

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ
НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 538.915

ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОННЫХ СТРУКТУР ИКОСАЭДРИЧЕСКИХ
ФУЛЛЕРЕНОВ C_{80} и Au_{42}

© 2021 г. Г. И. Миронов^a, *

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

*e-mail: mirgi@marsu.ru

Поступила в редакцию 15.01.2021 г.

После доработки 10.06.2021 г.

Принята к публикации 11.06.2021 г.

Электронная структура молекул икосаэдрических углеродного фуллера C_{80} и золотого фуллера Au_{42} изучена с помощью методов квантовой теории поля в рамках модели Хаббарда. Получены выражения для фурье-образов функции Грина, полюса которых определяют энергетический спектр рассматриваемой наносистемы. Энергетический спектр C_{80} исследован в сравнении со спектром фуллера C_{60} и золотого фуллера Au_{42} . Он свидетельствует о полупроводниковом состоянии и углеродного фуллера C_{80} , и золотого фуллера Au_{42} . Приведены плотности электронных состояний, пики которых соответствуют особенностям Ван Хофа. Приведены спектры оптического поглощения электрически нейтрального C_{80} , а также электрически нейтрального и отрицательно заряженного фуллера Au_{42} , энергия первого прямого оптического перехода иона золотого фуллера на Au_{42}^- равна 0.985 эВ.

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

DOI: 10.31857/S0044457X2110010X

ВВЕДЕНИЕ

Высшие фуллерены из атомов больше C_{60} и C_{70} не могут производиться в промышленных масштабах в связи с трудностью их получения, возможное применение высших фуллеренов найдется только на уровне исследований [1]. Однако фуллерены C_{80} вызывают большой интерес, так как они представляют собой полые клетки, которые можно использовать для производства эндоэдральных металлофуллеренов [2]. Фуллерен C_{80} может иметь более тридцати тысяч изомеров, но лишь семь изомеров подчиняются правилу изолированных пентагонов [3]. Особое внимание C_{80} привлекает потому, что это первый высший фуллерен после C_{60} , один из изомеров которого имеет самую высокую симметрию усеченного икосаэдра I_h . Но в отличие от C_{60} , этот изомер не удается выделить в виде пустой клетки, изомер $C_{80}-I_h$ был выделен только в виде эндоэдрального металлофуллера [4–6]. Расчеты в рамках молекулярных орбиталей Хюккеля свидетельствуют о том, что фуллерен $C_{80}-I_h$ имеет четырехкратно вырожденную высшую занятую молекулярную орбиталь (НОМО), занятую двумя электронами, а также четырехкратно вырожденную низшую свободную

молекулярную орбиталь (ЛУМО) [3, 7, 8]. Считается, что фуллерен $C_{80}-I_h$ очень нестабилен из-за своей открытой электронной структуры. Но если $C_{80}-I_h$ заключает в себе несколько атомов металла или кластер и шесть электронов от металлических атомов перейдут на оболочку $C_{80}-I_h$, он будет формировать стабильную электронную структуру с замкнутой оболочкой для эндоэдрального металлофуллера на основе $C_{80}-I_h$ [5].

Интерес к исследованию $C_{80}-I_h$ вызван еще и тем, что золотой фуллерен Au_{42} имеет такую же идеальную икосаэдрическую структуру, он будто построен из углеродного фуллера $C_{80}-I_h$ в качестве шаблона. Фуллерен Au_{42} состоит из 12 вершин, 30 ребер и 20 треугольных граней. Каждое ребро имеет три атома золота, а каждая треугольная грань — шесть атомов Au [9–14].

Согласно [12–14], фуллерен Au_{42} характеризуется незначительной шириной энергетической щели между НОМО и ЛУМО, равной 0.4 эВ при использовании функционала BP86 [15] и 0.9 эВ при вычислениях методом B3LYP [16]. Орбиталь НОМО является пятикратно вырожденной, а ЛУМО — четырехкратно вырожденной, причем орбиталь НОМО полностью заполнена

десятью электронами. Если взять икосаэдрический фуллерен Au_{32} [17], то ширина зоны запрещенных энергий между LUMO и НОМО равна 1.7 и 2.5 эВ при вычислениях с функционалами BP86 и PBE0 соответственно [18]. Кратность вырождения орбиталей НОМО и LUMO равна четырем [17]. Поэтому был сделан вывод, что фуллерен Au_{42} не так химически стабилен, как фуллерен Au_{32} . В [9] подчеркивается, что фуллерен Au_{42} является стабильным, обсуждаются механизмы участия фуллерена Au_{42} в химических реакциях как катализатора. Отметим, что икосаэдрический фуллерен Au_{32} будто построен по шаблону углеродного икосаэдрического фуллерена C_{60} . Поэтому представляет интерес изучение электронной структуры $C_{80}-I_h$ и сравнение с электронной структурой как фуллерена Au_{42} , так и фуллерена C_{60} .

Целью настоящей работы является теоретическое изучение электронной структуры фуллерена из атомов углерода $C_{80}-I_h$ в сравнении с электронной структурой фуллерена $Au_{42}-I_h$ и фуллерена $C_{60}-I_h$.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

При образовании углеродных фуллеренов, когда волновые функции как σ -, так и π -электронов внешней электронной оболочки перекрываются, энергетические уровни π -электронов оказываются выше по сравнению с уровнями энергии σ -электронов. Основную роль в транспорте электронов от узла к соседнему узлу начинают играть π -электроны. Подсистема π -электронов оказывается частично локализованной и частично делокализованной, при этом наряду с собственной энергией ϵ π -электронов необходимо учитывать и энергию переноса электронов от узла к соседнему узлу, т.е. интеграл переноса B . Если π -электрон перескакивает на узел, где уже есть электрон с противоположно ориентированной проекцией спина, возникает необходимость учета энергии кулоновского отталкивания этих двух π -электронов U (кулоновского потенциала). А это означает, что подсистема π -электронов начинает вести себя в молекуле фуллерена как система с сильными корреляциями с учетом того, что по абсолютной величине кулоновский потенциал больше интеграла переноса. В начале XXI в. все больше исследователей приходит к мнению, что эксперименты по свойствам углеродных наносистем можно объяснить в рамках того, что подсистема π -электронов является системой с сильными корреляциями (например, [19, 20]). Отметим, что незадолго до появления статей [19, 20] в работах [21, 22] в рамках концепции сильнокоррелированных π -электронов были теоретически изучены струк-

турные элементы фуллерена C_{60} и фуллерен C_{24} , в которых удалось объяснить некоторые особенности свойств углеродных наносистем.

Гамильтониан модели рассматриваемой молекулы фуллерена из 80 атомов углерода (рис. 1) имеет вид [23, 24]:

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

$$\hat{H}_0 = \epsilon \sum_{\sigma, f=1}^{80} n_{f\sigma} + \sum_{\sigma, f \neq l} B_{fl} (a_{f\sigma}^+ a_{l\sigma} + a_{l\sigma}^+ a_{f\sigma}), \quad (2)$$

$$\hat{V} = U \sum_{f=1}^{80} \hat{n}_{f\uparrow} \hat{n}_{f\downarrow}, \quad (3)$$

где $a_{j\sigma}^+$, $a_{j\sigma}$ — фермиевские операторы рождения и уничтожения π -электронов на узле j ($j = f, l$) молекулы фуллерена с проекцией спина σ ($\sigma = \uparrow, \downarrow$).

$\hat{n}_{j\sigma} = a_{j\sigma}^+ a_{j\sigma}$ — оператор числа π -электронов. Как отмечено выше, ϵ — собственная энергия π -электрона, U — энергия кулоновского взаимодействия π -электронов с противоположно ориентированными проекциями спинов на одной орбитали, $B_{fl} = B(f - l)$ — интеграл переноса π -электрона с узла на соседний узел молекулы фуллерена.

Уравнения движения для операторов рождения π -электронов в гейзенберговском представлении имеют вид ($\tau = it$ — мнимое время):

$$\begin{aligned} \frac{d}{d\tau} a_{1\uparrow}^+ &= \epsilon a_{1\uparrow}^+ + B(a_{2\uparrow}^+ + a_{5\uparrow}^+ + a_{9\uparrow}^+) + U \hat{n}_{1\downarrow} a_{1\uparrow}^+, \\ \frac{d}{d\tau} a_{2\uparrow}^+ &= \epsilon a_{2\uparrow}^+ + B(a_{1\uparrow}^+ + a_{3\uparrow}^+ + a_{12\uparrow}^+) + U \hat{n}_{2\downarrow} a_{2\uparrow}^+, \\ &\dots \\ \frac{d}{d\tau} a_{79\uparrow}^+ &= \epsilon a_{79\uparrow}^+ + B(a_{78\uparrow}^+ + a_{80\uparrow}^+ + a_{68\uparrow}^+) + U \hat{n}_{79\downarrow} a_{79\uparrow}^+, \\ \frac{d}{d\tau} a_{80\uparrow}^+ &= \epsilon a_{80\uparrow}^+ + B(a_{71\uparrow}^+ + a_{76\uparrow}^+ + a_{79\uparrow}^+) + U \hat{n}_{80\downarrow} a_{80\uparrow}^+. \end{aligned} \quad (4)$$

Система восьмидесяти операторных уравнений (4) решается в рамках приближения статических флуктуаций [25–27].

РЕЗУЛЬТАТЫ ПО ИКОСАЭДРИЧЕСКОМУ УГЛЕРОДНОМУ ФУЛЛЕРЕНУ C_{80} И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Метод решения систем дифференциальных уравнений типа (4), вычисления фурье-образа антикоммутирующей функции Грина применительно к нанокластерам достаточно подробно приведены в работах [25–27], поэтому сразу приведем формулу для фурье-образа антикоммутирующей функции Грина модели фуллерена $C_{80}-I_h$ для атома, окруженного двумя гексагонами и пентагоном (рис. 1):

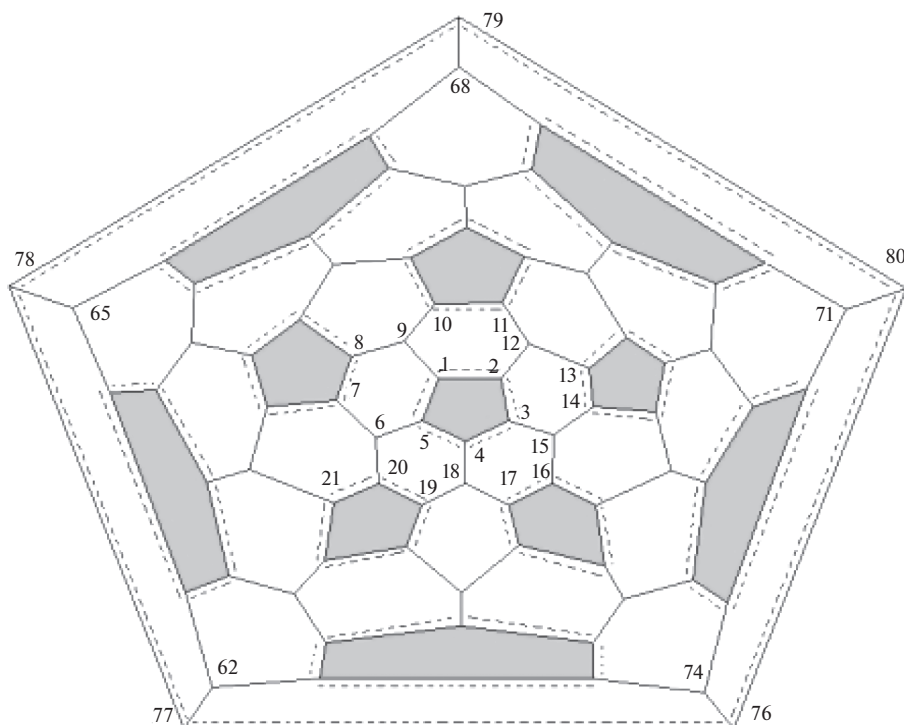


Рис. 1. Диаграмма Шлегеля для модели углеродного фуллерена $C_{80}-I_h$.

$$\begin{aligned}
 \langle\langle a_{1\uparrow}^+ | a_{1\uparrow} \rangle\rangle_E = & \frac{i}{2\pi} \sum_{\alpha=1}^2 \left\{ \frac{0.0021}{E - \epsilon_{\alpha} + 1.045B} + \frac{0.0667}{E - \epsilon_{\alpha} + 1.618B} + \frac{0.0270}{E - \epsilon_{\alpha} - 0.277B} \right. \\
 & + \frac{0.0315}{E - \epsilon_{\alpha} + 1.963B} + \frac{0.0086}{E - \epsilon_{\alpha} + 1.248B} + \frac{0.0234}{E - \epsilon_{\alpha} - 2.089B} + \\
 & + \frac{0.0241}{E - \epsilon_{\alpha} + 2.234B} + \frac{0.0235}{E - \epsilon_{\alpha} + 0.726B} + \frac{0.0191}{E - \epsilon_{\alpha} - 1.961B} + \\
 & + \frac{0.0089}{E - \epsilon_{\alpha} - 1.039B} + \frac{0.0177}{E - \epsilon_{\alpha} + 2.746B} + \frac{0.0268}{E - \epsilon_{\alpha} + 1.022B} + \\
 & + \frac{0.0315}{E - \epsilon_{\alpha} - 2.508B} + \frac{0.0062}{E - \epsilon_{\alpha} - 3.045B} + \frac{0.0227}{E - \epsilon_{\alpha} - 1.006B} + \\
 & + \frac{0.0236}{E - \epsilon_{\alpha} + 2.697B} + \frac{0.0187}{E - \epsilon_{\alpha} - 2.860B} + \frac{0.0351}{E - \epsilon_{\alpha} - 1.477B} + \\
 & \left. + \frac{0.0161}{E - \epsilon_{\alpha} - 1.420B} + \frac{0.0667}{E - \epsilon_{\alpha} - 0.618B} \right\}. \quad (5)
 \end{aligned}$$

Фурье-образ функции Грина для атома, окруженного тремя правильными шестиугольниками (рис. 1):

$$\text{В формулах (5) и (6) } \epsilon_{\alpha} = \begin{cases} \epsilon, & \alpha = 1 \\ \epsilon + U, & \alpha = 2. \end{cases}$$

Отметим, что число слагаемых в формулах (5) и (6) различное, это означает, что на каких-то уровнях энергии вероятность нахождения π -

электронов равна нулю. Особенности гриновских функций (5) и (6) характеризуют энергетический спектр. Например, первое слагаемое в (5) свидетельствует о том, что на уровне энергии $\epsilon_{\alpha} - 1.045B$ π -электрон может находиться с вероятностью 0.0021, тогда как на этом же уровне энергии электрон на узле, окруженном только гексагонами, может быть обнаружен с большей вероятностью, равной 0.0186.

$$\begin{aligned}
\langle\langle a_{9\uparrow}^+ | a_{9\uparrow} \rangle\rangle_E = \frac{i}{2\pi} \sum_{\alpha=1}^2 \left\{ \frac{0.0219}{E - \varepsilon_{\alpha} + 2.746B} + \frac{0.0292}{E - \varepsilon_{\alpha} + 2.697B} + \frac{0.0304}{E - \varepsilon_{\alpha} + 1.963B} \right. \\
+ \frac{0.0445}{E - \varepsilon_{\alpha} + 1.022B} + \frac{0.0049}{E - \varepsilon_{\alpha} - 2.089B} + \frac{0.0491}{E - \varepsilon_{\alpha} + 1.248B} + \\
+ \frac{0.0190}{E - \varepsilon_{\alpha} - 0.277B} + \frac{0.0482}{E - \varepsilon_{\alpha} - 1.039B} + \frac{0.0186}{E - \varepsilon_{\alpha} + 1.045B} + \\
+ \frac{0.0518}{E - \varepsilon_{\alpha} - 1.420B} + \frac{0.0196}{E - \varepsilon_{\alpha} - 1.477B} + \frac{0.0064}{E - \varepsilon_{\alpha} - 3.045B} + \\
+ \frac{0.0069}{E - \varepsilon_{\alpha} - 1.006B} + \frac{0.0278}{E - \varepsilon_{\alpha} + 2.234B} + \frac{0.0190}{E - \varepsilon_{\alpha} - 2.860B} + \\
\left. + \frac{0.0304}{E - \varepsilon_{\alpha} - 2.508B} + \frac{0.0296}{E - \varepsilon_{\alpha} + 0.726B} + \frac{0.0426}{E - \varepsilon_{\alpha} - 1.961B} \right\}.
\end{aligned} \tag{6}$$

Спектры возможных значений энергии приведены на рис. 2а, 2б. На рис. 2а приведены уровни энергии для атома, граничащего с двумя гексагонами и одним пентагоном, при значениях параметров исследуемой системы $\varepsilon = -3.53$ эВ, $B = -0.98$ эВ, $U = 7.06$ эВ, интеграл переноса электрона от атома к соседнему атому в случае, когда переход происходит между двумя гексагонами, взяли равным $1.03B$. На рис. 2б показан спектр для атома, граничащего с тремя гексагонами. В случае первого атома электроны могут располагаться на 40 уровнях энергии (20 верхних уровней энергии образуют верхнюю подзону Хаббарда, которая является некоторым аналогом зоны проводимости, 20 нижних уровней энергии образуют нижнюю подзону Хаббарда (аналог валентной зоны)). Числа слева от уровней энергии показывают следующее: например, в случае первого атома π -электрон на уровне энергии 3.258 эВ может находиться с вероятностью 0.027 , тогда как в случае девятого атома на этом же уровне энергии 3.258 эВ электрон может находиться с чуть меньшей вероятностью, равной 0.019 . На рис. 2а есть уровень энергии 5.116 эВ с вероятностью нахождения на нем π -электрона 0.067 , тогда как на рис. 2б такой уровень энергии отсутствует, следовательно, в случае девятого атома π -электрон на уровне энергии 5.116 эВ может находиться лишь с вероятностью, равной нулю.

Энергетический спектр молекулы $C_{80}-I_h$ с учетом кратностей вырождения, связанных с вероятностями нахождения электронов на соответствующих уровнях энергии, показан на рис. 3. На рис. 3 приведены значения орбитального квантового числа l , величины энергий в эВ и обозначения энергетических уровней. Степени вырождения соответствующих уровней энергии (размерности неприводимых представлений икосаэдрической группы) 1, 3, 3, 4 и 5 принято обозначать как a , t_1 , t_2 , g и h соответственно, этим обозначениям при-

писывается нижний индекс g , если соответствующее состояние является четным, или u , если соответствующее состояние является нечетным. Знания величин орбитального квантового числа и четности необходимы для объяснения оптических свойств икосаэдрических фуллеренов. Во-первых, оптические переходы разрешены, если при переходе электрона с одного занятого уровня на незанятый уровень энергии изменение величины орбитального квантового числа $\Delta l = \pm 1$, эти переходы являются наиболее интенсивными. Во-вторых, оптические переходы разрешены, согласно правилу Лапорта, в общем случае с изменением четности, переходы между состояниями с одинаковой четностью запрещены. Конечно, второе условие перехода является следствием первого условия оптического перехода, поскольку четность для состояния с орбитальным числом l равна $(-1)^l$, но выделение в явном виде целесообразно, так как во многих случаях оптические переходы объясняются только с помощью правила Лапорта. Но при этом необходимо учитывать, что переходы с $\Delta l = \pm 3$ характеризуются меньшей интенсивностью по сравнению с $\Delta l = \pm 1$, такие переходы являются “подавленными”.

Сравним вначале полученный спектр $C_{80}-I_h$ со спектром икосаэдрического фуллерена C_{60} , приведенным на рис. 3 в работе [26]. Валентная зона $C_{80}-I_h$ содержит 20 уровней энергии, валентная зона C_{60} состоит из 16 уровней энергии (если не учитывать различие в значениях интегралов переноса при переходе электронов между узлами, находящимися на границе пентагона и гексагона, и между узлами, находящимися на отрезке прямой, граничащей с двумя гексагонами, получится 15 уровней энергии). Семь нижних уровней нижней подзоны Хаббарда как в случае $C_{80}-I_h$, так и в случае C_{60} имеют одинаковое расположение. Все остальные уровни энергии нижней подзоны молекулы фуллерена C_{60} имеются и в случае фулле-

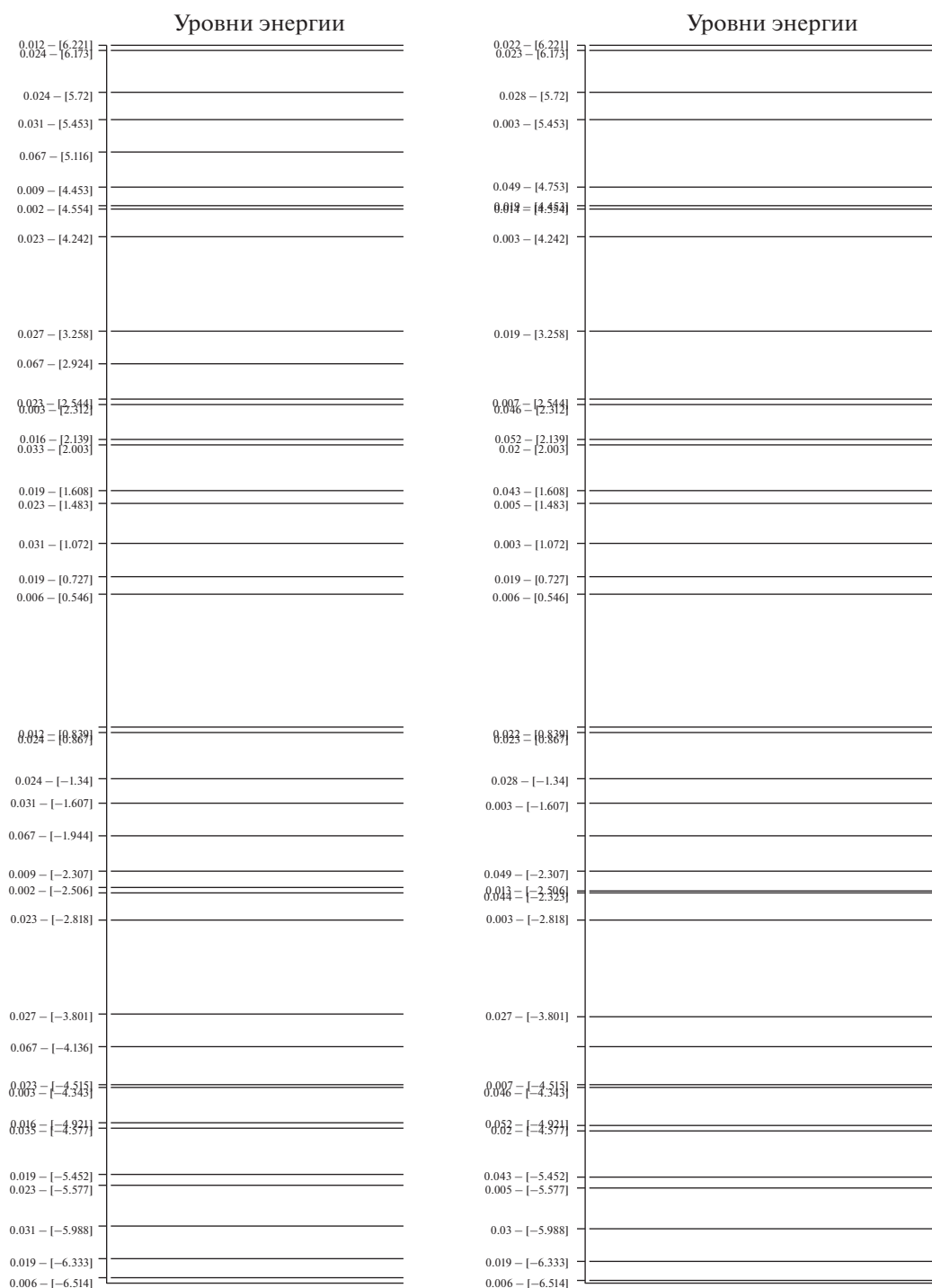


Рис. 2. Уровни энергии для атома 1 (а) и атома 9 при значении параметров модели $\epsilon = -\frac{U}{2}$, $B = -0.98$ эВ, $U = 7.06$ эВ (б).

рена $C_{80}-I_h$, в спектре $C_{80}-I_h$ имеются дополнительные четыре уровня при больших значениях орбитального числа. Верхний заполненный в основном состоянии уровень энергии и в том, и в другом случае является трехкратно вырожденным.

В работах [3, 7, 8] получено, что молекула $C_{80}-I_h$ имеет четырехкратно вырожденную НОМО, занятую двумя электронами (считается, что данная орбиталь помимо этих двух электронов может содержать еще шесть электронов в π -состоянии),

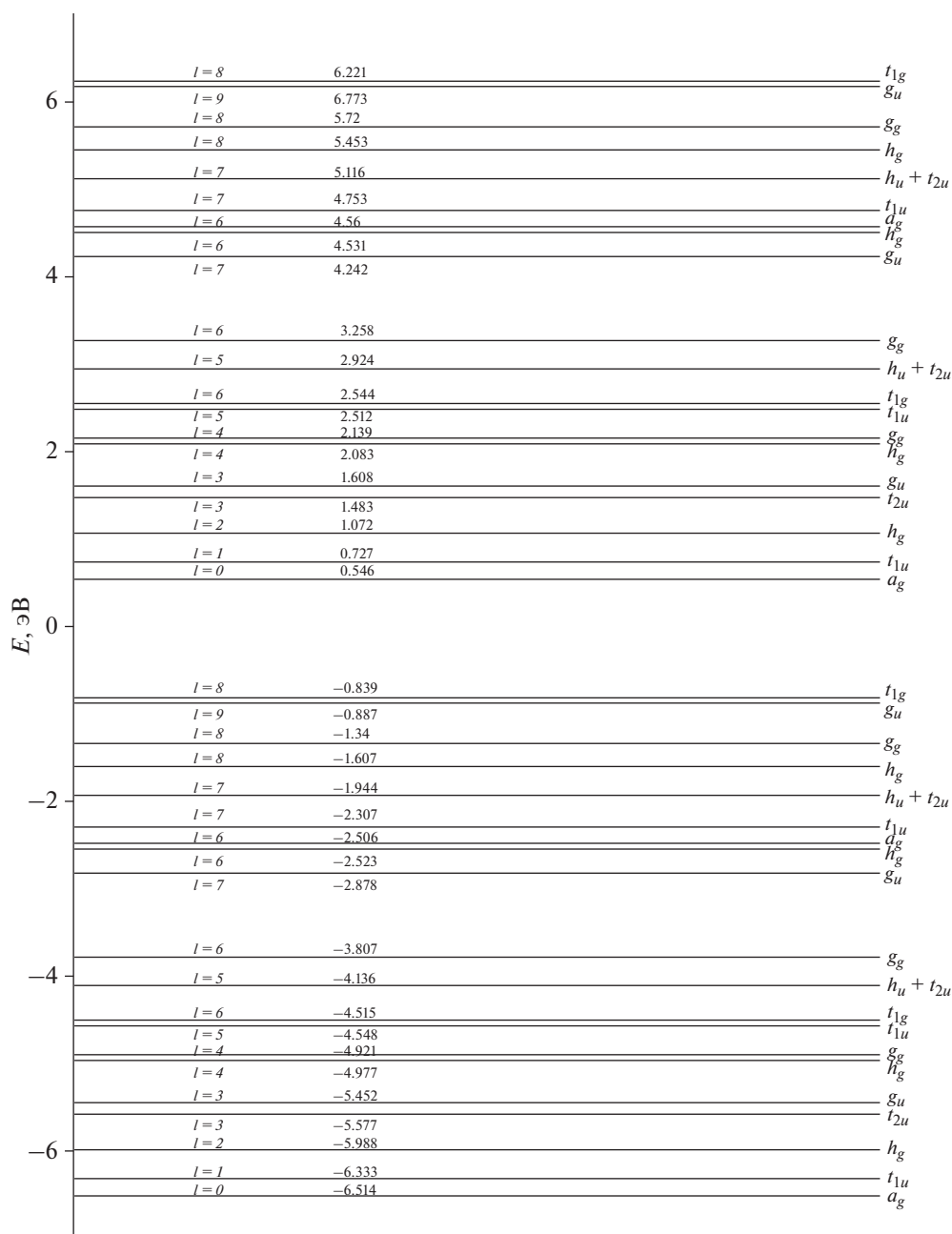


Рис. 3. Спектр молекулы фуллерена $C_{80}-I_h$ при значении параметров модели $U = 7.06$ эВ, $B = -0.98$ эВ, $\epsilon = -U/2$.

орбиталь LUMO также четырехкратно вырождена. Если на основании наших результатов допустить, что исследуемая система π -электронов является обычной фермиевской системой, то весь спектр был бы представлен нижней подзоной Хаббарда, нижние 11 уровней представляли бы валентную зону, верхние 9 уровней энергии этой подзоны образовали бы зону проводимости. Орбиталью НОМО был бы четырехкратно вырожденный уровень энергии g_g , орбиталью LUMO

был бы уровень энергии в состоянии g_u с кратностью вырождения четыре. Ширина щели между НОМО и LUMO была бы равна 0.983 эВ, в работе [6] для ширины щели получено значение 0.810 эВ, в статье [1] подчеркнуто, что ширина щели равна 3.003 эВ.

Если теперь вернемся к тому, что система π -электронов является сильнокоррелированной, то получим, что в случае, когда на восемьдесят узлов фуллерена приходятся восемьдесят π -электро-

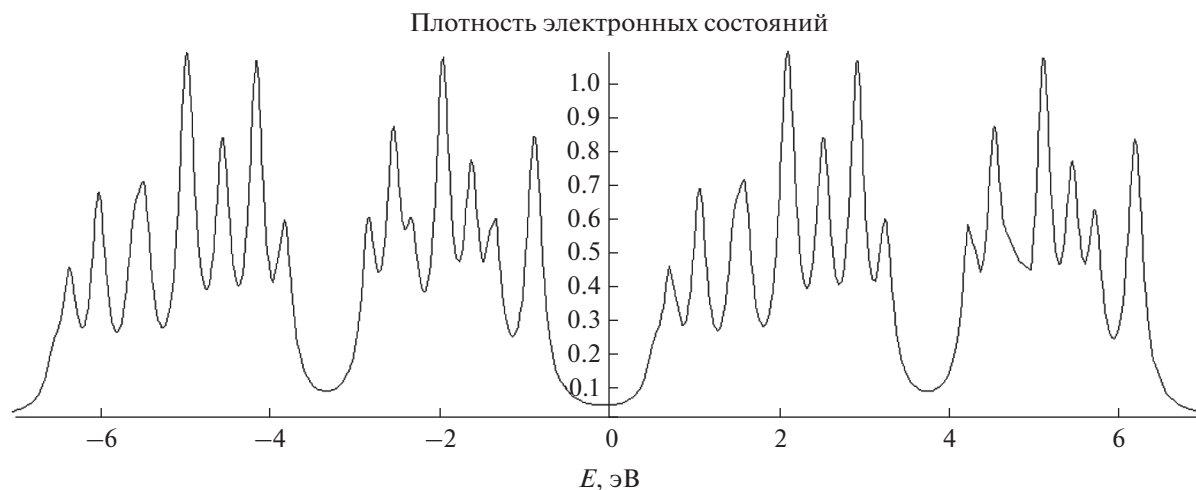


Рис. 4. Плотность состояния электронов при значениях параметров модели: $U = 7.06$ эВ, $B = -0.98$ эВ, $\varepsilon = -U/2$, $C = 0.1$ эВ.

нов, вся нижняя подзона Хаббарда будет занята электронами. Уровнем энергии НОМО будет самый верхний уровень энергии валентной зоны, т.е. трехкратно вырожденный уровень энергии t_{1u} с тремя электронами в основном состоянии. Роль LUMO играет самый нижний уровень зоны проводимости a_g , на этом уровне энергии может находиться один электрон. Ширина зоны запрещенных энергий равна 1.385 эВ, для сравнения отметим, что аналогичная ширина в фуллерене C_{60} равна 1.552 эВ [26], что согласуется с экспериментальным значением ширины щели фуллеренов C_{60} в твердой фазе ~ 1.5 эВ. Представляет практический интерес вопрос, насколько близко друг к другу, насколько плотно расположены уровни энергии в спектре энергий $C_{80}-I_h$. Ответ на этот вопрос дан на рис. 4 в виде зависимости плотности электронного состояния от энергии.

Пики плотности состояний электронов соответствуют особенностям Ван Хофа, которые связаны со спектром оптического поглощения. Следуя книге [28], отметим, что величина энергетической щели между нижней сингулярностью зоны проводимости, которая проявляется в виде перегиба графика правее нуля, и верхней сингулярностью валентной зоны является важнейшим параметром плотности состояний. В случае полупроводникового состояния наносистемы, как в нашем случае, этот параметр совпадает с минимальной оптической щелью. Есть только одна особенность, согласно которой уровнем НОМО является уровень энергии в состоянии t_{1g} , которое является четным, уровень LUMO a_g также описывает четное состояние, в этом случае, согласно правилу Лапорта, оптические переходы между

этими состояниями запрещены. При моделировании дельта-функции полуширину взяли равной 0.1 эВ, поэтому верхняя сингулярность валентной зоны соответствует и состоянию g_u , которое является нечетным. Поэтому минимальная энергетическая щель будет соответствовать переходу $g_u \rightarrow a_g$ с изменением орбитального квантового числа $\Delta l = 9$, тогда как переход $t_{1g} \rightarrow t_{1u}$ будет происходить с $\Delta l = 7$, как следствие, второй переход относительно интенсивнее, но только относительно, по-видимому, этими переходами можно пренебречь.

Теоретический спектр оптического поглощения нейтрального $C_{80}-I_h$ приведен на рис. 5. На графике приведены значения пиков поглощения, возле которых формируются полосы поглощения. Выше было отмечено, что в свободном состоянии молекула $C_{80}-I_h$ экспериментально не обнаружена, поэтому сравним наши результаты с результатами эксперимента по поглощению света эндоэдральным фуллереном $Gd_3N@C_{80}$ [29]. При интерпретации экспериментальных результатов в [29] исходят из того, что внедренный внутрь фуллерена кластер Gd_3N может отдать углеродному каркасу 6 электронов (2 электрона от каждого атома гадолиния) и этот переход позволит стабилизировать состояние НОМО углеродного каркаса $C_{80}-I_h$. Если по аналогии с работой [29] предположить, что электронная структура [29] при внедрении кластера Gd_3N практически не изменится, то качественно кривая поглощения на рис. 5 позволяет объяснить результаты по оптическому поглощению $Gd_3N@C_{80}$ в [29]. При этом возрастание интенсивности поглощения вблизи дли-

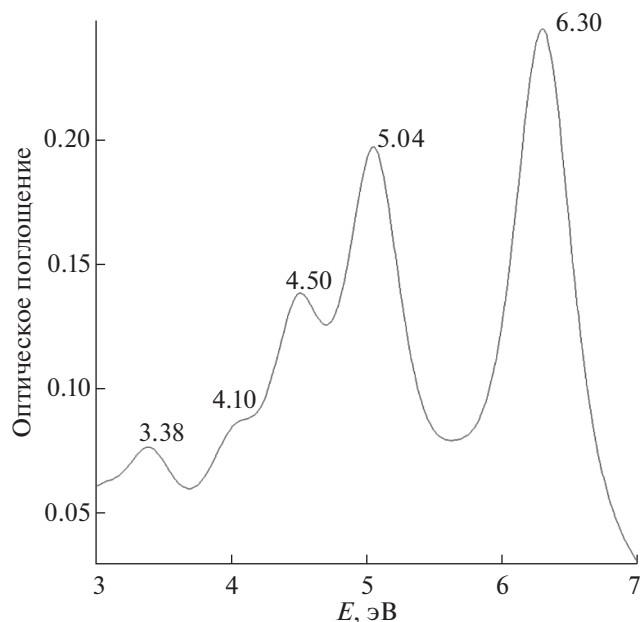


Рис. 5. Спектр оптического поглощения при значениях параметров: $U = 7.06$ эВ, $B = -0.98$ эВ, $\epsilon = -U/2$, $C = 0.25$ эВ.

ны волны электромагнитного излучения 200 нм со-

ответствует пику поглощения 6.3 эВ (см. рис. 1 в работе [29]). Достаточно полно можно объяснить и другие особенности спектра поглощения электромагнитного излучения исходя из того, что при переходе электронов от кластера Gd_3N к углеродному каркасу в зоне проводимости (верхней подзоне Хаббарда) появятся электроны, которые будут интенсивно поглощать энергию электромагнитного поля именно в инфракрасной области спектра, поскольку для них будет выполняться правило отбора при оптических переходах $\Delta l = \pm 1$. Ниже применительно к золотому фуллерену подробно покажем, как “лишний” электрон в каркасе фуллерена приводит к появлению полосы поглощения в ближней инфракрасной области спектра.

РЕЗУЛЬТАТЫ ПО ИКОСАЭДРИЧЕСКОМУ ФУЛЛЕРЕНУ Au_{42} И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Если в центрах гексагонов и пентагонов фуллерена $C_{80}-I_h$ мысленно поместить атомы золота, то мы получим икосаэдрический золотой фуллерен Au_{42} (рис. 6). Вычислив фурье-образы антикоммутаторной функции Грина для всех атомов, просуммировав все получившиеся функции Грина, получим следующее выражение для фурье-образа функции Грина:

$$\begin{aligned} \langle\langle a_{\uparrow}^{\dagger} | a_{\uparrow} \rangle\rangle_E = \frac{i}{2\pi} \sum_{n=1}^2 \left\{ \frac{5/84}{E - \epsilon_n + 2.534B} + \frac{5/84}{E - \epsilon_n + 0.517B} + \frac{5/84}{E - \epsilon_n - 3.051B} \right. \\ + \frac{3/84}{E - \epsilon_n + 2.3917B} + \frac{3/84}{E - \epsilon_n + 1.5211B} + \frac{3/84}{E - \epsilon_n - 1.1556B} + \\ + \frac{3/84}{E - \epsilon_n - 4.7572B} + \frac{1/84}{E - \epsilon_n - 5.7417B} + \frac{1/84}{E - \epsilon_n + 1.7417B} \\ \left. + \frac{4/84}{E - \epsilon_n - B} + \frac{4/84}{E - \epsilon_n + B} + \frac{5/84}{E - \epsilon_n + 2B} \right\}. \end{aligned} \quad (7)$$

В формуле (7) $\epsilon_n = \begin{cases} \epsilon, & n = 1 \\ \epsilon + U, & n = 2. \end{cases}$

Значение числителя, например, для первой дроби $5/84 = 5/(2 \cdot 42)$ читается следующим образом: 5 — это кратность вырождения уровня энергии $\epsilon_n - 2.534B$, 2 — число возможных значений проекции спина электрона на ось oz , 42 — общее количество узлов в молекуле фуллерена Au_{42} .

Полюса функции Грина описывают энергетический спектр электронов, он приведен на рис. 7 при следующих значениях параметров $\epsilon = -2.85$ эВ, $B = -1$ эВ, $U = 8.85$ эВ, значение для собственной энергии электрона ϵ получено из ре-

шения уравнения на химпотенциал для молекулы Au_{42} . На рисунке над или под линиями, в некоторых случаях прямо на линиях, приведены значения энергии в эВ, значения орбитального квантового числа l , кратности вырождения уровней энергии, с правой стороны приведены обозначения состояний.

Сравним вначале энергетические спектры икосаэдрических фуллеренов Au_{42} и C_{80} . Несмотря на то, что атомы в золотом и углеродном фуллеренах окружены разным числом соседних атомов, восемь нижних уровней энергии в пределах как валентной зоны, так и зоны проводимости расположены одинаково, в этом смысле общего у

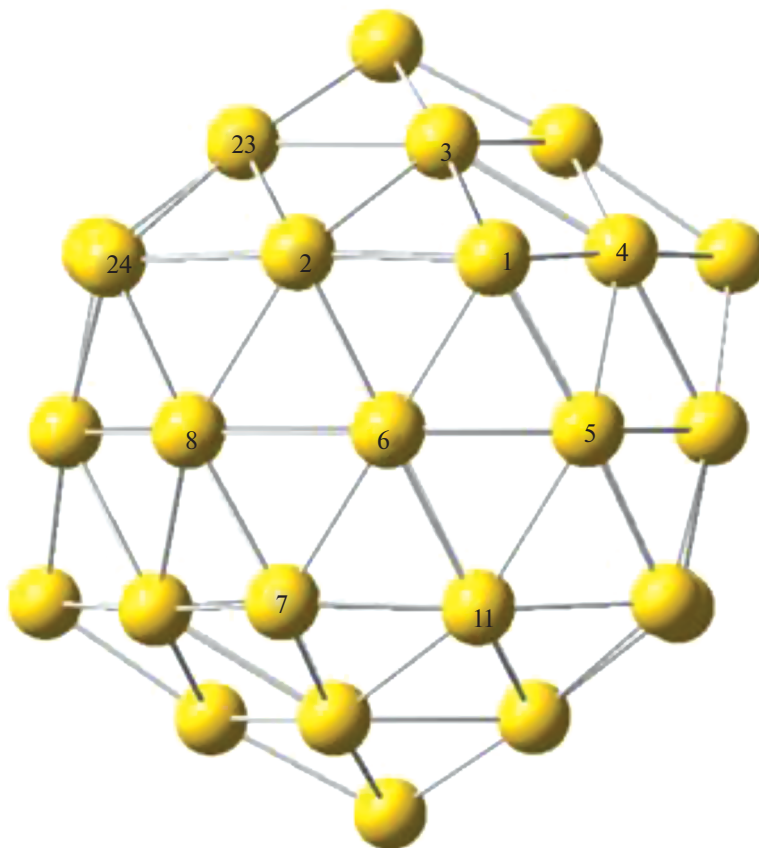


Рис. 6. Модель золотого икосаэдрического фуллерена Au_{42} .

молекул Au_{42} и C_{80} даже больше, чем у икосаэдрических углеродных фуллеренов C_{60} и C_{80} . Все остальные (лежащие выше) уровни энергии фуллерена Au_{42} присутствуют и в случае $\text{C}_{80}-\text{I}_h$, отличие только в случае однократно занятых уровней энергии: если в случае $\text{Au}_{42}-\text{I}_h$ имеется состояние a_u с орбитальным квантовым числом $l = 5$, то в случае $\text{C}_{80}-\text{I}_h$ имеется состояние a_g с $l = 6$.

Сравним теперь энергетический спектр Au_{42} с ранее полученными результатами в рамках теории функционала плотности (DFT). В статье [12] подчеркнуто, что фуллерен Au_{42} имеет “скромную щель” между НОМО и LUMO, равную 0.4 эВ при BP86- и 0.9 эВ при B3LYP-вычислениях. В статье [30] методом функционала релятивистской плотности получено, что ширина щели между НОМО и LUMO составляет 0.417 эВ, отмечено, что “этот результат близок к расчетным результатам [12]”. Согласно [12], НОМО имеет кратность вырождения 5, а LUMO — кратность вырождения 4. Из анализа табл. 1 (стр. 3698 работы [12]) следует, что НОМО является орбиталь h_g с десятью электронами, LUMO — орбиталь g_g . Конфигурацию занятых электронами в основном состоянии

орбиталей можно записать в виде $(a_g)^2 (t_{1u})^6 (h_g)^{10} (t_{2u})^6 (g_u)^8 (h_g)^{10}$ — 42 электрона занимают 6 нижних орбиталей. Если исходить из такого предположения, то ширина щели между НОМО и LUMO, согласно спектру на рис. 7, была бы равна 0.483 эВ.

На самом деле не так все просто. Дело в том, что рассматриваемая нами наносистема в виде фуллерена Au_{42} является сильнокоррелированной системой. Особенность такой системы заключается в том, что нижняя подзона Хаббарда в основном состоянии должна быть заполнена полностью, если на 42 узла молекулы Au_{42} приходятся 42 электрона. Отсюда следует вывод, что НОМО — пятикратно вырожденный уровень энергии h_u нижней подзоны Хаббарда, LUMO — однократно вырожденный нижний уровень энергии a_g верхней подзоны, ширина щели зоны запрещенных энергий равна 0.574 эВ. Фуллерен Au_{42} находится в полупроводниковом состоянии, как и молекулы фуллерена $\text{Au}_{16}-\text{Au}_{20}$ [30] и одностенные нанотрубки из атомов золота малых размеров [31–34].

Представляет интерес посмотреть, как плотно расположены уровни энергии на энергетическом

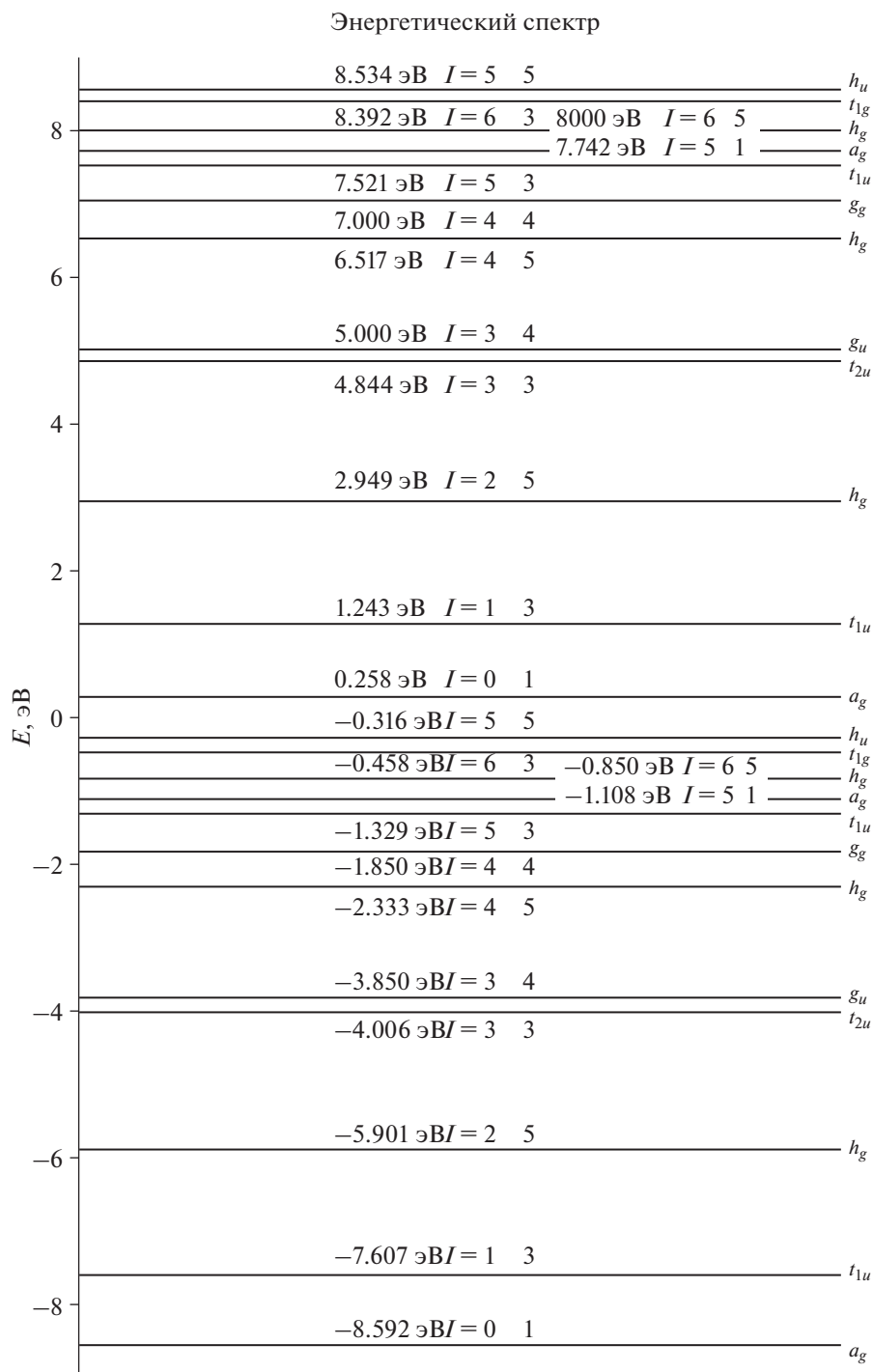


Рис. 7. Энергетический спектр молекулы фуллерена Au_{42} при следующих значениях параметров: $\epsilon = -2.85$ эВ, $B = -1$ эВ, $U = 8.85$ эВ.

спектре фуллерена Au_{42} . Имея функцию Грина (7), можно вычислить плотность состояний электронов, она представлена на рис. 8. При моделировании полуширина C взята равной 0.15 эВ. Пики плотности состояний электронов соответству-

ют сингулярностям Ван Хова. Величина энергетической щели между нижней сингулярностью зоны проводимости и верхней сингулярностью валентной зоны является важным параметром плотности состояний электронов и в случае полупроводников совпадает с минимальной оп-

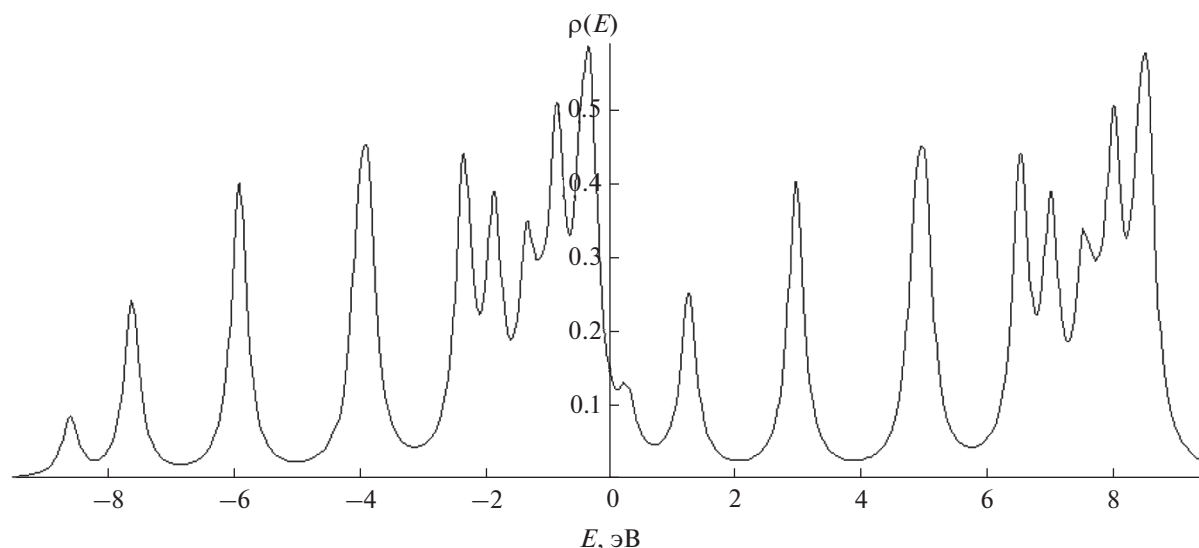


Рис. 8. Плотность состояния электронов в произвольных единицах при следующих значениях параметров: $U = 8.85 \text{ эВ}$, $B = 1 \text{ эВ}$, $\epsilon = -2.85 \text{ эВ}$, $C = 0.15 \text{ эВ}$.

тической щелью [35–40]. Анализ графика на рис. 8 показывает, что плотность состояний больше в области НОМО–НОМО-3 зоны валентных электронов (вблизи фермиевской энергии) и меньше в области LUMO–LUMO + 1 зоны проводимости.

На рис. 9 приведен спектр оптического поглощения золотого фуллерена Au_{42} . На графике приведены значения энергий в эВ, соответствующие пикам, вблизи которых формируются полосы оптического поглощения.

На рис. 10 приведена часть спектра поглощения для электрически отрицательно заряженного иона Au_{42}^- , находящегося левее спектра на рис. 6. При этом для плотностей оптического поглощения дополнительно появятся полосы поглощения вблизи значений энергий 0.985 и 1.677 эВ, которые по сравнению с полосами поглощения нейтрального фуллерена Au_{42} смещены в сторону инфракрасной области спектра, полосы находятся в ближней инфракрасной области спектра.

Значительный интерес для прикладных целей вызывает оптическое поглощение в ближней инфракрасной области спектра. Дело в том, что излучение, соответствующее ближней инфракрасной области, пронизывает мягкие ткани и кровь живого организма, например человека, без сильного поглощения ими излучения [41, 42]. Эксперименты свидетельствуют, что золотые фуллерены, в общем случае полые золотые клетки, при внедрении в организм аккумулируются на поверхности раковых клеток, сродство золотых фуллеренов к раковым клеткам выше сродства к здоровым клеткам [43–45]. Если после аккумуляции золотых фуллеренов на клетках злокаче-

ственной опухоли, например в случае breast cancer, произвести инфракрасное излучение, то волны, соответствующие резонансным пикам слева, легко пройдут через мягкие ткани и кровеносные сосуды и достигнут золотых фуллеренов, внедренных в организм. После поглощения инфракрасного излучения фуллереном излучение преобразуется в тепло, передающееся окружающим клеткам живой ткани, которые быстро нагреваются и расширяются, что приводит к формированию звуковой волны в ультразвуковой части спектра. Сверхчувствительные ультразвуковые приемники фиксируют эту волну. В итоге на экране компьютера фотоакустического томографа возникнет высококонтрастное изображение злокачественной опухоли. Так, с помощью золотых фуллеренов можно произвести фотоакустическую визуализацию злокачественного новообразования. Фотоакустическая визуализация с помощью золотых фуллеренов как контрастных агентов является методом, который может помочь обнаружить опухоли на ранней стадии заболевания, что очень важно, поскольку развитие ракового заболевания происходит очень быстро.

Следовательно, исследуемые фуллерены из атомов Au можно использовать как новый класс материалов для получения контрастных улучшений при диагностике раковых заболеваний на ранних стадиях. После обнаружения заболевания эти же ионы фуллерена из атомов золота можно использовать при лечении заболевания. Направив инфракрасный лазер к месту локализации недоброкачественного новообразования, вызываем поглощение инфракрасного излучения золотыми фуллеренами. Вследствие безызлучательной ре-

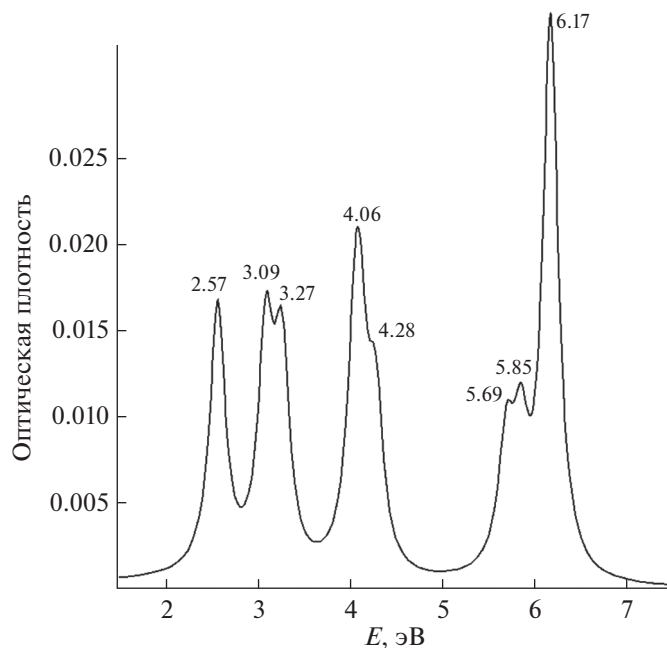


Рис. 9. Спектр оптического поглощения молекулы золотого фуллерена Au_{42} при следующих значениях параметров: $U = 8.85 \text{ эВ}$, $B = -1 \text{ эВ}$, $\epsilon = -2.85 \text{ эВ}$, $C = 0.15 \text{ эВ}$.

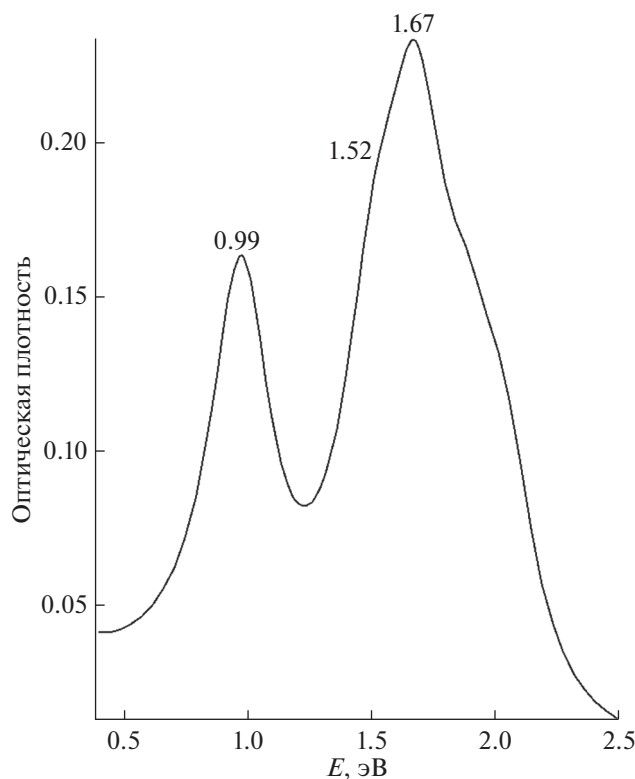


Рис. 10. Спектр оптического поглощения молекулы иона золотого фуллерена Au_{42}^- при следующих значениях параметров: $U = 8.85 \text{ эВ}$, $B = -1 \text{ эВ}$, $\epsilon = -2.95 \text{ эВ}$, $C = 0.15 \text{ эВ}$.

лаксации электронов фуллерен нагревается и нагревает клетки опухоли, при локальной температуре выше 42°C раковые клетки начинают разлагаться с последующим исчезновением недоброкачественного новообразования.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С использованием разработанных ранее квантово-полевых методов изучена электронная структура двух близких по геометрии кластеров-фуллеренов, одного золотого и одного углеродного, в обоих случаях с симметрией икосаэдра. Приведены теоретические спектры элементарных возбуждений, плотности состояний электронов, а также спектры оптического поглощения электрически нейтральных и отрицательно заряженных фуллеренов. Спектр оптического поглощения отрицательно заряженного золотого фуллерена свидетельствует о наличии поглощения электромагнитных волн в ближней инфракрасной области спектра, появление которого до этого связывалось с поверхностным плазмонным резонансом [46]. Отмечено возможное биомедицинское применение изученного золотого соединения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Rios C., Salcedo R. // *Molecules*. 2012. V. 17. № 12. P. 14588.
2. Yamada M., Akasaka T., Nagase S. // *Acc. Chem. Res.* 2010. V. 43. № 1. P. 92.

3. *Khamatgalimov A., Kovalenko V.I.* // Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures. 2011. V. 19. № 7. P. 599.
4. *Krause M., Dunsh. L.* // ChemPhysChem. 2004. V. 5. № 9. P. 1445.
5. *Wang T., Wang C.* // Acc. Chem. Resh. 2014. V. 47. № 2. P. 450.
6. *Song X., Hu J., Wang S. et al.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2017. V. 48. P. 32647.
7. *Furche F., Ahlrichs R.* // J. Chem. Rev. 2001. V. 114. № 23. P. 10362.
8. *Fu W.J., Zhang J.Y., Fuhrer T. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2011. V. 133. P. 9741.
9. *Zhang X., Wang S., Liu Y. et al.* // APL Materials. 2017. V. 5. № 5. P. 053501.
10. *Gruene P., Rayner D.M., Redlich B. et al.* // Science. 2008. V. 321. № 5889. P. 674.
11. *Baletto F., Ferrando R.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2015. V. 17. P. 28256.
12. *Gao Y., Zeng C.* // J. Am. Chem. Soc. 2005. V. 127. № 45. P. 3698.
13. *Wang J., Ning H., Ma Q. et al.* // J. Chem. Phys. 2008. V. 129. № 13. P. 134705.
14. *Wang D., Sun X., Shen H. et al.* // Chem. Phys. Lett. 2008. V. 457. № 4. P. 366.
15. *Becke A.D.* // Phys. Rev. A. 1988. V. 38. № 6. P. 3098.
16. *Lee C., Yang W., Parr R.G.* // Phys. Rev. B. 1988. V. 37. № 2. P. 785.
17. *Johansson M.P., Sundholm D., Vaara J.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2004. V. 43. № 20. P. 2678.
18. *Adamo C., Barone V.* // J. Chem. Rev. 1999. V. 110. № 13. P. 6158.
19. *Wang Z., Psiachos D., Badilla R.F. et al.* // J. Phys.: Condens. Matter. 2009. V. 21. № 9. P. 095009.
20. *Bunder J.E., Hill J.M.* // Phys. Rev. B. 2009. V. 80. № 15. P. 153406.
21. *Миронов Г.И.* // ФТТ. 2007. Т. 49. № 3. С. 527. [*Mironov G.I.* // Phys. Solid State. 2007. V. 49. P. 552.] <https://doi.org/10.1134/S1063783407030316>
22. *Изергин Э.Д., Миронов Г.И.* // ФНТ. 2007. Т. 33. № 12. С. 1365. [*Izergin E.D., Mironov G.I.* // Low Temper. Phys. 2007. V. 33. P. 1038.] <https://doi.org/10.1063/1.2747088>
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.* // Журн. неорган. химии. 2018. Т. 63. № 1. С. 72. [*Mironov G.I.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. P. 66.] <https://doi.org/10.1134/S0036023618010114>
26. *Миронов Г.И.* // Журн. неорган. химии. 2019. Т. 64. № 10. С. 1064. [*Mironov G.I.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. P. 1257.] <https://doi.org/10.1134/S0036023619100097>
27. *Миронов Г.И.* // ФММ. 2008. Т. 105. № 4. С. 355. [*Mironov G.I.* // Phys. Metals Metallogr. 2008. V. 105. P. 327.] <https://doi.org/10.1134/S0031918X08040030>
28. *Дьячков П.Н.* // Электронные свойства и применение нанотрубок. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2011. 488 с.
29. *Burke B.G., Chan J., Williams K.A. et al.* // Phys. Rev. B. 2010. V. 81. № 11. P. 115423.
30. *Ning H., Wang J., Ma Q.-M. et al.* // J. Phys. Chem. Solids. 2014. V. 75. № 5. P. 696.
31. *Миронов Г.И.* // ФТТ. 2019. Т. 61. № 6. С. 1204. [*Mironov G.I.* // Physics of the Solid State. 2019. V. 61. P. 1154.] <https://doi.org/10.1134/S106378341906012X>
32. *Филиппова Е.Р., Миронов Г.И.* // ФНТ. 2011. Т. 37. № 6. С. 644. [*Filippova E.R., Mironov G.I.* // Low Temper. Phys. 2011. V. 37. P. 511.] <https://doi.org/10.1063/1.3622628>
33. *Миронов Г.И., Филиппова Е.Р.* // ФТТ. 2012. Т. 54. № 8. С. 1600. [*Mironov G.I., Filippova E.R.* // Phys. Solid State. 2012. V. 54. P. 1709.] <https://doi.org/10.1134/S1063783412080215>
34. *Миронов Г.И., Филиппова Е.Р.* // ФММ. 2012. Т. 113. № 1. С. 11. [*Mironov G.I., Filippova E.R.* // Phys. Metals Metallogr. 2012. V. 113. P. 9.] <https://doi.org/10.1134/S0031918X12010085>
35. *Дьячков П.Н.* // Журн. неорган. химии. 2015. Т. 60. № 8. С. 1045. [*D'yachkov P.N.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2015. V. 60. P. 947.] <https://doi.org/10.1134/S0036023615080070>
36. *Хорошавин Л.О., Краснов Д.О., Дьячков П.Н., Кольцова Э.М.* // Журн. неорган. химии. 2017. Т. 62. № 6. С. 800. [*Khoroshavin L.O., Krasnov D.O., D'yachkov P.N., Kol'tsova E.M.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62. P. 783.] <https://doi.org/10.1134/S0036023617060110>
37. *Дьячков П.Н.* // Журн. неорган. химии. 2018. Т. 63. № 1. С. 60. [*D'yachkov P.O.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. P. 55.] <https://doi.org/10.1134/S0036023618010072>
38. *Дьячков П.Н., Дьячков Е.П.* // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 8. С. 1073. [*D'yachkov P.N., D'yachkov E.P.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. P. 1196.] <https://doi.org/10.1134/S0036023620070074>
39. *Дьячков П.Н.* // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 11. С. 1522. [*D'yachkov P.N.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. P. 1735.] <https://doi.org/10.1134/S0036023620110042>
40. *Дьячков П.Н., Дьячков Е.П.* // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. № 3. С. 364. [*D'yachkov P.N., D'yachkov E.P.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. P. 367.] <https://doi.org/10.1134/S0036023621030074>
41. *Lee J., Chatterjee D.K., Lee M.H., Krishnan S.* // Cancer Lett. 2014. V. 347. № 1. P. 46.
42. *Hainfeld J.F., Lin L., Slatkin D.N. et al.* // Nanomedicine. 2014. V. 10. № 8. P. 1609.
43. *Xia Y., Li W., Cobley C. et al.* // Accounts Chem. Res. 2011. V. 44. № 10. P. 914.
44. *Pang B., Yang X., Xia Y.* // Nanomedicine. 2016. V. 11. № 13. P. 1715.
45. *Cuo J., Rahme K., He Y. et al.* // Int. J. Nanomedicine. 2017. V. 12. № 8. P. 6131.
46. *Li W., Brown P.K., Wang L.V., Xia Y.* // Contrast Media Mol. Imaging. 2011. V. 6. № 1. P. 370.