

Исследование фуллера Au₁₆ в модели Хаббарда

© Г.И. Мионов

Марийский государственный педагогический институт,
424002 Йошкар-Ола, Россия

E-mail: mir@mgpi.mari.ru

(Поступила в Редакцию 10 мая 2007 г.)

В приближении статических флуктуаций в модели Хаббарда вычисляются антикоммутирующие функции Грина, термодинамические средние, характеризующие возможности перескоков электронов от узла к узлу, корреляционные функции, свидетельствующие о вероятности нахождения двух электронов на одном узле наносистемы, энергия основного состояния для замкнутой атомной структуры, состоящей из шестнадцати атомов золота, энергии ионизации и средства к электрону.

PACS: 73.22.-f, 71.10.Fd, 73.61.Wр

Наносистемам из атомов золота [1,2] в настоящее время уделяется большое внимание из-за их важной роли в наноэлектронике [3], электронных устройствах [4], конструировании наноматериалов [5], катализе [6]. Согласно материаловедческой триаде [7], не только состав, но и новая структура, в частности наноструктура, придает новые свойства материалу [8]. Атомные кластеры и фуллерены являются сейчас объектами интенсивных исследований с перспективой применения в нанотехнологиях [9].

Атом золота принадлежит подгруппе меди группы переходных металлов. В [8,10,11] было показано, что для теоретического анализа наносистем, состоящих из атомов переходных металлов [12–14], в которых электроны находятся частично в локализованном, частично в делокализованном состоянии, можно использовать модель Хаббарда [15]. Модель Хаббарда позволяет описать такие свойства наносистем, как магнетизм [8], электронные корреляции, а также влияние электронных корреляций на другие свойства наносистемы [10,11]. Модель Хаббарда призвана описывать переходные металлы, в которых электроны (атомные магнитные моменты) d -оболочек частично коллективизируются, так что одни и те же d -электроны ответственны и за проводимость (наряду с s -электронами внешних оболочек атомов), и за локальные магнитные моменты, которые по величине сильно отличаются от магнитных моментов d -оболочек изолированных атомов [16].

В [11] была решена задача о димере, т.е. о наносистеме, состоящей из двух атомов, — как точно, так и в приближении статических флуктуаций с учетом междоузельного кулоновского взаимодействия. Сравнение полученных результатов показало, что антикоммутирующая функция Грина, вычисленная точно, и такая же функция Грина, вычисленная в приближении статических флуктуаций, совпали. Все эти результаты [10,11,8] позволяют надеяться, что приближение статических флуктуаций можно применить и при решении „нанокластерных“ задач с участием атомов золота.

Цель настоящей работы — вычисление и исследование одночастичных функций Грина, термодинамических средних и спектра элементарных возбуждений в модели Хаббарда в приближении статических флуктуаций в

случае, когда модель Хаббарда содержит шестнадцать атомов золота со структурой фуллера Au₁₆.

Гамильтониан для модели фуллера Au₁₆ (рис. 1) можно записать в виде

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

$$\hat{H}_0 = \varepsilon \sum_{i=1}^{16} (n_{i\uparrow} + n_{i\downarrow}) + B \sum_{i \neq j, \sigma} a_{i\sigma}^+ a_{j\sigma},$$

$$\hat{V} = U \sum_{i=1}^{16} n_{i\uparrow} n_{i\downarrow}. \quad (1)$$

Здесь ε — собственная энергия электрона, U — энергия кулоновского взаимодействия электронов на одном узле наносистемы с разными проекциями спинов, B — интеграл переноса, описывающий перескоки электронов с одного узла на другой за счет тепловых флуктуаций и энергии поля наносистемы, $n_{i\sigma} = a_{i\sigma}^+ a_{i\sigma}$ — оператор числа частиц на узле i наносистемы с проекцией спина σ , $a_{i\sigma}^+$, $a_{i\sigma}$ — операторы рождения и уничтожения электронов со спином σ на узле i нанокластера. Первое слагаемое в \hat{H}_0 описывает собственную энергию электронов, второе слагаемое — перескоки электронов с узла на узел. Гамильтониан \hat{V} описывает кулоновское отталкивание электронов, оказавшихся на одном узле наносистемы. Проекция спина σ в (1) принимает два значения: $\sigma = \uparrow, \downarrow$.

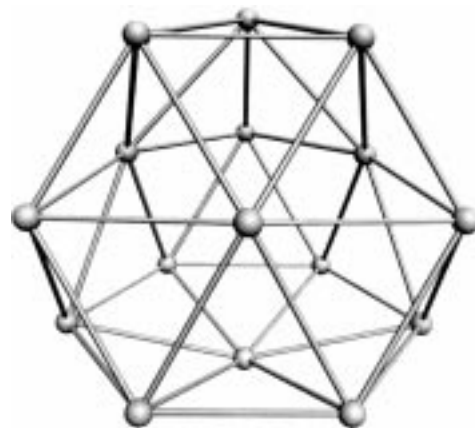


Рис. 1. Модель фуллера Au₁₆.

Записав операторы в представлении Гейзенберга, получим следующие уравнения движения для операторов рождения частиц:

$$\begin{aligned} \frac{d}{d\tau} a_{1\uparrow}^+(\tau) &= \varepsilon a_{1\uparrow}^+(\tau) + Ba_{2\uparrow}^+(\tau) + Ba_{3\uparrow}^+(\tau) + Ba_{4\uparrow}^+(\tau) \\ &+ Ba_{5\uparrow}^+(\tau) + Ba_{6\uparrow}^+(\tau) + Ba_{7\uparrow}^+(\tau) + Un_{1\downarrow} a_{1\uparrow}^+(\tau), \\ \frac{d}{d\tau} a_{2\uparrow}^+(\tau) &= \varepsilon a_{2\uparrow}^+(\tau) + Ba_{1\uparrow}^+(\tau) + Ba_{3\uparrow}^+(\tau) + Ba_{7\uparrow}^+(\tau) \\ &+ Ba_{8\uparrow}^+(\tau) + Ba_{13\uparrow}^+(\tau) + Un_{2\downarrow} a_{2\uparrow}^+(\tau), \\ &\dots \\ \frac{d}{d\tau} a_{16\uparrow}^+(\tau) &= \varepsilon a_{16\uparrow}^+(\tau) + Ba_{15\uparrow}^+(\tau) + Ba_{12\uparrow}^+(\tau) \\ &+ Ba_{11\uparrow}^+(\tau) + Ba_{10\uparrow}^+(\tau) + Ba_{14\uparrow}^+(\tau) + Un_{16\downarrow} a_{16\uparrow}^+(\tau). \end{aligned} \quad (2)$$

Решив систему шестнадцати операторных уравнений (2) в приближении статических флуктуаций [10,11], можно с помощью полученных решений вычислить как функции Грина, так и термодинамические средние. Например, Фурье-образы антикоммутирующих функций Грина будут иметь вид

$$\begin{aligned} \langle\langle a_{1\sigma}^+ | a_{1\sigma} \rangle\rangle_E &= \frac{i}{2\pi} \left\{ \frac{\frac{1}{8}}{E - \varepsilon - U} + \frac{\frac{1}{8}}{E - \varepsilon} \right. \\ &+ \frac{\frac{1}{10}}{E - \varepsilon - U - 3B} + \frac{\frac{1}{10}}{E - \varepsilon - 3B} \\ &+ \frac{\frac{3}{20}}{E - \varepsilon - U + 2B} + \frac{\frac{3}{20}}{E - \varepsilon + 2B} + \\ &+ \frac{\frac{1}{16} \left(1 - \sqrt{\frac{3}{19}}\right)}{E - \varepsilon - \frac{3 + \sqrt{57}}{2} B} + \frac{\frac{1}{16} \left(1 - \sqrt{\frac{3}{19}}\right)}{E - \varepsilon - U - \frac{3 + \sqrt{57}}{2} B} \\ &\left. + \frac{\frac{1}{16} \left(1 + \sqrt{\frac{3}{19}}\right)}{E - \varepsilon - \frac{3 - \sqrt{57}}{2} B} + \frac{\frac{1}{16} \left(1 + \sqrt{\frac{3}{19}}\right)}{E - \varepsilon - U - \frac{3 - \sqrt{57}}{2} B} \right\}, \end{aligned} \quad (3)$$

$$\begin{aligned} \langle\langle a_{2\sigma}^+ | a_{2\sigma} \rangle\rangle_E &= \frac{i}{2\pi} \left\{ \frac{\frac{1}{6}}{E - \varepsilon - U} + \frac{\frac{1}{6}}{E - \varepsilon} \right. \\ &+ \frac{\frac{11}{120}}{E - \varepsilon - U - 3B} + \frac{\frac{11}{120}}{E - \varepsilon - 3B} \\ &+ \frac{\frac{1}{5}}{E - \varepsilon - U + 2B} + \frac{\frac{1}{5}}{E - \varepsilon + 2B} + \\ &+ \frac{\frac{1}{48} \left(1 + \sqrt{\frac{3}{19}}\right)}{E - \varepsilon - \frac{3 + \sqrt{57}}{2} B} + \frac{\frac{1}{48} \left(1 + \sqrt{\frac{3}{19}}\right)}{E - \varepsilon - U - \frac{3 + \sqrt{57}}{2} B} \\ &\left. + \frac{\frac{1}{48} \left(1 - \sqrt{\frac{3}{19}}\right)}{E - \varepsilon - \frac{3 - \sqrt{57}}{2} B} + \frac{\frac{1}{48} \left(1 - \sqrt{\frac{3}{19}}\right)}{E - \varepsilon - U - \frac{3 - \sqrt{57}}{2} B} \right\}. \end{aligned} \quad (4)$$

В фуллерене Au₁₆ есть четыре атома (первый узел в том числе), координационное число которых равно шести, остальные двенадцать атомов (в том числе второй атом) окружены пятью атомами; этим и объясняется различие функций Грина (3) и (4). Поскольку атомы первого и второго типов характеризуются разными элементами симметрии, „емкости энергетических уровней“ [17] оказываются различными, соответствующими кратности вырождения уровней энергий.

Полюса функций Грина (3), (4) определяют энергетический спектр наносистемы. Хаббардовская „зона“ модели фуллерена Au₁₆ состоит из верхней и нижней, по сути перекрывающихся, „подзон“ (ширина „щели“ между „подзонами“ при значениях параметров модели $\varepsilon = -4$ eV, $U = 8$ eV, $B = -1$ eV порядка 0.5 eV, тогда как расстояние между подуровнями в пределах подзоны доходит до 3 eV), каждая хаббардовская подзона состоит из пяти уровней энергии. Энергетические зоны приведены на рис. 2.

Воспользовавшись флуктуационно-диссипационной теоремой [18], из (3), (4) можно получить следующие выражения для корреляционных функций:

$$\begin{aligned} \langle n_{1\uparrow} \rangle &= \frac{1}{8} [f^+(\varepsilon + U) + f^+(\varepsilon)] \\ &+ \frac{1}{10} [f^+(\varepsilon + U + 3B) + f^+(\varepsilon + 3B)] \\ &+ \frac{3}{20} [f^+(\varepsilon + U - 2B) + f^+(\varepsilon - 2B)] \\ &+ \frac{1}{16} \left(1 - \sqrt{\frac{3}{19}}\right) \left[f^+\left(\varepsilon + U + \frac{3 + \sqrt{57}}{2} B\right) \right. \\ &+ f^+\left(\varepsilon + \frac{3 + \sqrt{57}}{2} B\right) \left. \right] + \frac{1}{16} \left(1 + \sqrt{\frac{3}{19}}\right) \\ &\times \left[f^+\left(\varepsilon + U + \frac{3 - \sqrt{57}}{2} B\right) + f^+\left(\varepsilon + \frac{3 - \sqrt{57}}{2} B\right) \right], \end{aligned} \quad (5)$$

$$\begin{aligned} \langle n_{2\uparrow} \rangle &= \frac{1}{6} [f^+(\varepsilon + U) + f^+(\varepsilon)] \\ &+ \frac{11}{120} [f^+(\varepsilon + U + 3B) + f^+(\varepsilon + 3B)] \\ &+ \frac{1}{5} [f^+(\varepsilon + U - 2B) + f^+(\varepsilon - 2B)] \\ &+ \frac{1}{48} \left(1 - \sqrt{\frac{3}{19}}\right) \left[f^+\left(\varepsilon + U + \frac{3 - \sqrt{57}}{2} B\right) \right. \\ &+ f^+\left(\varepsilon + \frac{3 - \sqrt{57}}{2} B\right) \left. \right] + \frac{1}{48} \left(1 + \sqrt{\frac{3}{19}}\right) \\ &\times \left[f^+\left(\varepsilon + U + \frac{3 + \sqrt{57}}{2} B\right) + f^+\left(\varepsilon + \frac{3 + \sqrt{57}}{2} B\right) \right]. \end{aligned} \quad (6)$$

В (5), (6) $f^+(x) = 1/(1 + \exp(x/kT))$ — фермиевское распределение.

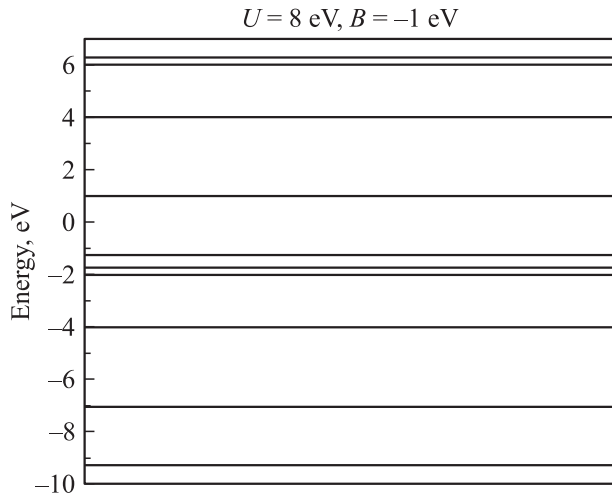


Рис. 2. Энергетический спектр модели фуллера Au₁₆.

Вычислим термодинамические средние, характеризующие перескоки электронов с узла на узел. В модели фуллера Au₁₆ получим два типа термодинамических средних

$$\begin{aligned} \langle a_{2\uparrow}^+ a_{1\uparrow} \rangle = & \frac{1}{4} \left\{ \frac{\sqrt{57}}{57} \left[f^+ \left(\varepsilon + U + \frac{3 + \sqrt{57}}{2} B \right) \right. \right. \\ & + f^+ \left(\varepsilon + \frac{3 + \sqrt{57}}{2} B \right) - f^+ \left(\varepsilon + U + \frac{3 - \sqrt{57}}{2} B \right) \\ & - f^+ \left(\varepsilon + \frac{3 - \sqrt{57}}{2} B \right) \left. \right] + \frac{1}{5} [f^+(\varepsilon + U + 3B) \\ & + f^+(\varepsilon + 3B) - f^+(\varepsilon + U - 2B) - f^+(\varepsilon - 2B)] \left. \right\}, \quad (7) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \langle a_{3\uparrow}^+ a_{2\uparrow} \rangle = & \frac{1}{2} \left\{ \frac{7}{60} \left[f^+(\varepsilon + U + 3B) + f^+(\varepsilon + 3B) \right. \right. \\ & - \frac{1}{5} [f^+(\varepsilon + U - 2B) + f^+(\varepsilon - 2B)] \left. \right] \\ & + \frac{1}{24} \left(1 - \sqrt{\frac{3}{19}} \right) \left[f^+ \left(\varepsilon + U + \frac{3 - \sqrt{57}}{2} B \right) \right. \\ & - f^+ \left(\varepsilon + \frac{3 - \sqrt{57}}{2} B \right) \left. \right] + \frac{1}{24} \left(1 + \sqrt{\frac{3}{19}} \right) \\ & \times \left[f^+ \left(\varepsilon + U + \frac{3 + \sqrt{57}}{2} B \right) + f^+ \left(\varepsilon + \frac{3 + \sqrt{57}}{2} B \right) \right] \left. \right\}. \quad (8) \end{aligned}$$

Обсуждение полученных результатов проведем далее.

Энергия основного состояния [19] модели фуллера на Au₁₆ определится следующим образом:

$$\begin{aligned} E_0 = & \varepsilon \{ 4 \langle n_{1\uparrow} \rangle + 12 \langle n_{2\uparrow} \rangle \} + 96B \langle a_{2\uparrow}^+ a_{1\uparrow} \rangle \\ & + 72 \langle a_{3\uparrow}^+ a_{2\uparrow} \rangle + 4U \langle n_{1\uparrow} n_{1\downarrow} \rangle + 12U \langle n_{2\uparrow} n_{3\downarrow} \rangle, \quad (9) \end{aligned}$$

где

$$\begin{aligned} \langle n_{1\uparrow} n_{1\downarrow} \rangle = & \langle n_{1\uparrow} \rangle^2 - \frac{1}{4} \left\{ \frac{1}{4} [f^+(\varepsilon + U) - f^+(\varepsilon)] \right. \\ & + \frac{1}{5} [f^+(\varepsilon + U + 3B) - f^+(\varepsilon + 3B)] \\ & + \frac{3}{10} [f^+(\varepsilon + U - 2B) - f^+(\varepsilon - 2B)] \\ & + \frac{1}{8} \left(1 - \sqrt{\frac{3}{19}} \right) \left[f^+ \left(\varepsilon + U + \frac{3 + \sqrt{57}}{2} B \right) \right. \\ & - f^+ \left(\varepsilon + \frac{3 + \sqrt{57}}{2} B \right) \left. \right] + \frac{1}{8} \left(1 + \sqrt{\frac{3}{19}} \right) \\ & \times \left[f^+ \left(\varepsilon + U + \frac{3 - \sqrt{57}}{2} B \right) - f^+ \left(\varepsilon + \frac{3 - \sqrt{57}}{2} B \right) \right] \left. \right\}^2, \quad (10) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \langle n_{2\uparrow} n_{2\downarrow} \rangle = & \langle n_{2\uparrow} \rangle^2 - \frac{1}{4} \left\{ \frac{1}{3} [f^+(\varepsilon + U) - f^+(\varepsilon)] \right. \\ & + \frac{11}{60} [f^+(\varepsilon + U + 3B) - f^+(\varepsilon + 3B)] \\ & + \frac{2}{5} [f^+(\varepsilon + U - 2B) - f^+(\varepsilon - 2B)] \\ & + \frac{1}{24} \left(1 + \sqrt{\frac{3}{19}} \right) \left[f^+ \left(\varepsilon + U + \frac{3 + \sqrt{57}}{2} B \right) \right. \\ & - f^+ \left(\varepsilon + \frac{3 + \sqrt{57}}{2} B \right) \left. \right] + \frac{1}{24} \left(1 - \sqrt{\frac{3}{19}} \right) \\ & \times \left[f^+ \left(\varepsilon + U + \frac{3 - \sqrt{57}}{2} B \right) - f^+ \left(\varepsilon + \frac{3 - \sqrt{57}}{2} B \right) \right] \left. \right\}^2. \quad (11) \end{aligned}$$

Понижение энергий основного состояния атомных структур различных конфигураций обусловлено перескоками электронов с узла на узел: чем интенсивнее происходит перенос электронов с узла на узел, тем ниже энергия наносистемы. В основном состоянии в атоме золота на внешней *S*-оболочке находится один электрон, который и обобществляется при образовании наносистемы — в этом смысле далее будем говорить, что на один атом наносистемы в среднем приходится один электрон. Термодинамические средние (5)–(11) записаны с учетом того, что фуллерен Au₁₆ может содержать как шестнадцать электронов, так и, например, любое другое их число в пределах от нуля до тридцати двух.

При исследовании наносистем определенный интерес представляет как измерение, так и вычисление энергии ионизации E_I и энергии сродства к электрону E_A (см., например, [20]). Энергия ионизации характеризуется минимальной энергией фотона в процессе вырывания электрона из фуллера Au₁₆, в результате чего образуется положительно заряженный ион фуллера на с

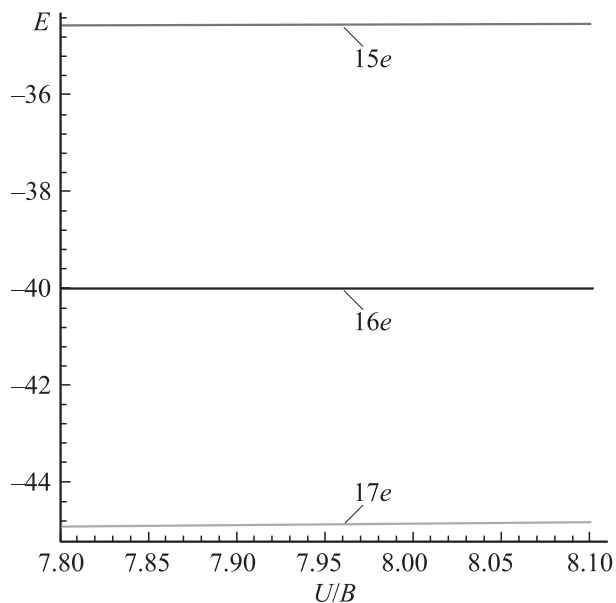


Рис. 3. Энергия основного состояния для наносистем Au₁₆⁺ (15 электронов), Au₁₆ (16 электронов) и Au₁₆⁻ (17 электронов).

пятнадцатью электронами. Определение энергии ионизации E_1 можно произвести с помощью варьирования энергии ионизирующего лазера или другого источника ионизации [20] и фиксирования появления заряженных ионов фуллерена Au₁₆⁺ с помощью масс-спектрометра. Измерение энергии ионизации нанокластеров дает прямой выход на их реакционную способность, поскольку определяет способность к переносу электронов в химических реакциях.

Сродство к электрону представляет собой еще одну важную характеристику нанокластера — способность фуллерена присоединять добавочные электроны, превращаясь в отрицательные ионы. Мерой этой способности для фуллеренов служит энергия E_A , равная разности энергий нейтрального фуллерена Au₁₆ в основном состоянии и энергии основного состояния отрицательного иона Au₁₆⁻, образовавшегося после присоединения электрона. Для изучения этой величины исследуется отрыв электрона от отрицательно заряженных нанокластеров, например с помощью лазера, с последующим изучением фотоэлектронных спектров.

Покажем, как можно с помощью формул (5)–(11) вычислить эти важные характеристики наносистемы. Отличие наносистем Au₁₆⁺, Au₁₆ и Au₁₆⁻ в том, что они содержат пятнадцать, шестнадцать и семнадцать электронов соответственно. В [11] было показано, что количеством электронов в наносистемах можно управлять. Если уравнения (5), (6) рассматривать как уравнения на химический потенциал (химический потенциал $\mu = -\varepsilon$), решив эти уравнения, получим, что значениями количества электронов 15, 16, 17 будут соответствовать определенные значения ε . Подставляя полученные значения ε для различных значений количества электронов в (9), получим энергии основного состояния для

наносистем Au₁₆⁺, Au₁₆ и Au₁₆⁻. На рис. 3 приведены энергии основного состояния для нейтрального и электрически заряженных фуллеренов. Из анализа рисунка следует, что при $U/B = 8$ $E_1 = 5.5$ eV, $E_A = 4.87$ eV. При других значениях параметров U и B получим другие значения для энергий ионизации и сродства к электрону. Необычным здесь (как, кстати, и в случае фуллерена C₆₀) оказывается сочетание высокого, положительного по значению энергии сродства к электрону и относительно низкой энергии ионизации — явление редкое как в химии, так и в физике, указывающее, что молекулы фуллерена Au₁₆ могут одновременно быть как донорами, так и акцепторами электронов в химических процессах.

Выше мы отметили, что золото принадлежит подгруппе меди; в эту же подгруппу входит серебро, поэтому сравним полученные данные с известными экспериментальными значениями для серебра и меди. Для отдельных атомов серебра и золота энергии ионизации соответственно равны $(E_1)_{Ag} = 7.58$ eV и $(E_1)_{Au} = 9.23$ eV, энергии сродства к электрону — $(E_A)_{Ag} = -1.3$ eV и $(E_A)_{Au} = -2.3$ eV. Для кластера из шестнадцати атомов серебра (не в форме фуллерена) $(E_1)_{Ag_{16}} = 7$ eV, $(E_A)_{Ag_{16}} = 2.2$ eV [20]. Если судить по полученным теоретическим данным, то структура фуллерена улучшает как донорные, так и акцепторные „способности“ наноструктур из атомов золота. Косвенным свидетельством в пользу такого суждения является то, что для отдельного атома углерода C энергии ионизации и сродства к электрону равны $(E_1)_C = 11.26$ eV, $(E_A)_C = -1.27$ eV, тогда как в случае фуллерена C₆₀ мы имеем $(E_1)_{C_{60}} = 7.57$ eV, $(E_A)_{C_{60}} = 2.67$ eV [9]. Интересно отметить, что для массивного материала меди $(E_A)_{Cu} = 4.6–4.9$ eV [20].

Если с энергией ионизации особых вопросов не возникает, то дело обстоит не так просто с энергией сродства к электрону. В случае атома золота при присоединении к нему лишнего электрона электрон покидает пределы

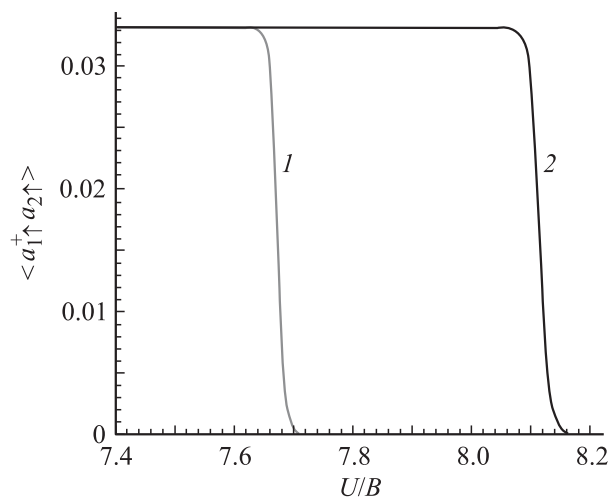


Рис. 4. Зависимость корреляционной функции $\langle a_{1\uparrow}^+ a_{2\uparrow} \rangle$ от U/B при значениях параметров $\beta = 200$ eV⁻¹ ($\beta = 1/kT$). 1 — нейтральный Au₁₆, 2 — ион Au₁₆⁻.

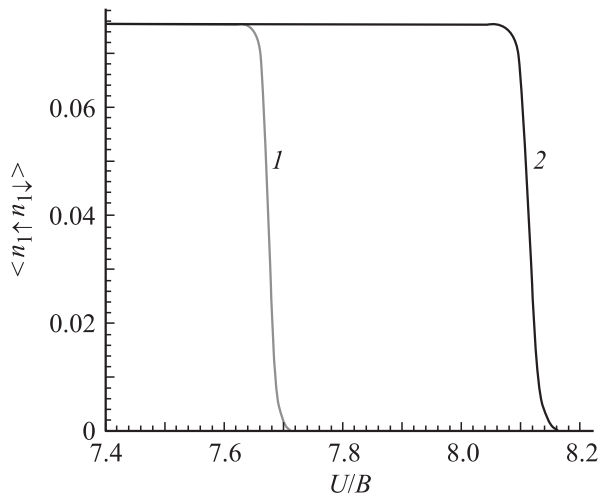


Рис. 5. Зависимость корреляционной функции $\langle n_{1\uparrow} n_{1\downarrow} \rangle$ от $-U/B$ при значениях параметров $\beta = 200 \text{ eV}^{-1}$ ($\beta = 1/kT$). 1 — нейтральный Au_{16} , 2 — ион Au_{16}^- .

атома и при этом выделяется энергия, тогда как в случае фуллерена Au_{16} для удаления „лишнего“ электрона нужно затратить энергию порядка 5 eV. В модели Хаббарда это можно объяснить, по-видимому, следующим образом. Когда „лишний“ электрон оказывается внедренным в наносистему Au_{16} и образуется ион Au_{16}^- , кулоновская энергия заставляет электрон перейти на соседний узел, поскольку на каждом узле уже до этого находился в среднем один электрон. Появление на любом узле „лишнего“ электрона приведет к переходу одного из электронов на соседний узел, т.е. интенсивность перескока электронов увеличится, а это приведет к тому, что энергия наносистемы вследствие еще большей делокализации электронов понизится. Таким образом, положительное значение энергии сродства к электрону можно объяснить большей степенью коллективизации электронов в наносистеме Au_{16}^- по сравнению с нейтральным фуллереном Au_{16} . Действительно, анализ рис. 4, где приведены зависимости корреляционных функций, характеризующих переносы электронов от атома к атому, от отношения U/B , показывает, что в случае сильных корреляций переносы электронов более интенсивно происходят в случае Au_{16}^- . Поэтому энергия основного состояния иона фуллерена Au_{16}^- оказывается ниже энергии основного состояния нейтрального Au_{16} , в этом случае энергия сродства к электрону будет иметь положительное значение.

Графики, приведенные на рис. 4, находятся в согласии с графиками на рис. 5, где показаны зависимости корреляционных функций $\langle n_{1\uparrow} n_{1\downarrow} \rangle$ от величины $x = -U/B$. Из анализа графиков на рис. 5 следует, что для иона фуллерена Au_{16}^- вероятность обнаружения двух электронов с противоположно ориентированными проекциями спинов на одном узле наносистемы не равна нулю вплоть до $x \approx 8.2$, тогда как в случае нейтральной молекулы фуллерена Au_{16} эта вероятность обращается в нуль уже

вблизи $x \approx 7.7$. Аналогичный результат получается и в случае второго узла наносистемы.

Нанесенные на подложку нанокластеры из атомов золота являются катализаторами различных реакций [21,22]. Известно, например, что нанокластеры золота могут активизировать разрыв молекул кислорода при достаточно низких температурах, составляющих от 60 до 80°C, и при давлении в несколько атмосфер (см., например, [21,22]). Сравнение энергий связи таких конфигураций атомов золота, как треугольник и треугольная пирамида, позволяет, по-видимому, сделать вывод о том, что нанокластеры в виде пирамиды обладают более высокой каталитической способностью. Нанокластер в виде фуллерена может стать более хорошим катализатором. При этом в дополнение к изложенному необходимо иметь в виду следующее: если учесть влияние подложки на свойства наносистем, то может оказаться, что магнитные моменты (спины) атомов будут изменяться в зависимости от вещества подложки [8] и иметь конечные значения. Кроме того, за счет взаимодействия атомов нанокластера с атомами подложки может произойти перераспределение электронов, и при этом атом золота в нанокластере может приобрести электрический заряд (свидетельством может служить то, что атомы благородного металла на подложке из неокислотного силикагеля менее активны в окислительно-восстановительных реакциях, чем тот же металл и в том же количестве, нанесенный на подложку из кислого алюмосиликата). В одних случаях такое перераспределение электрических зарядов может привести к тому, что атомы реагента оказываются в таких „потенциальных ямах“, образуемых атомами нанокластера золота, когда атомам-реагентам энергетически выгоднее вступить в ту или иную реакцию. В других случаях наряду с образованием определенного поля вокруг себя атом золота в нанокластере может стать либо передатчиком электрона атомам реагента, либо приемником электрона от атомов реагента в ходе окислительно-восстановительных процессов, о чем свидетельствуют значения E_1 и E_A для фуллерена Au_{16} .

Таким образом, приближение статических флуктуаций в рамках модели Хаббарда позволяет исследовать свойства наносистем из атомов золота. Вычисление энергии основного состояния фуллерена в общем случае позволяет вычислить энергию ионизации молекулы фуллерена и энергию сродства к электрону. Полученные результаты позволяют в некоторой степени понять, почему инертный металл Au на наноуровне начинает проявлять селективные каталитические свойства.

Автор выражает благодарность Р.Р. Нигматуллину за внимание к работе.

Список литературы

- [1] Zhao Jin, Yang Jinlong, J.G. Hou. Phys. Rev. B **67**, 085 404 (2003).
- [2] J. Wang, G. Wang, J. Zhao. Phys. Rev. B **66**, 035 418 (2002).

- [3] A.C. Templeton, W.P. Wuelfing, R.W. Murray. Acc. Chem. Res. **33**, 27 (2000).
- [4] M. Dorogi, J. Gomez, R. Osifichin, R.P. Andres, R. Reifenberger. Phys. Rev. B **52**, 9071 (1995).
- [5] R.L. Whetten, M.N. Shafiqullin, J.T. Khoury, T.G. Schaaff, I. Vezmar, M.M. Alvarez, A. Wilkinson. Acc. Chem. Res. **32**, 397 (1999).
- [6] A. Sanchez, S. Abbet, W.D. Schneider, H. Hakkinen, R.N. Barnett, U. Landman. J. Phys. Chem. A **103**, 9573 (1999).
- [7] В.В. Покривный, Л.И. Овсянникова. ФТТ **49**, 535 (2007).
- [8] Г.И. Миронов. ФММ **102**, 611 (2006).
- [9] Л.Н. Сидоров, М.А. Юровская и др. Фуллерены. Экзамен, М. (2005).
- [10] Г.И. Миронов. ФТТ **48**, 1299 (2006).
- [11] Г.И. Миронов. ФТТ **49**, 527 (2007).
- [12] H. Hasegawa. Physica A **351**, 273 (2005).
- [13] J.P. Bucher, D.C. Douglass, L.A. Bloomfield. Phys. Rev. Lett. **66**, 3052 (1991).
- [14] S.E. Aspel, J.W. Emmert, J. Deng et al. Phys. Rev. Lett. **76**, 1441 (1996).
- [15] J. Hubbard. Proc. Roy. Soc. A **276**, 238 (1963).
- [16] Ю.А. Изюмов, Н.И. Чашин, Д.С. Алексеев. Теория сильно коррелированных систем. Метод производящего функционала. НИЦ „Регулярная и хаотическая динамика“, М.—Ижевск (2006).
- [17] Г.И. Миронов. ФНТ **31**, 1388 (2005).
- [18] С.В. Тябликов. Методы квантовой теории магнетизма. Наука, М. (1975).
- [19] E.H. Lieb, F.Y. Wu. Phys. Rev. Lett. **20**, 1445 (1968).
- [20] И.П. Суздаев. Нанотехнология. Физикохимия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. ИРСС, М. (2005).
- [21] G.J. Hutchings. Gold Bull. **37**, 3 (2004).
- [22] M. Haruta. Gold Bull. **37**, 27 (2004).