

# Теоретическое исследование электронных свойств золотых фуллеренов Au<sub>16</sub>–Au<sub>20</sub>

Г.И. Миронов

*Марийский государственный университет, пл. Ленина, 1, Йошкар-Ола 424000, Россия*

E-mail: mirgi@marsu.ru

Статья поступила в редакцию 20 сентября 2018 г., после переработки 27 октября 2018 г.,  
опубликована онлайн 25 февраля 2019 г.

Проведено теоретическое исследование золотых фуллеренов с Au<sub>16</sub> по Au<sub>20</sub> как сильнокоррелированных электронных систем в рамках модели Хаббарда в приближении статических флуктуаций. Получены фурье-образы антикоммутирующих функций Грина для электронов на разных узлах фуллеренов из атомов золота, построены энергетические спектры. Представлены и проанализированы плотность электронных состояний, графический вид уравнения для химпотенциала, термодинамические средние, характеризующие переходы электронов с узла на соседний узел, описывающие вероятности обнаружения двух электронов с противоположно ориентированными проекциями спинов на одном узле наносистем. Показано, что рассматриваемые золотые фуллерены обладают полупроводниковыми свойствами.

Ключевые слова: модель Хаббарда, золотой фуллерен, функция Грина, плотность электронных состояний, запрещенная зона, энергетический спектр.

## Введение

После открытия фуллерена C<sub>60</sub> в 1986 году [1] начались поиски фуллереноподобных систем из других атомов, в том числе из атомов золота. В 2006 году было приведено «первое доказательство существования полых золотых клеток» с Au<sub>16</sub> по Au<sub>20</sub> [2], названных впоследствии золотыми фуллеренами. Исследования наночастиц золота показали, что они обладают уникальными электрофизическими [3–5], оптическими [6,7], электрохимическими [8] свойствами. Кроме фундаментального интереса, поиск полых золотых структур обусловлен тем, что в конце восьмидесятых годов прошлого столетия в [9,10] было обнаружено, что золотые наночастицы показывают ярко выраженную каталитическую активность при протекании некоторых химических процессов, эти работы вызвали лавинообразный интерес к физике и химии нанокластеров золота, особенно полых наноструктур из атомов золота [6].

Вскоре после обнаружения золотых фуллеренов [2,6] появились теоретические работы [11,12], в которых представлены аналитические выражения для фурье-образов антикоммутирующих функций Грина для золотого фуллерена Au<sub>16</sub>, определен энергетический спектр, вычислены энергия ионизации и энергия сродства к электрону. Необычным здесь (как, кстати, и в случае фуллерена C<sub>60</sub>) оказалось сочетание высокого,

положительного по значению энергии сродства к электрону и относительно низкой энергии ионизации — явление редкое в химии и физике, указывающее, что молекулы фуллерена Au<sub>16</sub> могут одновременно быть как донорами, так и акцепторами электронов в химических процессах. Полученные результаты позволили в некоторой степени понять, почему инертный металл Au на наноуровне начинает проявлять селективные каталитические свойства (см. [11,12]). Практически одновременно появилась работа [13], в которой численно в рамках теории функционала плотности (density functional theory, DFT) была определена структура фуллерена Au<sub>20</sub> и найдены значения энергии ионизации и энергии сродства к электрону, позволяющие в определенной степени интерпретировать каталитические свойства фуллерена из атомов золота Au<sub>20</sub>. Результаты, полученные в [11–13], дали возможность объяснить результаты более ранних экспериментальных исследований золотых нанокластеров в [14–16]. Что касается DFT-исследований, отметим еще следующее: в [13] были получены значения энергий элементарных возбуждений наноструктур Au<sub>20</sub> в газовой фазе и вычислена ширина зоны запрещенных энергий, в [17] определена ширина щели между нижней, занятой электронами, молекулярной орбитали (LUMO) и верхней, занятой электронами, молекулярной орбитали (HOMO). DFT-моделирование в [13,17] показали, что

ширины НОМО-LUMO щелей в работах [13,17] оказались больше значения щели, полученного в [16] по измеренному и по теоретически смоделированному на основе DFT-расчетов фотоэлектронным спектрам (PES). Отметим, во-первых, что расчеты для Au<sub>20</sub>, основанные на понятиях НОМО, LUMO, проводятся в рамках квантовой механики (квантовой химии) с применением различных методик оптимизации при поиске минимума энергии, тогда как в рамках квантовой теории поля возможно получение аналитических выражений для искомым величин, например, для функции Грина, характеризующей свойства рассматриваемых золотых фуллеренов. Во-вторых, рассматриваемые квантовые системы в случае золотых фуллеренов являются сильнокоррелированными системами, которые характеризуются своими особенностями, даже заполнение электронами уровней энергий систем с сильными корреляциями отличается от обычных ферми-систем. Например, энергетический спектр, приведенный для фуллерена C<sub>60</sub>, полученный без учета того, что рассматриваемая пи-электронная система является системой с сильными корреляциями (см. для примера спектр фуллерена C<sub>60</sub>, приведенный в книге [18] или в оригинальной работе [19]), не позволила правильно интерпретировать заполнение энергетических уровней и, как следствие, не позволила, к примеру, объяснить эксперименты по оптическому поглощению. Утверждалось, что высшая заполненная молекулярная орбиталь является пятикратно вырожденной с симметрией *h<sub>u</sub>*, низшая вакантная молекулярная орбиталь трехкратно вырождена с симметрией *t<sub>1u</sub>*. Энергетический спектр, полученный с учетом того, что пи-электронная система является системой с сильными корреляциями, позволила объяснить результаты как оптических, так и других экспериментов [20–22]. При этом оказалось, что высшая заполненная молекулярная орбиталь трехкратно вырождена с симметрией *t<sub>1u</sub>*, низшая вакантная молекулярная орбиталь является однократно вырожденной с симметрией *a<sub>g</sub>*, ширина зоны запрещенных энергий Δ = 1,5 эВ. Необходимо отметить, что в опубликованной недавно работе [23] также отмечена важная роль учета эффекта сильных корреляций.

Цель настоящей работы — сравнительное теоретическое исследование фуллеренов из атомов золота Au<sub>20</sub>, Au<sub>19</sub>, Au<sub>18</sub>, Au<sub>17</sub> и Au<sub>16</sub> с учетом того, что эти молекулы являются системами с сильными корреляциями, при этом определяющую роль играют *d*-электроны, поскольку энергетический спектр *d*-электронов оказывается выше спектра *s*-электронов.

## 2. Фуллерен Au<sub>20</sub>

Молекула фуллерена Au<sub>20</sub> обладает пирамидальной структурой с тетраэдрической симметрией, модель этого фуллерена приведена, например, в [13], при этом

четыре атома золота расположены в центрах четырех треугольных граней, четыре атома занимают четыре угла треугольной пирамиды, остальные 12 атомов находятся на ребрах пирамиды вокруг атома в центре грани (рис. 1).

Для изучения систем, в которых определяющую роль играют *d*-электроны, более полувека назад была предложена модель Хаббарда [24]. Отметим, что за 30 лет до работы Хаббарда предлагалась более общая модель [25] Шубина–Вонсовского, модель Хаббарда — частный случай модели, предложенной в [24]. В рамках гамильтониана Хаббарда атом металла заменяется моделью, в которой вокруг положительно заряженного иона движется электрон. В зависимости от степени локализации или делокализации этого электрона как основной результат получается фазовый переход металл–диэлектрик, удается объяснить наиболее существенные свойства переходных металлов, а также понять причины особенностей свойств наноструктур [11,12].

Гамильтониан модели Хаббарда имеет вид

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}, \quad (1)$$

$$\hat{H}_0 = \sum_{\sigma, f=1}^{20} \varepsilon \hat{n}_{f\sigma} + \sum_{\sigma, f \neq l} B_{fl} \left( a_{f\sigma}^{\dagger} a_{l\sigma} + a_{l\sigma}^{\dagger} a_{f\sigma} \right), \quad (2)$$

$$\hat{V} = U \sum_{f=1}^{20} \hat{n}_{f\uparrow} \hat{n}_{f\downarrow}, \quad (3)$$

где  $a_{j\sigma}^{\dagger}$ ,  $a_{j\sigma}$  — ферми-операторы рождения и уничтожения электронов на узле  $j$  ( $j = f, l$ ) золотого фуллерена с проекцией спина  $\sigma$ ;  $\hat{n}_{j\sigma} = a_{j\sigma}^{\dagger} a_{j\sigma}$  — оператор числа

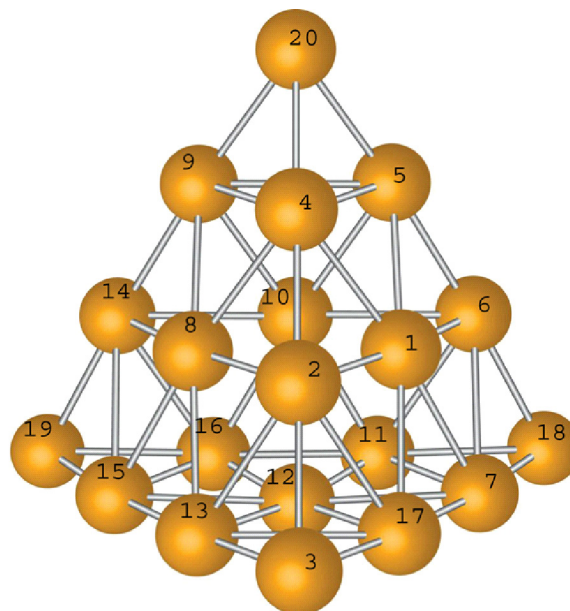


Рис. 1. Тетраэдрическая структура Au<sub>20</sub>, показывающая три неэквивалентных узла: 1, 2, 3, соответствующие граничному центру, ребрам и вершинам соответственно.

частиц,  $\epsilon$  — собственная энергия электрона,  $U$  — энергия кулоновского отталкивания электронов с противоположно ориентированными проекциями спинов на одной орбитали,  $B_{fl} = B(f-l)$  — интеграл переноса.

Для решения модели фуллерена Au<sub>20</sub> пронумеруем все узлы от 1 до 20 в согласии с (2), (3), для операторов рождения электронов на каждом узле напишем уравнения движения ( $\tau = it$  — мнимое время):

$$\begin{aligned} \frac{d}{d\tau} a_{1\uparrow}^+(\tau) &= \epsilon a_{1\uparrow}^+(\tau) + B(a_{2\uparrow}^+(\tau) + a_{4\uparrow}^+(\tau) + a_{5\uparrow}^+(\tau) + a_{6\uparrow}^+(\tau) + a_{7\uparrow}^+(\tau) + a_{17\uparrow}^+(\tau)) + U\hat{n}_{1\downarrow} a_{1\uparrow}^+(\tau), \\ \frac{d}{d\tau} a_{2\uparrow}^+(\tau) &= \epsilon a_{2\uparrow}^+(\tau) + B(a_{1\uparrow}^+(\tau) + a_{3\uparrow}^+(\tau) + a_{4\uparrow}^+(\tau) + a_{8\uparrow}^+(\tau) + a_{13\uparrow}^+(\tau) + a_{17\uparrow}^+(\tau)) + U\hat{n}_{2\downarrow} a_{2\uparrow}^+(\tau), \\ &\dots\dots\dots, \\ \frac{d}{d\tau} a_{20\uparrow}^+(\tau) &= \epsilon a_{20\uparrow}^+(\tau) + B(a_{4\uparrow}^+(\tau) + a_{5\uparrow}^+(\tau) + a_{9\uparrow}^+(\tau)) + U\hat{n}_{20\downarrow} a_{20\uparrow}^+(\tau). \end{aligned}$$

Решив эту систему 20-ти уравнений движения в «приближении статических флуктуаций» [11,12,26,27], получим аналитические выражения для операторов рождения частиц на каждом узле, с помощью которых вычислим фурье-образы антикоммутирующих функций Грина. В случае молекулы Au<sub>20</sub> имеем три неэквивалентных узла: 1 — соответствующий атому в центре

треугольной грани, 2 — соответствующий атому на ребре, 3 — для атома, занимающего угол треугольной пирамиды. Имея решение для  $a_{1\uparrow}^+(\tau)$  можем получить следующую формулу для фурье-образа антикоммутирующей функции Грина фуллерена Au<sub>20</sub> для атома в центре правильного шестиугольника, составленного из треугольников:

$$\begin{aligned} \langle\langle a_{1\uparrow}^+ | a_{1\uparrow E} \rangle\rangle &= \frac{i}{2\pi} \sum_{n=1}^2 \left\{ \frac{0,0235}{E - \epsilon_n + 1,3615B} + \frac{0,1405}{E - \epsilon_n - 0,8326B} + \frac{0,0610}{E - \epsilon_n - 3,5289B} + \frac{0,0250}{E - \epsilon_n} \right. \\ &\quad \left. + \frac{0,1500}{E - \epsilon_n + 2B} + \frac{0,0319}{E - \epsilon_n - 5,6533B} + \frac{0,0681}{E - \epsilon_n + 2,6533B} \right\}. \end{aligned} \quad (4)$$

Для произвольного атома, являющегося ближайшим соседним атомом для первого атома, запишем

$$\begin{aligned} \langle\langle a_{2\uparrow}^+ | a_{2\uparrow E} \rangle\rangle &= \frac{i}{2\pi} \sum_{n=1}^2 \left\{ \frac{0,0480}{E - \epsilon_n + 1,3615B} + \frac{0,0400}{E - \epsilon_n - 0,8326B} + \frac{0,0870}{E - \epsilon_n - 3,5289B} + \frac{0,0833}{E - \epsilon_n} \right. \\ &\quad \left. + \frac{0,2000}{E - \epsilon_n + 2B} + \frac{0,0284}{E - \epsilon_n - 5,6533B} + \frac{0,0133}{E - \epsilon_n + 2,6533B} \right\}. \end{aligned} \quad (5)$$

Фурье-образ функции Грина для атома, занимающего угол пирамиды:

$$\begin{aligned} \langle\langle a_{3\uparrow}^+ | a_{3\uparrow E} \rangle\rangle &= \frac{i}{2\pi} \sum_{n=1}^2 \left\{ \frac{0,2075}{E - \epsilon_n + 1,3615B} + \frac{0,1144}{E - \epsilon_n - 0,8326B} + \frac{0,0530}{E - \epsilon_n - 3,5289B} + \frac{0,1000}{E - \epsilon_n} \right. \\ &\quad \left. + \frac{0,0000}{E - \epsilon_n + 2B} + \frac{0,0080}{E - \epsilon_n - 5,6533B} + \frac{0,0170}{E - \epsilon_n + 2,6533B} \right\}. \end{aligned} \quad (6)$$

В формулах (4)–(6)  $\epsilon_1 = \epsilon + U$ ,  $\epsilon_2 = \epsilon$ . Отметим, что в формулах (4)–(6) полюса фурье-образов функций Грина определяют энергетический спектр фуллерена Au<sub>20</sub>, числители — вероятности нахождения электронов на соответствующих уровнях энергии. Из формулы (6) следует, что электрон, принадлежащий третьему атому, с вероятностью, равной нулю, может занимать уровень энергии  $\epsilon - 2B$  основном состоянии и уровень энергии  $\epsilon + U - 2B$  в возбужденном состоянии. На первом узле электрон может занять эти уровни энергии с вероятностью 0,15, на втором узле — с вероятностью 0,2.

На рис. 2 приведен энергетический спектр фуллерена Au<sub>20</sub> с указанием кратности вырождения уровней энергии, например, 8,553 — это энергия в электрон-вольтах, 1 — кратность вырождения. Семь нижних уровней энергии, группирующихся около собственной энергии электронов  $\epsilon$ , образуют нижнюю, семь верхних, лежащих вблизи энергии  $\epsilon + U$ , формируют верхнюю хаббардовские подзоны для системы с термодинамически большим числом частиц. В работе [13] молекула Au<sub>20</sub> названа магическим золотым кластером. В связи с этим отметим, что в случае электроней-

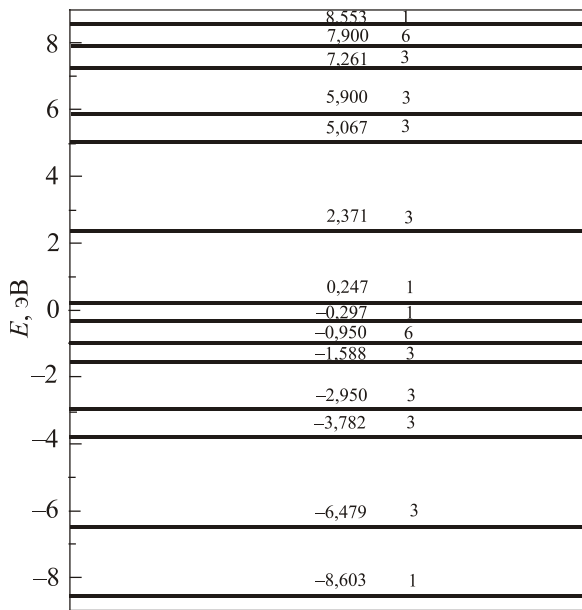


Рис. 2. Энергетический спектр фуллерена Au<sub>20</sub> при значениях параметров  $U = 8,85$  эВ,  $B = -1$  эВ,  $\epsilon = -2,95$  эВ.

рального Au<sub>20</sub> валентная зона (нижняя хаббардовская подзона) в основном состоянии полностью заполнена электронами, причем на каждом уровне энергии в основном состоянии количество электронов соответствует кратности вырождения. При рассматриваемых значениях параметров модели фуллерена Au<sub>20</sub>  $U = 8,85$  эВ,  $B = -1$  эВ,  $\epsilon = -2,95$  эВ ширина зоны запрещенных энергий  $\Delta = 0,544$  эВ — рассматриваемая наносистема ведет себя как полупроводник.

Возникает вопрос, насколько плотно расположены уровни энергии электронов на рис. 2. На основании функции Грина (4)–(6) нетрудно вычислить плотность электронных состояний, она представлена на рис. 3. При моделировании дельта-функция представлена, например, для первого слагаемого в функции Грина (4) в виде

$$\delta(E - \epsilon_n + 1,3615B) = \frac{C}{C^2 + (E - \epsilon_n + 1,3615B)^2}.$$

Полуширина  $C$  взята равной 0,25 эВ. Пики плотности состояний электронов соответствуют сингулярностям ван Хофа для системы с термодинамически большим числом частиц. Величина энергетической щели между нижней сингулярностью зоны проводимости (верхней хаббардовской подзоны) и верхней сингулярностью валентной зоны (нижней хаббардовской подзоны) — важнейший параметр плотности состояний электронов и в случае полупроводников совпадает с минимальной оптической щелью [28–30].

Если от равенств (4)–(6) с использованием флуктуационно-диссипационной теоремы [31] перейти к корреляционным функциям  $\langle \hat{n}_{1\uparrow} \rangle$ ,  $\langle \hat{n}_{2\uparrow} \rangle$ ,  $\langle \hat{n}_{3\uparrow} \rangle$ , можно получить уравнение для химического потенциала. Графически решение уравнения для химического потенциала показано на

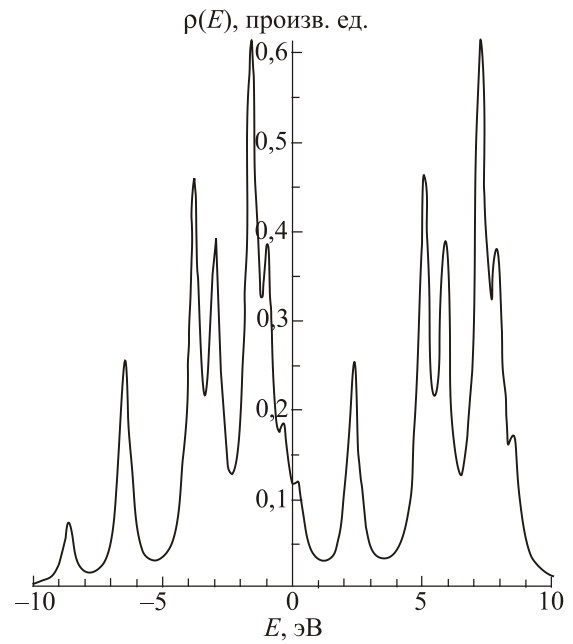


Рис. 3. Плотность состояний электронов в случае фуллерена Au<sub>20</sub> при значениях параметров  $U = 8,85$  эВ,  $B = -1$  эВ,  $\epsilon = -2,95$  эВ и полуширине  $C = 0,25$  эВ.

рис. 4. На оси ординат  $N_e$  представляет количество электронов, содержащихся в фуллерене Au<sub>20</sub>, на оси абсцисс отложены значения собственной энергии электронов  $\epsilon$  в электронвольтах (химпотенциал  $\mu = -\epsilon$ ). Из анализа этого рисунка следует, что в случае электронейтрального фуллерена Au<sub>20</sub>, когда на двадцать узлов приходится двадцать электронов, собственная энергия  $\epsilon = -2,95$  эВ. В случае электроотрицательного иона Au<sub>20</sub><sup>-</sup>, содержащего 21 электрон,  $\epsilon = -4,33$  эВ. Для фуллерена Au<sub>20</sub><sup>+</sup>, содержащего лишь 19 электронов,  $\epsilon = -2,35$  эВ. Отметим, что обычно в модели Хаббарда для наполовину заполненной зоны, когда на каждый узел решетки в среднем приходится один электрон,  $\epsilon = -2,35$  эВ. Таким

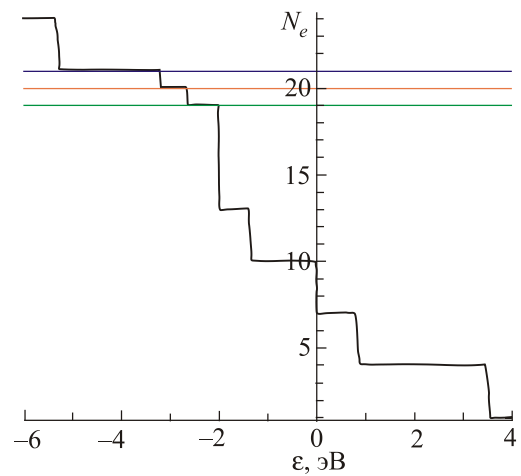


Рис. 4. Графическое представление уравнения для химического потенциала при значениях параметров  $U = 8,85$  эВ,  $B = -1$  эВ, обратная температура  $\beta = 1/kT = 250$  эВ<sup>-1</sup>.

образом, для корректного определения параметров модели для фуллерена из атомов золота необходимо получить решение уравнения для хамптенциала.

Ранее было отмечено, что электроны в молекуле Au<sub>20</sub> частично локализованы и частично делокализованы. Чтобы понять следствие делокализации *d*-электронов золота, вычислим корреляционные функции, описывающие перескоки электронов с одного узла наносистемы на соседний. К примеру, для перескока электрона с проекцией спина вверх со второго узла на первый, находящийся в центре треугольной грани пирамиды, получим

$$\begin{aligned} \langle\langle a_{1\uparrow}^+ a_{2\uparrow} \rangle\rangle = & \sum_{n=1}^2 (0,0301 f^+(\epsilon_n + 5,6533B) - 0,0500 f^+(\epsilon_n - 2B) - \\ & - 0,0301 f^+(\epsilon_n - 2,6533B) - 0,0053 f^+(\epsilon_n - 1,3615B) + \\ & + 0,0195 f^+(\epsilon_n + 0,8326B) + 0,0358 f^+(\epsilon_n + 3,5289B)), \end{aligned} \quad (7)$$

где  $f^+(x) = 1/(\exp(\beta x) + 1)$  представляет собой обычное фермиевское распределение, величина  $\epsilon_n$  определена выше после формулы (6). Выражение, аналогичное (7), можно получить и для других типов перескоков электронов. Величина (7) характеризует вероятность перескока *d*-электрона со второго узла на первый, понятно, что эта же формула (7) будет описывать и перескоки в обратную сторону.

На рис. 5 представлены зависимости термодинамических средних, описывающих перескоки электронов с одного узла наносистемы на соседний узел. По графикам зависимостей можно подробно проанализировать, какие перескоки преобладают в пределах слабой связи, промежуточной и сильной связей. Нас в первую очередь интересует перенос электронов в случае сильной связи, когда  $U/B > 8$ . Анализ графиков в пределах этой области показывает, что большая вероятность перехода соответствует переносам электронов с атома на ребре пирамиды на атом в центре грани пирамиды и наоборот. Меньше всего вероятность перескока с угла пирамиды на соседний атом и, наоборот, с атома на ребре на атом в углу. Промежуточное значение соответствует переходам электронов с одного атома на ребре пирамиды на аналогичный атом на ребре пирамиды. Эти результаты коррелируют с результатами, представленными на рис. 6. На этом рисунке приведены корреляционные функции, характеризующие вероятности обнаружения двух электронов с противоположно ориентированными проекциями спинов на одном узле наносистемы в зависимости от соотношения энергии кулоновского отталкивания и интеграла перескока. В этом случае вероятность обнаружения двух *d*-электронов на одном узле в случае сильной связи имеет большее значение для первого атома в центре треугольной грани пирамиды, поскольку на этот узел возможны перескоки электронов с шести соседних узлов.

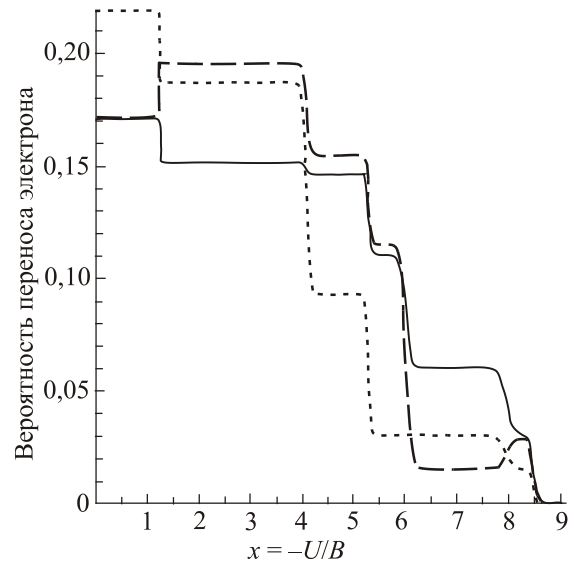


Рис. 5. Корреляционные функции  $\langle a_{1\uparrow}^+ a_{2\uparrow} \rangle$  — сплошная линия, описывающая перескоки электронов с атома на ребре пирамиды в центр треугольной грани,  $\langle a_{2\uparrow}^+ a_{3\uparrow} \rangle$  — пунктирная линия, описывающая переносы электронов от атома в углу пирамиды на соседний атом на ребре пирамиды,  $\langle a_{2\uparrow}^+ a_{4\uparrow} \rangle$  — штриховая линия, описывающая перескоки электронов с атома на атом, находящиеся на ребрах пирамиды, в зависимости от отношения энергии кулоновского отталкивания  $U$  к интегралу переноса  $B$  при значении обратной температуры  $\beta = 40 \text{ эВ}^{-1}$ .

Минимальная вероятность обнаружения двух электронов на одном узле соответствует атому 3, занимающему

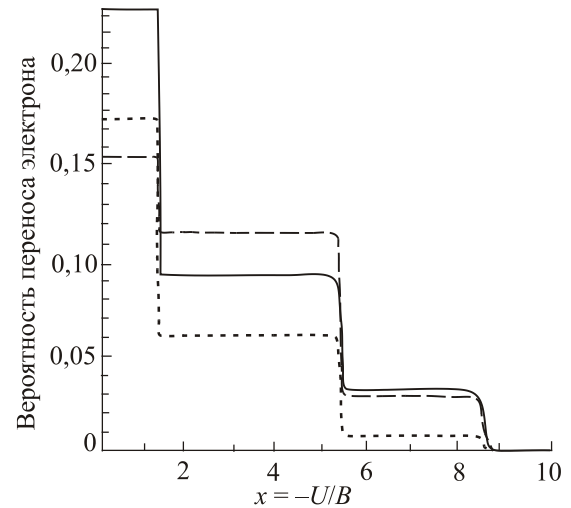


Рис. 6. Корреляционные функции  $\langle \hat{n}_{1\uparrow} \hat{n}_{1\downarrow} \rangle$  — сплошная линия, характеризующая вероятность обнаружения двух электронов с противоположно ориентированными проекциями спинов в центре треугольной грани,  $\langle \hat{n}_{2\uparrow} \hat{n}_{2\downarrow} \rangle$  — штриховая линия, описывающая вероятность обнаружения двух электронов на втором узле, находящемся на ребре пирамиды,  $\langle \hat{n}_{3\uparrow} \hat{n}_{3\downarrow} \rangle$  — пунктирная линия, описывающая вероятность обнаружения двух электронов на третьем узле в зависимости от отношения энергии кулоновского отталкивания  $U$  к интегралу переноса  $B$  при значении обратной температуры  $\beta = 40 \text{ эВ}^{-1}$ .

угол пирамиды, это объясняется тем, что на этот атом возможны перескоки только с трех соседних узлов. Отметим, что, например, для атома 1 в центре треугольной грани корреляционная функция, отвечающая вероятности обнаружения на этом узле двух электронов с противоположно ориентированными проекциями спинов, описывается формулой

$$\begin{aligned} \langle\langle \hat{n}_{1\uparrow} \hat{n}_{1\downarrow} \rangle\rangle = & 0,0235 f^+(\epsilon_1 - 1,3615B) + 0,1405 f^+(\epsilon_1 + 0,8326B) + \\ & + 0,0609 f^+(\epsilon_1 + 3,5289B) + 0,025 f^+(\epsilon_1) + 0,15 f^+(\epsilon_1 - 2B) + \\ & + 0,0319 f^+(\epsilon_1 + 5,6533B) + 0,0681 f^+(\epsilon_1 - 2,6533B), \end{aligned} \quad (8)$$

где, как было указано выше,  $\epsilon_1 = \epsilon + U$ . Аналогичные формулы получаются и в двух других случаях.

### 3. Сравнение свойств фуллеренов Au<sub>16</sub>–Au<sub>20</sub>. Обсуждение результатов

Формулы, подобные (4)–(8), могут быть получены и для других оставшихся фуллеренов из атомов золота. Проанализируем результаты исследований, свойства полых замкнутых структур из атомов золота в сравнении со свойствами Au<sub>20</sub>.

Рассмотрим вначале энергетический спектр исследуемых фуллеренов. При анализе спектра Au<sub>20</sub> мы отметили, что электроны в зависимости от места распо-

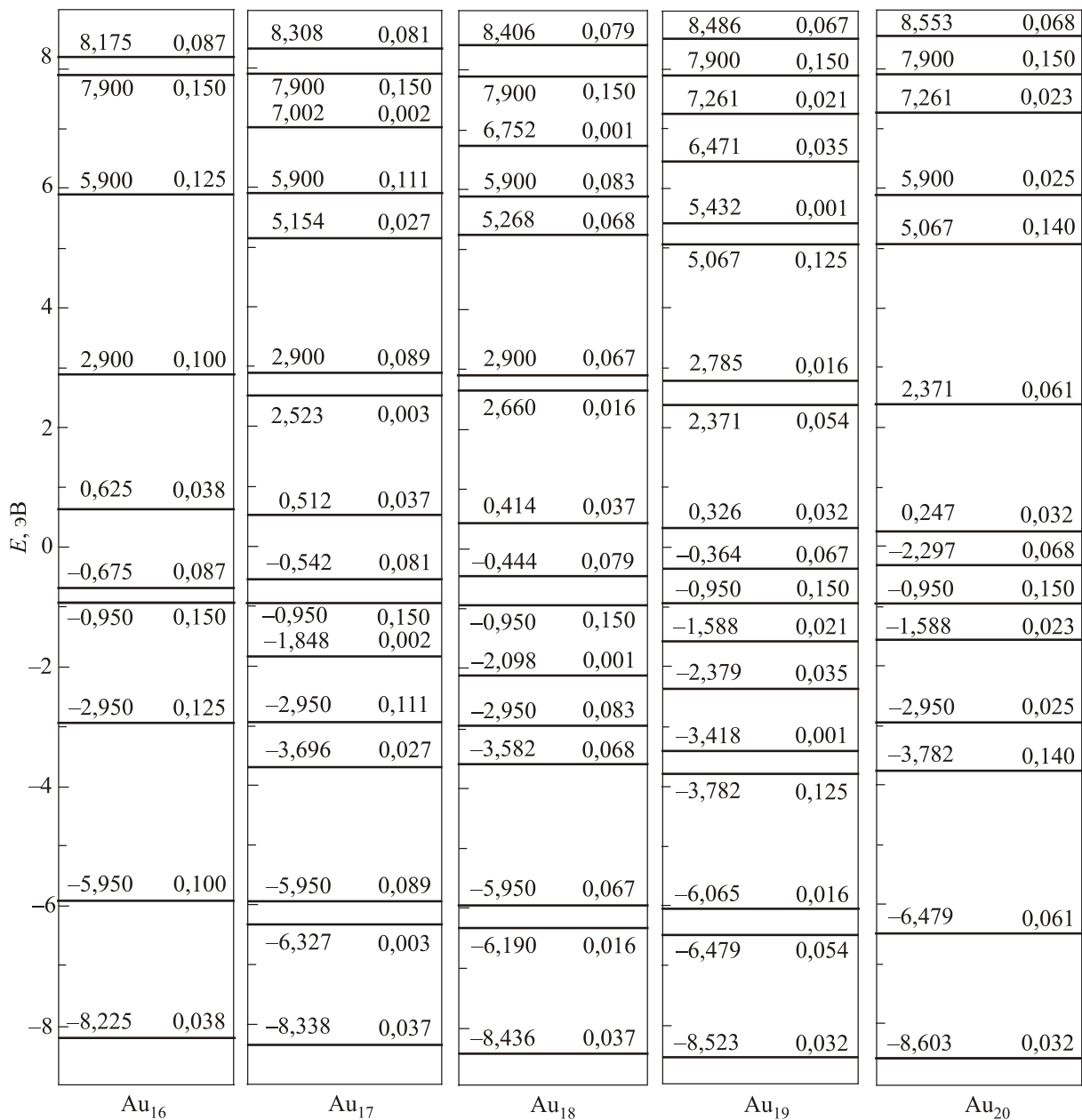


Рис. 7. Энергетический спектр электронов, находящихся в центре грани фуллеренов Au<sub>16</sub>–Au<sub>20</sub> при значениях параметров  $U = 8,85$  эВ,  $B = -1$  эВ,  $\epsilon = -2,95$  эВ.

ложения атома могут с разными вероятностями занимать тот или иной уровень энергии наносистемы. Возьмем для определенности атом 1, находящийся в центре грани всех фуллеренов из атомов золота. Энергетический спектр представлен на рис. 7, над уровнем энергии электрона, в некоторых случаях под уровнем энергии, приведены значения энергии и вероятность обнаружения электрона с соответствующей энергией.

Проанализировав спектры элементарных возбуждений, можно сделать следующие выводы:

1. Фуллерены из атомов золота, являющиеся более симметричными, в энергетическом спектре имеют меньшее количество уровней энергии, например, в случае Au<sub>16</sub> количество уровней энергии равно 10, тогда как спектр Au<sub>19</sub> содержит 18 уровней энергии.

2. Некоторые уровни энергии (7,9 и –0,95 эВ) присутствуют на всех спектрах с неизменным значением вероятности обнаружения электрона на этом уровне энергии.

3. По мере увеличения количества атомов золота от 16 до 20 ширина зоны запрещенных энергий уменьшается от 1,3 эВ для Au<sub>16</sub> до 0,544 эВ в случае Au<sub>20</sub>. Соответственно по мере увеличения количества атомов Au увеличивается ширина хаббардовских подзон. Все рассматриваемые молекулы золотого фуллерена обладают полупроводниковыми свойствами.

Рассмотрим далее термодинамические средние, характеризующие вероятности перескока электронов с узла на соседний узел. Для определенности возьмем перескоки электронов на атом 1, находящийся в центре грани, с соседнего узла. На рис. 8 приведены корреляционные функции:  $\langle a_{1\uparrow}^+ a_{2\uparrow} \rangle$ , описывающая перескоки

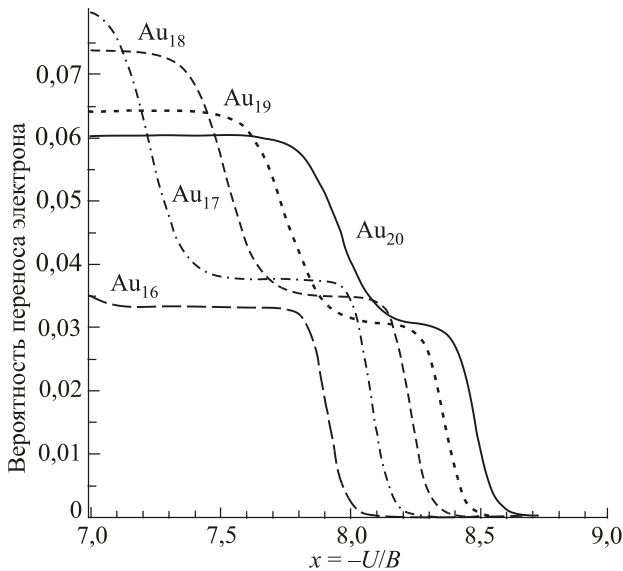


Рис. 8. Корреляционные функции  $\langle a_{1\uparrow}^+ a_{2\uparrow} \rangle$ , описывающие перескоки электронов с атома на ребре пирамиды на атом в центре грани в зависимости от отношения энергии кулоновского отталкивания  $U$  к интегралу переноса  $B$  при значении обратной температуры  $\beta = 40 \text{ эВ}^{-1}$ .

электронов с атома на ребре пирамиды в центр треугольной грани;  $\langle a_{2\uparrow}^+ a_{3\uparrow} \rangle$ , описывающая переносы электронов от атома в углу пирамиды на соседний атом на ребре пирамиды;  $\langle a_{2\uparrow}^+ a_{4\uparrow} \rangle$ , описывающая перескоки электронов с атома на атом, находящиеся на ребрах пирамиды, в зависимости от отношения энергии кулоновского отталкивания  $U$  к интегралу переноса  $B$  при значении обратной температуры  $\beta = 40 \text{ эВ}$ .

Из анализа графиков на рис. 8 следует, что в области сильной связи по мере увеличения количества атомов в молекулах золотого фуллерена не равная нулю вероятность перескока на атом в центре грани с соседнего атома сдвигается в область более высоких значений кулоновского потенциала  $U$  при неизменном значении интеграла переноса  $B$ . Таким образом, в случае рассматриваемых золотых фуллеренов в области сильной связи переходы электронов с узла на соседний узел становятся более интенсивными по мере увеличения количества атомов Au в фуллерене от молекулы Au<sub>16</sub> до молекулы Au<sub>20</sub>, вследствие чего улучшаются полупроводниковые свойства при переходе от фуллерена Au<sub>16</sub> к фуллерену Au<sub>20</sub>. Посмотрим, как это повлияет на вероятность обнаружения двух электронов с противоположно ориентированными проекциями спинов на узле 1 в центре грани в случае рассматриваемых золотых фуллеренов.

На рис. 9 приведены корреляционные функции  $\langle \hat{n}_{1\uparrow} \hat{n}_{1\downarrow} \rangle$ , характеризующие вероятности обнаружения двух электронов с противоположно ориентированными проекциями спинов в центре грани в случае рассматриваемых золотых фуллеренов, в зависимости от отноше-

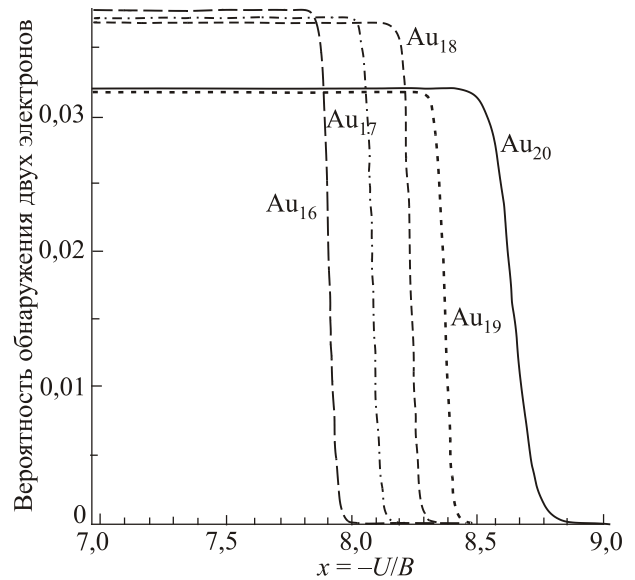


Рис. 9. Корреляционные функции  $\langle \hat{n}_{1\uparrow} \hat{n}_{1\downarrow} \rangle$ , характеризующие вероятность обнаружения двух электронов с противоположно ориентированными проекциями спинов в центре треугольной грани, в зависимости от отношения энергии кулоновского отталкивания  $U$  к интегралу переноса  $B$  при значении обратной температуры  $\beta = 100 \text{ эВ}^{-1}$ .

ния энергии кулоновского отталкивания  $U$  к интегралу переноса  $B$  при значении обратной температуры  $\beta = 100 \text{ эВ}^{-1}$ . Следует отметить, что графики на рис. 9 коррелируют с результатами на рис. 8. Не равная нулю вероятность обнаружения двух электронов на одном узле сдвигается в область более сильной связи по мере увеличения количества атомов в золотых фуллеренах при переходе от  $\text{Au}_{16}$  к  $\text{Au}_{20}$ . Из-за увеличения интенсивности переходов электронов с узла на узел возрастает вероятность того, что на одном узле окажутся два электрона с противоположно ориентированными проекциями спинов.

Таким образом, в рамках квантовой теории поля с использованием модели Хаббарда в приближении статических флуктуаций удается в аналитическом виде описать свойства «полых золотых клеток»  $\text{Au}_{20}$ ,  $\text{Au}_{19}$ ,  $\text{Au}_{18}$ ,  $\text{Au}_{17}$  и  $\text{Au}_{16}$ , так называемых золотых фуллеренов. Эти наноструктуры, состоящие из атомов металла золота, обладают свойствами полупроводников. Отметим, что аналогичное явление обнаружено и в случае нанотрубок из атомов золота [32–34]. В работах [32–34] показано, что при увеличении длины золотой нанотрубки происходит переход полупроводник–металл. В этой связи представляет интерес изучение золотых фуллеренов большего размера, состоящих из большего числа атомов золота.

Автор выражает благодарность Б.И. Кочелаеву и Р.Р. Нигматуллину за проявленный интерес к работе и поддержку.

1. H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl, and R.E. Smalley, *Nature* **318**, 162 (1985).
2. S. Bulusu, X. Li, L. Wang, and X.G. Zeng, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **103**, 8362 (2006).
3. G. Schmid and U. Simon, *Chem. Commun.* **6**, 697 (2005).
4. M. Homberger and U. Simon, *Phil. Trans. R. Soc. A* **368**, 1405 (2010).
5. Y. Okinaka, *Gold Bull.* **33**, 117 (2000).
6. P. Gruene, D.M. Rayner, B. Redlich, A.F.G. van der Meer, J.T. Lyon, G. Meijer, and A. Fielicke, *Science* **321**, 674 (2008).
7. M.E. Stewart, C.R. Anderton, L.B. Thompson, J. Maria, S.K. Gray, J.A. Rogers, and R.G. Nuzzo, *Chem. Rev.* **108**, 494 (2008).
8. D.I. Gittins, D. Bethell, D.J. Schiffrin, and R.J. Nichols, *Nature* **408**, 67 (2000).
9. M. Haruta, T. Kobayashi, H. Sano, and N. Yamada, *Chem. Lett.* **4**, 405 (1987).
10. M. Haruta, N. Yamada, T. Kobayashi, and S. Iijima, *J. Catal.* **115**, 301 (1989).
11. Г.И. Миронов, *ФТТ* **50**, 182 (2008).
12. Г.И. Миронов, *ФММ* **105**, 355 (2008).
13. E.S. Kryachko and F. Remacle, *Int. J. Quantum Chem.* **107**, 2922 (2007).
14. K.J. Taylor, C.L. Pettiette-Hall, and R.E. Smalley, *J. Chem. Phys.* **96**, 3319 (1992).

15. C. Jakschath, I. Rabin, and W. Schulz, *Phys. Chem.* **86**, 1200 (1992).
16. J. Li, X. Li, H.-J. Zhai, and L.-S. Wang, *Science* **299**, 864 (2003).
17. Y. Gao, S. Bulusu, and X.C. Zeng, *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 15680 (2005).
18. Л.Н. Сидоров, М.А. Юровская, А.Я. Борщевский, И.В. Трушков, И.Н. Иоффе, *Фуллерены*, Экзамен, Москва (2005).
19. R.C. Haddon, *Acc. Chem. Res.* **25**, 127 (1992).
20. Г.И. Миронов, Э.Д. Изергин, *ФНТ* **33**, 1365 (2007) [*Low Temp. Phys.* **33**, 1038 (2007)].
21. Г.И. Миронов, *ФТТ* **49**, 527 (2007).
22. Г.И. Миронов, А.И. Мурзашев, *ФТТ* **53**, 2273 (2011).
23. А.Д. Шкоп, С.И. Кулинич, А.В. Парафило, И.В. Криве, *ФНТ* **43**, 1745 (2017) [*Low Temp. Phys.* **43**, 1392 (2017)].
24. J. Hubbard, *Proc. Roy. Soc. A* **276**, 238 (1963).
25. S.P. Shubin and S.V. Wonsowskii, *Proc. Roy. Soc. A* **145**, 159 (1934).
26. Е.Р. Филиппова, Г.И. Миронов, *ФНТ* **37**, 644 (2011) [*Low Temp. Phys.* **37**, 511 (2011)].
27. Г.И. Миронов, *ФНТ* **43**, 902 (2017) [*Low Temp. Phys.* **43**, 724 (2017)].
28. П.Н. Дьячков, *Электронные свойства и применение нанотрубок*, БИНОМ Москва (2011).
29. П.Н. Дьячков, *Журнал неорганической химии* **60**, 1045 (2015).
30. Г.И. Миронов, *Журн. неорганической химии* **63**, 72 (2018).
31. С.В. Тябликов, *Методы квантовой теории магнетизма*, Наука, Москва (1975).
32. X.P. Yang and J.M. Dong, *Phys. Rev. B* **71**, 233403 (2005).
33. A. Rubo, D. Sánchez-Portal, E. Artacho, P. Ordejón, and J.M. Soler, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 3520 (1999).
34. J. Jiang, J. Dong, and D.Y. Xing, *Phys. Rev. B* **65**, 245418 (2002).

#### Теоретичне дослідження електронних властивостей золотих фулеренів $\text{Au}_{16}$ – $\text{Au}_{20}$

Г.І. Миронов

Проведено теоретичне дослідження золотих фулеренів з  $\text{Au}_{16}$  по  $\text{Au}_{20}$  як сильнокорельованих електронних систем в рамках моделі Хаббарда в наближенні статичних флуктуацій. Отримано фур'є-образи антикомутаторних функцій Гріна для електронів на різних вузлах фулеренів з атомів золота, побудовані енергетичні спектри. Представлено та проаналізовано щільність електронних станів, графічний вигляд рівняння для хімпотенціала, термодинамічні середні, що характеризують переходи електронів з вузла на сусідній вузол, що описують імовірності виявлення двох електронів з протилежно орієнтованими проекціями спінів на одному вузлі наносистем. Показано, що золоті фулерени, які розглядаються, мають напівпровідникові властивості.



Ключові слова: модель Хаббарда, золотий фулерен, функція Гріна, щільність електронних станів, заборонена зона, енергетичний спектр.

### Theoretical study of electronic properties of gold fullerenes Au<sub>16</sub>–Au<sub>20</sub>

G.I. Mironov

A theoretical study of gold fullerenes Au<sub>16</sub>–Au<sub>20</sub> as strongly correlated electron systems in the framework of the Hubbard model in the approximation of static fluctuations is carried out.

Fourier images of anticommutator Green's functions for electrons at different sites of gold fullerenes are obtained, energy spectra are constructed. The density of electronic states, the graphical form of the equation for the chemical potential, the thermodynamic averages characterizing the transitions of electrons from a site to an adjacent site, describing the probabilities of detecting two electrons with oppositely oriented projections of spins on one site of nanosystems, are presented and analyzed. It is shown that the considered gold fullerenes possess semiconductor properties.

Keywords: Hubbard model, gold fullerene, Green function, electron state density, forbidden band, energy spectrum.