

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЗОЛОТЫХ ФУЛЛЕРЕНОВ

Аннотация.

Актуальность и цели. Целью данной работы является исследование энергетические спектров, уравнения на химпотенциал, энергии основного состояния и плотности электронного состояния золотых фуллеренов, содержащих 32, 42 и 50 атомов золота.

Материалы и методы. Для описания свойств золотых фуллеренов мы построили теоретическую модель, в рамках которой можно вычислить физико-химические характеристики исследуемых фуллеренов из атомов золота. Исходили из того, что энергии s -электронов в атоме Au лежат ниже по сравнению с энергиями d -электронов, поэтому за транспортные и другие физико-химические свойства в исследуемых наносистемах отвечают d -электроны. Для решения этой задачи использовали модель Хаббарда.

Результаты. Вычислены и исследованы антикоммутирующие функции Грина, получены уравнения на химпотенциал, построены энергетические спектры. Затем были вычислены энергии основного состояния и плотность электронных состояний в модели Хаббарда в приближении статических флуктуаций.

Выводы. Исследования показали, что все три фуллерена являются стабильными, энергия основного состояния в перерасчете на один атом фуллерена показала, что фуллерен Au₅₀ из рассматриваемых фуллеренов самый стабильный. Следует отметить, что золотые фуллерены, состоящие из атомов благородного металла, обладают полупроводниковыми свойствами. Поведение ширины запрещенной энергии по мере увеличения числа атомов в фуллерене позволяет прогнозировать переход полупроводник–металл в случае более тяжелых фуллеренов, состоящих из большего числа атомов золота.

Ключевые слова: золотые фуллерены, энергетический спектр, наноструктуры, модель Хаббарда, антикоммутирующая функция Грина.

G. I. Mironov, M. V. Sokolov

PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES OF GOLD FULLERENES

Abstract.

Background. The purpose of this work is to study the energy spectra, equations for the chemical potential, the ground state energy and the density of the electronic state of gold fullerenes containing thirty two, forty two and fifty gold atoms.

Materials and methods. To describe the properties of gold fullerenes, we built a theoretical model within which we can calculate the physicochemical characteristics of the fullerenes under study from gold atoms. We proceeded from the fact that the

energies of s-electrons in the Au atom are lower compared with the energies of d-electrons, therefore, d-electrons are responsible for the transport and other physico-chemical properties in the nanosystems under study. To solve this problem, we use the Hubbard model.

Results. The anticommutator Green's functions were calculated and investigated, equations for the chemical potential were obtained, and energy spectra were also constructed. Then, the ground-state energies and the density of electron states in the Hubbard model were calculated in the static fluctuation approximation.

Findings. Studies have shown that all three fullerenes are stable, the ground state energy per one fullerene atom showed that the fullerene Au₅₀ of the fullerenes in question is the most stable. It should be noted that gold fullerenes consisting of noble metal atoms have semiconductor properties. The behavior of the forbidden energy width with increasing number of atoms in fullerene allows predicting the semiconductor-metal transition in the case of heavier fullerenes consisting of a larger number of gold atoms.

Keywords: gold fullerenes, energy spectrum, nanostructures, Hubbard model, Green's anticommutator function.

Введение

После открытия фуллерена C₆₀ в 1986 г. [1] начались поиски фуллереноподобных систем из других атомов, в том числе из атомов золота. Первое доказательство существования золотых фуллеренов с Au₁₆ по Au₂₀ [2] было дано в 2006 г. Исследования золотых фуллеренов показали, что они обладают уникальными электрофизическими [3–5], оптическими [6, 7], электрохимическими [8] свойствами. Помимо фундаментального интереса, поиск полых золотых структур был обусловлен тем, что в конце 80-х гг. прошлого века в [9, 10] было выявлено, что наночастицы золота проявляют каталитическую активность при протекании некоторых химических процессов, эти работы вызвали большой интерес к физике и химии наночастиц золота, особенно полых наноструктур из атомов золота [6].

Вскоре после обнаружения золотых фуллеренов [2, 6] появились теоретические работы [11, 12]. Полученные результаты позволили в некоторой степени понять, почему инертный металл золота на наноуровне начинает проявлять селективные каталитические свойства. Практически в то же время появилась работа [13], в которой численно в рамках теории функционала плотности (density functional theory, DFT) была определена структура фуллерена Au₂₀ и найдены значения энергии ионизации и энергии сродства к электрону, которые позволяют в определенной степени интерпретировать каталитические свойства Au₂₀. Результаты, полученные в [11–13], позволили объяснить результаты более ранних экспериментальных исследований нанокластеров золота в [14–16]. В случае золотых фуллеренов рассматриваемые квантовые системы являются сильнокоррелированными системами, которые характеризуются своими особенностями, даже заполнение электронами уровней энергий систем с сильными корреляциями отличается от обычных ферми-систем. Энергетический спектр, полученный с учетом того, что пи-электронная система является системой с сильными корреляциями, позволила объяснить результаты как оптических, так и других экспериментов [17–19]). Следует отметить, что в опубликованной недавно работе [20] также отмечена важная роль учета эффекта сильных корреляций.

На рис. 1 представлены модели золотых фуллеренов.

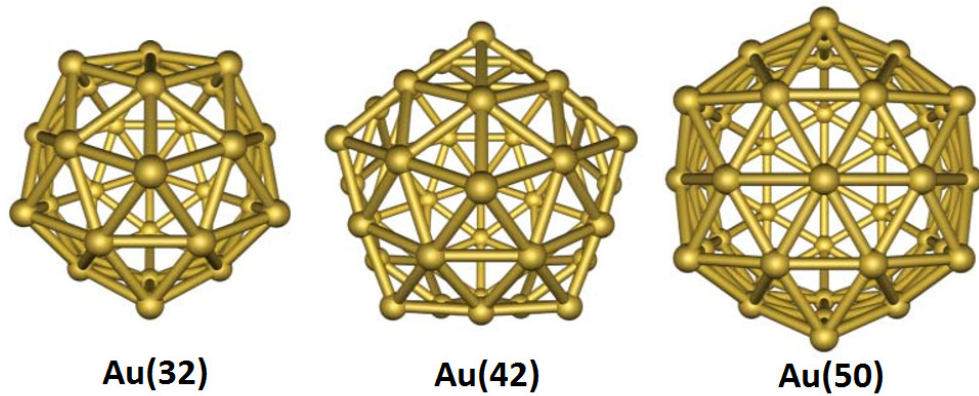


Рис. 1

1. Используемые методы

Для описания свойств золотых фуллеренов мы построили теоретическую модель, в рамках которой можно вычислить физико-химические характеристики исследуемых фуллеренов из атомов золота. Исходили из того, что энергии s -электронов в атоме Au лежат ниже по сравнению с энергиями d -электронов, поэтому за транспортные и другие физико-химические свойства в исследуемых наносистемах отвечают d -электроны. Реальный атом золота при построении модели мы представили в виде квантовой системы, в которой d -электрон движется вокруг положительно заряженного иона, составленного из ядра и всех остальных, кроме d -электрона, электронов. В исследуемых наносистемах из-за перекрывания волновых функций соседних атомов золота d -электроны могут туннелировать – перескакивать от одного атома к соседнему. В этом случае надо учесть то, что в результате перескоков электронов на узле решетки могут оказаться два электрона с противоположно ориентированными проекциями спинов, поэтому возникает необходимость учета энергии кулоновского отталкивания двух электронов, оказавшихся на одном узле наносистемы. Таким образом, мы пришли к модели Хаббарда.

Гамильтониан для моделей фуллеренов можно записать в виде [21]:

$$H = \varepsilon \sum_{f=1}^N (n_{f\uparrow} + n_{f\downarrow}) + B \sum_{f \neq f', \sigma}^N \left(a_{f\sigma}^+ a_{f'\sigma} + a_{f'\sigma} a_{f\sigma}^+ \right) + U \sum_{f=1}^N n_{f\uparrow} n_{f\downarrow},$$

где N – число атомов в фуллерене; ε – собственная энергия электрона; U – энергия кулоновского взаимодействия электронов на одном узле наносистемы; B – интеграл перескока электрона с узла на соседний узел за счет тепловых флуктуаций и энергии поля наносистемы; $a_{f\sigma}^+$, $a_{f\sigma}$ – операторы рождения и уничтожения электрона на узле f с проекцией спина σ ; f – индекс, нумерует узлы фуллерена; σ – проекция спина электрона (принимает два значения: $\sigma = \uparrow, \downarrow$).

2. Решение

Гамильтониан Хаббарда для фуллерена, состоящего из 32 атомов золота (рис. 1), представим в виде

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

$$\begin{aligned} \widehat{H}_0 = & \varepsilon \sum_{f=1}^{32} (n_{f\uparrow} + n_{f\downarrow}) + \\ & + B \sum_{f \neq f'=1}^{32} (a_{f\uparrow}^+ a_{f'\uparrow} + a_{f'\uparrow}^+ a_{f\uparrow} + a_{f\downarrow}^+ a_{f'\downarrow} + a_{f'\downarrow}^+ a_{f\downarrow}), \end{aligned} \quad (2)$$

$$\hat{V} = U \sum_{f=1}^{32} n_{f\uparrow} n_{f\downarrow}. \quad (3)$$

Введя представление Гейзенберга для операторов рождения частиц

$$a_{f\sigma}^+(\tau) = \exp(H\tau) a_{f\sigma}^+(0) \exp(-H\tau), \quad \tau = it \text{ — мнимое время,}$$

получим следующие уравнения движения:

$$\begin{aligned} \frac{d}{d\tau} a_{1\uparrow}^+(\tau) = & \varepsilon a_{1\uparrow}^+(\tau) + B a_{2\uparrow}^+(\tau) + B a_{3\uparrow}^+(\tau) + \\ & + B a_{4\uparrow}^+(\tau) + B a_{5\uparrow}^+(\tau) + B a_{6\uparrow}^+(\tau) + U n_{1\downarrow} a_{1\uparrow}^+(\tau), \\ \frac{d}{d\tau} a_{2\uparrow}^+(\tau) = & \varepsilon a_{2\uparrow}^+(\tau) + B a_{1\uparrow}^+(\tau) + B a_{3\uparrow}^+(\tau) + B a_{6\uparrow}^+(\tau) + B a_{7\uparrow}^+(\tau) + \\ & + B a_{10\uparrow}^+(\tau) + B a_{11\uparrow}^+(\tau) + U n_{2\downarrow} a_{2\uparrow}^+(\tau) \\ & \dots \\ \frac{d}{d\tau} a_{32\uparrow}^+(\tau) = & \varepsilon a_{32\uparrow}^+(\tau) + B a_{18\uparrow}^+(\tau) + B a_{19\uparrow}^+(\tau) + \\ & + B a_{21\uparrow}^+(\tau) + B a_{23\uparrow}^+(\tau) + B a_{30\uparrow}^+(\tau) + U n_{32\downarrow} a_{32\uparrow}^+(\tau). \end{aligned} \quad (4)$$

Решение системы дифференциальных уравнений (4) будем искать в приближении статических флуктуаций [22, 23]. Для этого введем оператор флуктуации числа частиц следующим образом:

$$n_{f\sigma} = n_{f\sigma} + \Delta n_{f\sigma}, \quad (5)$$

где $f = \overline{1, 32}$ и $\sigma = \uparrow, \downarrow$;

$$n_{1\sigma} = n_{2\sigma} = \dots = n_{31\sigma} = n_{32\sigma}.$$

То есть оператор числа частиц представим в виде суммы среднего значения числа частиц и оператора флуктуации числа частиц.

Уравнения движения (4) запишутся в следующем виде:

$$\begin{aligned}\frac{d}{d\tau}a_{1\uparrow}^+(\tau) &= (\varepsilon + Un_{1\downarrow})a_{1\uparrow}^+(\tau) + Ba_{2\uparrow}^+(\tau) + \\ &+ Ba_{3\uparrow}^+(\tau) + Ba_{4\uparrow}^+(\tau) + Ba_{5\uparrow}^+(\tau) + Ba_{6\uparrow}^+(\tau) + U\Delta n_{1\downarrow}a_{1\uparrow}^+(\tau), \\ \frac{d}{d\tau}a_{2\uparrow}^+(\tau) &= (\varepsilon + Un_{1\downarrow})a_{2\uparrow}^+(\tau) + Ba_{1\uparrow}^+(\tau) + Ba_{3\uparrow}^+(\tau) + \\ &+ Ba_{6\uparrow}^+(\tau) + Ba_{7\uparrow}^+(\tau) + Ba_{10\uparrow}^+(\tau) + Ba_{11\uparrow}^+(\tau) + U\Delta n_{2\downarrow}a_{2\uparrow}^+(\tau),\end{aligned}\quad (6)$$

...

$$\begin{aligned}\frac{d}{d\tau}a_{32\uparrow}^+(\tau) &= (\varepsilon + Un_{1\downarrow})a_{32\uparrow}^+(\tau) + Ba_{18\uparrow}^+(\tau) + \\ &+ Ba_{19\uparrow}^+(\tau) + Ba_{21\uparrow}^+(\tau) + Ba_{23\uparrow}^+(\tau) + Ba_{30\uparrow}^+(\tau) + U\Delta n_{32\downarrow}a_{32\uparrow}^+(\tau).\end{aligned}$$

Введем представление для операторов, которое будем называть «представлением типа представления взаимодействия» [22, 23] следующим образом:

$$\begin{aligned}a_{f\uparrow}^+(\tau) &= e^{H\tau}a_{f\uparrow}^+(0)e^{-H\tau} = \\ &= e^{H_0\tau}e^{-H_0\tau}e^{H\tau}a_{f\uparrow}^+(0)e^{-H\tau}e^{H_0\tau}e^{-H_0\tau} = e^{H_0\tau}\tilde{a}_{f\uparrow}^+(\tau)e^{-H_0\tau},\end{aligned}$$

где $f = \overline{1, 32}$ и $\sigma = \uparrow, \downarrow$, H_0 – оператор в гамильтониане (1), описывающий собственную энергию электрона, с учетом переопределения $\varepsilon \rightarrow \varepsilon + Un_{f\downarrow}$ (для простоты вычисления возьмем $\sigma = \uparrow$, а для $\sigma = \downarrow$ будет аналогично). Для оператора $\tilde{a}_{f\uparrow}^+(\tau)$ уравнение движения имеет вид

$$\frac{d}{d\tau}\tilde{a}_{f\uparrow}^+(\tau) = U\Delta\tilde{n}_{f\downarrow}\tilde{a}_{f\uparrow}^+(\tau). \quad (7)$$

Произведя непосредственные вычисления, можно показать, что $\frac{d}{d\tau}\Delta\tilde{n}_{f\downarrow} \approx 0$.

Следовательно, оператор флуктуации в представлении типа представления взаимодействия не зависит от времени:

$$\Delta\tilde{n}_{f\downarrow}(0) \approx \Delta n_{f\downarrow}(0).$$

Поэтому уравнение движения для оператора на правой стороне (7) будет иметь следующий вид:

$$\frac{d}{d\tau}\Delta n_{f\downarrow}\tilde{a}_{f\uparrow}^+(\tau) = Un_{f\downarrow}(1 - n_{f\downarrow})\tilde{a}_{f\uparrow}^+(\tau) + U(1 - 2n_{f\downarrow})\Delta n_{f\downarrow}\tilde{a}_{f\uparrow}^+(\tau). \quad (8)$$

Система дифференциальных уравнений (7), (8) имеет следующее решение:

$$\begin{aligned} \tilde{a}_{f\uparrow}^+(\tau) = & (1 - n_{f\downarrow})(0) \exp(-Un_{f\downarrow}\tau) + n_{f\downarrow} \tilde{a}_{f\uparrow}^+(0) \exp(U(1 - n_{f\downarrow})\tau) + \\ & + \Delta n_{f\downarrow} \tilde{a}_{f\uparrow}^+(0) \left\{ \exp(U(1 - n_{f\downarrow})\tau) - \exp(-Un_{f\downarrow}\tau) \right\}. \end{aligned} \quad (9)$$

Второе решение приводить не будем, поскольку для дальнейших рассуждений нам достаточно иметь решение (9). Из (6) следует, что решение для оператора рождения будет иметь вид

$$\begin{aligned} a_{f\uparrow}^+(\tau) = & \exp(H_0\tau) \tilde{a}_{f\uparrow}^+(0) \exp(-H_0\tau) = (1 - n_{f\downarrow}) \exp(H_0\tau) \tilde{a}_{f\uparrow}^+(0) \exp(-H_0\tau) \times \\ & \times \exp(-Un_{f\downarrow}\tau) + n_{f\downarrow} \exp(H_0\tau) \tilde{a}_{f\uparrow}^+(0) \exp(-H_0\tau) \exp(U(1 - n_{f\downarrow})\tau) + \\ & + \exp(H_0\tau) \Delta n_{f\downarrow}(0) \exp(-H_0\tau) \exp(H_0\tau) a_{f\uparrow}^+(0) \exp(-H_0\tau) \times \\ & \times \left\{ \exp(U(1 - n_{f\downarrow})\tau) - \exp(-Un_{f\downarrow}\tau) \right\} = \\ = & (1 - n_{f\downarrow}) \bar{a}_{f\uparrow}^+(\tau) \exp(-Un_{f\downarrow}\tau) + n_{f\downarrow} \bar{a}_{f\uparrow}^+(\tau) \exp(U(1 - n_{f\downarrow})\tau) + \\ & + \Delta \bar{n}_{1\downarrow}(\tau) \bar{a}_{f\uparrow}^+(\tau) \left\{ \exp(U(1 - n_{f\downarrow})\tau) - \exp(-Un_{f\downarrow}\tau) \right\}, \end{aligned} \quad (10)$$

где

$$\begin{aligned} \bar{a}_{f\uparrow}^+(\tau) = & \exp(H_0\tau) a_{f\uparrow}^+(0) \exp(-H_0\tau), \\ \Delta \bar{n}_{1\downarrow}(0) = & \exp(H_0\tau) \Delta n_{1\downarrow}(0) \exp(-H_0\tau). \end{aligned} \quad (11)$$

Уравнения движения для операторов (6) с учетом (10) примут вид

$$\begin{aligned} \frac{d}{d\tau} \bar{a}_{1\uparrow}^+(\tau) = & (\varepsilon + Un_{1\downarrow}) \bar{a}_{1\uparrow}^+(\tau) + B \bar{a}_{2\uparrow}^+(\tau) + \\ & + B \bar{a}_{3\uparrow}^+(\tau) + B \bar{a}_{4\uparrow}^+(\tau) + B \bar{a}_{5\uparrow}^+(\tau) + B \bar{a}_{6\uparrow}^+(\tau), \\ \frac{d}{d\tau} \bar{a}_{2\uparrow}^+(\tau) = & (\varepsilon + Un_{1\downarrow}) \bar{a}_{2\uparrow}^+(\tau) + B \bar{a}_{1\uparrow}^+(\tau) + \\ & + B \bar{a}_{3\uparrow}^+(\tau) + B \bar{a}_{6\uparrow}^+(\tau) + B \bar{a}_{7\uparrow}^+(\tau) + B \bar{a}_{10\uparrow}^+(\tau) + B \bar{a}_{11\uparrow}^+(\tau), \\ & \dots \\ \frac{d}{d\tau} \bar{a}_{32\uparrow}^+(\tau) = & (\varepsilon + Un_{1\downarrow}) \bar{a}_{32\uparrow}^+(\tau) + B \bar{a}_{18\uparrow}^+(\tau) + \\ & + B \bar{a}_{19\uparrow}^+(\tau) + B \bar{a}_{21\uparrow}^+(\tau) + B \bar{a}_{23\uparrow}^+(\tau) + B \bar{a}_{30\uparrow}^+(\tau). \end{aligned} \quad (12)$$

Решив систему дифференциальных уравнений (12) с помощью Maple, получим

$$\begin{aligned}
 a_{1\uparrow}^+(\tau) = & a_{1\uparrow}^+(0) \cdot \left\{ \left[(1 - n_{1\downarrow}) \cdot (0,02 \exp((\varepsilon - 2,451B)\tau) + \right. \right. \\
 & + 0,23 \exp((\varepsilon + 0,215B)\tau) + 0,082 \exp((\varepsilon + 4,392B)\tau) + \\
 & + 0,168 \exp((\varepsilon - 2,156B)\tau) + 0,15 \exp((\varepsilon + 2,3B)\tau) + \\
 & + 0,266 \exp((\varepsilon - 1,303B)\tau) + 0,0266 \exp((\varepsilon + 5,653B)\tau) + \\
 & + 0,057 \exp((\varepsilon - 2,653B)\tau)) \left. \right] \cdot \left[n_{1\downarrow} \cdot (0,02 \exp((\varepsilon + U - 2,451B)\tau) + \right. \\
 & + 0,23 \exp((\varepsilon + U + 0,215B)\tau) + 0,082 \exp((\varepsilon + U + 4,392B)\tau) + \\
 & + 0,168 \exp((\varepsilon + U - 2,156B)\tau) + 0,15 \exp((\varepsilon + U + 2,3B)\tau) + \\
 & + 0,266 \exp((\varepsilon + U - 1,303B)\tau) + 0,0266 \exp((\varepsilon + U + 5,653B)\tau) + \\
 & \left. \left. + 0,057 \exp((\varepsilon + U - 2,653B)\tau)) \right] \right\}, \quad (13)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 a_{2\uparrow}^+(\tau) = & a_{2\uparrow}^+(0) \cdot \left\{ \left[(1 - n_{1\downarrow}) \cdot (0,2 \exp(\varepsilon\tau) + 0,138 \exp((\varepsilon - 2,451B)\tau) + \right. \right. \\
 & + 0,049 \exp((\varepsilon - 2,156B)\tau) + 0,012 \exp((\varepsilon + 0,215B)\tau) + \\
 & + 0,101 \exp((\varepsilon + 4,39B)\tau) + 0,2 \exp((\varepsilon - 2B)\tau) + 0,16 \exp((\varepsilon + 2,3B)\tau) + \\
 & + 0,09 \exp((\varepsilon - 1,303B)\tau) + 0,034 \exp((\varepsilon + 5,653B)\tau) + \\
 & \left. \left. + 0,016 \exp((\varepsilon - 2,653B)\tau)) \right] \cdot \left[n_{1\downarrow} \cdot (0,2 \exp((\varepsilon + U)\tau) + \right. \right. \\
 & + 0,138 \exp((\varepsilon + U - 2,451B)\tau) + 0,049 \exp((\varepsilon + U - 2,156B)\tau) + \\
 & + 0,012 \exp((\varepsilon + U + 0,215B)\tau) + 0,101 \exp((\varepsilon + U + 4,392B)\tau) + \\
 & + 0,2 \exp((\varepsilon + U - 2B)\tau) + 0,16 \exp((\varepsilon + U + 2,303B)\tau) + \\
 & \left. \left. + 0,034 \exp((\varepsilon + U + 5,653B)\tau) + 0,016 \exp((\varepsilon + U - 2,653B)\tau)) \right] \right\}. \quad (14)
 \end{aligned}$$

Найдем с помощью решений для (13) и (14) фурье-образы антикомму-
таторных функций Грина:

$$\begin{aligned}
 a_{1\uparrow}^+ | a_{1\uparrow}^E = & \frac{i}{2\pi} \left\{ \frac{0,02(1 - n_{1\downarrow})}{E - \varepsilon + 2,451B} + \frac{0,23(1 - n_{1\downarrow})}{E - \varepsilon - 0,215B} + \frac{0,082(1 - n_{1\downarrow})}{E - \varepsilon - 4,392B} + \right. \\
 & + \frac{0,168(1 - n_{1\downarrow})}{E - \varepsilon + 2,156B} + \frac{0,15(1 - n_{1\downarrow})}{E - \varepsilon - 2,3B} + \frac{0,266(1 - n_{1\downarrow})}{E - \varepsilon + 1,303B} + \frac{0,026(1 - n_{1\downarrow})}{E - \varepsilon - 5,653B} +
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{0,057(1-n_{1\downarrow})}{E-\varepsilon+2,653B} + \frac{0,02n_{1\downarrow}}{E-\varepsilon-U+2,451B} + \frac{0,23n_{1\downarrow}}{E-\varepsilon-U-0,215B} + \\
& + \frac{0,082n_{1\downarrow}}{E-\varepsilon-U-4,392B} + \frac{0,168n_{1\downarrow}}{E-\varepsilon-U+2,156B} + \frac{0,15n_{1\downarrow}}{E-\varepsilon-U-2,3B} + \\
& + \frac{0,266n_{1\downarrow}}{E-\varepsilon-U+1,303B} + \frac{0,026n_{1\downarrow}}{E-\varepsilon-U-5,653B} + \frac{0,057n_{1\downarrow}}{E-\varepsilon-U+2,653B} \Big\}, \quad (15)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
a_{2\uparrow}^+ | a_{2\uparrow} E = & \frac{i}{2\pi} \Big\{ \frac{0,2(1-n_{1\downarrow})}{E-\varepsilon} + \frac{0,138(1-n_{1\downarrow})}{E-\varepsilon+2,451B} + \frac{0,049(1-n_{1\downarrow})}{E-\varepsilon+2,156B} + \\
& + \frac{0,012(1-n_{1\downarrow})}{E-\varepsilon-0,215B} + \frac{0,101(1-n_{1\downarrow})}{E-\varepsilon-4,392B} + \frac{0,2(1-n_{1\downarrow})}{E-\varepsilon+2B} + \frac{0,16(1-n_{1\downarrow})}{E-\varepsilon-2,303B} + \\
& + \frac{0,09(1-n_{1\downarrow})}{E-\varepsilon+1,303B} + \frac{0,034(1-n_{1\downarrow})}{E-\varepsilon-5,53B} + \frac{0,016(1-n_{1\downarrow})}{E-\varepsilon+2,653B} + \frac{0,2n_{1\downarrow}}{E-\varepsilon-U} + \\
& + \frac{0,138n_{1\downarrow}}{E-\varepsilon-U+2,451B} + \frac{0,049n_{1\downarrow}}{E-\varepsilon-U+2,156B} + \frac{0,012n_{1\downarrow}}{E-\varepsilon-U-0,215B} + \\
& + \frac{0,101n_{1\downarrow}}{E-\varepsilon-U-4,392B} + \frac{0,2n_{1\downarrow}}{E-\varepsilon-U+2B} + \frac{0,16n_{1\downarrow}}{E-\varepsilon-U-2,303B} + \\
& + \frac{0,09n_{1\downarrow}}{E-\varepsilon-U+1,303B} + \frac{0,034n_{1\downarrow}}{E-\varepsilon-U-5,653B} + \frac{0,016n_{1\downarrow}}{E-\varepsilon-U+2,653B} \Big\}. \quad (16)
\end{aligned}$$

В фуллерене Au_{32} есть 12 атомов (включая первый узел), координационное число которых равно 5, остальные 20 атомов (включая второй атом) окружены 6 атомами, поэтому функции Грина (3) и (4) отличаются друг от друга.

Полюсы фурье-образа функции Грина описывают энергетический спектр золотого фуллерена. Полюса определяются из условия равенства нулю знаменателей дробей, входящих в состав функции Грина. Числители определяют вероятности нахождения электронов на соответствующих уровнях энергии. Например, $\frac{0,02(1-n_{1\downarrow})}{E-\varepsilon+2,451B}$ говорит нам о том, что электрон с вероятностью $0,02(1-n_{1\downarrow})$ находится на уровне энергии $E = \varepsilon - 2,451B$.

Аналогично получим и для фуллеренов, содержащих 42 и 50 атомов.

3. Результаты

3.1. Химический потенциал

Химпотенциал – это аналог энергии Ферми при конечных температурах. Зависимость $Ne = f(\mu)$ ($Ne = f(\varepsilon)$) показывает, как изменяется количество электронов в зависимости от химпотенциала μ (в нашем случае в зависимости от собственной энергии ε).

Уравнения на химический потенциал определяют соответствие значения собственной энергии электронов от количества электронов в рассматриваемой структуре. Уравнения на химический потенциал золотых фуллеренов рассчитаны при следующих параметрах: $B = -1$ эВ, $U = 8,85$ эВ. Из графического вида (рис. 2) уравнения на химпотенциал следует, что в случае электронейтрального фуллерена Au_{32} собственная энергия $\epsilon = 2,93$ эВ.

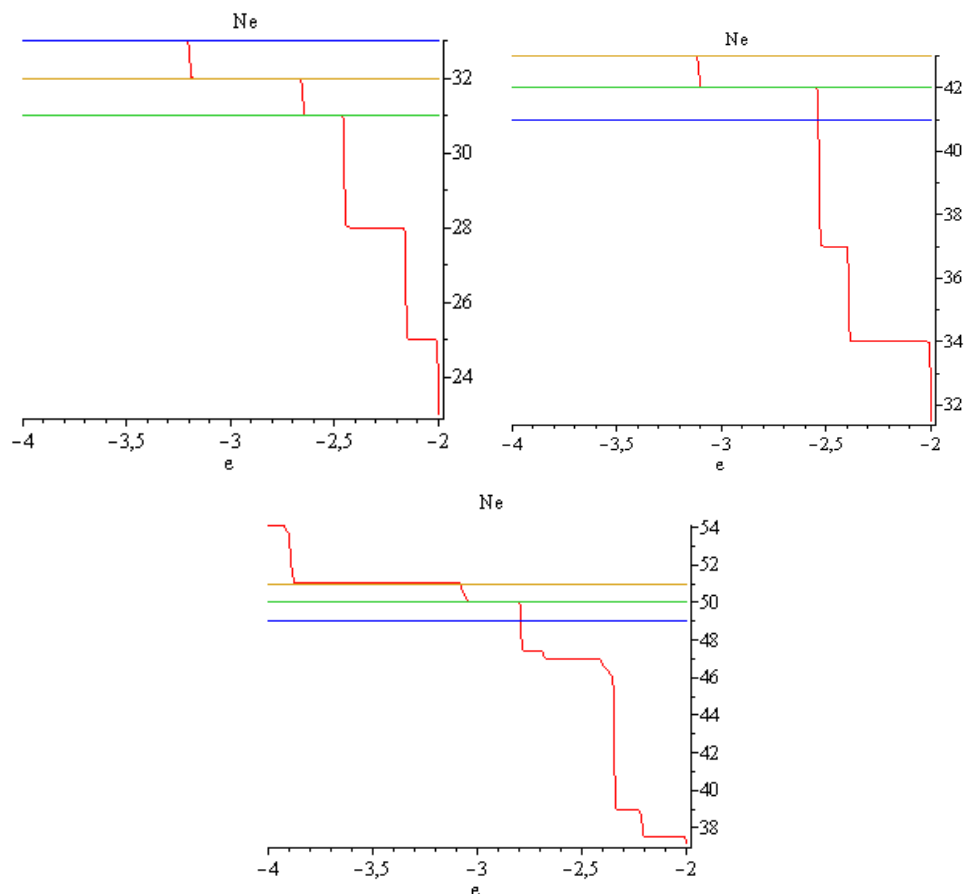


Рис. 2. Уравнения на химический потенциал золотых фуллеренов с 32, с 42 и с 50 атомами при значениях параметров модели $U = 8,85$ эВ, $B = -1$ эВ

2.2. Энергетический спектр и электронная плотность

Для построения энергетического спектра зададим значения собственной энергии электрона, полученные из химпотенциала, интеграла перескока электрона с узла на соседний узел и кулоновского потенциала: $B = -1$ эВ, $U = 8,85$ эВ и $\epsilon = -2,93$ для Au_{32} , $\epsilon = -2,83$ для Au_{42} , $\epsilon = -2,93$ для Au_{50} (рис. 3–8).

В спектрах нижние уровни образуют нижнюю хаббардовскую подзону (аналог валентной зоны) и верхние образующие верхнюю хаббардовскую подзону (аналог зоны проводимости). Ширина нижней и верхней подзон $D = 8,306$ для Au_{32} , $D = 8,276$ для Au_{42} , $D = 8,574$ для Au_{50} , ширина зоны запрещенной энергии $\Delta = 0,544$ для Au_{32} , $\Delta = 0,574$ для Au_{42} , $\Delta = 0,276$ для Au_{50} .

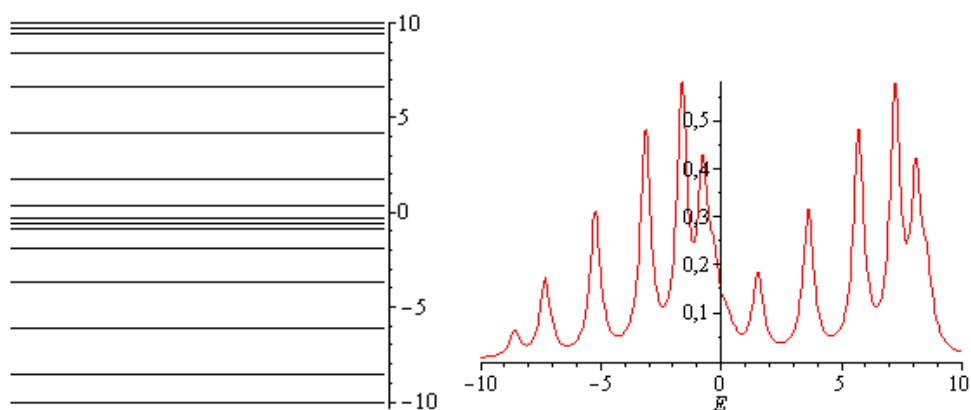


Рис. 3. Энергетический спектр и электронная плотность атома фуллерена Au_{32} , связанного с пятью соседними атомами

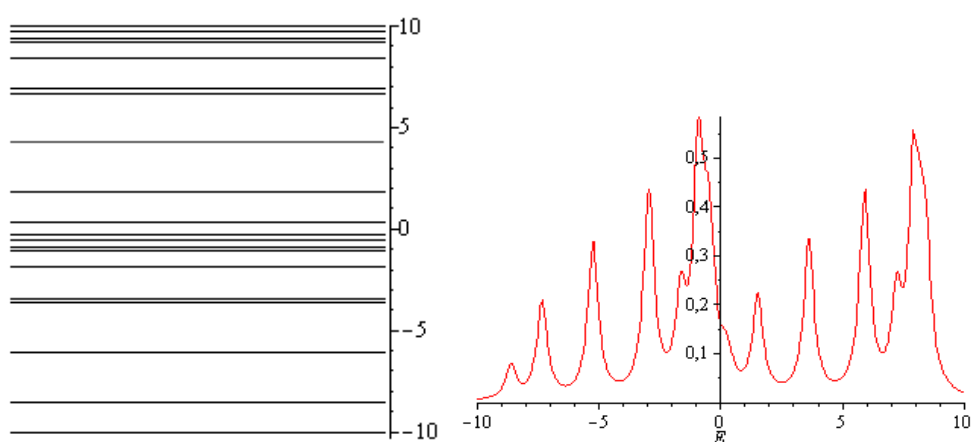


Рис. 4. Энергетический спектр и электронная плотность атома фуллерена Au_{32} , связанного с шестью соседними атомами

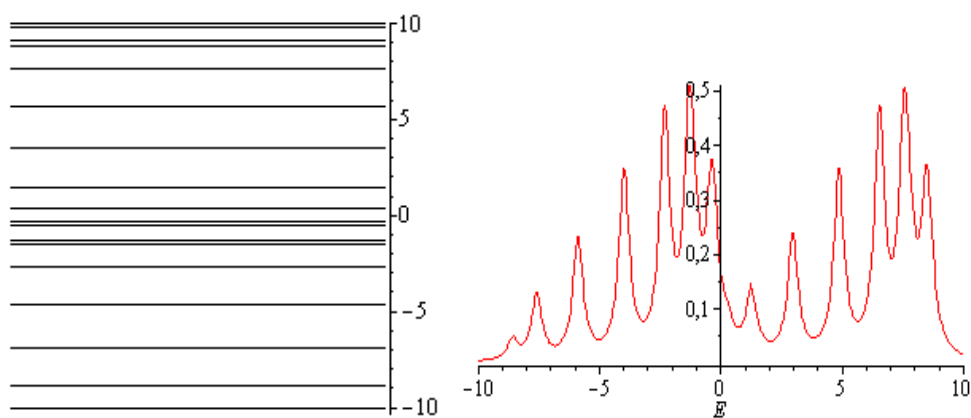


Рис. 5. Энергетический спектр и электронная плотность атома фуллерена Au_{42} , связанного с пятью соседними атомами

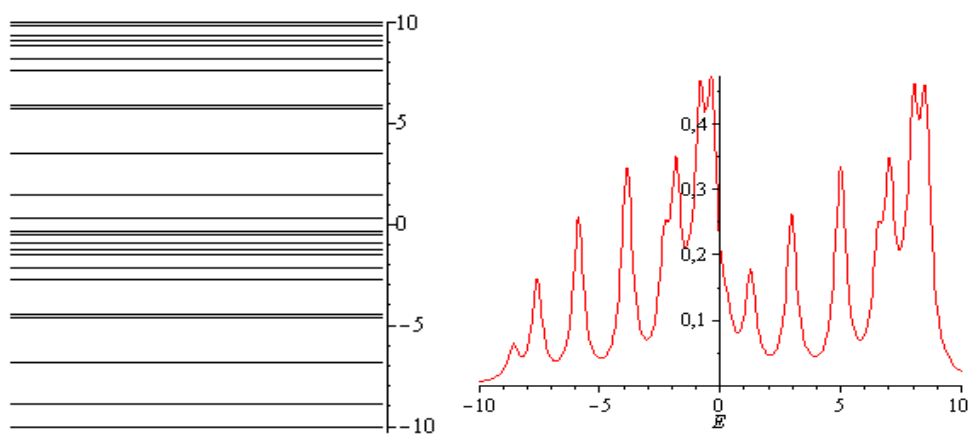


Рис. 6. Энергетический спектр и электронная плотность атома фуллерена Au_{42} , связанного с шестью соседними атомами

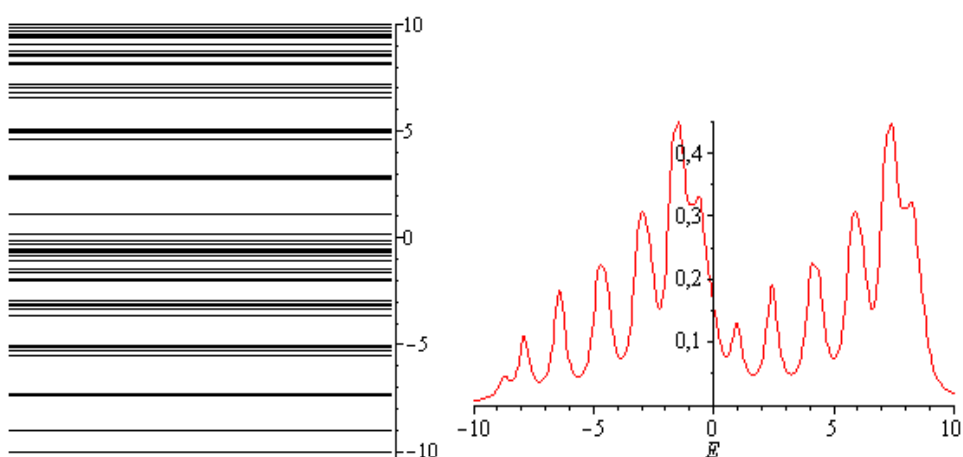


Рис. 7. Энергетический спектр и электронная плотность атома фуллерена Au_{50} , связанного с пятью соседними атомами

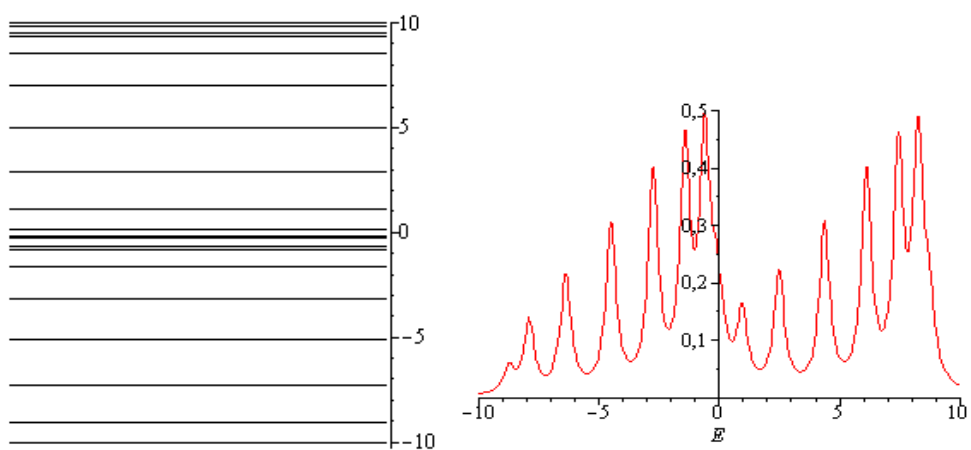


Рис. 8. Энергетический спектр и электронная плотность атома фуллерена Au_{50} , связанного с шестью соседними атомами

Плотности электронного состояния дают более полную информацию об электронной структуре рассматриваемых фуллеренов. Из анализа графиков для плотности электронного состояния следует, что вблизи энергии Ферми плотность состояния возрастает по мере увеличения размера золотого фуллерена. Пики на рисунках соответствуют особенностям Ван Хова, эти особенности позволяют рассчитать оптические свойства золотых фуллеренов.

3.3. Энергия основного состояния

Для рассмотренных фуллеренов была рассчитана энергия основного состояния [24] (рис. 9). Энергия основного состояния зависит от вероятности перескока электронов с узла на узел. Чем интенсивнее электроны переходят на соседние узлы, тем фуллерен становится более стабильным, энергия такого состояния будет ниже. При фиксированном значении интеграла перескока с увеличением кулоновского потенциала энергия основного состояния наносистемы начинает расти, степень устойчивости состояния уменьшается и принимает постоянное значение в области сильной связи.

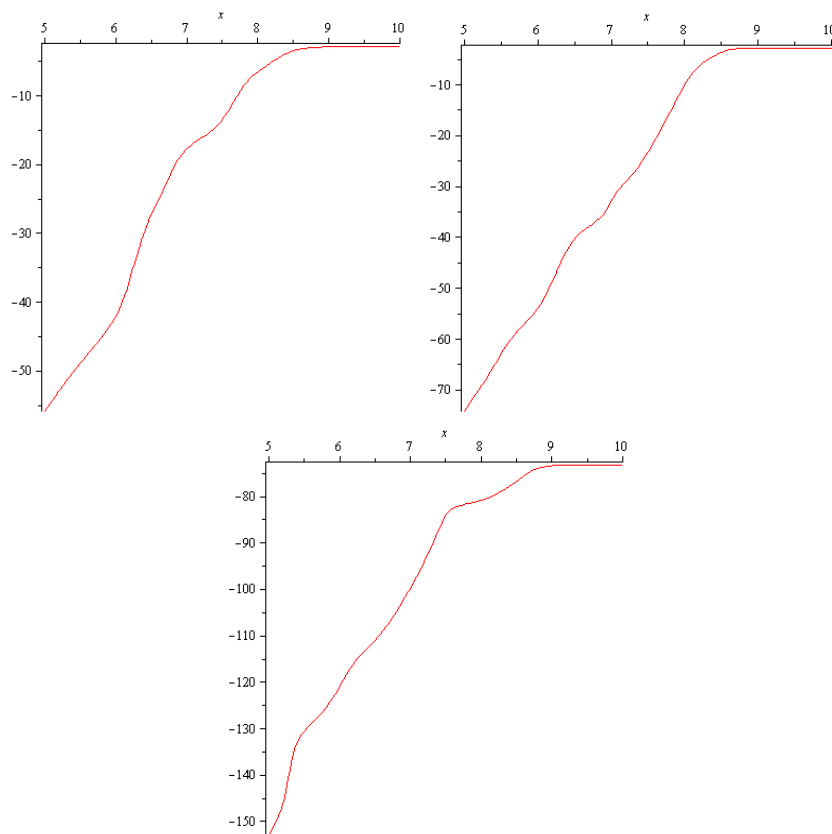


Рис. 9. Энергия основного состояния золотых фуллеренов с 32, с 42 и с 50 атомами в зависимости от $x = U / B$ при значениях параметров модели $U = 8,85$ эВ, $B = -1$ эВ

Анализ графиков для энергии основного состояния показывает, что все три фуллерена из атомов золота являются стабильными, стабильность фуллеренов повышается по мере увеличения количества атомов в фуллерене.

Заключение

Энергетический спектр для 32 атомов состоит из 10 уровней энергии в подзоне, наличие 8 уровней энергии в подзоне для атома, окруженного пятью соседними атомами, означает, что эти девятый и десятый уровни есть, только вероятность нахождения электронов на этих двух уровнях энергии равна нулю, аналогично и для остальных фуллеренов; для 42 атомов – из 9 и 12, и для 50 атомов – из 30 и 12 уровней. Ширина запрещенной энергии для 32 атомов $D = 0,544$ эВ, для 50 $D = 0,276$ эВ. Энергия основного состояния, приходящаяся на один атом, ниже для Au_{50} , этот фуллерен будет являться более стабильным.

Таким образом, приближение статических флуктуаций в рамках модели Хаббарда позволяет исследовать свойства наноструктур из атомов золота. Вычисление энергии основного состояния фуллерена в общем случае позволяет судить о стабильности исследуемых фуллеренов из атомов золота.

Библиографический список

1. C60: Buckminsterfullerene / H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley // *Nature*. – 1985. – Vol. 318. – P. 162–163.
2. **Bulusu, S.** Evidence of hollow golden cages / S. Bulusu, X. Li, L. Wang, X. G. Zeng // *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* – 2006. – Vol. 103, № 22. – P. 8326–8330.
3. **Schmid, G.** Gold nanoparticles: assembly and electrical properties in 1-3 dimensions / G. Schmid, U. Simon // *Chem. Commun.* – 2005. – Vol. 6. – P. 697–710.
4. **Homberger, M.** On the application potential of gold nanoparticles in nanoelectronics and biomedicine / M. Homberger, U. Simon // *Phil. Trans. R. Soc. A.* – 2010. – Vol. 368. – P. 1405.
5. **Okinaka, Y.** Significance of inclusions in electroplated gold films for electronics applications / Y. Okinaka // *Gold Bull.* – 2000. – Vol. 33, № 4. – P. 117–127.
6. Structures of Neutral Au7, Au19, and Au20 Clusters in the Gas Phase / P. Gruene, D. M. Rayner, B. Redlich, A.F.G. van der Meer, J. T. Lyon, G. Meijer, A. Fielicke // *Science*. – 2008. – Vol. 321, № 5889. – P. 674–676.
7. Nanostructured Plasmonic Sensors / M. E. Stewart, C. R. Anderton, L. B. Thompson, J. Maria, S. K. Gray, J. A. Rogers, R. G. Nuzzo // *Chem. Rev.* – 2008. – Vol. 108, № 2. – P. 494–521.
8. **Gittins, D. I.** A nanometre-scale electronic switch consisting of a metal cluster and redox-addressable groups / D. I. Gittins, D. Bethell, D. J. Schiffrin, R. J. Nichols // *Nature*. – 2000. – Vol. 408. – P. 67–69.
9. **Haruta, M.** Novel Gold Catalysts for the Oxidation of Carbon Monoxide at a Temperature far Below 0 °C / M. Haruta, T. Kobayashi, H. Sano, N. Yamada // *Chem. Lett.* – 1987. – Vol. 16, № 2. – P. 405–408.
10. **Haruta, M.** Gold catalysts prepared by coprecipitation for low-temperature oxidation of hydrogen and of carbon monoxide / M. Haruta, N. Yamada, T. Kobayashi, S. Iijima // *Journal of Catalysis*. – 1989. – Vol. 115, № 2. – P. 301–309.
11. **Миронов, Г. И.** Исследование фуллерена Au16 в модели Хаббарда / Г. И. Миронов // *Физика твердого тела*. – 2008. – Т. 50, № 1. – С. 182–187.
12. **Миронов, Г. И.** Изучение нанокластеров золота по модели Хаббарда / Г.И. Миронов // *Физика металлов и металловедение*. – 2008. – Т. 105, № 4. – С. 355–365.
13. **Kryachko, E. S.** The magic gold cluster Au20 / E. S. Kryachko, F. Remacle // *Int. J. of Quantum Chem.* – 2007. – Vol. 107, № 14. – P. 2922–2934.

14. **Taylor, K. J.** Ultraviolet photoelectron spectra of coinage metal clusters / K. J. Taylor, C. L. Pettiette-Hall, R. E. Smalley // *J. Chem. Phys.* – 1992. – Vol. 96, № 4. – P. 3319–3329.
15. **Jackschath, C.** Electronic Structures and Related Properties. Electron Impact Ionization Potentials of Gold and Silver Clusters Men, $n \leq 22$ / C. Jackschath, I. Rabin, W. Schulz // *Phys. Chem.* – 1992. – Vol. 96, № 9. – P. 1200–1204.
16. **Li, J.** Au₂₀: A Tetrahedral Cluster / J. Li, X. Li, H.-J. Zhai, L.-S. Wang // *Science*. – 2003. – Vol. 299, № 5608. – P. 864–867.
17. **Миронов, Г. И.** Фуллерен C₂₄ в модели Хаббарда / Г. И. Миронов, Е. Д. Изергин // *Физика низких температур*. – 2007. – Т. 33. – С. 1365–1370.
18. **Миронов, Г. И.** Исследование структурных элементов фуллерена в модели Хаббарда в приближении статических флуктуаций / Г. И. Миронов // *Физика твердого тела*. – 2007. – Т. 49, № 3. – С. 527–534.
19. **Миронов, Г. И.** Энергетический спектр фуллерена C₆₀ / Г. И. Миронов, А. И. Мурзашев // *Физика твердого тела*. – 2011. – Т. 53, № 11. – С. 2273–2277.
20. **Шкоп, А. Д.** Индуцированная взаимодействием щель в электронном спектре и киральные эффекты в металлических углеродных нанотрубках / А. Д. Шкоп, С. И. Кулинич, А. В. Парафило, И. В. Криве // *Физика низких температур*. – 2017. – Т. 43, № 12. – С. 1745–1753.
21. **Hubbard, J.** Electron correlations in narrow energy bands / J. Hubbard // *Proceeding of the Royal Society*. – 1963. – Vol. 276. – P. 238.
22. **Миронов, Г. И.** Наносистемы в модели Хаббарда в приближении статических флуктуаций / Г. И. Миронов // *Физика твердого тела*. – 2006. – Т. 48, № 7. – С. 1299–1306.
23. **Миронов, Г. И.** Исследование структурных элементов фуллерена в модели Хаббарда в приближении статических флуктуаций / Г. И. Миронов // *Физика твердого тела*. – 2007. – Т. 49, № 3. – С. 527–534.
24. **Lieb, E. H.** Absence of Mott Transition in an Exact Solution of the Short-Range, One-Band Model in One Dimension / E. H. Lieb, F. Y. Wu // *Phys. Rev. Lett.* – 1968. – Vol. 20. – P. 1445–1448.

References

1. Kroto H. W., Heath J. R., O'Brien S. C., Curl R. F., Smalley R. E. *Nature*. 1985, vol. 318, pp. 162–163.
2. Bulusu S., Li X., Wang L., Zeng X. G. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 2006, vol. 103, no. 22, pp. 8326–8330.
3. Schmid G., Simon U. *Chem. Commun.* 2005, vol. 6, pp. 697–710.
4. Homberger M., Simon U. *Phil. Trans. R. Soc. A* 2010, vol. 368, p. 1405.
5. Okinaka Y. *Gold Bull.* 2000, vol. 33, no. 4, pp. 117–127.
6. Gruene P., Rayner D. M., Redlich B., van der Meer A.F.G., Lyon J. T., Meijer G., Fielicke A. *Science*. 2008, vol. 321, no. 5889, pp. 674–676.
7. Stewart M. E., Anderton C. R., Thompson L. B., Maria J., Gray S. K., Rogers J. A., Nuzzo R. G. *Chem. Rev.* 2008, vol. 108, no. 2, pp. 494–521.
8. Gittins D. I., Bethell D., Schiffrin D. J., Nichols R. J. *Nature*. 2000, vol. 408, pp. 67–69.
9. Haruta M., Kobayashi T., Sano H., Yamada N. *Chem. Lett.* 1987, vol. 16, no. 2, pp. 405–408.
10. Haruta M., Yamada N., Kobayashi T., Iijima S. *Journal of Catalysis*. 1989, vol. 115, no. 2, pp. 301–309.
11. Mironov G. I. *Fizika tverdogo tela* [Solid state physics]. 2008, vol. 50, no. 1, pp. 182–187. [In Russian]
12. Mironov G. I. *Fizika metallov i metallovedenie* [Physics of metals and physical metallurgy]. 2008, vol. 105, no. 4, pp. 355–365. [In Russian]

13. Kryachko E. S., Rémacle F. *Int. J. of Quantum Chem.* 2007, vol. 107, no. 14, pp. 2922–2934.
14. Taylor K. J., Pettiette-Hall C. L., Smalley R. E. *J. Chem. Phys.* 1992, vol. 96, no. 4, pp. 3319–3329.
15. Jackschath C., Rabin I., Schulz W. *Phys. Chem.* 1992, vol. 96, no. 9, pp. 1200–1204.
16. Li J., Li X., Zhai H.-J., Wang L.-S. *Science*. 2003, vol. 299, no. 5608, pp. 864–867.
17. Mironov G. I., Izergin E. D. *Fizika nizkikh temperature* [Solid state physics]. 2007, vol. 33, pp. 1365–1370. [In Russian]
18. Mironov G. I. *Fizika tverdogo tela* [Solid state physics]. 2007, vol. 49, no. 3, pp. 527–534. [In Russian]
19. Mironov G. I., Murzashev A. I. *Fizika tverdogo tela* [Solid state physics]. 2011, vol. 53, no. 11, pp. 2273–2277. [In Russian]
20. Shkop A. D., Kulinich S. I., Parafilo A. V., Krive I. V. *Fizika nizkikh temperatur* [Physics of low temperatures]. 2017, vol. 43, no. 12, pp. 1745–1753. [In Russian]
21. Hubbard J. *Proceeding of the Royal Society*. 1963, vol. 276, p. 238.
22. Mironov G. I. *Fizika tverdogo tela* [Solid state physics]. 2006, vol. 48, no. 7, pp. 1299–1306. [In Russian]
23. Mironov G. I. *Fizika tverdogo tela* [Solid state physics]. 2007, vol. 49, no. 3, pp. 527–534. [In Russian]
24. Lieb E. H., Wu F. Y. *Phys. Rev. Lett.* 1968, vol. 20, pp. 1445–1448.

Миронов Геннадий Иванович

доктор физико-математических наук,
профессор, кафедра физики
и материаловедения, Марийский
государственный университет (Россия,
Республика Марий Эл, г. Йошкар-Ола,
пл. Ленина, 1)

E-mail: mirgi@marsu.ru

Mironov Gennadiy Ivanovich

Doctor of physical and mathematical
sciences, professor, sub-department
of physics and materials science, Mari
State University (1 Lenina square,
Yoshkar-Ola, the Republic of Mari El,
Russia)

Соколов Максим Владиславович

магистрант, Марийский государственный
университет (Россия, Республика Марий
Эл, г. Йошкар-Ола, пл. Ленина, 1)

E-mail: raouf@bsunet.ru

Sokolov Maksim Vladislavovich

Master's degree student, Mari State
University (1 Lenina square, Yoshkar-Ola,
the Republic of Mari El, Russia)

Образец цитирования:

Миронов, Г. И. Физико-химические свойства золотых фуллеренов /
Г. И. Миронов, М. В. Соколов // Известия высших учебных заведений.
Поволжский регион. Физико-математические науки. – 2019. – № 2 (50). –
С. 60–74. – DOI 10.21685/2072-3040-2019-2-6.