

# Плазменные колебания в молекулах фуллеренов в приближении случайных фаз

© Р.Ф. Ахметьянов, Е.С. Шиховцева, Г.С. Ломакин

Институт физики молекул и кристаллов Российской академии наук,  
Уфа, Россия

E-mail: elshik@anrb.ru

(Поступила в Редакцию 10 декабря 2008 г.  
В окончательной редакции 26 марта 2009 г.)

Представлен метод расчета плотности мод плазменных возбуждений в молекулах фуллеренов, позволяющий по сравнению с предлагавшимися ранее моделями более точно описывать особенности спектров. Расчет основан на учете совокупного вклада электронов  $\pi$  и  $\sigma$  в формирование спектров коллективных колебаний молекул. Это дает возможность рассматривать фуллереновые молекулы с произвольной симметрией и произвольными заместителями. Сравнительный анализ экспериментальных кривых резонансного захвата электронов и результатов численного моделирования для молекул  $C_{60}$ ,  $C_{70}$ ,  $C_{76}$  показал совпадение не только основных максимумов, но и диапазона образования отрицательных ионов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты № 06-03-72007-МНТИ\_а и 08-02-97910-р\_поволжье\_а).

PACS: 71.10.-w, 73.22.Lp

Исследования электронного захвата молекулами фуллеренов уже в первых экспериментах [1–3] показали необычайно широкий диапазон энергий электронов (0–15 eV), в котором в газовой фазе образуются отрицательные молекулярные ионы (ОМИ), причем выделяются четко выраженный „тепловой“ резонанс и широкая кривая эффективного выхода ОМИ колоколообразной формы. Такое необычное электронное присоединение фуллеренами объясняется возбуждением в них коллективных электронных колебаний, когда налетающий избыточный электрон тратит на возбуждение плазменных колебаний всю энергию и с близкой к нулю энергией сам захватывается молекулой. Подобный механизм образования долгоживущих ОМИ для молекул известен как резонанс Фешбаха с электронным и/или колебательным возбуждением молекулы-мишени при условии положительной величины сродства к электрону в основном или возбужденном электронном состоянии. Однако абсолютные величины энергий в том и другом случаях существенно отличаются друг от друга — энергия коллективного электронного возбуждения может во много раз превышать энергию электронного и колебательного переходов. Поведение систем с высокой степенью симметрии, подобных  $C_{60}$ , хорошо описывается в рамках гидродинамической модели [4], но, как показали результаты численных расчетов для высших фуллеренов и их производных, верхняя граница спектра плазменных возбуждений в них практически не сдвигается в сторону увеличения, что не согласуется с экспериментальными данными. Предположительно это связано с недостаточно корректным учетом роли основных электронов. Действительно, в высших фуллеренах с существенным отклонением формы молекул от сферической и с наличием большого количества изомеров, а также

в фуллеренах со сложными заместителями происходит эффективное смешивание  $\pi$ - и  $\sigma$ -валентных электронов, и учет вклада лишь  $\pi$ -электронов в спектр коллективных возбуждений [4] недостаточен. Из-за невозможности разделения  $\pi$ - и  $\sigma$ -электронов отдельное рассмотрение вклада  $\pi$ - и  $\sigma$ -жидкостей [5] подобно тому, как это было предложено еще в работе [6], является тоже достаточно грубым приближением. В предложенном в настоящей работе квантово-полевом подходе учитывается вклад всех электронов.

Для расчета коллективных плазменных возбуждений [7–9] воспользуемся интегральным уравнением Дайсона для функции Грина  $F(x, y)$  векторного потенциала взаимодействия электронов в приближении случайных фаз, полюса которой и определяют спектр плазменных колебаний

$$F(x, y) = \Phi(x - y) + \iint dz_1 dz_2 \Phi(x - z_1) G_2(z_1, z_2) G_2(z_2, z_1) F(z_2, y). \quad (1)$$

Здесь и далее под координатами, например  $x$ , будем подразумевать совокупность их радиус-векторов  $\mathbf{x}$  и времени  $t_x$ , а интегрирование — как  $\int dx = \int d^3\mathbf{x} \int dt_x$ ;  $\Phi(x - y) = \frac{1}{2} \frac{e^2}{|\mathbf{x} - \mathbf{y}|}$  — парное кулоновское взаимодействие между двумя электронами в точках  $x$  и  $y$ ,  $G_2(x, y)$  — полная функция Грина электронов для стационарной системы с фиксированным числом частиц  $N$  [7]

$$G_2(x, y) = \frac{1}{2\pi\hbar} \sum_n \int d\omega \psi_n^{(2)}(\mathbf{x}) \psi_n^{*(2)}(\mathbf{y}) \times \left[ \frac{N_F(n)}{\omega - E_n^{(2)} - i\delta} + \frac{1 - N_F(n)}{\omega - E_n^{(2)} + i\delta} \right] e^{-i\frac{\omega(t_x - t_y)}{\hbar}}. \quad (2)$$

Здесь  $\psi_n^{(2)}(\mathbf{x})$  и  $E_n^{(2)}$  — хартри-фоковские волновые функции и значения энергии электронов во внешнем поле ионов молекулярного остова (каркаса) молекулы. Число заполненных уровней в системе  $N_F(n)$  определяется условием

$$N_F(n) = \begin{cases} 1, & n < N_F, \\ 0, & n > N_F. \end{cases}$$

Для определения хартри-фоковских волновых функции  $\psi_n^{(2)}(\mathbf{x})$  и значения энергии  $E_n^{(2)}$  используем следующий подход. Представим, что электроны не взаимодействуют друг с другом и находятся под действием внешнего кулоновского поля остова молекулы. В качестве начального базиса возьмем водородоподобные волновые функции  $\psi_\mu^{(0)}(\mathbf{x})$

$$\psi_\mu^{(0)}(\mathbf{x}) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\Omega), \quad E_\mu^{(0)} = \frac{Z^2}{n^2}, \quad (3)$$

где под  $\mu$  подразумевается совокупность квантовых чисел  $n, l, m$ . Выбор такого базиса связан с тем, что молекулы фуллерена имеют почти сферически-симметричное поле ионов остова.

Далее используем волновые функции первого приближения, учитывающие отклонения от сферической симметрии вида

$$\psi_\lambda^{(1)}(\mathbf{x}) = \sum_\mu a_{\mu\lambda} \psi_\mu^{(0)}(\mathbf{x}). \quad (4)$$

Здесь и далее суммирование по  $\mu$  означает суммирование по всем квантовым числам  $n, l, m$ , т.е.  $\sum_\mu (\dots) = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{l=0}^n \sum_{m=-l}^{m=l} (\dots)$ . Коэффициенты в (4) определяются следующим уравнением:

$$(E_\lambda^{(1)} - E_{\mu_1}^{(0)}) a_{\mu_1\lambda} = \sum_{\mu_2} A_{\mu_1\mu_2} a_{\mu_2\lambda}, \quad (5)$$

а матричный элемент

$$A_{\mu_1\mu_2} = 2 \int d^3\mathbf{x} \psi_{\mu_1}^{*(0)}(\mathbf{x}) \psi_{\mu_2}^{(0)}(\mathbf{x}) \left\{ \sum_{i=1}^N \frac{Z_i}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}_i|} - \frac{Z}{|\mathbf{x}|} \right\}. \quad (6)$$

Уравнение (5) есть уравнение на собственные значения энергии  $E_\lambda^{(1)}$  и функции для невзаимодействующих электронов во внешнем кулоновском поле ядер атомов углерода. Первый член в фигурных скобках в (6) есть кулоновское поле в точке  $\mathbf{x}$ , создаваемое ядрами углеродов зарядом  $Z_i$  в точках  $\mathbf{x}_i$ , а второй член появляется из-за выбора представления (3).

С учетом взаимодействия между электронами волновая функция электронов в (2) имеет вид

$$\psi_n^{(2)}(\mathbf{x}) = \sum_\lambda b_{\lambda n} \psi_\lambda^{(1)}(\mathbf{x}), \quad (7)$$

коэффициенты  $b_{\lambda n}$  и собственные значения  $E_n^{(2)}$  определяются уравнением

$$[E_{\lambda_1}^{(1)} - E_n^{(2)}] b_{\lambda_1 n} = \sum_{\lambda_2} B_{\lambda_1\lambda_2} b_{\lambda_2 n}. \quad (8)$$

Здесь хартри-фоковский матричный элемент  $B_{\lambda_1\lambda_2}$  равен

$$B_{\lambda_1\lambda_2} = \sum_{\lambda=1}^{N_F} \left\{ \begin{aligned} &+ \iint d^3\mathbf{x} d^3\mathbf{y} \psi_{\lambda_1}^{*(1)}(\mathbf{x}) \psi_{\lambda_2}^{(1)}(\mathbf{x}) \Phi(x-y) \psi_\lambda^{*(1)}(\mathbf{y}) \psi_\lambda^{(1)}(\mathbf{y}) \\ &- \iint d^3\mathbf{x} d^3\mathbf{y} \psi_{\lambda_1}^{*(1)}(\mathbf{x}) \psi_{\lambda_2}^{(1)}(\mathbf{y}) \Phi(x-y) \psi_\lambda^{*(1)}(\mathbf{y}) \psi_\lambda^{(1)}(\mathbf{x}) \end{aligned} \right\}. \quad (9)$$

Таким образом, определив хартри-фоковские волновые функции  $\psi_n^{(2)}(\mathbf{x})$  и значения энергии  $E_n^{(2)}$ , можно рассчитать функцию Грина (2) для электронов и поляризационный оператор.

Записывая интегральное уравнение (1) в обратной форме и представляя его в виде Фурье-разложения, как в (2), по ортогональной системе  $\psi_n(\mathbf{x})$ , получим

$$F_{\mu_1\mu_1}^{-1}(\omega) = \Phi_{\mu_1\mu_1}^{-1} - \sum_{n_1 < N_F} \sum_{n_2 > N_F} \Pi_{n_1 n_2}(\omega) \langle \psi_{\mu_1}^{*(0)} \psi_{n_1}^{(2)} \psi_{n_2}^{*(2)} \rangle \langle \psi_{\mu_2}^{(0)} \psi_{n_1}^{*(2)} \psi_{n_2}^{(2)} \rangle. \quad (10)$$

Здесь

$$F_{\mu_1\mu_2}^{-1}(\omega) = \iint d^3\mathbf{x} d^3\mathbf{y} F^{-1}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \omega) \psi_{\mu_1}^{*(0)}(\mathbf{x}) \psi_{\mu_2}^{(0)}(\mathbf{y}),$$

$$\langle \psi_{\mu_1}^{*(0)} \psi_{n_1}^{(2)} \psi_{n_2}^{*(2)} \rangle = \int d^3\mathbf{x} \psi_{\mu_1}^{*(0)}(\mathbf{x}) \psi_{n_1}^{*(2)}(\mathbf{x}) \psi_{n_2}^{*(2)}(\mathbf{x}).$$

Аналогичные обозначения использованы и для  $\Phi_{\mu_1\mu_1}^{-1}$ ,  $\Pi_{n_1 n_2}(\omega)$  и второй угловой скобки. Действительные и мнимые части поляризационного оператора в выражении (10) имеют вид

$$\text{Re } \Pi_{n_1 n_2}(\omega) = P \frac{2(E_{n_2}^{(2)} - E_{n_1}^{(2)})}{\omega^2 - (E_{n_2}^{(2)} - E_{n_1}^{(2)})^2},$$

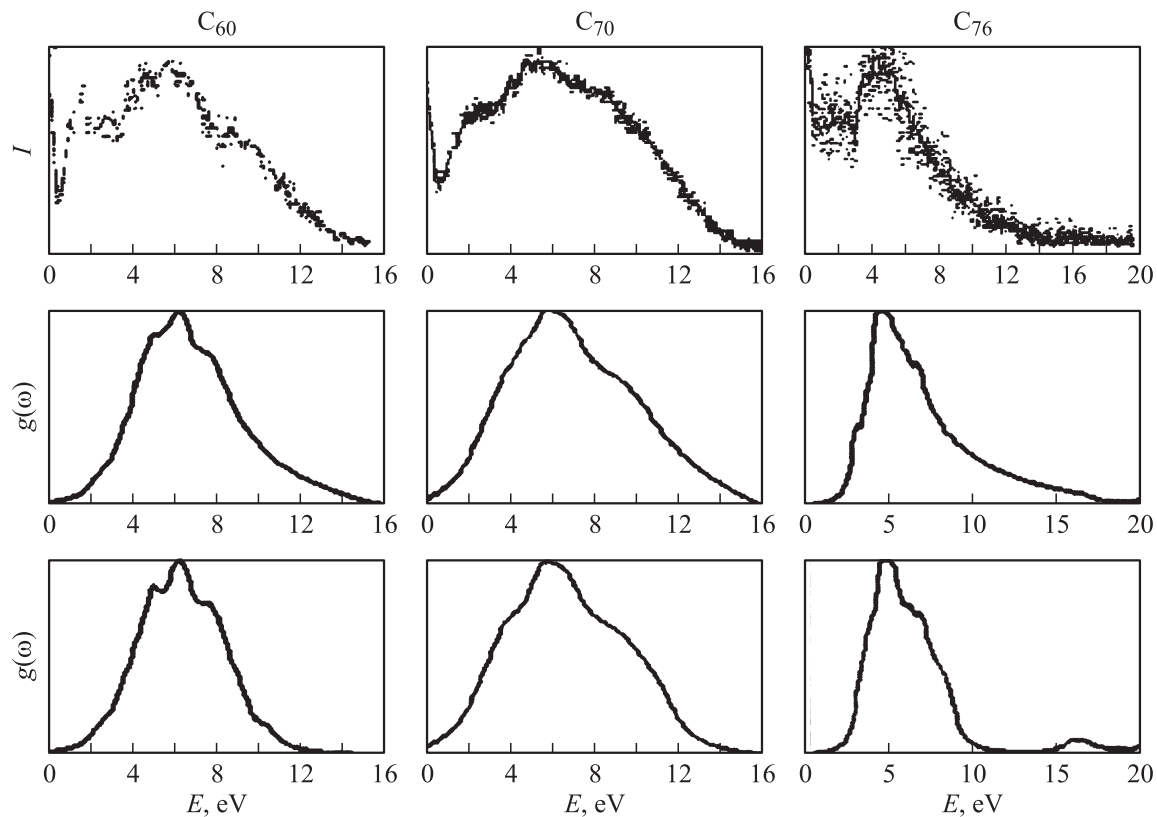
где  $P$  обозначает главную часть

$$\text{Im } \Pi_{n_1 n_2}(\omega) = -\pi \left[ \delta\left(\omega - (E_{n_2}^{(2)} - E_{n_1}^{(2)})\right) + \delta\left(\omega + (E_{n_2}^{(2)} - E_{n_1}^{(2)})\right) \right].$$

Частоты плазменных колебаний  $\omega = \omega_{\text{pl}} - i\gamma_{\text{pl}}$  определяются условием

$$\det[F_{\mu_1\mu_2}^{-1}(\omega)] = 0,$$

и  $\gamma_{\text{pl}} \ll \omega_{\text{pl}}$  определяет „естественную границу“ плазменного спектра (комплексные значения частот отвечают затуханию плазменных колебаний).



Экспериментальные (верхний ряд) и теоретические (средний ряд — в приближении случайных фаз, нижний ряд — на основе гидродинамической модели) кривые эффективного выхода ОМИ в зависимости от энергии налетающего электрона. По оси ординат в верхнем ряду — относительная величина ионного тока  $I$ , в среднем и нижнем — относительная плотность  $g(\omega)$  плазменных возбуждений.

Результаты численных расчетов плотности мод плазменных колебаний  $g(\omega) \approx \sum_{lm} \delta(\omega - \omega_{pl})$  для молекул  $C_{60}$ ,  $C_{70}$  и  $C_{76}$  представлены на рисунке. Отличие от экспериментальных данных в области тепловых энергий ( $\approx 0$  eV) связано с так называемым одночастотным резонансом, не имеющим отношения к коллективным возбуждениям и поэтому не учитываемым данной моделью.

Как видно из рисунка, наблюдается хорошая корреляция между теоретическими и экспериментальными кривыми. Причем совпадают не только положения основных максимумов и других особенностей, но и диапазоны образования отрицательных ионов: расчет с применением хартри-фоковского приближения обеспечивает адекватный рост диапазона образования отрицательных ионов с увеличением числа атомов углерода в молекуле фуллерена. Для сравнения в нижнем ряду на рисунке приведены результаты расчета в рамках гидродинамической модели [4] с учетом вклада только  $\pi$ -электронов. Здесь расчетный диапазон образования ОМИ ниже экспериментального, и это различие нарастает от  $C_{60}$  до  $C_{76}$ .

Получение теоретических зависимостей плотности колебательных мод плазменных колебаний от энергии резонансного захвата электронов имеет большое значение для практического использования фуллеренов,

например, при создании композитных материалов на основе „полимер + фуллерен“ для органических фотоэлементов.

## Список литературы

- [1] M. Lezius, P. Scheier, T.D. Mark. Chem. Phys. Lett. **203**, 232 (1993).
- [2] T. Jaffke, E. Illenberger, M. Lezius, S. Matejcik, D. Smith, T.D. Mark. Chem. Phys. Lett. **226**, 213 (1994).
- [3] Yu. V. Vasil'ev, R.F. Tuktarov, V.A. Mazunov. Rapid Commun. Mass Spectr. **11**, 757 (1997).
- [4] Р.Ф. Туктаров, Р.Ф. Ахметьянов, Е.С. Шиховцева, Ю.А. Лебедев, В.А. Мазунов. Письма в ЖЭТФ **81**, 4, 207 (2005).
- [5] Р.Ф. Ахметьянов, Р.Ф. Туктаров, Е.С. Шиховцева. Двухжидкостная модель плазменных возбуждений молекул фуллеренов. Сб. тр. Всерос. конф. „Структура и динамика молекулярных систем“ (2006). В. XIII. Ч. 1. С. 35.
- [6] G. Barton, C. Eberlin. J. Chem. Phys. **95**, 1512 (1991).
- [7] В.Л. Бонч-Бруевич, С.В. Тябликов. Метод функции Грина в статистической механике. Физматгиз, М. (1961). Гл. I. С. 42; Гл. IV. С. 157.
- [8] Р. Маттук. Фейнмановские диаграммы в проблеме многих тел. Мир, М. (1969). Гл. XIII. С. 251.
- [9] А.А. Абрикосов, Л.П. Горьков, И.Е. Дзялошинский. Методы квантовой теории поля в статистической физике. Физматгиз, М. (1962). Гл. IV. С. 246.