



АТОМНАЯ ФИЗИКА, ФИЗИКА КЛАСТЕРОВ И НАНОСТРУКТУР

УДК 537.56, 544.18

А.В. Верховцев, А.В. Король, А.В. Соловьёв

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННЫХ ВОЗБУЖДЕНИЙ ПРИ ФОТОИОНИЗАЦИИ НАНОРАЗМЕРНЫХ УГЛЕРОДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

A.V. Verkhovtsev¹, A.V. Korol², A.V. Solov'yov¹

¹ St. Petersburg State Polytechnical University,
29 Polytechnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russia.

² St. Petersburg State Maritime Technical University,
101 Leninskii Ave., St. Petersburg, 198262, Russia.

THEORETICAL INVESTIGATION OF ELECTRON EXCITATIONS IN PHOTOIONIZATION OF NANOSCALE CARBON-BASED SYSTEMS

Представлены результаты исследования электронных возбуждений, возникающих при фотоионизации различных углеродных наносистем. В качестве примера рассмотрен ряд высокосимметричных фуллеренов, а именно молекулы C_{20} , C_{60} и C_{80} , а также ароматические углеводороды: бензол C_6H_6 и коронен $C_{24}H_{12}$. Расчеты проведены в рамках модельного подхода, основанного на плазмонном резонансном приближении, а также с использованием квантовохимических методов из первых принципов. Сравнительный анализ результатов показывает, что основной вклад в сечение фотоионизации углеродных наносистем вносят плазмоны – коллективные возбуждения делокализованных электронов. Результаты модельного расчета находятся в хорошем согласии с результатами более точных вычислений, а также согласуются с имеющимися экспериментальными данными.

ФУЛЛЕРЕН, АРОМАТИЧЕСКИЙ УГЛЕВОДОРОД, ПЛАЗМОН, ЭЛЕКТРОННЫЕ ВОЗБУЖДЕНИЯ, МЕТОДЫ ИЗ ПЕРВЫХ ПРИНЦИПОВ, ПЛАЗМОННОЕ РЕЗОНАНСНОЕ ПРИБЛИЖЕНИЕ, ФОТОИОНИЗАЦИЯ.

We present the results of investigation of electron excitations in various carbon-based nanoscale systems in the process of photoionization. As a case in point, we consider a number of highly symmetric fullerenes, namely C_{20} , C_{60} and C_{80} , as well as aromatic hydrocarbons: benzene (C_6H_6) and coronene ($C_{24}H_{12}$). The calculations are performed within the model approach, based on the plasmon resonance approximation, and the *ab initio* framework as well. Analysis of the results demonstrates that the main contribution to the photoionization spectra of nanoscale carbon systems is due to collective excitations of delocalized electrons, known as plasmons. Results of the model-based calculations are in close agreement with those of the more accurate quantum-chemical calculations and correspond also to the existing experimental data.

FULLERENE, AROMATIC HYDROCARBON, PLASMON, ELECTRON EXCITATIONS, AB INITIO METHODS, PLASMON RESONANCE APPROXIMATION, PHOTOIONIZATION.

В течение нескольких последних десятилетий динамика электронных возбуждений и динамические процессы в различных

наноразмерных углеродных соединениях являлись объектом интенсивных экспериментального и теоретического исследова-

ний [1–3]. Особое внимание уделялось изучению процессов ионизации углеродных наносистем при столкновении с фотонами, электронами, а также ионами [3–12].

Процесс ионизации наносистем представляет собой комплексное явление, включающее в себя серию процессов различной природы, которые могут быть изучены с помощью различных теоретических методов. Будучи по своей природе квантовым явлением, процесс ионизации может быть описан посредством методов из первых принципов (*ab initio*), основанных, например, на нестационарной теории функционала плотности (TDDFT) [13]. Однако известно, что ионизация различных наноразмерных систем, таких как металлические кластеры, наночастицы и некоторые углеродные соединения, происходит посредством плазмонов – коллективного возбуждения делокализованных электронов, вызванного взаимодействием с внешним электрическим полем. Плазмонные возбуждения, представляющие собой коллективные осцилляции электронной плотности относительно положительно заряженного ионного остова [14, 15], широко известны в классической электродинамике и описываются в рамках классической физики [14–16].

Большое количество углеродных соединений, например таких, как фуллерены C_n и ароматические углеводороды C_nH_m , образуются за счет гибридизации атомных орбиталей углерода. При гибридизации в системе образуется два типа молекулярных орбиталей: σ - и π -орбитали, расположенные, соответственно, в плоскости планарного соединения (или вдоль поверхности воображаемой сферы фуллерена) либо перпендикулярно к ней [17, 18]. Два типа орбиталей заполняются, соответственно, σ - и π -делокализованными электронами, которые принимают участие в формировании коллективных возбуждений. Наибольший вклад в сечения ионизации таких наносистем вносят коллективные возбуждения с энергий около 20 эВ, которые формируются за счет как σ -, так и π -электронов и проявляются в спектрах ионизации в виде заметных резонансных структур. Как правило, спектры ионизации характеризуют-

ся также одним или несколькими менее выраженными пиками, расположенными при меньших энергиях возбуждения (менее 10 эВ) вблизи порогов ионизации систем. Такие низкоэнергетические пики связаны с коллективным возбуждением только π -электронов систем.

В большинстве случаев расчет спектров ионизации в рамках подхода *ab initio* может быть выполнен в широком диапазоне энергий возбуждения только для небольших молекул или кластеров, состоящих из нескольких атомов. Для больших систем, например таких, как фуллерены, большинство современных компьютерных пакетов для вычислений *ab initio* позволяют описать только довольно ограниченное число низколежащих возбужденных состояний, расположенных вблизи порога ионизации системы. Определение детальной структуры спектров в области больших энергий возбуждения, где плазмонные возбуждения вносят доминирующий вклад, является довольно затруднительной задачей ввиду существенных вычислительных затрат.

Эффективный способ оценки вклада плазмонных возбуждений в спектры ионизации основан на плазмонном резонансном приближении [19–21]. Основное преимущество данного подхода состоит в том, что он дает четкое физическое объяснение резонансных структур в сечениях фотоионизации [15, 23] и неупругого рассеяния электронов [12, 19–22] на основе возбуждения плазмонов фотонным или электронным ударом.

Данная работа посвящена изучению спектров фотоионизации различных углеродных наносистем. В частности, рассматривается ряд высокосимметричных фуллеренов, C_{20} , C_{60} и C_{80} , а также некоторые планарные ароматические углеводороды. В качестве примера рассматривается простейшее ароматическое соединение – молекула бензола C_6H_6 , а также один из полициклических ароматических углеводородов – коронен $C_{24}H_{12}$ (также известный как супербензол), состоящий из шести бензольных колец. Спектры фотоионизации, полученные в рамках плазмонного резонансного приближения, сравниваются со спектра-

ми, вычисленными на основе методов из первых принципов. В работе показано, что модельный подход дает хорошее согласие с результатами более точных вычислений, а также согласуется с имеющимися экспериментальными данными по фотоионизации углеродных систем. В работе используется атомная система единиц: $m = |e| = \hbar = 1$.

Нестационарная теория функционала плотности

В данной работе для точного расчета спектров ионизации исследуемых систем используется метод, основанный на нестационарной теории функционала плотности (TDDFT) [13]. Являясь обобщением стационарной теории функционала плотности (DFT) [24], метод TDDFT оперирует зависящими от времени уравнениями Кона–Шэма [13] и позволяет изучить временную зависимость различных одночастичных свойств многоэлектронной системы.

Расчеты, основанные на методах из первых принципов, проведены в линейном режиме в рамках дипольного приближения. Теория линейного отклика позволяет изучить вариацию данной физической величины при приложении слабого внешнего возмущения к многоэлектронной системе. В рамках такого подхода внешний потенциал, действующий на систему, может быть представлен как сумма стационарного вклада $v_{ext}^0(\mathbf{r})$ и возмущения $v'_{ext}(\mathbf{r}, t)$, зависящего от времени:

$$v_{ext}(\mathbf{r}, t) = v_{ext}^0(\mathbf{r}) + v'_{ext}(\mathbf{r}, t). \quad (1)$$

Приложение внешнего возмущения приводит к вариации электронной плотности системы. Таким образом, временная эволюция электронной плотности может быть представлена как сумма двух слагаемых, а именно

$$\rho(\mathbf{r}, t) = \rho_0(\mathbf{r}) + \delta\rho(\mathbf{r}, t),$$

где $\rho_0(\mathbf{r})$ – распределение плотности, соответствующее основному состоянию системы, а $\delta\rho(\mathbf{r}, t)$ описывает вариацию электронной плотности, вызванную возмущением $v'_{ext}(\mathbf{r}, t)$.

Для удобства вычисления спектров ионизации отклик системы на внешнее воз-

мущение рассматривается не во временном, а в частотном представлении. Для этого необходимо провести преобразование Фурье зависящих от времени величин. В линейном режиме Фурье-образ $\delta\rho(\mathbf{r}, t)$ выглядит следующим образом:

$$\delta\rho(\mathbf{r}, \omega) = \int \chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) v'_{ext}(\mathbf{r}', \omega) d\mathbf{r}', \quad (2)$$

где $v'_{ext}(\mathbf{r}', \omega)$ – Фурье-образ внешнего возмущения $v'_{ext}(\mathbf{r}, t)$, а $\chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega)$ – обобщенная восприимчивость системы.

В случае внешнего возмущения

$$v'_{ext}(\mathbf{r}, \omega) = -\mathbf{E}(\omega) \cdot \mathbf{r},$$

создаваемого однородным электрическим полем, Фурье-образ наведенного дипольного момента записывается в следующем виде:

$$d_i(\omega) = \sum_j \alpha_{ij}(\omega) E_j(\omega), \quad (3)$$

где индексы i, j обозначают декартовы компоненты; $\alpha_{ij}(\omega)$ есть тензор динамической поляризуемости, описывающий линейный отклик диполя на внешнее электрическое поле:

$$\alpha_{ij}(\omega) = -\int r_i \chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) r'_j d\mathbf{r} d\mathbf{r}', \quad (4)$$

а r_i, r'_j есть компоненты радиус-векторов \mathbf{r} и \mathbf{r}' .

Сечение фотоионизации выражается через мнимую часть $\alpha_{ij}(\omega)$ при помощи соотношения

$$\sigma(\omega) = \frac{4\pi\omega}{3c} \sum_j \text{Im} \alpha_{jj}(\omega), \quad (5)$$

где c – скорость света; суммирование проводится по диагональным элементам тензора поляризуемости.

В рамках метода, предложенного в работах [25, 26], вариация электронной плотности $\delta\rho(\mathbf{r}, \omega)$ выражается через так называемый оператор Лиувилля L :

$$(\omega - L) \cdot \delta\rho(\mathbf{r}, \omega) = [v'_{ext}(\mathbf{r}, \omega), \rho_0], \quad (6)$$

действие которого на вариацию $\delta\rho(\mathbf{r}, \omega)$ определяется как

$$L \cdot \delta\rho(\mathbf{r}, \omega) = [H_0, \delta\rho(\mathbf{r}, \omega)] + [v'_H(\mathbf{r}, \omega), \rho_0] + [v'_{xc}(\mathbf{r}, \omega), \rho_0], \quad (7)$$

где H_0 – одночастичный гамильтониан основного состояния системы, вычис-

ленного в рамках теории функционала плотности; $v'_H(\mathbf{r}, \omega)$, $v'_{xc}(\mathbf{r}, \omega)$ – линейные вариации электростатического и обменно-корреляционного потенциалов, соответственно [26].

В таком случае тензор поляризуемости $\alpha_{ij}(\omega)$ выражается через недиагональный матричный элемент резольвенты оператора Лиувилля L :

$$\alpha_{ij}(\omega) = -\langle r_i | (\omega - L)^{-1} \cdot [r_j, \rho_0] \rangle, \quad (8)$$

который вычисляется с помощью рекурсивного метода Ланцоша. Детали данного метода подробно описаны в работах [26, 27].

Плазмонное резонансное приближение

Для оценки вклада плазменных возбуждений в сечение ионизации углеродных наносистем в работе применяется следующий модельный подход. Исследуемые соединения представляются в виде центрально-

симметричных систем, в которых заряд равномерно распределен по сферическому слою (в случае фуллеренов) или по кольцу (для исследуемых углеводородов) конечной толщины

$$\Delta R = R_2 - R_1,$$

где $R_{1,2}$ – внутренний и внешний радиусы слоя, соответственно [12, 28 – 30].

Оптимизированная геометрия основного состояния соединений, полученная на основе методов *ab initio*, представлена для сравнения на рис. 1.

Поскольку во всех исследуемых соединениях, за исключением коронена, атомы углерода практически равноудалены от геометрического центра системы (см. рис. 1), для их описания в модельном приближении толщина слоя ΔR выбрана равной 1,5 Å, что примерно соответствует размеру атома углерода [29]. Коронен (рис. 1, д) в рамках

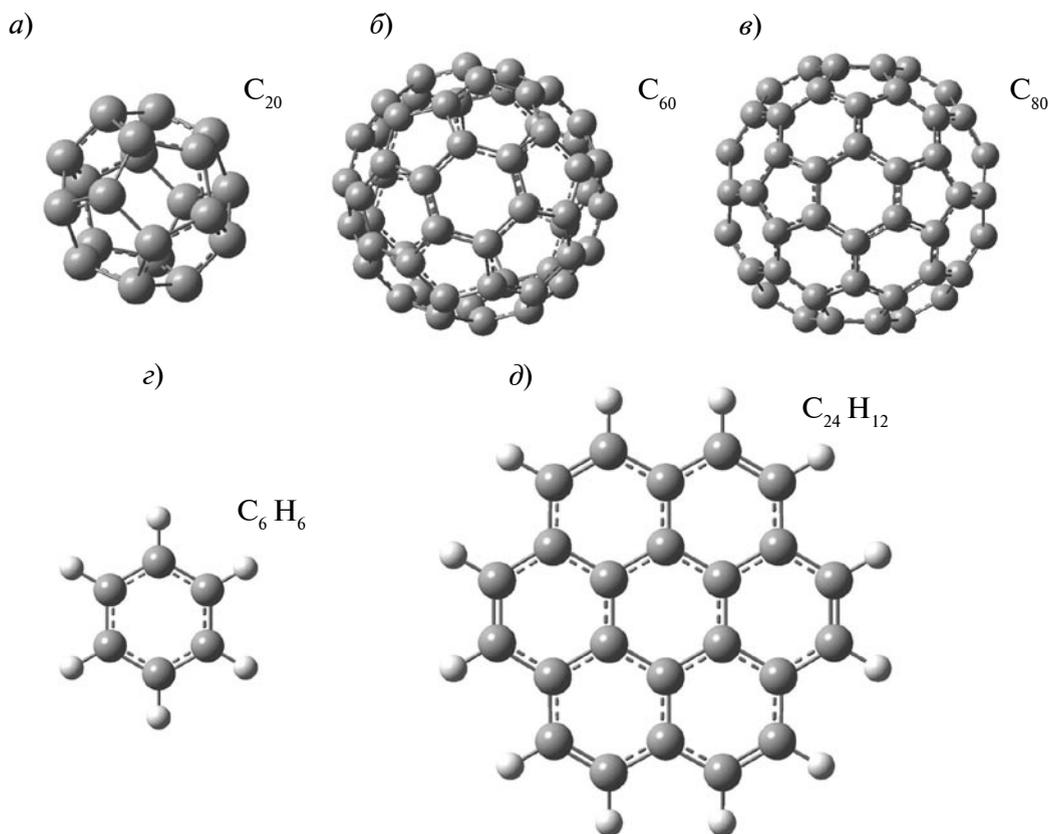


Рис. 1. Оптимизированная геометрия основного состояния фуллеренов C₂₀ (а), C₆₀ (б), C₈₀ (в), а также ароматических углеводородов: бензола C₆H₆ (г) и коронена C₂₄H₁₂ (д); вычислена при помощи методов из первых принципов

модельного подхода описывается как отрицательно заряженное кольцо большей толщины, $\Delta R = 3,4 \text{ \AA}$, чтобы тем самым правильно смоделировать геометрию системы.

За счет взаимодействия с однородным внешним полем $E(\omega)$ на внешней и внутренней поверхностях заряженного слоя возникает вариация электронной плотности $\delta\rho(\mathbf{r}, \omega)$. Эта вариация приводит к возникновению поверхностного плазмона, который имеет две нормальные моды: симметричную и антисимметричную [23, 28–30]. В работах [15, 16, 23] было показано, что в системе, взаимодействующей с однородным внешним электрическим полем, как это происходит при фотоионизации, может возникнуть только поверхностный плазмон. Однако при взаимодействии системы с неоднородным электрическим полем, создаваемом, например, при столкновениях с заряженными частицами, в системе также может возникнуть так называемый объемный плазмон [31] за счет локального перераспределения электронной плотности внутри заряженного сферического слоя [22].

В рамках плазмонного резонансного приближения [19–21] подразумевается, что основной вклад в сечение ионизации вносят коллективные электронные возбуждения. Одночастичные возбуждения не учитываются в приближении, поскольку одночастичные эффекты дают малый вклад по сравнению с коллективными модами [20, 31].

В рамках данного подхода динамическая поляризуемость $\alpha(\omega)$ характеризуется резонансным поведением в области частот, где преимущественно возбуждаются коллективные электронные моды. Резонансные пики в спектрах ионизации характеризуются некоторыми характерными значениями ширин, которые имеют квантовую природу и возникают за счет распада коллективной моды на некогерентную сумму одноэлектронных возбуждений [3]. Учитывая вклад π - и $(\sigma + \pi)$ -плазмонов, которые создаются, соответственно, только π - или σ - и π -делокализованными электронами углеродных наносистем, сечение фотоионизации $\sigma_{\infty} \text{Im } \alpha(\omega)$ определяется как сумма двух плазмонов:

$$\sigma(\omega) = \sigma^{\pi}(\omega) + \sigma^{\sigma+\pi}(\omega),$$

где вклад каждого плазмона определяется, в свою очередь, симметричной и антисимметричной модами:

$$\sigma^i(\omega) = \frac{4\pi\omega^2}{c} \frac{N_s^i \Gamma_s^i}{(\omega^2 - (\omega_s^i)^2)^2 + \omega^2 (\Gamma_s^i)^2} + \frac{4\pi\omega^2}{c} \frac{N_a^i \Gamma_a^i}{(\omega^2 - (\omega_a^i)^2)^2 + \omega^2 (\Gamma_a^i)^2}, \quad (9)$$

где индекс i обозначает π - или $(\sigma + \pi)$ -плазмон.

В представленном выше выражении ω обозначает энергию фотона, ω_s^i , ω_a^i — соответственно резонансные частоты симметричной и антисимметричной мод двух плазмонов; Γ_s^i , Γ_a^i — соответствующие ширины плазмонных резонансов; параметры N_s^i и N_a^i задают число электронов, которые вовлечены в каждое коллективное возбуждение.

Эти величины должны удовлетворять равенству

$$N_s^{\sigma+\pi} + N_a^{\sigma+\pi} + N_s^{\pi} + N_a^{\pi} = N,$$

где N — полное число делокализованных электронов в системе.

Считается, что в процесс формирования облака делокализованных электронов в фуллеренах и ароматических углеводородах вносят вклад по четыре валентных $2s^2 2p^2$ -электрона от каждого атома углерода. Таким образом, для описания исследуемых фуллеренов в данной работе используются следующие значения параметра N : 80 для C_{20} , 240 для C_{60} , 320 для C_{80} . В случае бензола и коронена число делокализованных электронов N составляет, соответственно, 27 и 99, что вызвано небольшим перераспределением заряда внутри систем. Анализ проведенных квантовохимических расчетов показывает, что в молекуле бензола парциальный заряд каждого атома водорода равен приблизительно $+0,5e$, в то время как каждый атом углерода получает дополнительный отрицательный заряд $-0,5e$. В коронене парциальный заряд каждого атома водорода составляет $+0,23e$. Таким образом, суммарный дополнительный отрицательный заряд, который в обоих соединениях переносится с атомов водорода на

атомы углерода, равен примерно $-3e$; это аналогично участию трех дополнительных электронов в формировании облака делокализованных электронов.

Частоты коллективных возбуждений ω_s^i и ω_a^i определяются как [28–30]:

$$\omega_{s/a}^{\sigma+\pi} = \omega_0 + \left[\frac{N_{s/a}^{\sigma+\pi}}{2(R_2^3 - R_1^3)} (3 \mp \sqrt{1 + 8\xi^3}) \right]^{1/2};$$

$$\omega_{s/a}^{\pi} = \left[\frac{N_{s/a}^{\pi}}{2(R_2^3 - R_1^3)} (3 \mp \sqrt{1 + 8\xi^3}) \right]^{1/2}, \quad (10)$$

где знаки плюс и минус соответствуют симметричной и антисимметричной моде, а $\xi = R_1 / R_2$ — отношение внутреннего к внешнему радиусу заряженного слоя.

Слагаемое ω_0 определяет энергию, начиная с которой все $(\sigma + \pi)$ -электроны могут считаться делокализованными и участвовать в коллективных возбуждениях [29]. При энергиях возбуждения ниже ω_0 некоторые валентные электроны по-прежнему являются связанными и, следовательно, не принимают участия в формировании плазмонных возбуждений. Как и в статье [29], в данной работе использовалось значение $\omega_0 = 14$ эВ при расчете спектров ионизации фуллеренов; для бензола и коронана использовались значения $\omega_0 = 6$ и 9 эВ, соответственно.

Метод расчета сечений ионизации

Расчет спектров фотоионизации углеродных наносистем при помощи методов из первых принципов проводился по следующей схеме. Геометрия основного состояния исследуемых соединений оптимизировалась с использованием вычислительного пакета Gaussian 09. Процедура оптимизации проводилась в приближении локальной плотности (LDA) с использованием валентно-расщепленного трехэкспоненциального базисного набора 6-311+G(d) с дополнительным набором поляризационных и диффузионных функций. Для учета обменных и корреляционных поправок использовался обменный функционал Слэтера [24], а также так называемый локальный функционал Пердюю [32]. Затем проводился повторный самосогласованный расчет основного состояния систем, выполненный при помощи вычислительного пакета QuantumEspresso [33], основанного на методе псевдопотенциала в базисе плоских волн. Для проведения самосогласованного расчета всех исследуемых систем была выбрана квадратная ячейка размером $20 \times 20 \times 20$ Å, а также использовался параметр E_{cut} — энергия обрезки плоских волн, используемых в разложении электронной волновой функции, равный 30 ридбергам. Таким образом, в

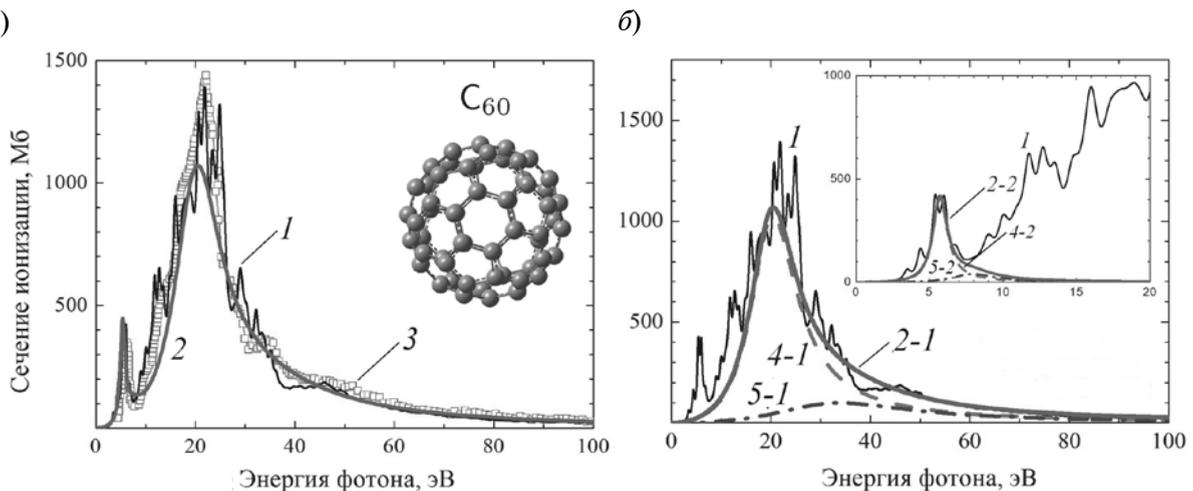


Рис. 2. Анализ рассчитанных (1, 2) спектров фотоионизации фуллерена C_{60} в сравнении с экспериментальным (3) из работы [9]: а — сечение фотоионизации, вычисленное в рамках квантовохимического (1) и классического (2) подходов в сравнении с экспериментом; б — вклады симметричной (4-1, 4-2) и антисимметричной (5-1, 5-2) мод в $(\sigma+\pi)$ - (2-1) и π - (2-2) плазмоны (на вставке — данные для π -плазмона)

разложении учитывались все плоские волны с энергией, меньшей или равной E_{cut} . Спектры фотоионизации были получены при помощи модуля TDDFT [34], входящего в вычислительный пакет Quantum-Espresso [33].

Результаты расчетов и их обсуждение

В данном разделе представлены результаты расчета спектров фотоионизации исследуемых фуллеренов и ароматических углеводородов. На рис. 2 представлены спектры фотоионизации фуллерена C_{60} , вычисленные в рамках квантовохимического (*ab initio*) и классического подходов (кривые 1 и 2 на рис. 2, а, соответственно) в области энергий возбуждения до 100 эВ. Основная резонансная структура, представленная на рис. 2, а образуется за счет коллективных осцилляций σ - и π -электронов системы, в то время как пик в низкоэнергетической области спектра связан с коллективным возбуждением только π -электронов.

Как видно из рис. 2, а, плазмонное резонансное приближение достоверно описывает основные особенности спектра, такие как ширина и положение плазмонных резонансных пиков. Метод TDDFT позволяет выявить более детальную структуру спектра, которая проявляется в виде ряда индивидуальных пиков, образованных поверх плазмонных резонансов. Анализ спектра, вычисленного при помощи плазмонного резонансного приближения, показывает, что около 195 из 240 валентных электронов молекулы C_{60} принимают участие в формировании возбуждений с энергией до 100 эВ. При этом около девяти π -электронов вовлечены в низкоэнергетическое коллективное возбуждение ниже 10 эВ (см. вставку на рис. 2, б). На рис. 2, а теоретические кривые сравниваются с результатами экспериментальных измерений фотоионизации молекулы C_{60} [9] (кривая 3 на рис. 2, а).

Рис. 2, б показывает отдельный вклад $(\sigma + \pi)$ - и π -плазмонов. Кривые 4-1, 5-1 и 4-2, 5-2 показывают, соответственно, вклады симметричной и антисимметричной мод в $(\sigma + \pi)$ - и π -плазмоны. Из рисунка видно, что основной вклад в плазмонные возбуждения, возникающие в процессе фотоио-

Параметры плазмонов (эВ), используемые при расчете спектра фотоионизации фуллерена C_{60}

Плазмон	ω_s	Γ_s	ω_a	Γ_a
$(\sigma + \pi)$ -	20,3	11,4	33,5	33,2
π -	5,8	1,2	7,9	3,5

Обозначения: ω_s, ω_a – резонансные частоты симметричной и антисимметричной мод плазмонов; Γ_s, Γ_a – соответствующие ширины плазмонных резонансов.

низации, вносит симметричная мода (4-1, 4-2) поверхностного плазмона, в то время как антисимметричная мода (5-1, 5-2) дает лишь небольшой вклад в резонансные пики. Резонансные частоты ω_s и ω_a двух мод $(\sigma + \pi)$ - и π -плазмонов, а также соответствующие ширины плазмонных резонансов, Γ_s и Γ_a представлены в таблице. Ширина симметричной моды $(\sigma + \pi)$ -плазмона, равная $\Gamma_s^{\sigma+\pi} = 11,4$ эВ, соответствует экспериментальным значениям, полученным из экспериментов по фотоионизации и неупругому рассеянию электронов на нейтральной молекуле C_{60} [5, 11]. Для антисимметричной моды в данной работе используется значение $\Gamma_a^{\sigma+\pi} = 33,2$ эВ, которое соответствует значениям ширины второго плазмонного резонанса, полученным в работе по фотоионизации ионов C_{60}^{q+} ($q = 1 - 3$) [8].

Спектры фотоионизации фуллеренов C_{20} и C_{80} представлены на рис. 3. Аналогично спектру молекулы C_{60} основной вклад в спектры ионизации других фуллеренов вносят возбуждения, в которые вовлечены оба типа делокализованных электронов, что выражается заметным широким пиком при энергии возбуждения около 20 эВ. При этом основной вклад в доминирующий пик вносит симметричная мода поверхностного плазмона. Анализ расчетов показывает, что два узких пика шириной $\sim 1,5$ эВ, расположенных в спектре молекулы C_{20} при энергиях возбуждения около 5 и 10 эВ, создаются за счет колебания двух и пяти π -электронов, соответственно, а в узкий низкоэнергетический пик в спектре молекулы C_{80} вносят вклад около двенадцати π -электронов.

Спектры фотоионизации ароматиче-

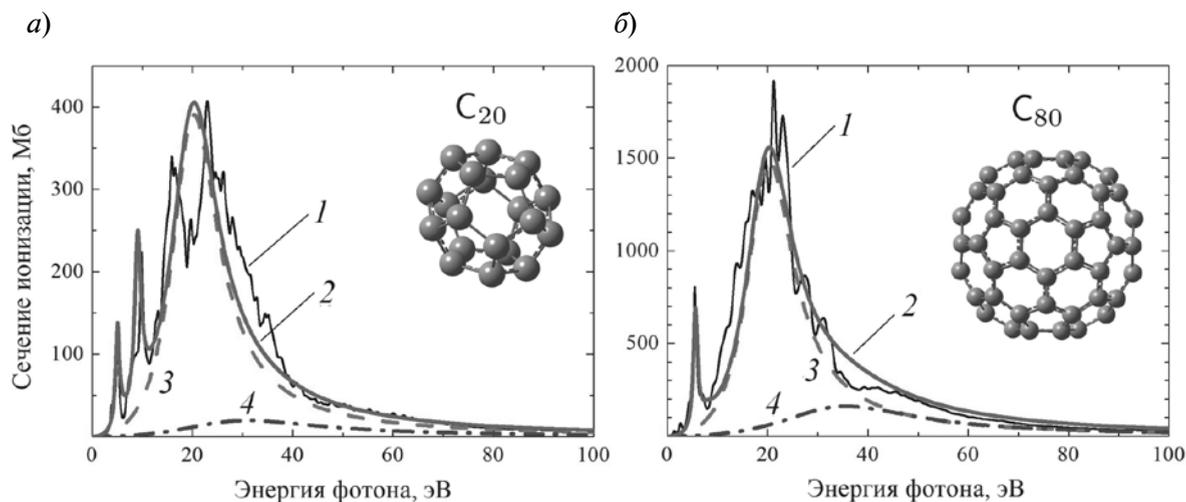


Рис. 3. Рассчитанные спектры фотоионизации фуллеренов C_{20} (а) и C_{80} (б), полученные в рамках квантовохимического (1) и классического (2) подходов; 3, 4 – вклады симметричной и антисимметричной мод в коллективное возбуждение, создаваемое $(\sigma + \pi)$ -электронами системы

ских углеводородов аналогичны спектрам фуллеренов. На рис. 4, а приведен спектр простейшего ароматического соединения – бензола. Спектр более сложного соединения – коронена, представляющего собой полициклический ароматический углеводород, состоящий из шести бензольных колец, представлен на рис. 4, б.

Как и в случае фуллеренов, спектры углеводородов характеризуются несколькими резонансными пиками. Наиболее

заметный пик, расположенный при энергиях возбуждения около 15 – 20 эВ, соответствует коллективному возбуждению $(\sigma + \pi)$ -электронов, в то время как возбуждения π -электронов характеризуются одним (в случае бензола) или двумя (в случае коронена) очень узкими (шириной порядка 0,7 эВ) пиками в области 5 – 10 эВ. Анализ спектра ионизации бензола, вычисленного в плазмонном резонансном приближении, показывает, что все 27 делокализованных

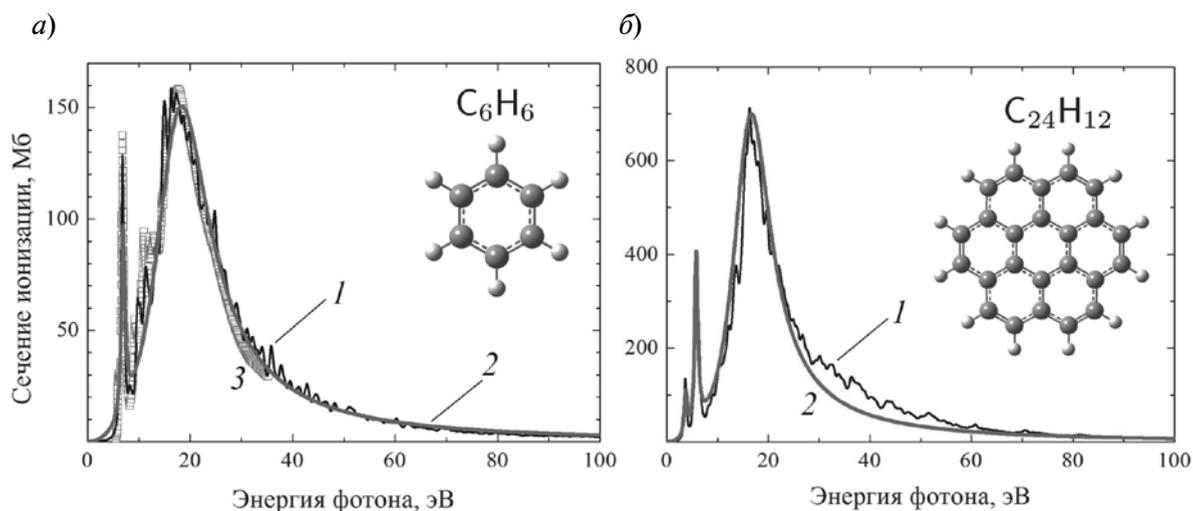


Рис. 4. Рассчитанные спектры фотоионизации (1, 2) бензола (а) и коронена (б), полученные в рамках квантовохимического (1) и классического (2) подходов; 3 – экспериментальный спектр бензола из работы [35]

электронов системы принимают участие в формировании возбуждений с энергией до 100 эВ, при этом всего один π -электрон участвует в низкоэнергетическом возбуждении с энергией порядка 6 эВ. В случае корона возбуждения до 100 эВ вызваны участием 94 из 99 делокализованных электронов, а в низкоэнергетические пики, расположенные при энергиях 3,5 эВ и 6,0 эВ, вносят вклад один и четыре π -электрона, соответственно.

Итак, в данной работе проведено исследование электронных возбуждений, возникающих в процессе фотоионизации углеродных наносистем, таких как фуллерены C_n и ароматические углеводороды C_nH_m . Расчет спектров фотоионизации исследуемых соединений проведен в рамках методов из первых принципов, а также в рамках модельного подхода, основанного на плазмонном резонансном приближении. Показано, что основной вклад в спектры фотоионизации углеродных со-

единений вносят плазмоны – коллективные электронные возбуждения, которые проявляются в спектрах в виде заметных резонансных пиков.

Представленные спектры определяются в первую очередь широкой резонансной структурой, расположенной при энергиях возбуждения 15–25 эВ. Данный резонанс в спектрах ионизации образуется за счет коллективных осцилляций σ - и π -делокализованных электронов углеродных систем. Спектры также характеризуются наличием одного или нескольких гораздо более узких (от 5 до 10 эВ) пиков в низкоэнергетической области спектра, которые связаны с коллективным возбуждением только π -электронов.

В работе показано, что спектры, полученные в рамках модельного подхода, находятся в хорошем согласии с результатами более точных квантовохимических вычислений, а также согласуется с имеющимися экспериментальными данными по фотоионизации углеродных систем.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Sattler, K.D.** Handbook of nanophysics: clusters and fullerenes [Text] / K.D. Sattler. – Boca Raton: CRC Press, 2010. – 909 p.
2. **Sattler, K.D.** Handbook of nanophysics: nanotubes and nanowires [Text] / K.D. Sattler. – Boca Raton: CRC Press, 2010. – 784 p.
3. **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.
4. **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.
5. **Hertel, I.V.** Giant plasmon excitations 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.
6. **Berkowitz, J.** Sum rules and the photoabsorption cross section of C_{60} [Text] / J. Berkowitz // J. Chem. Phys. – 1999. – Vol. 111. – P. 1446–1453.
7. **Reinköster, A.** The photoionization and fragmentation of C_{60} in the energy range 26–130 eV [Text] / A. Reinköster, S. Korica, G. Prumper [et al.] // J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. – 2004. – Vol. 37. – P. 2135–2144.
8. **Scully, S.W.J.** Photoexcitation of a volume plasmon in C_{60} ions [Text] / S.W.J. Scully, E.D. Emmons, M.F. Gharaibeh [et al.] // Phys. Rev. Lett. – 2005. – Vol. 94. – P. 065503-(1–4).
9. **Kafle, B.P.** Absolute total photoionization cross section of C_{60} 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)
10. **Keller, J.W.** Electron energy loss spectroscopy of C_{60} [Text] / J.W. Keller, M.A. Coplan // Chem. Phys. Lett. – 1992. – Vol. 193. – P. 89–92.
11. **Gerchikov, L.G.** Diffraction of fast electrons on the fullerene C_{60} molecule [Text] / L.G. Gerchikov, P.V. Efimov, V.M. Mikoushkin [et al.] // Phys. Rev. Lett. – 1998. – Vol. 81. – P. 2707–2710.
12. **Verkhovtsev, A.V.** Interplay of the volume and surface plasmons in the electron energy loss spectra of C_{60} [Text] / A.V. Verkhovtsev, A.V. Korol, A.V. Solov'yov [et al.] // J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. – 2012. – Vol. 45. – P. 141002-(1–6).
13. **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.
14. **Lundqvist, S.** Theory of the inhomogeneous electron gas [Text] / S. Lundqvist, N.H. March. – New York: Plenum Press, 1983. – 416 p.
15. **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)
16. **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).
17. **Martins J.L.** Analysis of occupied and empty electronic states in C_{60} [Text] / J.L. Martins, N. Troullier, J.H. Weaver // *Chem. Phys. Lett.* – 1991. – Vol. 180. – P. 457–460.
18. **Haddon R.C.** Electronic structure and bonding in icosahedral C_{60} [Text] / R.C. Haddon, L.E. Brus, K. Raghavachari // *Chem. Phys. Lett.* – 1986. – Vol. 125. – P. 459–464.
19. **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.
20. **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.
21. **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.
22. **Bolognesi, P.** Collective excitations in the electron energy loss spectra of C_{60} [Text] / P. Bolognesi, A. Ruocco, L. Avaldi [et al.] // *Eur. Phys. J. D*. – 2012. – Vol. 66. – P. 254-(1–9).
23. **Korol, A.V.** Comment on «Photoexcitation of a volume plasmon in C_{60} ions» [Text] / A.V. Korol, A.V. Solov'yov // *Phys. Rev. Lett.* – 2007. – Vol. 98. – P. 179601.
24. **Kohn, W.** Self-consistent equations including exchange and correlation effects [Text] / W. Kohn, L.J. Sham // *Phys. Rev.* – 1965. – Vol. 140. – P. A1133–A1138.
25. **Walker, B.** Efficient approach to time-dependent density-functional perturbation theory for optical spectroscopy [Text] / B. Walker, A.M. Saitta, R. Gebauer [et al.] // *Phys. Rev. Lett.* – 2006. – Vol. 96. – P. 113001-(1–4).
26. **Rocca, D.** Turbo charging time-dependent density-functional theory with Lanczos chains [Text] / D. Rocca, R. Gebauer, Y. Saad [et al.] // *J. Chem. Phys.* – 2008. – Vol. 128. – P. 154105-(1–14)
27. **Walker, B.** Ultrasoft pseudopotentials in time-dependent density-functional theory [Text] / B. Walker, R. Gebauer // *J. Chem. Phys.* – 2007. – Vol. 127. – P. 164106-(1–9).
28. **Lambin, Ph.** Polarization waves and van der Waals cohesion of C_{60} fullerite [Text] / Ph. Lambin, A.A. Lucas, J.-P. Vigneron // *Phys. Rev. B*. – 1992. – Vol. 46. – P. 1794–1803.
29. **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.
30. **Lo, S.** Dynamical screening of an atom confined within a finite-width fullerene [Text] / S. Lo, A.V. Korol, A.V. Solov'yov // *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* – 2007. – Vol. 40. – P. 3973–3981.
31. **Gerchikov, L.G.** Surface- and volume-plasmon excitations in electron inelastic scattering on metal clusters [Text] / L.G. Gerchikov, A.N. Ipatov, R.G. Polozkov [et al.] // *Phys. Rev. A*. – 2000. – Vol. 62. – P. 043201-(1–8).
32. **Perdew, J.P.** Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems [Text] / J.P. Perdew, A. Zunger // *Phys. Rev. B*. – 1981. – Vol. 23. – P. 5048–5079.
33. **Malcioglu, O.B.** TurboTDDFT – A code for the simulation of molecular spectra using the Liouville-Lanczos approach to time-dependent density-functional perturbation theory [Text] / O.B. Malcioglu, R. Gebauer, D. Rocca [et al.] // *Comp. Phys. Commun.* – 2011. – Vol. 182. – P. 1744–1754.
34. **Giannozzi, P.** Quantum espresso: a modular and open-source software project quantum simulations of materials [Text] / P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini [et al.] // *J. Phys.: Cond. Mat.* – 2009. – Vol. 21. – P. 395502-(1–19).
35. **Koch, E.E.** Optical absorption of benzene vapour for photon energies from 6 eV to 35 eV [Text] / E.E. Koch, A. Otto // *Chem. Phys. Lett.* – 1972. – Vol. 12. – P. 476–480.

REFERENCES

1. **Sattler K.D.** Handbook of nanophysics: clusters and fullerenes. Boca Raton: CRC Press, 2010, 909 p.
2. **Sattler K.D.** Handbook of nanophysics: nanotubes and nanowires. Boca Raton: CRC Press, 2010, 784 p.
3. **Solov'yov A.V.** Plasmon excitations in metal clusters and fullerenes. *Int. J. Mod. Phys. B*, 2005, Vol. 19, pp. 4143–4184.
4. **Bertsch G.F., Bulgac A., Tomanek D. et al.** Collective plasmon excitations in C_{60} clusters. *Phys. Rev. Lett*, 1991, Vol. 67, pp. 2690–2693.
5. **Hertel I.V., Steger H., de Vries J. et al.** Giant plasmon excitations in free C_{60} and C_{70} molecules studied by photoionization. *Phys. Rev. Lett*, 1992, Vol. 68, pp. 784–787.
6. **Berkowitz J.** Sum rules and the photoabsorption cross section of C_{60} . *J. Chem. Phys*, 1999, Vol. 111,

pp. 1446–1453.

7. **Reinköster A., Korica S., Prumper G. et al.** The photoionization and fragmentation of C_{60} in the energy range 26–130 eV. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 2004, Vol. 37, pp. 2135–2144.

8. **Scully S.W.J., Emmons E.D., Gharaibeh M.F. et al.** Photoexcitation of a volume plasmon in C_{60} ions. *Phys. Rev. Lett.*, 2005, Vol. 94, pp. 065503-(1–4).

9. **Kafle B.P., Katayanagi H., Proadhan M. et al.** Absolute total photoionization cross section of C_{60} in the range of 25–120 eV: revisited. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 2008, Vol. 77, pp. 014302-(1–5)

10. **Keller J.W., Coplan M.A.** Electron energy loss spectroscopy of C_{60} . *Chem. Phys. Lett.*, 1992, Vol. 193, pp. 89–92.

11. **Gerchikov L.G., Efimov P.V., Mikoushkin V.M. et al.** Diffraction of fast electrons on the fullerene C_{60} molecule. *Phys. Rev. Lett.*, 1998, Vol. 81, pp. 2707–2710.

12. **Verkhovtsev A.V., Korol A.V., Solov'yov A.V. et al.** Interplay of the volume and surface plasmons in the electron energy loss spectra of C_{60} . *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 2012, Vol. 45, pp. 141002-(1–6).

13. **Runge E., Gross E.K.U.** Density-functional theory for time-dependent systems. *Phys. Rev. Lett.*, 1984, Vol. 52, pp. 997–1000.

14. **Lundqvist S., March N.H.** Theory of the inhomogeneous electron gas, New York: Plenum Press, 1983, 416 p.

15. **Connerade J.-P., Solov'yov A.V.** Formalism for multiphoton plasmon excitation in jellium clusters. *Phys. Rev. A*, 2002, Vol. 66, p. 013207(1–16)

16. **Verkhovtsev A.V., Korol A.V., Solov'yov A.V.** Formalism of collective electron excitations in fullerenes. *Eur. Phys. J. D*, 2012, Vol. 66, p. 253-(1–11).

17. **Martins J.L., Troullier N., Weaver J.H.** Analysis of occupied and empty electronic states in C_{60} . *Chem. Phys. Lett.*, 1991, Vol. 180, pp. 457–460.

18. **Haddon R.C., Brus L.E., Raghavachari K.** Electronic structure and bonding in icosahedral C_{60} . *Chem. Phys. Lett.*, 1986, Vol. 125, pp. 459–464.

19. **Gerchikov L.G., Solov'yov A.V., Connerade J.-P. et al.** Scattering of electrons on metal clusters and fullerenes. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 1997, Vol. 30, pp. 4133–4161.

20. **Gerchikov L.G., Ipatov A.N., Solov'yov A.V.** Many-body treatment of electron inelastic scattering on metal clusters. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 1997, Vol. 30, pp. 5939–5959.

21. **Gerchikov L.G., Ipatov A.N., Solov'yov A.V. et al.** Excitation of multipole plasmon resonances in clusters by fast electron impact. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 1998, Vol. 31, pp. 3065–3077.

22. **Bolognesi P., Ruocco A., Avaldi L. et al.** Collective excitations in the electron energy loss spectra of C_{60} . *Eur. Phys. J. D*, 2012, Vol. 66, p. 254-(1–9).

23. **Korol A.V., Solov'yov A.V.** Comment on «Photoexcitation of a volume plasmon in C_{60} ions». *Phys. Rev. Lett.*, 2007, Vol. 98, p. 179601.

24. **Kohn W., Sham L.J.** Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.*, 1965, Vol. 140, pp. A1133–A1138.

25. **Walker B., Saitta A.M., Gebauer R. et al.** Efficient approach to time-dependent density-functional perturbation theory for optical spectroscopy. *Phys. Rev. Lett.*, 2006, Vol. 96, pp. 113001-(1–4).

26. **Rocca D., Gebauer R., Saad Y. et al.** Turbo charging time-dependent density-functional theory with Lanczos chains. *J. Chem. Phys.*, 2008, Vol. 128, p. 154105-(1–14)

27. **Walker B., Gebauer R.** Ultrasoft pseudopotentials in time-dependent density-functional theory. *J. Chem. Phys.*, 2007, Vol. 127, p. 164106-(1–9).

28. **Lambin Ph., Lucas A.A., Vigneron J.-P.** Polarization waves and van der Waals cohesion of C_{60} fullerite. *Phys. Rev. B*, 1992, Vol. 46, pp. 1794–1803.

29. **Östling D., Apell P., Rosen A.** Theory for collective resonances of the C_{60} molecule. *Europhys. Lett.*, 1993, Vol. 21, pp. 539–544.

30. **Lo S., Korol A.V., Solov'yov A.V.** Dynamical screening of an atom confined within a finite-width fullerene. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 2007, Vol. 40, pp. 3973–3981.

31. **Gerchikov L.G., Ipatov A.N., Polozkov R.G. et al.** Surface- and volume-plasmon excitations in electron inelastic scattering on metal clusters. *Phys. Rev. A*, 2000, Vol. 62, pp. 043201-(1–8).

32. **Perdew J.P., Zunger A.** Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Phys. Rev. B*, 1981, Vol. 23, pp. 5048–5079.

33. **Malcioglu O.B., Gebauer R., Rocca D. et al.** turboTDDFT – A code for the simulation of molecular spectra using the Liouville-Lanczos approach to time-dependent density-functional perturbation theory. *Comp. Phys. Commun.*, 2011, Vol. 182, pp. 1744–1754.

34. **Giannozzi P., Baroni S., Bonini N. et al.** QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project quantum simulations of materials. *J. Phys.: Cond. Mat.*, 2009, Vol. 21, p. 395502-(1–19).

35. **Koch E.E., Otto A.** Optical absorption of benzene vapour for photon energies from 6 eV to 35 eV. *Chem. Phys. Lett.*, 1972, Vol. 12, pp. 476–480.

ВЕРХОВЦЕВ Алексей Валерьевич — аспирант кафедры экспериментальной физики Санкт-Петербургского государственного политехнического университета.

195251, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29

verkhovtsev@physics.spbstu.ru

КОРОЛЬ Андрей Владимирович — кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики Санкт-Петербургского государственного морского технического университета.

198262, г. Санкт-Петербург, Ленинский пр., 101.

verkhovtsev@physics.spbstu.ru

СОЛОВЬЁВ Андрей Владимирович — доктор физико-математических наук, профессор кафедры экспериментальной физики Санкт-Петербургского государственного политехнического университета, ведущий научный сотрудник Физико-технического института им. А.Ф. Иоффе РАН.

195251, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29

verkhovtsev@physics.spbstu.ru