

РАСЧЕТ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ ФУЛЛЕРЕНОВ, АТОМАРНЫХ КЛАСТЕРОВ ЗОЛОТА И МОЛЕКУЛЫ АНТОЦИАНИНА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НЕСТАЦИОНАРНОЙ ТЕОРИИ ФУНКЦИОНА- ЛА ПЛОТНОСТИ

Кручинин Н. Ю., канд. физ.-мат. наук
Центр лазерной и информационной биофизики,
Оренбургский государственный университет

Нестационарная теория функционала плотности (TDDFT) описывает изменения электронной плотности в основном состоянии, вызванным внешним потенциалом. При линейном отклике TDDFT вычисляется изменение электронной плотности в первом порядке теории возмущений, что может быть использовано для расчета распределений силы осциллятора молекул и наночастиц [1].

Если приложить к электронам наноструктуры импульсное электрическое поле (I - величина импульса), то это поле индуцирует нестационарное возмущение электронной плотности. Нестационарный дипольный момент $d(t)$:

$$d(t) = \int d\mathbf{r} r \sum_i |\psi_i(\mathbf{r}, t)|^2 = \int d\mathbf{r} r n(\mathbf{r}, t). \quad (1)$$

Используя преобразование Фурье можно получить дипольную поляризуемость:

$$\alpha(\omega) = -\frac{e^2}{I} \int_0^T dt \exp(i\omega t) d(t). \quad (2)$$

Спектр поглощения может быть получен из выражения для дипольной силовой функции:

$$S(\omega) = \frac{2m\omega}{\pi\hbar e^2} \text{Im}\alpha(\omega), \quad (3)$$

где сечение оптического поглощения:

$$\sigma(\omega) = \frac{4\pi\omega}{c} \text{Im}\alpha(\omega). \quad (4)$$

Для несимметричных молекул и наночастиц сечение оптического поглощения связано с мнимой частью диагональных элементов тензора динамической поляризуемости, поэтому производятся расчеты в трех независимых направлениях, а для сферически симметричных наносистем количество расчетов может быть уменьшено до одного [1-2].

Для расчетов использовался программный комплекс Octopus 6.0 [3]. Были получены зависимости дипольной силовой функции для фуллеренов C20, C38, C60 и C80 (рисунок 1). Расчеты были проведены с использованием псевдопотенциала Трулье-Мартинса. Параметры расчета: сферическая форма короб-

ки моделирования радиусом 1.2 нм, расстояние между точками в сетке 0.25 нм, 5000 шагов, шаг времени $0.002 \hbar/\text{эВ}$.

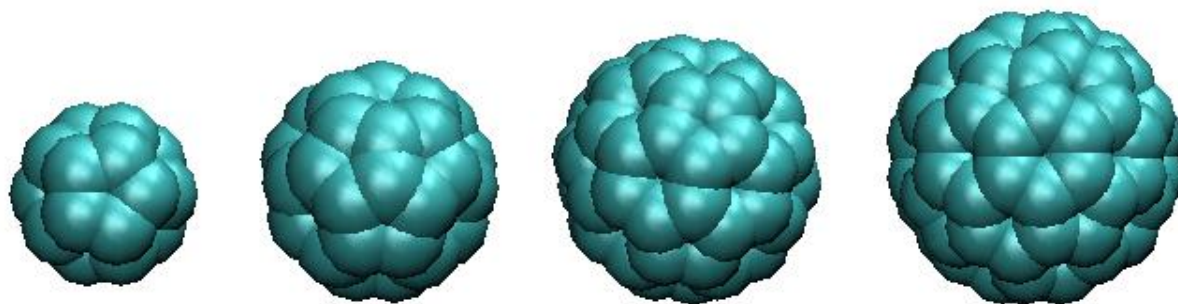


Рис. 1. Фуллерены C20, C38, C60 и C80

На рисунке 2 изображены зависимости распределения дипольных силовых функций, полученных для фуллеренов C20, C38, C60 и C80 от энергии $E = \hbar\omega$. Наблюдаются две области с высоким значением дипольной силовой функции: на участке 4-7 эВ и на участке 13-35 эВ. Первый участок соответствует переходам между молекулярными орбиталями фуллеренов, второй соответствует коллективному возбуждению электронов.

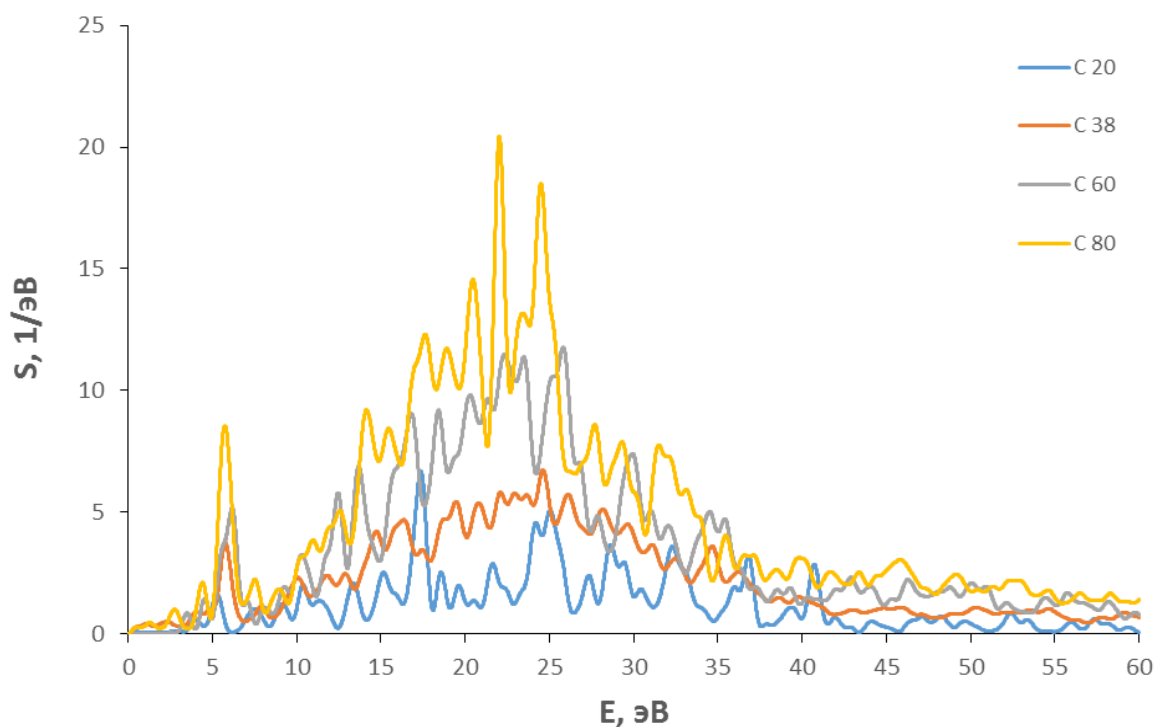


Рис. 2. Распределения дипольных силовых функций фуллеренов C20, C38, C60 и C80

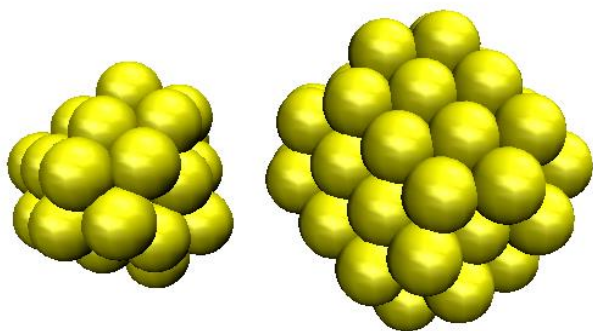


Рис. 3. Атомарные кластеры золота Au32 и Au80

Также были рассчитаны дипольные силовые функции для атомарных кластеров золота из 32 и 80 атомов (рисунок 3) [4], которые изображены на рисунке 4. Для расчетов был использован псевдопотенциал Трулье-Мартинса. Параметры расчета для кластера Au32: сферическая форма коробки моделирования радиусом 1.2 нм, расстояние между точками в сетке 0.25 нм, 5000 шагов, шаг времени 0.002 $\hbar/\text{эВ}$. Для кластера Au80 коробка моделирования построена путем добавления сфер, созданных вокруг каждого атома радиусом 0.5 нм. Спектры характеризуются пиками дипольной силовой функции на участке 7-8 эВ и 22-25 эВ. Пик на участке 7-8 эВ обусловлен возбуждениями плазмонного типа, а на участке 22-25 эВ - атомный гигантский резонанс, образованный за счет возбуждения электронов на 5d атомной оболочке [5].

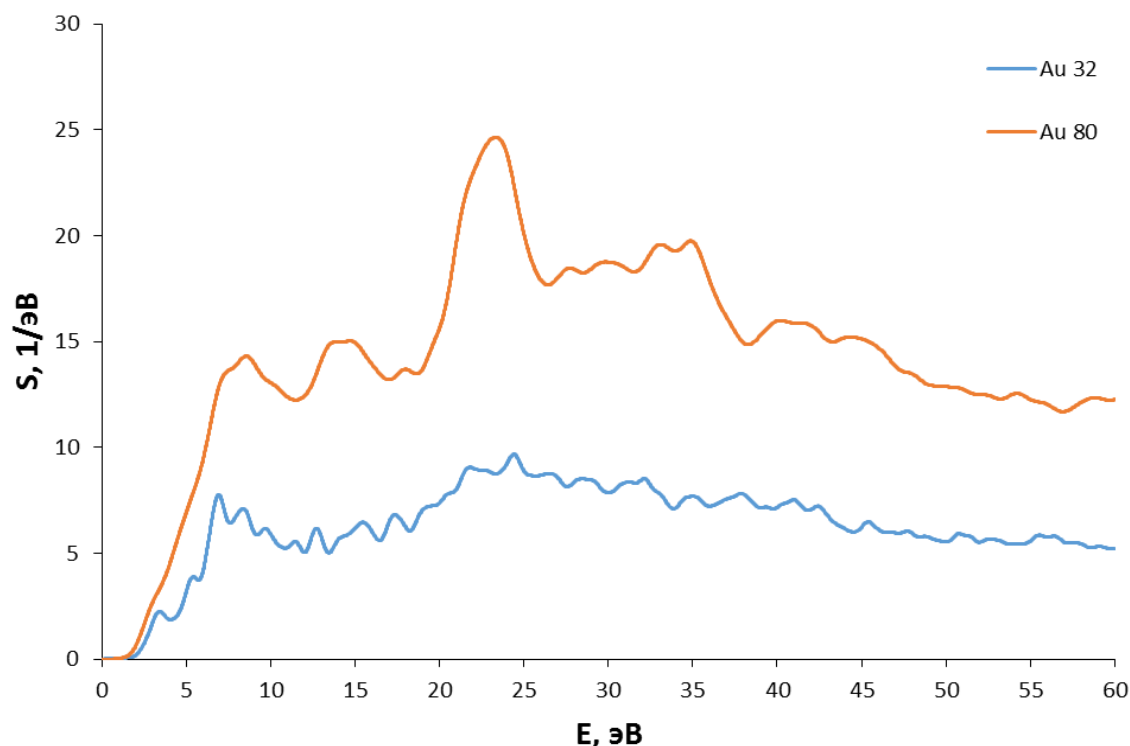


Рис. 4. Распределения дипольных силовых функций атомарных кластеров золота Au32 и Au80

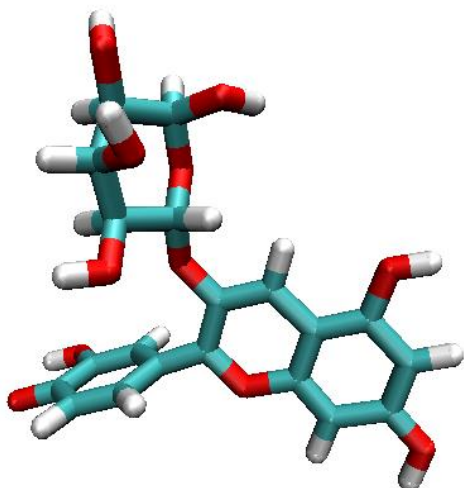


Рис. 5. Молекула антоцианина

Был проведен расчет дипольной силовой функции для молекулы антоцианина (рисунок 5). Расчет производился для нейтральной молекулы и положительно заряженной зарядом, равном одному элементарному, что соответствует нахождению молекулы в растворе воды (рисунок 6). Представлены распределения дипольной силовой функции в диапазоне от 0 до 60 эВ (рисунок 6А), а также более детально в видимой области спектра (рисунок 6Б). Наблюдаются существенные отличия в спектрах поглощения в видимой части спектра, в остальной части спектра кривые зависимостей дипольной силовой функции почти полностью совпадают. Параметры расчета: сферическая форма коробки моделирования радиусом 1.2 нм, расстояние между точками в сетке 0.2 нм, 5000 шагов, шаг времени 0.002 $\hbar/\text{эВ}$.

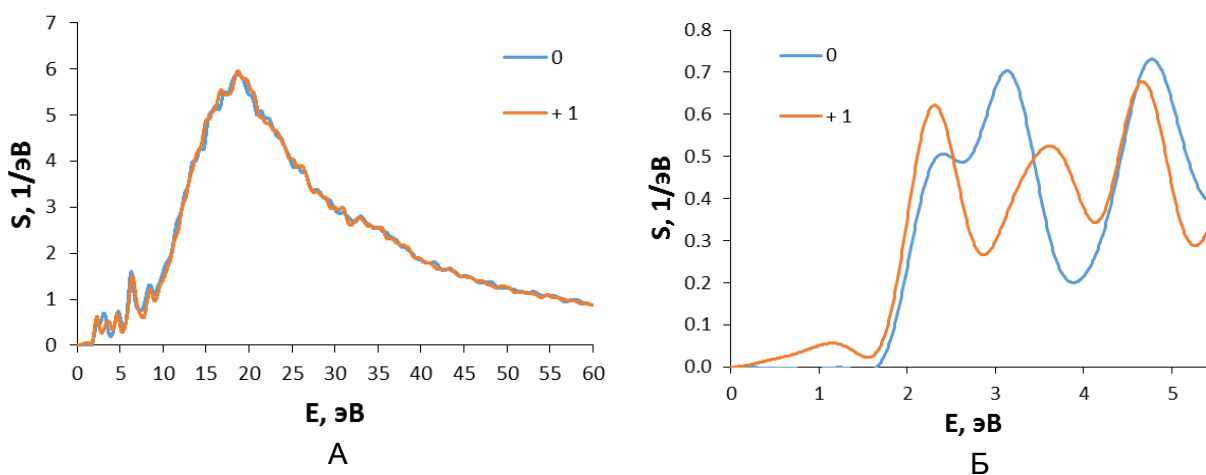


Рис. 6. Распределение дипольных силовых функций молекулы антоцианина нейтральной (0) и положительно заряженной (+1) (0 – 60 эВ (А) и 0-5.5 эВ (Б)) Таким образом, с использованием метода линейного отклика нестационарной теории функционала плотности были получены спектры поглощения фуллеренов и золотых наночастиц разного размера, а также молекулы антоцианина: нейтральной и с положительным зарядом, равном одному элементарному. Результаты могут быть использованы при создании разнообразных устройств с использованием наночастиц и молекул красителей, таких как сенсоры, солнечные элементы.

Список литературы

1. Yabana, K. *Real-time, real-space implementation of the linear response time-dependent density-functional theory* / K. Yabana, T. Nakatsukasa, J.-I. Iwata, G. F. Bertsch // *Phys. stat. sol. (b)*. – 2006. – V. 243. – N. 5, – P. 1121–1138.
2. Castro, A. *Optical Properties of Nanostructures from Time-Dependent Density Functional Theory* / A. Castro, M.A.L. Marques, J.A. Alonso, A. Rubio // *J. Comput. Theor. Nanosci.* – 2005. – V.1. – P. 1–24.
3. Andrade, X. *Real-space grids and the Octopus code as tools for the development of new simulation approaches for electronic systems* / X. Andrade, D. A. Strubbe, U. De Giovannini, A. H. Larsen, M. J. T. Oliveira, J. Alberdi-Rodriguez, A. Varas, I. Theophilou, N. Helbig, M. Verstraete, L. Stella, F. Nogueira, A. Aspuru-Guzik, A. Castro, M. A. L. Marques, A. Rubio // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2015. – V. 17. – P. 31371-31396.
4. Doye, J.P.K. *Global minima for transition metal clusters described by Sutton-Chen potentials* / J.P.K. Doye and D.J. Wales // *New J. Chem.* – 1998. – V. 22. – P. 733-744.
5. Verkhovtsev, A.V. *Electron production by sensitizing gold nanoparticles irradiated by fast ions* / A.V. Verkhovtsev, A.V. Korol, A.V. Solov'yov // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2015. – V. 119: 20. – P. 11000-11013.