

## ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА И СПЕКТР ОПТИЧЕСКОГО ПОГЛОЩЕНИЯ ИКОСАЭДРИЧЕСКОГО ЗОЛОТОГО ФУЛЛЕРЕНА Au<sub>32</sub><sup>1</sup>

© 2019 г. Г. И. Миронов\*

Марийский государственный университет, пр-т Ленина, 1, Йошкар-Ола, 424000 Россия

\*E-mail: mirgi@marsu.ru

Поступила в редакцию 29.01.2019 г.

После доработки 09.04.2019 г.

Принята к публикации 15.04.2019 г.

Электронная структура молекулы золотого фуллера Au<sub>32</sub> изучена с использованием методов квантовой теории поля в рамках модели Хаббарда. Получены выражения для фурье-образов функции Грина, полюса которых определяют энергетический спектр рассматриваемой наносистемы. Энергетический спектр Au<sub>32</sub>, исследованный в сравнении со спектром икосаэдрического углеродного фуллера C<sub>60</sub>, свидетельствует о полупроводниковом состоянии золотого фуллера Au<sub>32</sub>. Приведена плотность электронных состояний, пики которой соответствуют особенностям Ван Хо-ва. Приведены спектры оптического поглощения нейтрального и отрицательно заряженного фуллера Au<sub>32</sub>, энергия первого прямого оптического перехода отрицательно заряженного иона золотого фуллера Au<sub>32</sub><sup>-</sup> равна 1.26 эВ.

*Ключевые слова:* золотой фуллерен, оптический переход, плотность электронных состояний, функция Грина, энергетический спектр

**DOI:** 10.1134/S0044457X1910009X

### ВВЕДЕНИЕ

Вскоре после опубликования работы [1], где сообщалось о синтезе золотого фуллера Au<sub>16</sub>, была опубликована статья [2], которая позволила объяснить основные физико-химические свойства “полый золотой клетки” Au<sub>16</sub>. Отметим, что последние два десятилетия золотые нанокластеры привлекают большое внимание благодаря широкому применению в биологии, катализе и нанотехнологии [3–11]. Работы [10, 11] вызвали огромный интерес к физике и химии золотых нанокластеров, особенно полых структур из атомов золота, из-за их каталитических свойств. Последние исследования показали, что серии полых фуллереноподобных структур из атомов золота имеют необычную стабильность, обусловленную релятивистскими эффектами при взаимодействии атомов золота [12].

В работе [13] в рамках скалярной релятивистской теории функционала плотности (DFT) удалось показать, что нанокластер Au<sub>32</sub> имеет форму икосаэдрического фуллера. Для определения стабильности фуллера золота из 32 атомов бы-

ли использованы два функционала: популярный функционал BP86 [14] обобщенного градиентного приближения (GGA) и неэмпирический гибридный GGA функционал PBE0 [15]. В Au<sub>32</sub> каждый атом золота связан с пятью или шестью ближайшими соседними атомами золота (рис. 1). Золотой фуллерен Au<sub>32</sub> характеризуется такой же симметрией, как и усеченный икосаэдр C<sub>60</sub> [16]. Энергетическая щель между нижней незанятой (LUMO) и верхней занятой (HOMO) молекулярными орбиталями составляет 1.7 и 2.5 эВ при вычислениях с функционалами BP86 и PBE0 соответственно. Кратность вырождения и HOMO, и LUMO равна четырем [13].

DFT-изучение молекулы Au<sub>32</sub> в [17] показало, что фуллерен из 32 атомов золота с симметрией икосаэдра устойчив только в интервале температур 300–400 К. Основанное на DFT моделирование в рамках молекулярной динамики [17] свидетельствует о том, что фуллерен Au<sub>32</sub> без каких-либо стабилизирующих лигандов может быть использован в практических целях, например в области катализа, только вблизи комнатных температур.

В [12] показано, что золотой фуллерен Au<sub>32</sub> “имеет хорошую стабильность”, удельная энергия связи равна 2.257 эВ, ширина HOMO–LUMO

<sup>1</sup> Дополнительная информация для этой статьи доступна для авторизированных пользователей по doi 10.1134/S0044457X1910009X.

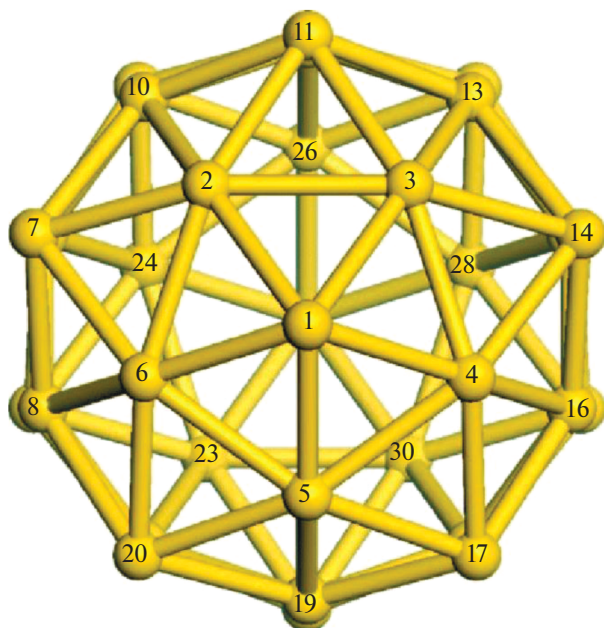


Рис. 1. Золотой фуллерен Au<sub>32</sub>.

щели равна 1.56 эВ. Согласно подходу, основанному на понятии суператома [18–20], в [21] показано, что молекулярные орбитали НОМО и ЛУМО характеризуются состояниями *1f* и *1g* соответственно, электронная конфигурация полой молекулы Au<sub>32</sub> имеет вид  $1s^2 1p^6 1d^{10} 1f^{14}$ .

В [22] рассмотрен вопрос потенциального применения золотого фуллерена Au<sub>32</sub> для адресной доставки лекарства к больным органам. Идеальная система доставки лекарств с помощью Au<sub>32</sub> позволяет более эффективно лечить заболевания путем доставки лекарственного средства в органы-мишени для снижения побочных эффектов, при этом лекарство высвобождается в течение определенного периода времени контролируемым образом.

Настоящая работа посвящена исследованию золотого фуллерена в рамках квантовой теории поля – вычислению фурье-образа антикоммутирующей функции Грина, определению и исследованию энергетического спектра фуллерена из тридцати двух атомов золота как системы с сильными корреляциями в сравнении со спектром икосаэдрического фуллерена из шестидесяти атомов углерода [16]. В настоящее время при исследовании нанокластеров как золота, так и углерода все чаще исследования проводятся из первых принципов, DFT-расчетов, когда детали вычислений остаются скрытыми в прикладных программах, поэтому возникает необходимость в

разработке методов исследования, которые позволили бы получать аналитические выражения, описывающие физико-химические свойства исследуемых нанокластеров. Предлагаемый ниже метод можно назвать методом “квантово-полевой химии”.

Атом золота относится к группе переходных металлов. При образовании нанокластеров золота волновые функции электронов перекрываются, в результате возникает явление делокализации электронов, т.е. электроны могут переноситься от одного узла к другому. При перескоках электронов от атома к соседнему атому на узле могут оказаться два электрона с противоположно ориентированными проекциями спинов, поэтому необходимо учесть кулоновское отталкивание этих электронов друг от друга. Поскольку в транспорте электронов основную роль играют *d*-электроны, так как уровни энергии *s*-электронов находятся ниже уровней энергии *d*-электронов, мы предлагаем следующую простую модель: заменить сложный атом золота моделью, когда *d*-электрон движется в поле положительно заряженного иона, составленного из ядра и всех остальных, кроме *d*-электрона, электронов. Конечно, эта модель может показаться слишком простой и оторванной от реальности, но мы понимаем, что модель строится для решения определенных задач. На следующем этапе модель можно усложнить для описания большего круга явлений. Для теоретического анализа таких моделей еще в шестидесятые годы двадцатого века была предложена модель Хаббарда [23], которая является частным случаем модели, предложенной ранее Шубиным и Вонсовским [24].

### ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

Гамильтониан модели золотого фуллерена Au<sub>32</sub> имеет вид:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}, \tag{1}$$

$$\hat{H}_0 = \sum_{\sigma, f=1}^{32} \epsilon \hat{n}_{f\sigma} + \sum_{\sigma, f \neq l} B_{fl} (a_{f\sigma}^+ a_{l\sigma} + a_{l\sigma}^+ a_{f\sigma}), \tag{2}$$

$$\hat{V} = U \sum_{f=1}^{32} \hat{n}_{f\uparrow} \hat{n}_{f\downarrow}, \tag{3}$$

где  $a_{j\sigma}^+$ ,  $a_{j\sigma}$  – ферми-операторы рождения и уничтожения электронов на узле  $j$  ( $j = f, l$ ) фуллерена из атомов Au с проекцией спина  $\sigma$  ( $\sigma = \uparrow, \downarrow$ ),  $\hat{n}_{j\sigma} = a_{j\sigma}^+ a_{j\sigma}$  – оператор числа частиц,  $\epsilon$  – собственная энергия *d*-электрона,  $U$  – энергия кулоновского отталкивания двух электронов с противоположно ориентированными проекциями спи-

нов на одной орбитали,  $B_{fl} = B(f - l)$  – интеграл переноса электрона от одного узла золотого фуллера к соседнему узлу.

Для решения модели фуллера  $Au_{32}$  пронумеруем все узлы от 1 до 32 в согласии с (2), (3), как указано на рис. 1, для операторов рождения электронов на каждом узле напишем уравнения движения:

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

Решив эту систему 32 уравнений движения в “приближении статических флуктуаций” [2, 25–27], получим аналитические выражения для операторов рождения электронов на каждом узле, с помощью которых вычислим фурье-образы функций Грина. В случае молекулы  $Au_{32}$  мы имеем два неэквивалентных узла: 1 – соответствующий атому в центре пентагона, 2 – соответствующий атому в центре гексагона.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Имея решение для  $a_{1\uparrow}^+(\tau)$ , можем получить следующую формулу для фурье-образа антикоммутаторной функции Грина фуллера  $Au_{20}$  для атома в центре правильного пентагона, составленного из треугольников (см. Приложение):

$$\begin{aligned} \langle\langle a_{1\uparrow}^+ | a_{1\uparrow}^+ \rangle\rangle_E &= \frac{i}{2\pi} \sum_{\alpha=1}^2 \left\{ \frac{0.0100}{E - \varepsilon_{\alpha} + 2.4514B} + \right. \\ &+ \frac{0.0838}{E - \varepsilon_{\alpha} + 2.1564B} + \frac{0.1149}{E - \varepsilon_{\alpha} - 0.2153B} + \\ &+ \frac{0.0412}{E - \varepsilon_{\alpha} - 4.3925B} + \frac{0.0753}{E - \varepsilon_{\alpha} - 2.3028B} + \\ &+ \frac{0.1331}{E - \varepsilon_{\alpha} + 1.3028B} + \frac{0.0133}{E - \varepsilon_{\alpha} - 5.6533B} + \\ &\left. + \frac{0.0284}{E - \varepsilon_{\alpha} + 2.6533B} \right\}. \end{aligned} \quad (4)$$

В случае второго атома:

$$\begin{aligned} \langle\langle a_{2\uparrow}^+ | a_{2\uparrow}^+ \rangle\rangle_E &= \frac{i}{2\pi} \sum_{\alpha=1}^2 \left\{ \frac{0.0689}{E - \varepsilon_{\alpha} + 2.4514B} + \right. \\ &+ \frac{0.0247}{E - \varepsilon_{\alpha} + 2.1564B} + \frac{0.0061}{E - \varepsilon_{\alpha} - 0.2153B} + \\ &+ \frac{0.0503}{E - \varepsilon_{\alpha} - 4.3925B} + \frac{0.0798}{E - \varepsilon_{\alpha} - 2.3028B} + \\ &+ \frac{0.0452}{E - \varepsilon_{\alpha} + 1.3028B} + \frac{0.0170}{E - \varepsilon_{\alpha} - 5.6533B} + \\ &\left. + \frac{0.0080}{E - \varepsilon_{\alpha} + 2.6533B} + \frac{0.1000}{E - \varepsilon_{\alpha}} + \frac{0.1000}{E - \varepsilon_{\alpha} + 2B} \right\}, \end{aligned} \quad (5)$$

где в формулах (4), (5)  $\varepsilon_1 = \varepsilon$ ,  $\varepsilon_2 = \varepsilon + U$ . Полюса функций (4), (5) определяют энергетический спектр фуллера  $Au_{32}$ , числители – вероятности нахождения электронов на соответствующих уровнях энергии. Проанализируем полученные формулы для фурье-образов функций Грина. Рассмотрим первые слагаемые в этих выражениях. Из формулы (4) следует, что электроны на первом узле фуллера с вероятностью, равной 0.01, могут находиться на уровнях энергии  $E = \varepsilon - 2.4514B$  и  $E = \varepsilon + U - 2.4514B$ . На втором узле на этих же уровнях энергии электроны могут быть обнаружены с вероятностью, равной 0.0689, т.е. практически в семь раз большей вероятностью. Есть еще одна особенность в поведении электронов. Если на втором узле фуллера электроны могут находиться на уровнях энергии  $E = \varepsilon$ ,  $E = \varepsilon + U$ ,  $E = \varepsilon - 2B$ ,  $E = \varepsilon + U - 2B$  с вероятностью 0.1, то вероятность нахождения электронов на этих же уровнях энергии на первом узле молекулы фуллера равна нулю, т.е. они не могут находиться на этих уровнях энергии, поэтому соответствующие слагаемые в формуле (4) опущены. Энергетический спектр фуллера из 32 атомов Au приведен на рис. 2. Для сравнения на рис. 3 представлен энергетический спектр углеродного фуллера  $C_{60}$  [28].

В случае фуллеренов  $Au_{32}$  (рис. 2) спектр построен при значениях параметров  $U = 8.85$  эВ,  $B = -1$  эВ,  $\varepsilon = -2.95$  эВ. При построении спектра фуллера  $C_{60}$  взяты следующие параметры исследуемой модели:  $U = 7.06$  эВ,  $B = -0.98$  эВ,  $\varepsilon = -3.36$  эВ,  $B_1 = 1.03B$ , где  $B_1$  – интеграл перескока для связей на общей стороне двух гексагонов,  $B$  – интеграл перескока для связей на общей стороне гексагона и пентагона [28].

На рис. 2 приведены значения энергий, орбитального квантового числа, кратность вырождения и обозначение уровня энергии. Кратность вырождения соответствующих уровней энергии (размерность неприводимых представлений икосаэдрической группы) 1, 3, 3, 4 и 5 принято обозначать как  $a$ ,  $t_1$ ,  $t_2$ ,  $g$  и  $h$  соответственно. Этим обозначениям приписывается дополнительный

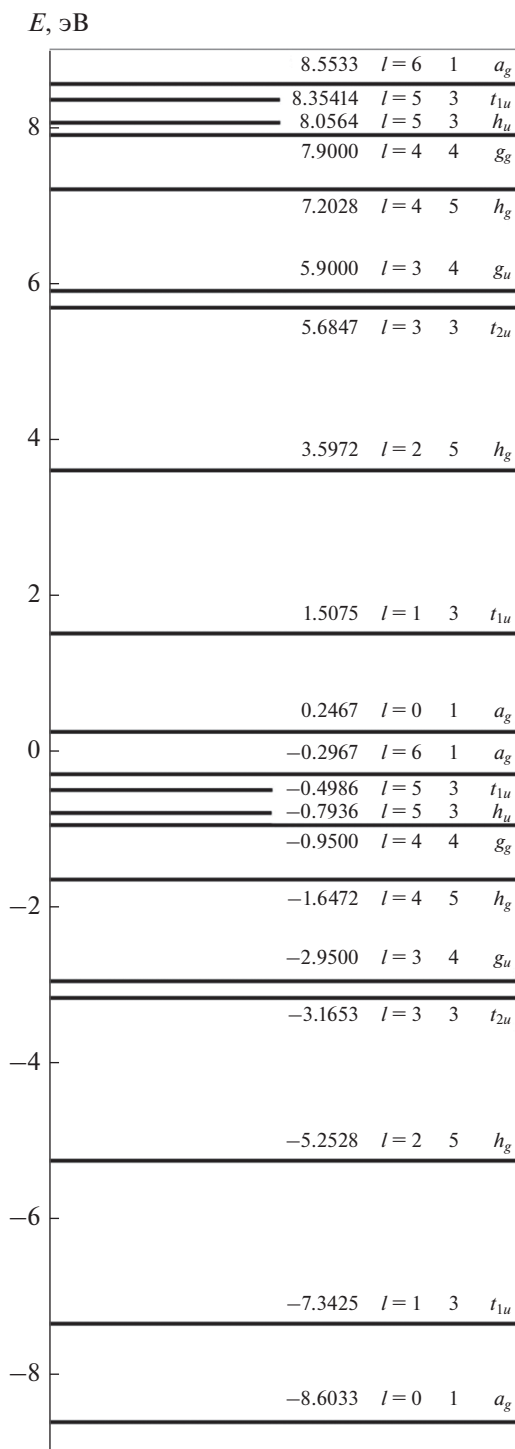


Рис. 2. Энергетический спектр золотого фуллерена Au<sub>32</sub> при следующих значениях параметров:  $U = 8.85$  эВ,  $B = -1$  эВ,  $\epsilon = -2.95$  эВ.

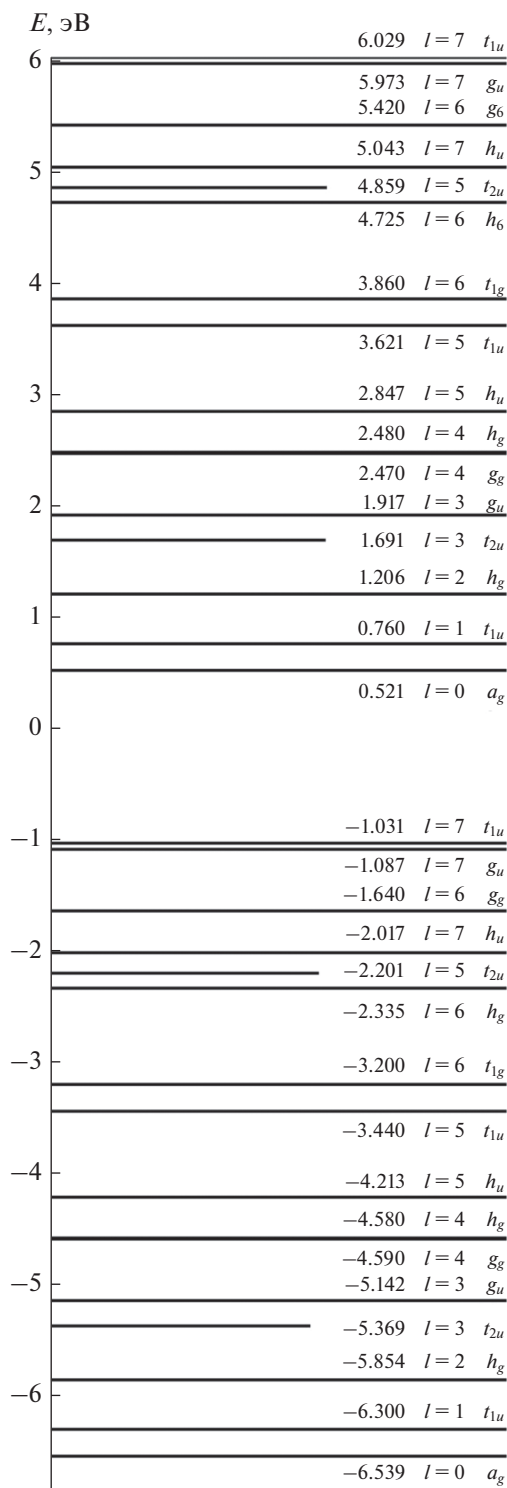


Рис. 3. Энергетический спектр фуллерена C<sub>60</sub> при следующих значениях параметров:  $U = 7.06$  эВ,  $B = -0.98$  эВ,  $\epsilon = -3.36$  эВ,  $B_1 = 1.03B$ .

нижний индекс  $g$ , если соответствующее состояние является четным, или  $u$ , если соответствующее состояние является нечетным. Например, уровень энергии  $-1.6472$  эВ имеет кратность вы-

рождения 5, четность равна  $(-1)^l = (-1)^4 = +1$ , поэтому уровень энергии обозначили  $h_g$ . Отметим, что значения кратности вырождения уровней

энергии можно было бы и не приводить, но для более последовательного изложения результатов эти значения на рис. 2 приведены. На рис. 3 значения кратности вырождения приводить не будем.

Рассмотрим энергетический спектр фуллерена  $\text{Au}_{32}$ . Энергетическая зона в случае фуллерена из 32 атомов золота состоит из двух подзон. Нижняя хаббардовская подзона включает 10 уровней энергии от  $-8.6033$  до  $-0.2967$  эВ, верхняя хаббардовская подзона состоит также из десяти уровней энергии от  $0.2467$  до  $8.5533$  эВ. Расстояние  $\Delta$  между самым верхним занятым электронами уровнем энергии нижней подзоны (НОМО) и нижним незанятым электронами верхней подзоны (LUMO) составляет  $0.5434$  эВ. Верхняя подзона играет роль зоны проводимости, нижняя подзона – роль валентной зоны, зона шириной  $\Delta$  – роль зоны запрещенных энергий. Отметим, что особенность системы с сильными корреляциями, которой и является  $\text{Au}_{32}$ , состоит в том, что в случае нейтрального фуллерена  $\text{Au}_{32}$ , когда на 32 узла наносистемы приходится 32 электрона, в основном состоянии заполняются все уровни энергии нижней хаббардовской подсистемы. Например, уровень энергии  $h_g$  характеризуется кратностью вырождения 5, если бы изучаемая нами система была обычной ферми-системой, то на этом уровне могли бы находиться в основном состоянии 10 электронов – пять электронов с проекцией спина “вверх” и пять электронов с проекцией спина “вниз”. В случае сильнокоррелированной системы на этом уровне энергии могут располагаться лишь пять электронов с произвольным значением проекции спина. Если бы молекула  $\text{Au}_{32}$  была обычной ферми-системой, то 32 электрона в основном состоянии заняли бы только 5 нижних уровней нижней подзоны:  $a_g$ ,  $t_{1u}$ ,  $h_g$ ,  $t_{2u}$  и  $g_u$ . В связи с этим отметим работу [21], где, как было отмечено выше, “...кластер  $\text{Au}_{32}$  с тридцатью двумя электронами имеет электронную конфигурацию  $1s^2 1p^6 1d^{10} 1f^{14}$ . Высшая занятая электронами орбиталь НОМО и низшая незанятая электронами орбиталь LUMO имеют характер  $1f$  и  $1g$  соответственно”. Разрешенные оптические переходы в [21] соответствуют переходам с  $1f$  на  $1g$  (рис. 4, переходы 1, 2, 3, 4), что на самом деле неверно, поскольку уровни энергии в состоянии  $1f$  заняты электронами.

Выводы, аналогичные сделанным в [21], были предложены в более ранней работе [13]. Кроме того, в [13] сделано заключение, что уровни энергии и НОМО, и LUMO, как отметили ранее, являются четырехкратно вырожденными: НОМО соответствует уровню энергии  $g_u$  с кратностью вырождения 4, LUMO соответствует четырехкратно вырожденному уровню энергии  $g_g$ , который при DFT-расчетах оказался ниже уровня  $h_g$  с пятикратным вырождением. В работе [13] расче-

Оптическое поглощение

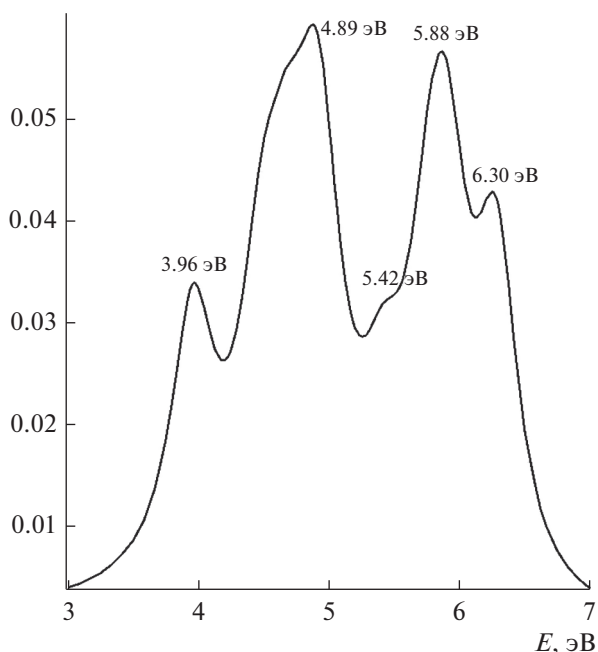


Рис. 4. Спектр оптического поглощения молекулы нейтрального фуллерена  $\text{C}_{60}$  при значениях параметров:  $U = 7.06$  эВ,  $B = -0.98$  эВ,  $\epsilon = -3.36$  эВ,  $B_1 = 1.03B$ . Полуширина  $C = 0.2$  эВ.

ты энергетических уровней находились в соответствии с уровнями энергии углеродного фуллерена  $\text{C}_{60}$ , в случае которого действительно уровень энергии  $g_g$  ниже уровня энергии  $h_g$  на  $0.01$  эВ (рис. 3). Ширина щели  $\Delta$ , как отметили выше, равна  $1.7$  и  $2.5$  эВ в зависимости от выбора потенциала. Согласно [12], ширина щели НОМО–LUMO равна  $1.56$  эВ, в работе [17] получено, что  $\Delta = 1.6$  эВ. Из анализа рис. 2 следует, что расстояние между уровнями энергии  $h_g$  и  $g_u$  равно  $1.3$  эВ, ширина зоны запрещенных энергий равна  $0.5434$  эВ, роль НОМО выполняет однократно вырожденный уровень энергии  $a_g$  с орбитальным квантовым числом  $l = 6$ , роль LUMO играет также однократно вырожденный уровень энергии  $a_g$  с орбитальным квантовым числом  $l = 0$ . Таким образом, молекула фуллерена  $\text{Au}_{32}$ , состоящая из 32 атомов металла, обладает полупроводниковыми свойствами.

Рассмотрим теперь для сравнения энергетический спектр икосаэдрического углеродного фуллерена  $\text{C}_{60}$  (рис. 3). Энергетический спектр углеродного фуллерена состоит из двух подзон, каждая из которых имеет 16 уровней энергии. Последовательности нижних 9 уровней энергии и нижней, и верхней хаббардовских подзон  $\text{Au}_{32}$  и  $\text{C}_{60}$  выглядят одинаково, за исключением уровней энергии  $h_g$  и  $g_g$ , которые меняются местами. По-

нятно, что отличаются и расстояния между уровнями энергии. Уровнем энергии НОМО является трехкратно вырожденный уровень энергии  $t_{1u}$  с орбитальным квантовым числом  $l = 7$ , ЛУМО – однократно вырожденный уровень энергии  $a_g$  с орбитальным квантовым числом  $l = 0$ . Ширина зоны запрещенных энергий между уровнями энергии НОМО и ЛУМО равна 1.552 эВ.

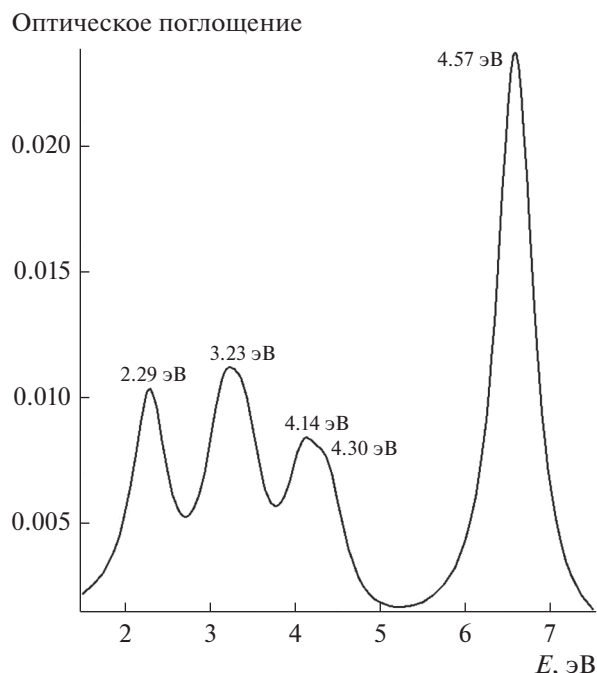
Первая картина энергетического спектра  $C_{60}$  была получена хюккелевским расчетом без учета того, что система  $\pi$ -электронов в фуллерене  $C_{60}$  не является обычной ферми-системой. Энергетический спектр для фуллерена  $C_{60}$ , полученный без учета того, что рассматриваемая  $\pi$ -электронная система является системой с сильными корреляциями (см. для примера спектр фуллерена  $C_{60}$ , приведенный в книге [29] или в оригинальной работе [30]), не позволил правильно интерпретировать заполнение энергетических уровней и, как следствие, не позволил правильно объяснить физико-химические свойства фуллерена из шестидесяти атомов углерода, например эксперименты по оптическому поглощению. Считалось, что высшая заполненная молекулярная орбиталь является пятикратно вырожденной с симметрией  $h_u$ , низшая вакантная молекулярная орбиталь является трехкратно вырожденной с симметрией  $t_{1u}$ . Из нашего спектра может получиться такой результат, если считать, что  $\pi$ -электронная система является обычной ферми-системой. В этом случае на уровне  $h_u$  при кратности вырождения 5 могли бы находиться пять электронов с проекцией спина, направленной “вверх”, и пять электронов с проекцией спина “вниз”. Аналогичная картина должна наблюдаться и для уровней энергии, лежащих ниже  $h_u$ . Тогда все шестьдесят электронов в основном состоянии разместились бы на семи уровнях энергии нижней хаббардовской подзоны. А это означает, что в случае золотых и углеродных фуллеренов, нанотрубок из атомов золота и углерода расчеты методами квантовой химии, из первых принципов, методами DFT с применением различных потенциалов необходимо вести с учетом того, что это сильно коррелированные системы. В первую очередь в пакетах прикладных программ необходимо учесть, что два электрона с противоположно ориентированными проекциями спинов на одном узле подвержены значительному кулоновскому отталкиванию. В работе [27] мы показали, что при расчетах без учета того, что углеродные нанотрубки являются системами с сильными корреляциями, получается, что нанотрубки являются металлическими, если разность хиральных индексов кратна трем, или равна нулю, например, нанотрубка (5,5) является металлической [31–37]. С учетом сильных корреляций получается, что все нанотрубки являются на самом деле полупроводниками, в частности, нано-

трубки типа “зигзаг” хиральностей (9,0), (12,0), (15,0) являются узкощелевыми нанотрубками. Об этом свидетельствуют эксперименты на ультрачистых нанотрубках [38, 39]. В работе [40] было высказано предположение, что наличие узких зон запрещенных энергий в “металлических” нанотрубках можно объяснить сильными корреляциями, такая же гипотеза была высказана в работах [38, 39]. В работе [27] мы учли, что углеродная одностенная нанотрубка является системой с сильными корреляциями и (с учетом мнений авторов [38–40]) степень перекрывания волновых функций  $\pi$ -электронов зависит от кривизны поверхности нанотрубки. Это позволило как качественно, так и количественно с большой точностью объяснить результаты экспериментов [38, 39].

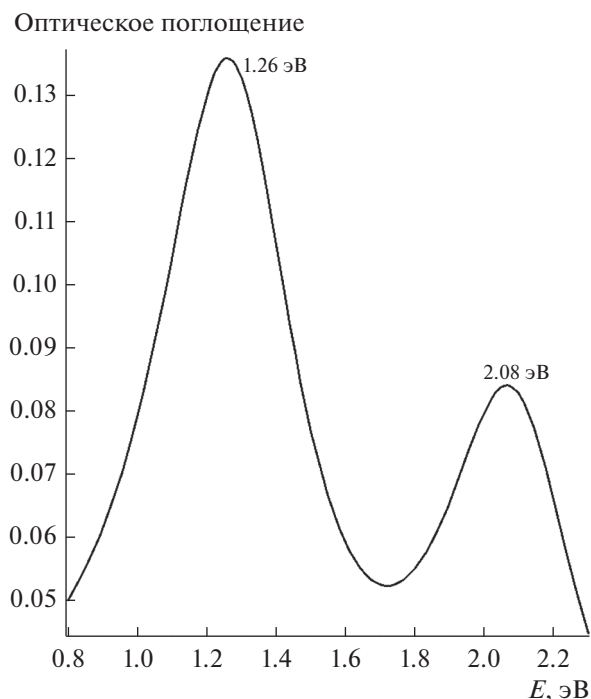
После вычисления энергетического спектра фуллерена  $C_{60}$  в работе [30] практически в течение тридцати лет полученный вид спектра позволил более или менее удовлетворительно описывать его основные физико-химические свойства. Основная проблема была связана со спектром оптического поглощения  $C_{60}$  [39–43]. Основные теоретические проблемы при описании оптических свойств  $C_{60}$  изложены в обзоре [44]. В заключении в [44] было отмечено: “...В настоящее время даже оптический спектр поглощения нейтральной молекулы  $C_{60}$  далек от понимания. Для полной ясности необходимо провести дополнительные исследования”.

По этой причине представляется целесообразным привести спектр оптического поглощения нейтрального фуллерена  $C_{60}$ , вычисленный с учетом сильных корреляций. Вид спектра оптического поглощения нейтральной молекулы  $C_{60}$  приведен на рис. 4. Значения энергий в эВ на графике, например 5.88 эВ, показывают, что формирование оптических полос поглощения происходит вблизи этих значений энергий. Приведенный спектр поглощения молекулы фуллерена  $C_{60}$  позволяет объяснить особенности спектров поглощения, приведенных в [39–44].

На рис. 5 приведен спектр поглощения молекулы золотого фуллерена  $Au_{32}$ , полученный с учетом особенностей переходов электронов, правил отбора при оптических переходах. На рис. 5 приведены значения энергий, вблизи которых формируются оптические полосы поглощения. На рис. 6 приведена часть спектра поглощения для иона  $Au_{32}^-$ , находящегося левее спектра на рис. 4. При этом значения для плотности оптического поглощения понижаются, дополнительно появляются полосы поглощения вблизи значений энергий 1.26 и 2.08 эВ, которые по сравнению с полосами поглощения нейтрального фуллерена смещены в сторону инфракрасной области спек-



**Рис. 5.** Спектр оптического поглощения молекулы золотого фуллерена  $Au_{32}$  при следующих значениях параметров:  $U = 8.85$  эВ,  $B = -1$  эВ,  $\varepsilon = -2.95$  эВ,  $C = 0.25$  эВ.

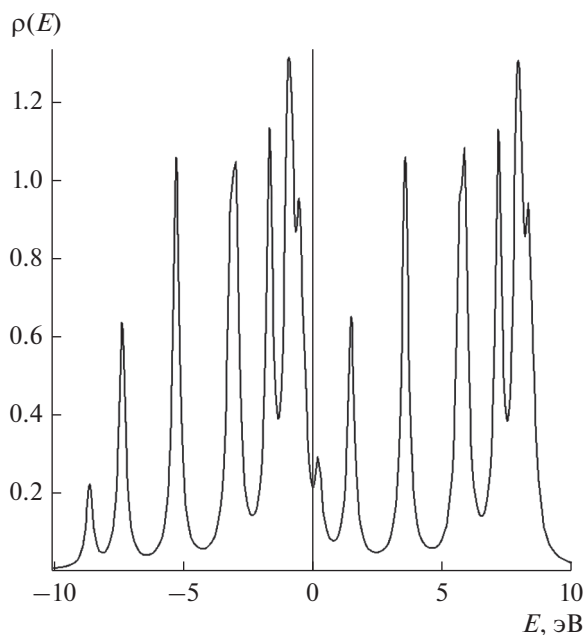


**Рис. 6.** Спектр оптического поглощения молекулы иона золотого фуллерена  $Au_{32}^-$  при следующих значениях параметров:  $U = 8.85$  эВ,  $B = -1$  эВ,  $\varepsilon = -2.95$  эВ,  $C = 0.25$  эВ.

тра, полоса с энергией 1.26 эВ находится в ближней инфракрасной области спектра.

С помощью функций Грина (4, 5) нетрудно вычислить плотность электронных состояний, она представлена на рис. 7. При моделировании  $\delta$ -функция представлена в виде:  $\delta(E - x) = (1/\pi)C / (C^2 + (E - x)^2)$ . Полуширина  $C$  взята равной 0.15 эВ. Пики плотности состояний электронов соответствуют сингулярностям Ван Хова. Величина энергетической щели между нижней сингулярностью зоны проводимости (верхней хаббардовской подзоны) и верхней сингулярностью валентной зоны (нижней хаббардовской подзоны) является важнейшим параметром плотности состояний электронов и в случае полупроводников совпадает с минимальной оптической щелью [45–47]. Анализ графика на рис. 7 показывает, что плотность электронных состояний больше в области НОМО–НОМО–3 зоны валентных электронов и меньше в области LUMO–LUMO+1 зоны проводимости.

Таким образом, в рамках простой модели удастся описать свойства молекулы фуллерена из 32 атомов золота, получить аналитические выражения для фурье-образов антикоммутирующих функций Грина, описывающих физико-химические свойства золотого нанокластера. Это особенно важно в тех случаях, когда решения, полученные впервые в рамках расчетов их первых



**Рис. 7.** Плотность состояния электронов в произвольных единицах при следующих значениях параметров:  $U = 8.85$  эВ,  $B = -1$  эВ,  $\varepsilon = -2.95$  эВ,  $C = 0.15$  эВ.

принципов, DFT-вычислений, из-за отсутствия экспериментальных данных нуждаются в наличии реперных точек, в качестве которых могут выступать расчеты в рамках “квантово-полевой химии”. Представляет дальнейший интерес исследование физико-химических свойств молекул золотых фуллеренов Au<sub>42</sub>, Au<sub>50</sub>, а также влияния хиральности на физику и химию золотых нанотрубок [46, 47].

#### ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Вычисление фурье-образа функций Грина в программе Maple.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bulusu S., Wang X., Li L., Zeng X.G.* // Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 2006. V. 103. № 22. P. 8362.
2. *Миронов Г.И.* // ФТТ. 2008. Т. 50. № 1. С. 182.
3. *Schmid G., Simon U.* // Chem. Commun. 2005. V. 6. № 3. P. 697.
4. *Homberger M., Simon U.* // Phil. Trans. R. Soc. A. 2010. V. 368. P. 1405.
5. *Okinaka Y.* // Gold Bull. 2000 V. 33. № 4. P. 117.
6. *Gruene P., Rayner D.M., Redlich B. et al.* // Science. 2008. V. 321. № 5889. P. 674.
7. *Stewart M.E., Anderton C.R., Thompson L.B. et al.* // Chem. Rev. 2008. V. 108. № 2. P. 494.
8. *Gittins D.I., Bethell D., Schiffrin D.J. et al.* // Nature. 2000. V. 408. № 6808. P. 67.
9. *Manzoor D., Dar M.S.* // Sci. Eng. Appl. 2017. V. 2. P. 156.
10. *Haruta M., Kobayashi T., Sano H. et al.* // Chem. Lett. 1987. V. 10. P. 405.
11. *Haruta M., Yamada N., Kobayashi T. et al.* // J. Catal. 1989. V. 115. № 2. P. 301.
12. *Ning H., Wang J., Ma Q.-M. et al.* // J. Phys. Chem. Solids. 2014. V. 75. № 5. P. 696.
13. *Johansson M.P., Sundholm D., Vaara J.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2004. V. 43. № 20. P. 2678.
14. *Becke A.D.* // Phys. Rev. A. 1988. V. 38. № 6. P. 3098.
15. *Adamo C., Barone V.* // J. Chem. Rev. 1999. V. 110. № 13. P. 6158.
16. *Kroto H., Heath J., Brien S.O. et al.* // Nature. 1985. V. 318. № 6042. P. 162.
17. *De H.S., Krishnamutry S., Pal S.* // Catalysis Today. 2012. V. 198. № 1. P. 106.
18. *Walter M., Akola J., Lopez-Acevedo O. et al.* // Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. A. 2008. V. 105. № 27. P. 9157.
19. *Hakkinen H.* // Chem. Soc. Rev. 2008. V. 37. № 9. P. 1847.
20. *Jena P.* // J. Phys. Chem. 2013. V. 4. № 9. P. 1432.
21. *Rauhalahti M., Munoz-Castro A., Sundholm D.* // RSC Adv. 2016. V. 6. P. 21332.
22. *Ganji M.D., Larijani H.T., Alamol-hoda R. et al.* // Scientific Reports. 2018. V. 8. P. 11400.
23. *Hubbard J.* // Proc. Roy. Soc. A. 1963. V. 276. № 1365. P. 238.
24. *Shubin S.P., Wonsowskii S.V.* // Proc. Roy. Soc. A. 1934. V. 145. № 854. P. 159.
25. *Миронов Г.И.* // ФММ. 2008. Т. 105. № 4. С. 355.
26. *Филиппова Е.Р., Миронов Г.И.* // ФНТ. 2011. Т. 37. № 6. С. 644.
27. *Миронов Г.И.* // ФНТ. 2017. Т. 43. № 6. С. 902.
28. *Миронов Г.И., Мурзашев А.И.* // ФТТ. 2011. Т. 53. № 11. С. 2273.
29. *Сидоров Л.Н., Юровская М.А. и др.* Фуллерены. М.: Экзамен, 2005. 688 с.
30. *Haddon R.C.* // Acc. Chem. Res. 1992. V. 25. № 3. P. 127.
31. *Saito R., Fujita M., Dresselhaus G. et al.* // Phys. Rev. B. 1992. V. 46. № 3. P. 1804.
32. *Mintmire J.W., Dunlap D.I., White C.T.* // Phys. Rev. Lett. 1992. V. 68. № 5. P. 631.
33. *Hamada N., Sawada. S.-I.* // Phys. Rev. Lett. 1992. V. 68. № 10. P. 1579.
34. *Collins P.G., Zettl A., Bando H. et al.* // Science. 1997. V. 278. № 5335. P. 100.
35. *Ebbesen T.W., Lezec H.J., Hiura H. et al.* // Nature. 1996. V. 382. № 6586. P. 54.
36. *Kane C.L., Mele E.J., Fisher J.E. et al.* // Eur. Phys. Lett. 1998. V. 41. № 6. P. 683.
37. *Pichler T., Knupfer M., Golden M.S. et al.* // Phys. Rev. Lett. 1998. V. 80. № 21. P. 4729.
38. *Deshpande V.V., Chandra B., Caldwell R. et al.* // Science. 2009. V. 323. № 5910. P. 106.
39. *Leach S., Vervloet M., Despres A. et al.* // Chem. Phys. 1992. V. 160. № 3. P. 451.
40. *Yasumatsu H., Kondow T., Kitagawa H. et al.* // J. Chem. Phys. 1996. V. 104. № 3. P. 899.
41. *Sassara A., Zerza G., Chergui M.* // Astroph. J. Suppl. Series. 2001. V.135. № 2. P. 263.
42. *Ajie H., Alvarez M.M., Anz S.J. et al.* // J. Phys. Chem. 1990. V. 94. № 24. P. 8630.
43. *Zimmerman G., Smith A.L.* Chemical Properties of the Fullerenes. Drexell University, Philadelphia, 1993.
44. *Николаев А.В., Плахутин Б.Н.* // Успехи химии. 2010. Т. 79. № 9. С. 803.
45. *Дьячков П.Н.* Электронные свойства и применение нанотрубок. М.: БИНОМ, 2011. 488 с.
46. *Дьячков П.Н.* // Журн. неорган. химии. 2015. Т. 60. № 8. С. 1045.
47. *Миронов Г.И.* // Журн. неорган. химии. 2018. Т. 63. № 1. С. 72.