

На правах рукописи

ВЕРХОВЦЕВ АЛЕКСЕЙ ВАЛЕРЬЕВИЧ

**Динамика электронных возбуждений в
фуллеренах**

01.04.02 – Теоретическая физика

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Санкт-Петербург – 2013

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования "Санкт-Петербургский государственный политехнический университет"

Научный руководитель: доктор физико-математических наук, профессор
Соловьёв Андрей Владимирович

Официальные оппоненты: **Шагинян Василий Робертович**
доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник ФГБУ "Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова", НИЦ "Курчатовский институт"

Микушкин Валерий Михайлович
кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Санкт-Петербургский государственный университет"

Защита состоится 18 декабря 2013 г. в 12 часов на заседании диссертационного совета Д 212.229.29 при ФГБОУ ВПО "Санкт-Петербургский государственный политехнический университет" по адресу: 195251, Санкт-Петербург, ул. Политехническая, д. 29, главный учебный корпус, ауд. 118.

С диссертацией можно ознакомиться в Фундаментальной библиотеке ФГБОУ ВПО "Санкт-Петербургский государственный политехнический университет".

Автореферат разослан 29 октября 2013 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
к.ф.-м.н., доцент

Ермакова Наталья Юрьевна

Общая характеристика работы

Актуальность темы исследования. Фуллерены C_n , представляющие собой одну из аллотропных модификаций углерода, с момента их открытия в 1985 году [1] являлись объектами интенсивного экспериментального и теоретического исследования [2]. В настоящее время активное изучение фуллеренов и их производных вызвано их возможным применением в различных областях науки и техники. В частности, одна из наиболее важных и актуальных задач связана с возможным применением фуллерен-содержащих соединений в медицине. Возбуждение углеродных наносистем, помещённых в биологическую среду, внешним электромагнитным излучением или налетающими тяжёлыми ионами может привести к активной генерации вторичных электронов или активных форм кислорода. Данный факт позволяет рассматривать фуллерены и их производные в качестве потенциальных сенсбилизаторов в современных методиках терапии раковых опухолей, таких как фотодинамическая терапия [3] и ионная терапия [4].

Важной фундаментальной задачей, тесно связанной с вышеупомянутыми приложениями, является достоверное описание динамического отклика фуллеренов на внешнее поле. При этом не последнюю роль играет правильное описание свойств основного и возбуждённых (включая возбуждения, лежащие в непрерывном спектре) состояний исследуемых систем.

Процесс ионизации фуллеренов и других наносистем представляет собой комплексное явление, включающее в себя серию процессов различной природы. При этом известно, что ионизация целого ряда различных наносистем, и, в частности, фуллеренов, происходит посредством плазмонов — коллективного возбуждения делокализованных электронов, вызванного взаимодействием с внешним электрическим полем [5–8].

Процессы, возникающие при ионизации фуллеренов, могут быть изуче-

ны при помощи различных теоретических методов. Будучи по своей природе квантовым явлением, процесс ионизации может быть описан посредством методов из первых принципов, основанных, например, на нестационарной теории функционала плотности (TDDFT) [9]. Однако, значительная часть современных компьютерных пакетов для квантовых вычислений не позволяет определить детальную структуру спектров ионизации фуллеренов в широком диапазоне энергий возбуждения, где плазмонные возбуждения вносят доминирующий вклад. Расчёт спектров ионизации в широком диапазоне энергий возбуждения является сложной задачей ввиду существенных вычислительных затрат.

Более простой подход к описанию электронных возбуждений в многоэлектронных системах основан на использовании модельных приближений. Один из наиболее известных и широко используемых модельных подходов для изучения процессов ионизации (в первую очередь, фотоионизации) фуллеренов и их производных основывается на так называемой модели желе [10]. Недостатком этого подхода является то, что применимость модели желе для фуллеренов и выбор параметров модели до сих пор не были чётко обоснованы с физической точки зрения.

Принципиально иной способ изучения спектров ионизации фуллеренов основан на анализе вклада коллективных электронных возбуждений, играющих основную роль при ионизации углеродных наносистем. Один из наиболее эффективных способов оценки вклада плазмонных возбуждений в спектры ионизации многоэлектронных систем основан на так называемом плазмонном резонансном приближении [11–13]. Основное преимущество данного подхода состоит в том, что он даёт ясное физическое объяснение резонансных структур в сечениях фотоионизации [14, 15] и неупругого рассеяния электронов [11–13] на основе возбуждения плазмонов фотонным или электронным ударом.

Целью данной работы является детальное изучение динамики электронных возбуждений, возникающих в фуллеренах в процессах фотоионизации и ионизации электронным ударом.

Научная новизна работы состоит в решении следующих задач:

1) Вычисление спектров ионизации фуллеренов при помощи различных точных и модельных подходов, основанных на квантово-механических и классических принципах, а также проведение детального сравнительного анализа полученных спектров.

2) Уточнение модели желе путём введения принципиально новой поправки, позволяющей учесть квантово-химические эффекты (а именно, sp^2 -гибридизацию атомных орбиталей углерода) в рамках модельного подхода.

3) Анализ вклада коллективных электронных возбуждений в спектры фотоионизации фуллеренов, а также спектры энергетических потерь электронов при неупругом рассеянии на фуллеренах.

4) Изучение природы особенностей, проявляющихся в спектрах ионизации фуллеренов на фоне плазмонных возбуждений, на основе квантово-химических расчётов из первых принципов.

Научная и практическая значимость работы. Изложенные в диссертации результаты представляют фундаментальный интерес, направленный на более детальное понимание процессов ионизации сложных многоатомных систем. Помимо этого, информация о спектрах ионизации углеродных наносистем может быть полезна и с практической точки зрения — в частности, для изучения спектров вторичных электронов, возникающих при возбуждении углеродных наносистем, помещённых в биологическую среду. Ввиду потенциального применения фуллеренов и их производных в современных методиках терапии раковых опухолей, таких как фотодинамическая или ионная терапия, детальная информация о спектрах вторичных электронов, испускаемых углеродными наноструктурами, может помочь усовершенствовать существующие методики.

Положения, выносимые на защиту:

1. Гибридизационная поправка к модели желе улучшает описание распределения электронной плотности в фуллеренах и приводит к более точному вычислению сечения фотоионизации.
2. Спектры фотоионизации фуллеренов в существенной степени определяются вкладом двух связанных мод поверхностного плазмона.
3. Основные особенности спектров фотоионизации фуллеренов и других углеродных наносистем достоверно описываются в рамках плазмонного резонансного приближения.
4. На основе квантово-химических расчётов выявлена природа особенностей, возникающих в спектре фотоионизации фуллерена C_{60} на фоне доминирующих плазмонных резонансов.
5. Спектры энергетических потерь электронов при неупругом рассеянии на фуллеренах характеризуются взаимодействием двух разных типов коллективных возбуждений — поверхностного и объёмного плазмонов.
6. Различные мультипольные моды поверхностного и объёмного плазмонов вносят основной вклад в спектры энергетических потерь электронов при различных углах рассеяния.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы были представлены на следующих международных конференциях:

- The 19th European Conference on Dynamics of Molecular Systems (MOLEC 2012) (Оксфорд, Англия, 2012);
- International Conference on Many Particle Spectroscopy of Atoms, Molecules, Clusters and Surfaces (MPS 2012) (Берлин, Германия, 2012);
- The 2nd International Conference "Dynamics of Systems on the Nanoscale" (DySoN 2012) (Санкт-Петербург, Россия, 2012);
- XLI научно-практическая конференция с международным участием "Неделя науки СПбГПУ" (Санкт-Петербург, Россия, 2012);

- International Symposium on Size Selected Clusters (S³C) (Давос, Швейцария, 2013);
- The Second International Conference on Nanoscale Insights into Ion Beam Cancer Therapy (Nano-IBCT 2013) (Сопот, Польша, 2013);
- International Conference "Advanced Carbon Nanostructures" (ACNS 2013) (Санкт-Петербург, Россия, 2013);
- The Sixth International Symposium "Atomic Cluster Collisions" (ISACC 2013) (Ухань-Чунцин, Китай, 2013);
- International Conference on Mathematical Modeling in Physical Sciences (IC-MSQUARE) (Прага, Чехия, 2013).

Результаты работы также представлялись на научных семинарах кафедры экспериментальной физики СПбГПУ и Франкфуртского института передовых исследований (Frankfurt Institute for Advanced Studies, Франкфурт-на-Майне, Германия).

Публикации. Материалы диссертации опубликованы в 7 печатных работах, из них 5 статей в рецензируемых журналах [18–22] и 2 статьи в сборниках трудов конференций [23, 24].

Личный вклад автора. Содержание диссертации и основные положения, выносимые на защиту, отражают персональный вклад автора в опубликованные работы. Подготовка к публикации полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад диссертанта был определяющим. Все представленные в диссертации результаты получены лично автором.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, трёх глав, заключения, списка литературы и двух приложений. Диссертация содержит 142 страницы текста, включая 31 рисунок и 10 таблиц. Список цитируемой литературы содержит 126 наименований.

Содержание работы

Во **Введении** обоснована актуальность диссертационной работы, сформулирована цель и аргументирована научная новизна исследований, перечислены выносимые на защиту положения, а также кратко изложено содержание диссертации.

Первая глава посвящена детальному описанию используемых в работе теоретических методов. В параграфе 1.1 представлены основные положения нестационарной теории функционала плотности (TDDFT), в рамках которой многочастичное нестационарное уравнение Шрёдингера заменяется системой зависящих от времени одночастичных уравнений Кона-Шэма.

В параграфе 1.2 представлен модельный подход, основанный на модели желе. В рамках этой модели многоэлектронная система рассматривается в виде суммы двух взаимодействующих подсистем: подсистемы валентных электронов и положительно заряженного ионного остова. При этом детальная ионная структура исследуемых систем заменяется однородным распределением положительного заряда, в поле которого рассматривается движение валентных электронов. Для описания электронной подсистемы используется одночастичное приближение, в рамках которого считается, что каждый электрон движется независимо в так называемом самосогласованном поле — среднем поле, создаваемом остальными электронами и ядрами. В завершении параграфа следует краткое описание приближения случайных фаз (RPA) — одного из методов, позволяющих учесть многоэлектронные корреляции в процессах возбуждения сложных систем.

В параграфе 1.3 представлен детальный формализм образования коллективных электронных возбуждений, вызванных взаимодействием фуллеренов с внешним электрическим полем. Теоретический подход, основанный на плазмонном резонансном приближении, позволяет исследовать вклад коллективных возбуждений в спектры ионизации фуллеренов и других многоэлектрон-

ных систем. Для описания коллективных возбуждений в фуллеренах используется модель, в рамках которой молекула C_n представляется в виде сферически симметричной системы, в которой отрицательный заряд равномерно распределен по сферическому слою конечной ширины, соответствующей размеру атома углерода. Взаимодействие с внешним электрическим полем приводит к вариации электронной плотности системы, которая, в свою очередь, приводит к формированию двух разных типов коллективных возбуждений — поверхностного плазмона, представляющего коллективные колебания электронной плотности на внешней и внутренней границах сферического слоя, и объёмного плазмона, связанного с перераспределением электронной плотности внутри слоя (рис. 1). Показано, что взаимодействие системы с однородным полем не может привести к формированию объёмного плазмона, который может возникнуть только при наличии неоднородного поля.

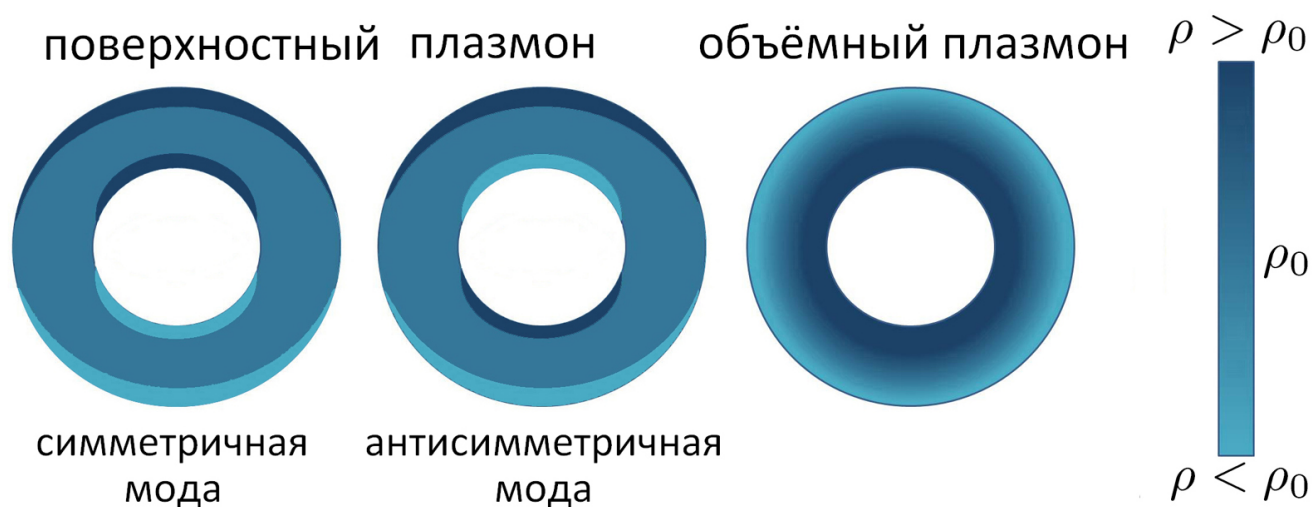


Рис. 1. Схематичное представление двух мод поверхностного плазмона и объёмного плазмона. Светлые и тёмные области обозначают области локализации дополнительного положительного и отрицательного заряда, соответственно.

Вторая глава посвящена детальному исследованию электронных возбуждений в процессе фотоионизации фуллеренов. В параграфе 2.1 представлена принципиально новая поправка, позволяющая улучшить описание свойств основного состояния фуллеренов в рамках модели желе. Данная поправка

представляет собой псевдопотенциал, который возникает из сравнения результатов точных квантово-химических расчётов, основанных на методах из первых принципов, с результатами, полученными в рамках модели желе (рис.2(а)). Применение такого псевдопотенциала в качестве поправки к стандартной модели желе позволяет частично учесть эффекты sp^2 -гибридизации атомных орбиталей углерода в рамках модельного подхода, а также связать используемые в модели параметры со свойствами системы, исследованными в более точном расчёте. На примере фуллеренов C_{60} и C_{20} показано, что введённая поправка позволяет улучшить описание распределения электронной плотности основного состояния систем (рис.2(б)), что, в свою очередь, позволяет провести более точное вычисление сечения фотоионизации. Показано, что вычисленное с использованием модифицированной модели желе сечение фотоионизации фуллерена C_{60} даёт лучшее согласие с экспериментальными данными по сравнению с предыдущими расчётами, выполненными на основе стандартной модели желе.

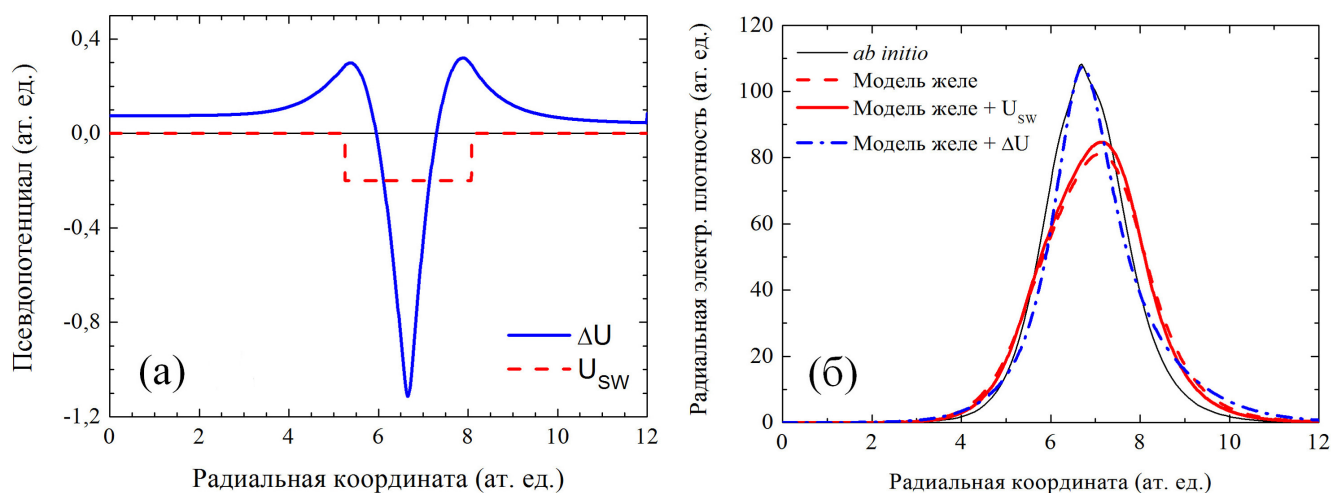


Рис. 2. (а): Функция ΔU , представляющая гибридационную поправку к модели желе для фуллерена C_{60} . (б): Радиальная электронная плотность фуллерена C_{60} , полученная из квантово-химического расчёта (тонкая кривая) и вычисленная в рамках модели желе: стандартной модели (штриховая кривая), с дополнительным феноменологическим псевдопотенциалом U_{SW} в виде прямоугольной ямы (сплошная кривая), а также с дополнительным псевдопотенциалом ΔU (штрих-пунктирная кривая).

Параграф 2.2 посвящён исследованию спектров фотоионизации фуллера на C_{60} и ряда других углеродных наносистем, вычисленных в рамках нестационарной теории функционала плотности и плазмонного резонансного приближения в широком диапазоне энергий возбуждения. Сравнительный анализ спектров, полученных в рамках точного квантово-химического и модельного подходов, показывает, что плазмонное резонансное приближение достоверно описывает основные особенности спектра, такие как ширину и положение плазмонных резонансных пиков, а также даёт адекватное описание экспериментальных результатов (рис. 3). При этом метод TDDFT позволяет выявить более детальную структуру спектра, которая проявляется в виде ряда особенностей, возникающих на фоне плазмонных резонансов.

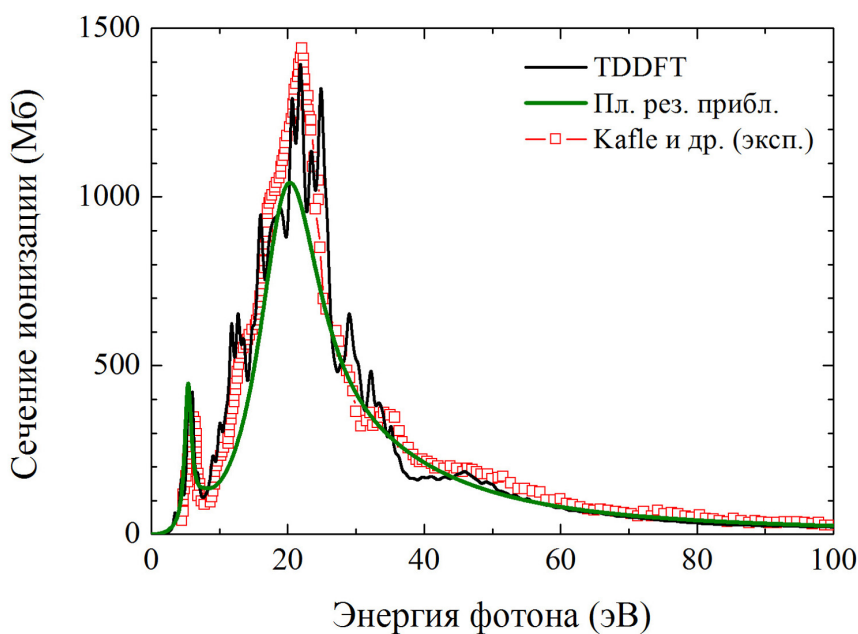


Рис. 3. Сечение фотоионизации фуллера C_{60} , вычисленное в рамках нестационарной теории функционала плотности (TDDFT) и плазмонного резонансного приближения. Расчётные кривые сравниваются с экспериментальными данными из работы [16].

Природа таких особенностей изучается в параграфе 2.3. В качестве примера рассмотрен спектр фотоионизации фуллера C_{60} . Проведённые квантово-химические расчёты позволяют связать исследуемые узкие пики с оптически разрешёнными дискретными переходами между определёнными молекулярными орбиталями системы, а также с открытием канала ионизации для наиболее низкорасположенных молекулярных орбиталей фуллера. Таким образом, расчёты, основанные на методах из первых принципов, позволя-

ют определить природу особенностей в спектре фотоионизации молекулы C_{60} при энергии возбуждения до 25 эВ.

Третья глава посвящена исследованию коллективных электронных возбуждений, возникающих в фуллеренах при взаимодействии с электрическим полем налетающих частиц. В качестве конкретного примера рассмотрен процесс неупругого рассеяния быстрых электронов на молекуле C_{60} . На основе плазмонного резонансного приближения показано, что различные типы коллективных электронных возбуждений вносят доминирующий вклад в спектры энергетических потерь электронов при различных углах рассеяния. Так, при малых углах рассеяния спектры в значительной степени определяются вкладом поверхностного плазмона, в то время как при увеличении угла рассеяния вклад объёмного плазмона становится определяющим (рис. 4). В свою очередь, показано, что плазмонные моды с различными значениями углового момента l вносят основной вклад в спектры при различных углах рассеяния. Тем самым подтверждается существование дифракционных явлений, возникающих при неупругом рассеянии электронов на фуллеренах [17].

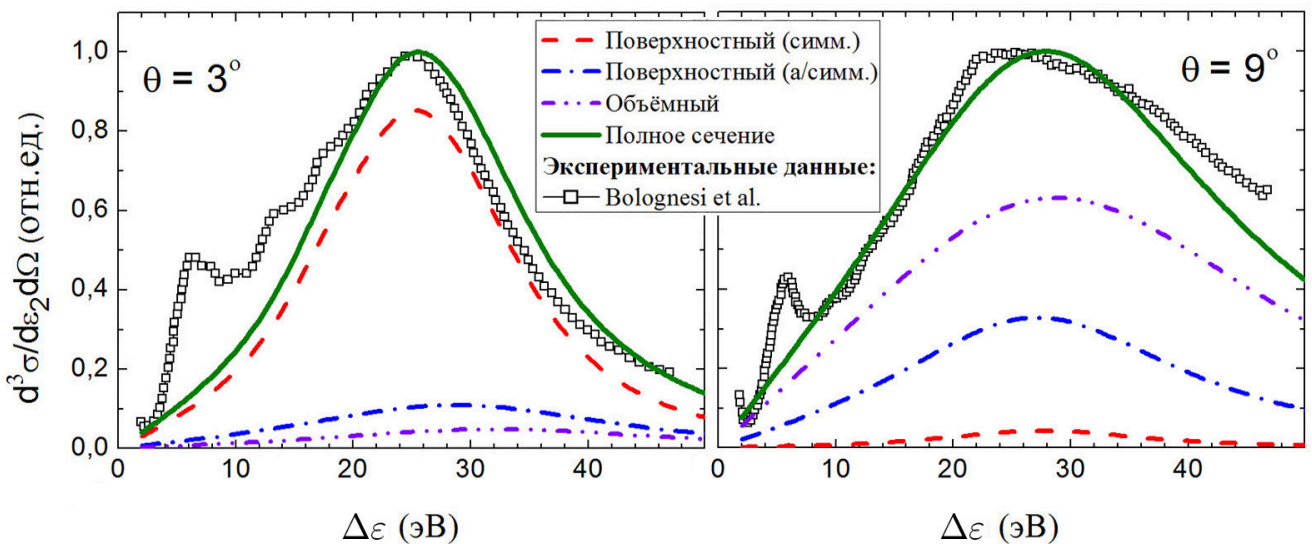


Рис. 4. Суммарное дифференциальное сечение рассеяния и отдельные вклады объёмного плазмона и двух мод поверхностного плазмона, вычисленные для углов рассеяния $\theta = 3^\circ$ и 9° .

В **Заключении** обобщены основные результаты работы.

В **Приложении А** представлен ряд основных положений, на которых основываются проведённые в настоящей работе квантово-химические вычисления. Перечислены основные типы базисных функций, используемых в современных квантово-химических вычислительных пакетах для представления молекулярных орбиталей многоэлектронной системы.

В **Приложении Б** при помощи методов теории групп проводится анализ симметрии молекулярных орбиталей фуллерена C_{60} , а также определяется число колебательных мод молекулы, соответствующих различной симметрии.

Цитируемая литература

1. **Kroto Н.В.** C_{60} : Buckminsterfullerene [Text] / H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien [et al.] // Nature. — 1985. — Vol. 318. — P. 162–163.
2. **Sattler, К.Д.** Handbook of Nanophysics: Clusters and Fullerenes [Text] / K.D. Sattler. — Boca Raton: CRC Press, 2010.
3. **Zhou, С.-Н.** Chemically modified fullerene derivatives as photosensitizers in photodynamic therapy: A first-principles study [Text] / С.-Н. Zhou, X. Zhao // J. Comp. Chem. — 2012. — Vol. 33. — P. 861–867.
4. **Huber В.А.** 1st Nano-IBCT Conference 2011 – Radiation Damage of Biomolecular Systems: Nanoscale Insights into Ion Beam Cancer Therapy [Text] / Ed. by B.A. Huber, C. Malot, A. Domaracka, A.V. Solov'yov // J. Phys.: Conf. Ser. — 2012. — Vol. 373.
5. **Bertsch, G.F.** Collective plasmon excitations in C_{60} clusters [Text] / G.F. Bertsch, A. Bulgac, D. Tomanek [et al.] // Phys. Rev. Lett. — 1991. — Vol. 67. — P. 2690–2693.

6. **Hertel, I.V.** Giant plasmon excitation in free C_{60} and C_{70} molecules studied by photoionization [Text] / I.V. Hertel, H. Steger, J. de Vries [et al.] // Phys. Rev. Lett. — 1992. — Vol. 68. — P. 784–787.
7. **Östling, D.** Theory for collective resonances of the C_{60} molecule [Text] / D. Östling, P. Apell, A. Rosen // Europhys. Lett. — 1993. — Vol. 21. — P. 539–544.
8. **Solov'yov, A.V.** Plasmon excitations in metal clusters and fullerenes [Text] / A.V. Solov'yov // Int. J. Mod. Phys. B. — 2005. — Vol. 19. — P. 4143–4184.
9. **Runge, E.** Density-functional theory for time-dependent systems [Text] / E. Runge, E.K.U. Gross // Phys. Rev. Lett. — 1984. — Vol. 52. — P. 997–1000.
10. **Ekardt, W.** Work function of small metal particles: Self-consistent spherical jellium-background model [Text] / W. Ekardt // Phys. Rev. B. — 1984. — Vol. 29. — P. 1558–1564.
11. **Gerchikov, L.G.** Scattering of electrons on metal clusters and fullerenes [Text] / L.G. Gerchikov, A.V. Solov'yov, J.-P. Connerade [et al.] // J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. — 1997. — Vol. 30. — P. 4133–4161.
12. **Gerchikov, L.G.** Excitation of multipole plasmon resonances in clusters by fast electron impact [Text] / L.G. Gerchikov, A.N. Ipatov, A.V. Solov'yov [et al.] // J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. — 1998. — Vol. 31. — P. 3065–3077.
13. **Gerchikov, L.G.** Many-body treatment of electron inelastic scattering on metal clusters [Text] / L.G. Gerchikov, A.N. Ipatov, A.V. Solov'yov // J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. — 1997. — Vol. 30. — P. 5939–5959.

14. **Connerade, J.-P.** Formalism for multiphoton plasmon excitation in jellium clusters [Text] / J.-P. Connerade, A.V. Solov'yov // Phys. Rev. A. — 2002. — Vol. 66. — P. 013207–(1–16).
15. **Korol, A.V.** Comment on "Photoexcitation of a volume plasmon in C₆₀ ions" [Text] / A.V. Korol, A.V. Solov'yov // Phys. Rev. Lett. — 2007. — Vol. 98. — P. 179601.
16. **Kafle, B.P.** Absolute total photoionization cross section of C₆₀ in the range of 25–120 eV: revisited [Text] / B.P. Kafle, H. Katayanagi, M. Prodhan [et al.] // J. Phys. Soc. Jpn. — 2008. — Vol. 77. — P. 014302–(1–5).
17. **Gerchikov, L.G.** Diffraction of fast electrons on the fullerene C₆₀ molecule [Text] / L.G. Gerchikov, P.V. Efimov, V.M. Mikoushkin, A.V. Solov'yov // Phys. Rev. Lett. — 1998. — Vol. 81. — P. 2707–2710.

Список публикаций автора по теме диссертации

18. **Verkhovtsev, A.V.** Formalism of collective electron excitations in fullerenes [Text] / A.V. Verkhovtsev, A.V. Korol, A.V. Solov'yov // Eur. Phys. J. D. — 2012. — Vol. 66. — P. 253–(1–11).
19. **Bolognesi, P.** Collective excitations in the electron energy loss spectra of C₆₀ [Text] / P. Bolognesi, A. Ruocco, L. Avaldi, A.V. Verkhovtsev, A.V. Korol, A.V. Solov'yov // Eur. Phys. J. D. — 2012. — Vol. 66. — P. 254–(1–9).
20. **Verkhovtsev, A.V.** Interplay of the volume and surface plasmons in the electron energy loss spectra of C₆₀ [Text] / A.V. Verkhovtsev, A.V. Korol, A.V. Solov'yov, P. Bolognesi, A. Ruocco, L. Avaldi // J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. — 2012. — Vol. 45. — P. 141002–(1–6).
21. **Verkhovtsev, A.V.** Hybridization-related correction to the jellium model for fullerenes [Text] / A.V. Verkhovtsev, R.G. Polozkov, V.K. Ivanov, A.V. Korol,

A.V. Solov'yov // J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. — 2012. — Vol. 45. — P. 215101–(1–8).

22. **Верховцев, А.В.** Теоретическое исследование электронных возбуждений при фотоионизации наноразмерных углеродных соединений [Текст] / А.В. Верховцев, А.В. Король, А.В. Соловьёв // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Серия "Физико-математические науки". — 2013. — Т. 3(177). — С. 80–91.
23. **Polozkov, R.G.** New applications of the jellium model for the study of atomic clusters [Text] / R.G. Polozkov, V.K. Ivanov, A.V. Verkhovtsev, A.V. Korol, A.V. Solov'yov // J. Phys.: Conf. Ser. — 2013. — Vol. 438. — P. 012009–(1–11).
24. **Verkhovtsev, A.V.** Plasmon excitations in photo- and electron impact ionization of fullerenes [Text] / A.V. Verkhovtsev, A.V. Korol, A.V. Solov'yov // J. Phys.: Conf. Ser. — 2013. — Vol. 438. — P. 012011–(1–9).