

SIMULATION OF FULLERENE IRRADIATION AND FRAGMENTATION BY PARTICLE BEAMS

N.V.Makarets^{*}, V.V.Moskalenko

Kiev National Taras Shevchenko University, physics faculty, Vladimirskaya st. 64, 01033 Kiev, Ukraine

Introduction

Study of fullerenes fragmentation mechanisms [1-5] is an actual problem because its solution will allow to modify their properties. Present models of the free fullerenes fragmentation are differed by role of projectile energy losses in elastic and inelastic collisions, and also by contribution of electronic and vibronal interactions in energy interchange in a molecule after collision with a particle. One of difficulties at the experiment results interpretation is absence of precise models for calculation of elastic and inelastic energy losses in collision of an ion especially highly charged ion with a nanocluster. The cause of it is the intermediate scale of these objects, which are great in comparison with atom, and are very small to be a crystal.

Model and methods

The purpose of this work is to study a role of elastic and inelastic energy losses in a fullerene fragmentation processes by using simulation of those situations where one kind of losses dominates. Such conditions can be implemented on an experiment, but at computer simulation it is possible to trace separate contributions in many details. For this a computer simulation of gaseous C60 molecules irradiation by electron and one-charged ion beams has been carried out. The most investigated interval of projectile velocities lies from 0.1 up to 2 au (1 a.u. $\approx C/137$) in experiments [1-5] for fullerenes fragmentation by charged particles. In our calculations the electron energies were changed from 0.5 to 2 keV, and velocities of H, Li, C, Ar ions – in above energy range. We carried out calculation of the particle energy losses using the continual approach for graphite whose electronic orbitals are similar to those in a fullerene. We used several analytical and empirical models of electronic stopping and nuclear scattering. The obtained specific energy losses of ions and electrons we enumerated then for one target atom. The results obtained by us within the framework of various models differ among themselves up to 30 %. It is necessary to mark that semi-empirical models which yield good results for stopping in a solidy

can not yield good results for a nanostructure. Thus we had received estimations for an averaged kinetic and electronic excitation energies of fullerene's atoms. They vary from several eV up to several hundreds eV for the ion irradiation. The electronic excitation of atoms permanently increases with increase of a projectile's energy, and the kinetic energy of atoms similarly decreases. Velocities of ions for which elastic and inelastic losses are equal each other do not exceed 0.3 au. Averaged energy losses decrease from 10 to 5 eV/atom at electrons irradiation. Since the averaged transferred energies are small in comparison with initial energy of particles hence its trajectory can be presented by a straight line transited a fullerene in a random fashion. The time of flying a particle through a fullerene is less than 1fs that is much less than typical period of C60 oscillations (from 18 fs to 130 fs) and it allows to view the molecule's atoms as fixed during the collision. We chose random evenly distributed parameters of a particle trajectory and found its neighbour atoms. A random kinetic energy or/and energy of electronic excitation were given to each of them. We distributed these energies proportionally to differential cross section of scattering on the BZ potential [6] for ions and on the cut-off Coulomb potential for electrons. Thus we found the energy contribution into electronic and vibronal systems of a fullerene. After that we distributed the electronic losses between valence electrons by random way. We took into account only the ground, excited and ionization states. The elastic losses were enumerated into initial velocities of atoms, which are directed away from the particle's trajectory. Then we calculated the evolution of the impacted and excited fullerene by the molecular dynamics method. Interaction of normal atoms was described by the Brenner potential [7] and for excited and ionized atoms we took into account the corresponding multipoles members.

Results and discussion.

It was set, that efficiency of fullerene fragmentation (ratio of number of the fragmented fullerenes

* E-mail: mmv@mail.ups.kiev.ua

to the number of the irradiated ones) by an electron is lower on several orders (up to 3) than for a light ion, and this efficiency is decreased with energy faster than the total energy losses of electron. It indicates that electrons of those energies transmit energy as a rule in the inelastic channel that carries out to excitation and ionization of a fullerene. Since the HOMO-LUMO-transition in the C₆₀ molecule is equal about 7 eV the efficiency of excitation and ionization which include the strong Coulomb interaction is killed. We shall mark, that the averaged values of electron energy losses (about 10 eV/atom) are obtained after average of all possible energy transfers on the sharp forward-directed differential cross section. Therefore the energy transfers with values in several tens and even hundreds eV may be met relatively frequently. They give the basic contribution to fullerene fragmentation. It was set also, that electronic excitation and ionization leads to that kind of fragmentation where all ionized and excited atoms are involved as well as their nearest neighbors. Thus the ionized atoms left a fullerene alone more often than in a composition of some fragment.

For the ions irradiation we had investigated the particle energy dependence of the following quantities: amount of fullerenes fragments, amount of the broken bonds, mass of the fragments, charge-state of fragments, the kinetic energy and direction of outgoing fragments. Two spectrum of fragments mass distribution are presented on the Fig. 1. They was calculated for an irradiation of the free fullerene molecule by Ar⁺-ions with energies 10 keV (0.1 au) on a) and 420 keV (0.65 au) on b). They are obtained after calculation of fragments amount with all masses for 100 statistical trials for each ions energy. Trials differed by the trajectories (10 items) and by the energy transferred to atoms on each of them (also 10 items). Despite of scarcity of statistics the obtained data transmit main features of these two situations for which the relation of elastic and inelastic losses are equal 3.3 and 0.33 correspondingly. From them it follows, that the basic yield of fragmentation under preference of the elastic energy losses is the dimers C₂ and the fullerene-heels C(60-2n) which remain after fragmentation. The fullerene destruction on the many lonely atoms dominates at fragmentation owing to the electronic excitation. It is stimulated by the Coulomb repulsion. Qualitatively these distributions are like to the data of [1-5], however there are also discrepancy which is essential in the interval of medial fragment mass. Their amount is obviously underestimated especially in case of electronic excitation. We think, that it is linked

with the fixing of electron excitation on the several separate atoms in our model. As a result the atoms leave a molecule very fast while the excitation re-allocation on some group of atoms could delete larger atoms amount with smaller velocity.

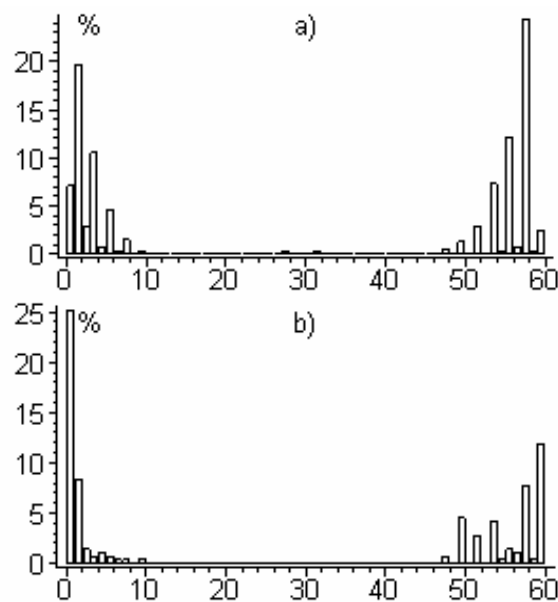


Fig. 1.

Deductions

The proposed model gives qualitatively correct mapping of a fullerene fragmentation by particles. After improvement and fitting of some parameters under the experiment data it can be used for performing some simple and relatively fast estimates.

This work was supported by INTAS grant № 2136.

References

1. Nakai Y, Itoh A, et all. J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 30 (1997) 3049-3058.
2. Opitz J. Lebius S. Tomota S. Huber B.A. Phys. Rev. A 62 (2000) 022705.
3. Bordenave-Montesquieu D. Moretto-Cape-Ile P. Bordenave-Montesquieu A. Rentenier A. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 34 (2001) L137-L146.
4. de Vries J. Hoekstra R. Morgenstern R. Schlathölter T. J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 35 (2002) 4373-4381.
5. Reinköster A. Siegmann B. Werner U. Huber B.A. Lutz H.O. J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 35 (2002) 4989-4997.
6. J.E. Ziegler, J.P. Biersack, J. Littmark. The Stopping Power and Range of Ions in Matter, ed. J.E. Ziegler, vol.1 (Pergamon Press, N.Y, 1985).
7. Brenner D.W. Phys. Rev. B (1990) v42 n15 p9458-70. See also [http:// www.infoscreen.com /b/fungimol_rennermd-\\$version.tgz](http://www.infoscreen.com/b/fungimol_rennermd-$version.tgz)

МОДЕЛИРОВАНИЕ ОБЛУЧЕНИЯ И ФРАГМЕНТАЦИИ ФУЛЛЕРЕНОВ ПУЧКАМИ ЧАСТИЦ

Н.В. Макарец^{*}, В.В. Москаленко

Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, физический факультет, ул. Владимирская 64, 01033 Киев, Украина

Введение

Исследование механизмов фрагментации фуллеренов [1-5] является актуальной задачей, поскольку ее решение даст возможность управлять их свойствами. Предложенные модели фрагментации свободных фуллеренов отличаются ролью потерь энергии налетающей частицы в упругих и неупругих столкновениях, а также вкладом электронного и вибронного взаимодействий в процесс перераспределения энергии в молекуле после ее столкновения с частицей. Одной из трудностей при интерпретации данных экспериментов является отсутствие точных моделей для расчета упругих и неупругих потерь энергии при столкновении ионов, особенно многозарядных, с наноструктурами. Ее причина кроется в промежуточном масштабе этих объектов, которые велики по сравнению с атомом, и малы чтобы быть кристаллом.

Модель и методы

Цель этой работы выяснить роль упругих и неупругих потерь энергии при фрагментации молекулы фуллерена путем моделирования таких ситуаций, когда доминирует один тип потерь. Такие случаи можно реализовать на эксперименте, но в компьютерной модели можно проследить отдельные вклады. Для этого было проведено компьютерное моделирование облучения свободных фуллеренов C₆₀ электронами и однозарядными ионами. В экспериментах по фрагментации фуллеренов заряженными частицами [1-5] наиболее исследованным является интервал скоростей налетающего иона в пределах от 0.1 до 2 ае (1 ае \cong C/137). В наших расчетах энергия электронов изменялась от 0.5 до 2 кэВ, а скорости ионов H, Li, C, Ag – в указанных выше пределах. Расчет потерь энергии мы проводили в рамках континуального подхода для графита, у которого электронные орбитали близки к таковым у фуллерена. Мы использовали нескольких аналитических и эмпирических моделей электронного торможения и ядерного рассеяния. Полученные удельные потери ионов и электронов пересчитывали затем для одного атома мишени. Результаты, полу-

ченные нами в рамках различных моделей, отличаются между собой до 30%. Отметим, что полуэмпирические модели, которые хорошо описывают торможение в твердом теле, могут не дать хороших результатов для наноструктур. Таким образом мы получили оценки для средней кинетической энергии атомов фуллерена и для средней энергии электронного возбуждения атомов. Они лежат в пределах от нескольких эВ до нескольких сотен эВ для ионов. При этом электронное возбуждение атомов возрастает с энергией налетающего иона, а их кинетическая энергия падает. Скорости ионов, при которой упругие и неупругие потери равны друг другу не превышают 0.3 ае. Для электронов существенны только неупругие потери энергии, среднее значение которых спадают от 10 до 5 эВ/атом. Поскольку средние переданные энергии малы по сравнению с начальной энергией частиц, то ее траекторию можно считать прямой линией, проходящей случайным образом через фуллерен. Кроме того, пролетное время частицы меньше 1 фс, что на порядок меньше типичных периодов ИК колебаний C₆₀ (от 18 до 130 фс) и позволяет считать атомы фуллерена неподвижными в течение столкновения. Мы разыгрывали случайные, равномерно распределенные параметры траектории частицы и находили ближайшие к ней атомы. Каждому из них давали случайную кинетическую энергию, или/и энергию электронного возбуждения. Мы распределяли эти энергии пропорционально дифференциальному сечению рассеяния ионов на потенциале ВЗ [6], а для электронов – на обрезанном потенциале Кулона. Таким образом мы находили вклад в электронную и ядерную подсистемы фуллерена. После этого, электронные потери распределяли случайным образом между валентными электронами, учитывая только основное, возбужденное и ионизированное состояния. Упругие потери пересчитывали в начальные скорости атомов, уходящие от траектории частицы. Затем рассчитывали эволюцию молекулы методом молекулярной динамики. Взаимодействие атомов в основном состоянии описывали потенциалом

^{*} *E-mail: mmv@mail.ups.kiev.ua

Бреннера [7], а возбуждение и ионизацию учитывали вводя мультипольные слагаемые.

Результаты и обсуждение.

Установлено, что эффективность разрушения фуллерена электроном (отношение числа разрушенных к числу облученных) на несколько порядков (до 3) ниже чем для легких ионов, и падает с энергией более круто чем полные потери энергии. Это объясняется тем, что электроны указанных энергий передают энергию в основном по неупругому каналу, что ведет к возбуждению и ионизации. Так как НОМО—ЛУМО переход в молекуле C₆₀ составляет около 7 эВ, то эффективность возбуждения и ионизации, которые включают кулоново взаимодействие подавляется. Отметим, что средние потери около 10 эВ/ат для электронов получены при усреднении всех возможных передач энергии на остро направленном вперед дифференциальном сечении. Поэтому передачи энергии в десятки и даже сотни эВ встречаются относительно часто. Именно они и дают основной вклад в фрагментацию. Установлено, что электронное возбуждение ведет к фрагментации, в которую вовлечены не только ионизированные и возбужденные атомы, но и их ближайшие соседи. При этом ионизированный атом чаще покидал фуллерен один, а не в составе какого-либо фрагмента.

При ионном облучении мы исследовали зависимости от энергии частицы таких величин: количество осколков фуллерена, число разорванных связей, масса осколка, зарядовое состояние, кинетическая энергия и направления вылета фрагментов. На Рис.1 представлены два массовых спектра фрагментов, рассчитанные для облучения молекул свободного фуллерена ионами Ag⁺ с энергиями 10 кэВ (0.1 ае) а) и 420 кэВ (0.65 ае) б). Они получены после подсчета количества фрагментов всех масс в 100 испытаниях для каждой энергии. Испытания отличались траекториями (по 10 штук) и переданной атомам энергией на каждой из них (также по 10). Несмотря на скудность статистики, полученные данные передают главные отличия этих двух ситуаций, в которых отношение упругих и неупругих потерь соответственно равны 3.3 и 0.33. Из них следует, что основной продукт фрагментации при доминировании упругих потерь энергии – это димеры C₂ и оставшиеся после них осколки C(60-2n). При фрагментации вследствие электронного возбуждения доминирует развал фуллерена на отдельные атомы, что обусловлено кулоновым расталкиванием. Качественно эти распределения совпадают с данными [1-5], однако есть отличия, особенно в области осколков средней

массы, количество которых явно занижено, особенно в случае электронного возбуждения. Мы считаем, что это связано с фиксацией возбуждения на отдельных атомах в нашей модели. В результате этого атомы покидают молекулу с избыточно высокой скоростью, в то время как перераспре-

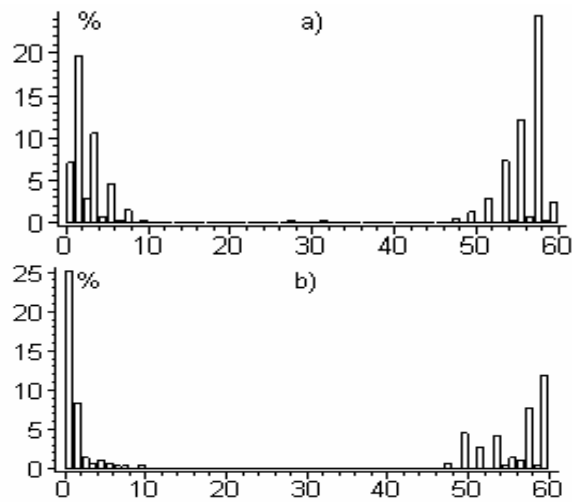


Рис.1

деление его по группе атомов могло бы удалить более крупный комплекс с меньшей скоростью.

Выводы

Предложенная в работе модель дает качественно правильную картину фрагментации свободного фуллерена частицами. После уточнения и подгонки ряда параметров под данные экспериментов она может быть использована для простых и относительно быстрых расчетов.

Работа выполнена при поддержке INTAS гранта № 2136.

Литература

1. Nakai Y, Itoh A, et all. J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 30 (1997) 3049-3058.
2. Opitz J. Lebius S. Tomota S. Huber B.A. Phys. Rev. A 62 (2000) 022705.
3. Bordenave-Montesquieu D. Moretto-Cape-Ile P. Bordenave-Montesquieu A. Rentenier A. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 34 (2001) L137-L146.
4. de Vries J. Hoekstra R. Morgenstern R. Schlathölder T. J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 35 (2002) 4373-4381.
5. Reinköster A. Siegmann B. Werner U. Huber B.A. Lutz H.O. J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 35 (2002) 4989-4997.
6. J.E. Ziegler, J.P. Biersack, J. Littmark. The Stopping Power and Range of Ions in Matter, ed. J.E. Ziegler, vol.1 (Pergamon Press, N.Y, 1985).
7. Brenner D.W. Phys. Rev. B (1990) v42 n15 p9458-70. See also [http://www.infoscreen.com/b/fungimol rennermd-\\$version.tgz](http://www.infoscreen.com/b/fungimol rennermd-$version.tgz)