (LUMO) jest najniższym (trzykrotnie zdegenerowanym) orbitalem antywiązącym (Bf_0 nie posiada orbitali niewiązących). Dla pozostałych izomerów sytuacja nieznacznie się różni.

Orbitale HOMO i LUMO dla izomeru Bf_1 są niezdegenerowane. Podobną strukturę energii orbitalnych otrzymano dla izomeru Bf_2 , ale różnica energii między HOMO i LUMO jest mniejsza. W klasterach Bf_3 największa różnica w porównaniu do Bf_2 spro-

wadza się do tego, że HOMO jest podwójnie zdegenerowany i drugi niezajęty poziom wykazuje dwukrotną degenerację. W końcu we wszystkich trzech izomerach, tj. Bf₁, Bf₂ i Bf₃ przerwa energetyczna (pomiędzy HOMO i LUMO) jest znacznie mniejsza od podobnej przerwy dla ikosaedrycznego klasteru Bf₀.

Jest dobrze znanym faktem, wynikającym z wyliczeń pasm energetycznych dla A₃C₆₀, że pasma te są bardzo wąskie i nie różnią się bardzo od pasm energetycznych kryształu C₆₀. Dlatego domieszka A wnosi wkład w zmianę poziomu Fermiego i modyfikuje stałą sieci. Promień jonowy Rb⁺ (0.148 nm) jest większy niż dla K⁺ o 11% i stąd skrócenie stałej sieci dla K₃C₆₀ jest silniejsze niż dla Rb₃C₆₀. Można przypuszczać, że elektrony walencyjne są przenoszone z atomów domieszki na cząsteczkę C₆₀, tworząc metal o silnym wiązaniu jonowym (A⁺)₃C₆₀.

Z drugiej strony kryształ C₆₀ jest słabo związany przez oddziaływanie van der Waalsa, a pasma energetyczne wykazują małą dyspersję w strefie Brillouina, będąc bardzo bliskimi poziomów energetycznych izolowanego anionu C₆₀⁻³. Z tego właśnie powodu, analiza jonów fullerenowych (w szczególności anionów) jest interesująca i uzasadniona. Cząsteczka C₆₀ jest bardzo duża, posiadając 360 elektronów, spośród których 60 zajmuje orbitale π. Dlatego dodanie kilku nowych elektronów (by otrzymać anion) lub strata kilku (otrzymując kation), nie zmienia znacząco poziomów energetycznych elektronów π w jonach w porównaniu do obojętnych cząsteczek. Stąd pojawia się możliwość uzyskania całkowitej energii na orbitalach π (ozn. E_k(n) dla n wartościowych jonów C₆₀) poprzez użycie diagramu poziomów energii jednoelektronowych cząsteczki neutralnej (k = 0, 1, 2, 3). Obliczenia były dokonywane zgodnie ze schematem:

$$E_k(n) \approx E_k(0) \pm [\text{suma energii pojedynczych } n \text{ elektronów w } C_{60}^0].$$

Przy czym „+” jest dla anionów a „-” dla kationów.

Tabela 1. Całkowite energie jonów C₆₀ⁿ czystych fullerenów i ich izomerów (wszystkie energie w jednostkach całki hoppingowej β = - 2.72 eV).

n	E ₀ (n)	E ₁ (n)	E ₂ (n)	E ₃ (n)
6	89.562	89.675	89.422	89.441
5	90.162	90.255	90.022	90.041
4	90.762	90.835	90.622	90.641
3	91.362	91.415	91.222	91.161
2	91.962	91.995	91.822	91.681
1	92.562	92.466	92.266	92.201
0	93.162	92.937	92.710	92.721
- 1	93.014	93.085	92.981	92.990
- 2	92.866	93.233	93.252	93.259
- 3	92.718	93.078	93.252	93.224
- 4	92.570	92.923	93.252	93.189
- 5	92.422	92.673	93.104	93.156
- 6	92.274	92.423	92.956	93.119

Wyniki dla $E_k(n)$, przedstawione w tabeli 1, zachowują się niemonotonicznie, posiadając minimum energii dla pewnej wartościowości. Izomer Bf_0 wykazuje to minimum dla neutralnej cząsteczki natomiast minima dla pozostałych izomerów są przesunięte w stronę wartościowości -2 , przy czym minimum dla izomeru Bf_2 jest stosunkowo szerokie i rozciąga się od wartościowości -4 do -2 . Jest to spowodowane niewiążącym charakterem drugiego nie zajętego poziomu neutralnego Bf_2 i odgrywa istotną rolę w formowaniu się lokalnych par. Całkowita energia elektronów π neutralnego izomeru Bf_0 jest znacznie niższa niż energie innych neutralnych izomerów. Oznacza to, że zbiór neutralnych klasterów powinien mieć charakter czystego stanu Bf_0 . Podobna sytuacja zachodzi prawie dla wszystkich kationów, pomimo że różnica energii jest znacznie mniejsza, co jest główną przyczyną różnic przerwy pomiędzy HOMO i LUMO w Bf_0 i innych izomerach.

Z drugiej strony, aniony o wartościowości -2 , -3 i -4 mają najniższe energie dla izomeru Bf_2 , chociaż energia izomeru Bf_3 jest tylko odrobinę większa. Energia ikosaedrycznego klasteru jest znacznie większa i dlatego energetycznie nie jest możliwy trwały stan poszczególnych anionów (dla $n = -2, -3, -4$). Dlatego aniony raczej powinny tworzyć mieszaniny Bf_2 i Bf_3 , niż czysto monoizomeryczny system. Taki stan utrzymuje się, jeżeli uwzględniamy zbiór neutralnych cząsteczek C_{60} związanych słabymi van der Waalsowskimi wiązaniami i małą dyspersją pasm energetycznych. Co więcej, poprzez domieszkowanie można się spodziewać, że izomery o mniejszej symetrii będą bardziej stabilne, ponieważ kulombowska energia oddziaływań (przyciągających) pomiędzy elektronami π na Bf_2 lub Bf_3 a kationami metali alkalicznych wydaje się być mniejsza niż dla Bf_0 . Kationy metali domieszki zajmują dwa tetraedryczne i jedno oktaedryczne położenie międzywęzłowe (o promieniach odpowiednio 0.112 nm i 0.206 nm). Odległość od węglowych kulek kationów zajmujących drugie z wymienionych położenia jest znacznie większa niż odległości pierwszych. Oddziaływanie kulombowskie ma istotny wkład dla tetraedrycznych kationów, które są rozłożone wzdłuż czterech symetrycznych południków sfer węglowych. Jednakże, pięciokąty mają różną od sześciokątów gęstość powierzchniową atomów węgla, i znacznie różniącą się gęstość elektronów π . Izomery o mniejszej symetrii są bardziej prawdopodobnymi kandydatami na zajęcie takich pozycji, aby zminimalizować średni dystans pomiędzy elektronami π a kationami metali alkalicznych i idące za tym uzyskanie zminimalizowania energii przyciągania.

Konkurowanie energii elektronów π z energią oddziaływań kulombowskich powinno rządzić prawdopodobieństwem otrzymania danego izomeru lub mieszaniny różnych izomerów i w tym drugim przypadku powinno wpływać na końcowy układ tych izomerów. Koncentracja par lokalnych, jak to będzie wykazane później, także zależy od tego układu. Stąd istnienie różnorodnie naładowanych izomerów jest ważne.

4. Energie tworzenia par lokalnych

Problem mechanizmu parowania wymaga rozpatrzenia i obliczenia energii potrzebnej na przeniesienie dwu elektronów na jeden węzeł (neutralną cząsteczkę lub jon) oraz

energii potrzebnej na umieszczenie dwu elektronów na dwu różnych węzłach i porównania ich. Energia tworzenia par lokalnych na izomerach typu k ($k = 0, 1, 2, 3$) o wiązaniu jonowym ze średnią wartościowością n (co odpowiada całce Hubbarda U opisującej oddziaływania na jednym węźle) może być zdefiniowana jako:

$$U_k(n) = E_k(n+1) + E_k(n-1) - 2E_k(n). \quad (11)$$

Jeżeli $U_k(n)$ jest ujemne, układ jonowy jest rozdzielany na dwie części składające się z jonów z całkowitym ładunkiem $(n-1)e$ lub $(n+1)e$. Dodatniość powyżej zdefiniowanej energii tworzenia oznacza, że powstanie pary lokalnej jest zabronione.

Rezultaty otrzymane dla systemów monoizomerycznych są podane w tabeli 2. Żadna z otrzymanych energii nie jest ujemna i dlatego tworzenie par nie jest możliwe dla buckminsterfullerenów zawierających jedynie jeden rodzaj izomerów.

Dla mieszaniny dwu różnych izomerów oznaczanych jako B_{fk} i $B_{fk'}$, z jonową wartościowością n i całkowitą energią $E_k(n) + E_{k'}(n)$, elektronowa para lokalna umieszczona na izomerze B_{fk} jest tworzona przez przeniesienie elektronu z izomeru $B_{fk'}$ na B_{fk} . W rezultacie każdy węzeł ma co najmniej ładunek $(n-1)e$ (jest to tak zwane tło pary lokalnej), ale część węzłów posiada dodatkowy ładunek $-2e$, to jest jedną lokalną parę ekstra na węzeł. Stąd energia powstałego stanu wynosi $E_k(n+1) + E_{k'}(n-1)$. Energia tworzenia takiej pary jest dana przez następujące wyrażenie:

$$U_{kk'}(n) = E_k(n+1) + E_{k'}(n-1) - E_k(n) - E_{k'}(n). \quad (12)$$

Tabela 2. Energie formowania par lokalnych (zlokalizowana Hubbardowska całka U) obliczona na podstawie wzoru (11). Wszystkie energie podano w jednostkach $\beta = -2.72$ eV.

n	$U_0(n)$	$U_1(n)$	$U_2(n)$	$U_3(n)$
5	0	0	0	0
4	0	0	0	0.08
3	0	0	0	0
2	0	0.109	0.156	0
1	0	0	0	0
0	0.748	0.323	0.173	0.251
-1	0	0	0	0
-2	0	0.303	0.271	0.304
-3	0	0	0	0
-4	0	0.095	0.148	0
-5	0	0	0	0

Energie $U_{kk'}(n)$ są zebrane w tabelach 3.a 3.b i 3.c. Widać, że nie są one symetryczne ze względu na przestawienie k i k' . Ujemne wartości energii formowania par otrzy-

mano głównie dla mieszanin z parzystymi wartościami ładunku tła ($-4, -2, 0$) co oznacza średnią nieparzystą walencyjność dla jonów (głównie anionów z $-1, -3, -5$). By uzyskać walencyjność najczęściej „wybraną” w procesie formowania par lokalnych, należałoby oszacować całkowite energie, jakie posiadają dane mieszaniny. Układ o minimalnej energii całkowitej i ujemnych energiach tworzenia par, będzie najbardziej prawdopodobnym, jeżeli chodzi o powstanie stanu nadprzewodnictwa.

Tabela 3.a. Niektóre energie formowania par lokalnych dla mieszanin różnych izomerów liczone z zależności (12) (wszystkie energie w eV).

n	$U_{01}(n)$	$U_{02}(n)$	$U_{03}(n)$	$U_{04}(n)$
5	0.054	0	0	-0.54
4	0.054	0	0.218	-0.54
3	0.054	0	0.218	-0.54
2	0.351	0.424	0.218	-0.54
1	0.351	0.424	0.218	-0.351
0	1.230	0.895	0.900	1.680
-1	-0.805	-1.140	-1.130	0.805
-2	0.019	-0.403	-0.307	0.805
-3	0.019	-0.403	-0.307	-0.019
-4	0.277	0	-0.313	-0.019
-5	0.277	0	-0.302	-0.277

Tabela 3.b. Niektóre energie formowania par lokalnych dla mieszanin różnych izomerów liczone z zależności (12) (wszystkie energie w eV).

n	$U_{12}(n)$	$U_{13}(n)$	$U_{20}(n)$	$U_{21}(n)$
5	-0.054	-0.54	0	0.054
4	-0.54	0.163	0	0.054
3	-0.54	0.163	0	0.054
2	0.370	0.163	0	0.351
1	0.073	-0.133	-0.424	-0.073
0	0.544	0.549	1.160	0.805
-1	-0.335	-0.329	1.140	0.335
-2	0.403	0.498	1.140	1.160
-3	-0.422	-0.326	0.403	0.422
-4	-0.019	-0.332	0.403	0.680
-5	-0.277	-0.579	0	0.277

Tabela 3.c. Niektóre energie formowania par lokalnych dla mieszanin różnych izomerów liczone z zależności (12) (wszystkie energie w eV).

n	$U_{23}(n)$	$U_{30}(n)$	$U_{31}(n)$	$U_{32}(n)$
5	0	0	0.054	0
4	0.218	0	0.054	0
3	0.218	-0.218	-0.163	-0.218
2	0.218	-0.218	0.133	0.207
1	-0.207	-0.218	0.133	0.207
0	0.476	1.820	1.010	0.677
-1	0.005	1.130	0.329	-0.005
-2	0.832	1.130	1.150	0.732
-3	0.095	0.307	0.326	-0.095
-4	0.090	0.307	0.585	0.307
-5	-0.302	0.313	0.590	0.313

5. Całkowite energie π -elektronowe

Całkowite energie π -elektronowe układów monoizomerycznych były już wykorzystywane przy szacowaniu energii formowania par i całek Hubbarda. Aby ocenić całkowite energie przypadające na jeden węzeł dla mieszanin izomerów, korzysta się z zależności:

$$E_{kk'}(n) = 0.5 \min. \left(E_k(n+1) + E_{k'}(n-1); E_k(n) + E_{k'}(n) \right) \quad (13)$$

gdzie $\min. (a, b, \dots)$ oznacza najmniejszą wartość spośród $(a, b, \dots)$. Te energie zostały przedstawione w tabelach 4.a i 4.b. Dla porównania energie niektórych mieszanin zostały przedstawione na rys. 1 i 2. Przy czym dyskretne z natury wartości na diagramie zostały połączone liniami w celu lepszej wizualizacji ich przebiegu. Wydaje się, że minimum energii liczone jako superpozycja minimum energii całkowitej i energii formowania par dla danego zbioru izomerów przypada na wartościowość -3. Ten fakt może być wytłumaczeniem tworzenia stanu nadprzewodzącego dla związku o wzorze stechiometrycznym A_3C_{60} . Analogiczne wyniki dla pozostałych mieszanin izomerów otrzymano w pracy [Kasperczyk, Büttner, 1992].

Jednakże należy zaznaczyć, że formowanie się par elektronowych jest jedynie warunkiem koniecznym a nie wystarczającym dla powstania fazy nadprzewodzącej. Mogą bowiem powstać inne stany uporządkowane takie jak CDW czy SDW [Micnas i inni, 1990], jakkolwiek możliwości te są mało prawdopodobne w trójwymiarowym kryształ fullereny.

Dotychczas wykorzystywany model oparty o hamiltonian Hubbarda nie uwzględniał oddziaływania międzywęzłowego opisywanego całką V , ani oddziaływań pozadiagonalnych. Przyjmując, że parowanie jest efektem czysto elektronowym, można użyć rozszerzonego modelu Hubbarda i oszacować wpływ obu wcześniej nie uwzględnianych całek.

Tabela 4.a. Całkowite energie (na jeden węzeł) mieszanin izomerów liczonych wg. (13) (wszystkie energie w jednostkach całki $\beta = -2.72$ eV).

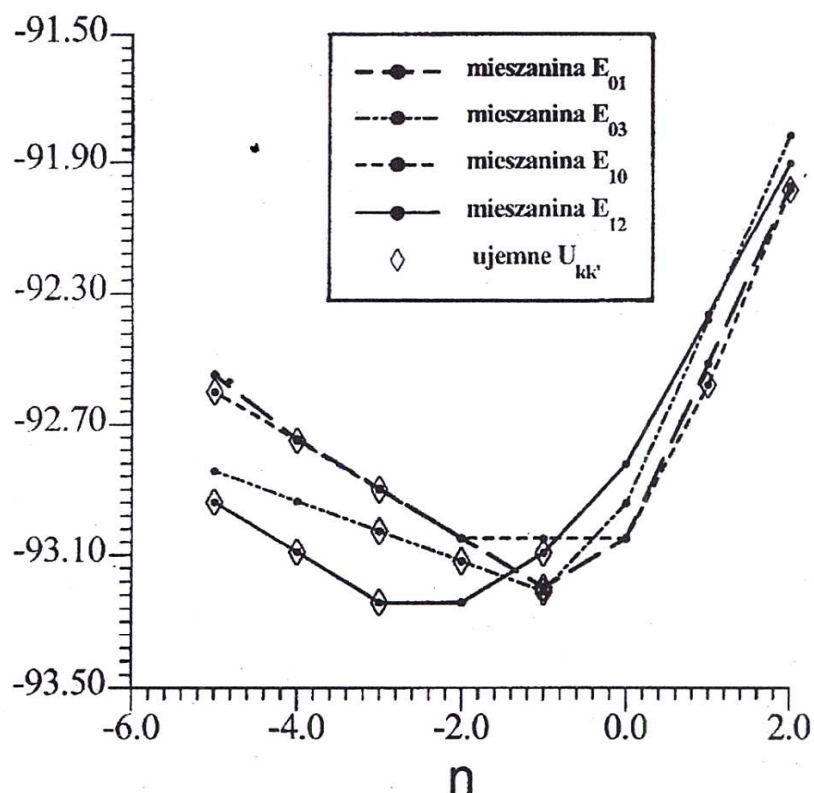
n	$U_{01}(n)$	$U_{03}(n)$	$U_{10}(n)$	$U_{12}(n)$
5	90.209	90.102	90.219	90.148
4	90.799	90.701	90.808	90.739
3	91.388	91.261	91.398	91.329
2	91.978	91.822	91.989	91.909
1	92.514	92.382	92.579	92.366
0	93.049	92.942	93.049	92.823
-1	93.198	93.210	93.049	93.094
-2	93.049	93.119	93.049	93.243
-3	92.898	93.028	92.901	93.243
-4	92.746	92.937	92.75	93.091
-5	92.547	92.844	92.599	92.939

Tabela 4.b. Całkowite energie (na jeden węzeł) mieszanin izomerów liczonych wg. (13) (wszystkie energie w jednostkach całki $\beta = -2.72$ eV).

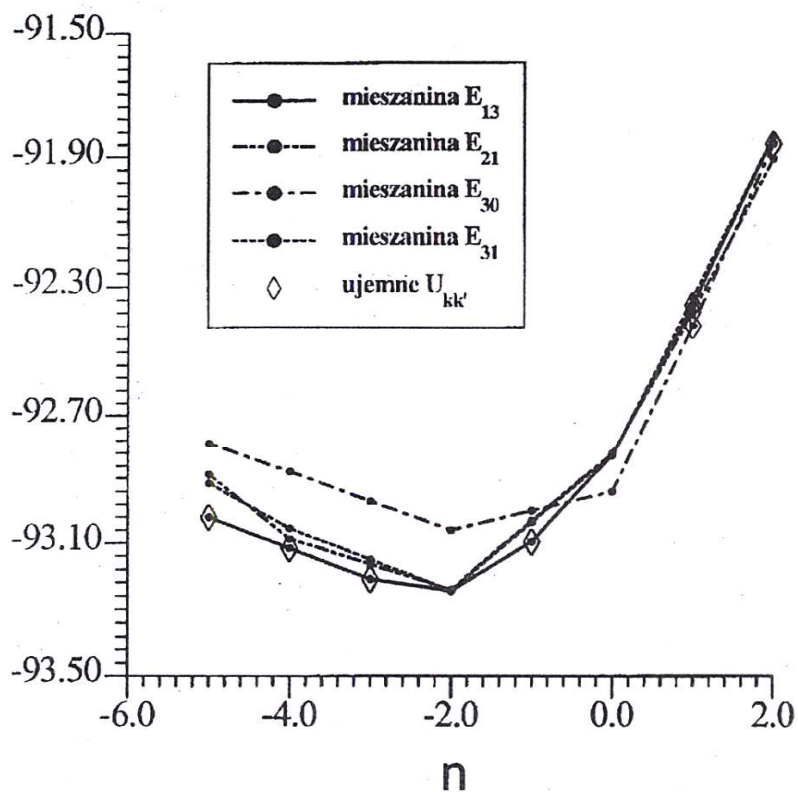
n	$U_{13}(n)$	$U_{21}(n)$	$U_{30}(n)$	$U_{31}(n)$
5	90.158	90.138	90.102	90.148
4	90.738	90.728	90.701	90.738
3	91.288	91.319	91.302	91.318
2	91.838	91.909	91.862	91.838
1	92.358	92.379	92.421	92.334
0	92.829	92.823	92.942	92.829
-1	93.098	93.033	93.002	93.037
-2	93.246	93.243	93.062	93.246
-3	93.211	93.165	92.971	93.151
-4	93.117	93.088	92.879	93.056
-5	93.021	92.888	92.789	92.915

6. Podsumowanie

W pracy badano możliwość czysto elektronowego mechanizmu formowania par lokalnych w domieszkowanych fullerenach, który w konsekwencji może prowadzić do powstania fazy nadprzewodzącej. Rezultaty otrzymano przy użyciu prostej metody Hückla, korzystającej z przybliżenia π -elektronowego i efektywnego hamiltonianu jednoelektronowego dla elektronów π . Idea przedstawiona powyżej prowadzi do oddziaływania przyciągającego pomiędzy elektronami, otrzymanego dzięki zyskowi na energii całkowitej różnych buckminsterfullerenowych izomerów.



Rys. 1. Całkowite energie π -elektronowe $E_{kk'}(n)/|\beta|$ mieszanin izomerów. Stany z ujemną energią formowania par lokalnych są oznaczone przez dodatkowy większy romb.



Rys. 2. Całkowite energie π -elektronowe $E_{kk'}(n)/|\beta|$ mieszanin izomerów. Stany z ujemną energią formowania par lokalnych są oznaczone przez dodatkowy większy romb.

Otrzymane wyniki można sprawdzić przy zastosowaniu modeli półempirycznych bardziej zaawansowanych od metody Hückla, np. metody NDDO. NDDO czyli metoda zaniedbania dwuatomowego nakrywania różniczkowego, [Gołębiewski, 1984] wykorzystuje przybliżenie elektronów walencyjnych i założenie zerowego nakrywania różniczkowego (iloczyny różnych orbitali atomowych w tych samych punktach przestrzeni równe zero) przy zaniedbaniu całek zawierających iloczyny orbitali atomowych różnych atomów dla tego samego elektronu. Za pomocą tej metody można otrzymać wyniki dokładniejsze i otrzymać całki U , V i Δt z definicji (ab initio).

Próba taka została podjęta w pracy [Czerwiński i inni, 1994], w której przy użyciu metod MNDO i AM1 otrzymano energie formowania par elektronowych dla izomeru Bf_0 . Metody powyższe są procedurami obliczeniowymi opartymi o metodę NDDO. Pod uwagę wzięto zbiór orbitali atomowych typu p i s, wszystkie pozostałe (wewnętrzne) traktując jako „zamrożony” rdzeń. Do określenia rozkładu ładunku na atomach użyto analizy populacyjnej Mullikena [Gołębiewski, 1984]. Wszystkie obliczenia wykonano przy użyciu pakietu MOPAC 5.0. W ramach metody MNDO otrzymano ujemne całki U dla anionów o wartościowości -2 i -4 (co oznacza możliwość tworzenia stanów związanych). Rezultaty te potwierdzają przedstawiony w niniejszej pracy model parowania, nie wspierają natomiast konieczności mieszania izomerów dla otrzymania ujemnych energii tworzenia.

Jednakże analogiczne obliczenia dokonane przy uwzględnieniu mieszanin izomerów pozwolą być może uzyskać niższe energie formowania par. Energie otrzymane zarówno przez nas jak i autorów rozważanej pracy mogą służyć do obliczenia temperatury krytycznej, co można już zweryfikować z doświadczeniem.

7. Literatura

- [1] Czerwiński, M., M. Piasecki, J. Kasperczyk, 1994, *Molec. Phys. Rep.* 7, 239.
- [2] Gołębiewski, A., 1984, „Elementy mechaniki i chemii kwantowej”, PWN.
- [3] Hebard, A.F., 1992, *Physics Today*, 26, 9.
- [4] Hirsch, J.E., F. Marsiglio, 1989, *Phys. Lett. A* 140, 122.
- [5] Kasperczyk, J., 1991, „Nadprzewodnictwo wysokotemperaturowe w ujęciu rozszerzonego modelu Hubbarda”, WSP, Częstochowa.
- [6] Kasperczyk, J., H. Büttner, 1992, *Phys. Stat. Sol. (b)* 172, 395.
- [7] Micnas, R., J. Ranninger i S. Robaszkiewicz, 1990, *Rev. Mod. Phys.* 62, 113.
- [8] Smalley, R.E., R.F. Curl, 1991, *Świat Nauki*, 4, 26.
- [9] Wilson, J.A., 1987, *J. Phys. C Sol. State Phys.* 20, L 911.
- [10] Wysokiński, K.I. 1993, *Postępy Fizyki*, 44, 339.

J. SOLECKI, J. KASPERCZYK, J. NAPIERALSKI, I.V. KITIK

Local Pairs Formation in Fullerene Isomers: Numerical Calculations within a Hückel Method

Summary

Studies of a possible pairing mechanism in alkali metal-doped fullerenes A_3C_{60} are presented in this paper. We have calculated total π -electron energies of different ions C_{60}^n of the Buckminster fullerene and its isomers (with $n = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \pm 4, \pm 5, \pm 6$). It is confirmed that anions of the isomers are energetically more stable than the ideal Buckminster fullerene. We have also calculated formation energies of electron local pairs localized on the C_{60} clusters. We have applied simple Hückel method for the phase consisting of a single type isomer but its formation seems to be impossible for energy reasons. Results based on more advanced methods (e.g., MNDO) permit such a pair creation in the single type isomer with highest symmetry. Our Hückel calculations for a mixture of two isomers have shown that electron local pairs are stable on some anions with odd (in average) valencies. This result may be considered as a possibility to obtain electron pairs with negative formation energy and total energy smaller than in the case of the monoisomeric system. The above mentioned phenomenon can serve as a mechanism of superconductivity in the alkali metal-doped fullerenes.