

УДК 001.89; 001.83

ПОВЕРХНОСТНЫЕ И ОБЪЕМНЫЕ ПЛАЗМОНЫ ФУЛЛЕРЕНА C₆₀

© 2013 г.

В.Б. Гильденбург, И.А. Павличенко

Нижегородский госуниверситет им. Н.И. Лобачевского

iapav@list.ru

Поступила в редакцию 18.02.2013

Построена модифицированная гидродинамическая модель поляризационного отклика молекулы фуллера C₆₀, позволяющая учесть пространственную дисперсию в плазме, образуемой валентными (делокализованными) электронами, на основании результатов квантового (выходящего за рамки квазиклассического) описания продольных волн в фермиевской плазме. Произведены расчеты частотной зависимости дипольного момента и сечения рассеяния. Показано, что при выборе подходящего значения параметра потерь форма рассчитанной резонансной кривой близка к наблюдаемой экспериментально.

Ключевые слова: фуллерен, поверхностный плазмон, объемный плазмон, резонанс, пространственная дисперсия.

Введение

Фуллерены – это молекулы, представляющие собой выпуклые замкнутые многогранники, в вершинах которых располагаются атомы углерода. Так, например, фуллерен C₆₀ образован шестьюдесятью атомами углерода, расположенными в вершинах усеченного икосаэдра – многогранника, составленного из двенадцати пятиугольников и двадцати шестиугольников и напоминающего своей формой футбольный мяч. Валентные электроны данной молекулы (по четыре на каждый атом) создают электронную оболочку вокруг ионного остова. В силу высокой степени симметрии и высокой стабильности фуллерен C₆₀ не только является уникальным объектом для исследований, но и находит применение в различных областях нанопластики и наноопластики. Благодаря большому числу валентных (делокализованных) электронов взаимодействие молекулы фуллера с лазерным полем в определенном диапазоне частот (отвечающих энергиям фотонов ~ 10 – 50 эВ) может сопровождаться резонансными явлениями (см. например, [1–4]), связанными с коллективными электронными возбуждениями (которые принято называть поверхностными и объемными плазмонами) и выражающимися в увеличении коэффициента поляризуемости и сечений поглощения и рассеяния.

Для описания этих явлений естественно использовать модели, применяемые в физике плазмы. В настоящей работе спектры поляризационного отклика наноопластики молекулы C₆₀ исследуются на основании гидродинамического подхода [5], модифицированного с учетом результатов квантово-кинетической теории. Нам представля-

ется, что этот подход позволяет адекватным образом учесть пространственную дисперсию в плазме, обусловленную тепловым движением электронов. Именно пространственная дисперсия определяет структуру поля, дисперсионные свойства и особенности возбуждения объемных плазмонов (стоячих продольных волн с длиной волны, определяемой размерами электронной оболочки), как правило игнорированных в большинстве проведенных ранее исследований.

Гидродинамическая модель молекулы C₆₀

В качестве модели молекулы фуллера рассмотрим однородную плазменную оболочку сферической формы с электронной концентрацией N , ограниченную сферическими поверхностями радиусов a и b ($a < b$), во внешнем переменном поле $\mathbf{E}_0 = \mathbf{z}_0 E_0 \exp(-i\omega t)$. Поскольку в интересующей нас области частот длина электромагнитной волны много больше характерных размеров оболочки ($kb \ll 1$, $k = \omega/c$, c – скорость света в вакууме), расчет электрического поля $\mathbf{E}(\mathbf{r}) \exp(-i\omega t)$ внутри оболочки и в ее окрестности сводится к решению краевой задачи для потенциала $\mathbf{E}(\mathbf{r}) = -\nabla\varphi(\mathbf{r})$. Вне плазмы потенциал удовлетворяет уравнению Лапласа:

$$\text{при } r < a \text{ и } r > b: \Delta\varphi = 0. \quad (1)$$

В гидродинамическом приближении материальное уравнение, связывающее комплексные амплитуды векторов электрической индукции \mathbf{D} и напряженности электрического поля \mathbf{E} в однородной фермиевской плазме, может быть записано в виде

$$\mathbf{D} = \varepsilon\mathbf{E} + \frac{3}{5} V_F^2 \nabla(\nabla\mathbf{E}). \quad (2)$$

В этом уравнении $V_F = (3\pi^2 N)^{1/3} \hbar / m$ – скорость Ферми, \hbar – постоянная Планка, $\varepsilon = 1 - \omega_p^2 / (\omega^2 + i\omega\nu)$, $\omega_p = (4\pi e^2 N / m)^{1/2}$ – плазменная частота, e и m – заряд и масса электрона, ν – параметр потерь (эквивалентная эффективная частота соударений электронов с тяжелыми частицами), введение которого позволяет, в принципе, учесть потери различной физической природы. Уравнение (2) допускает возможность представления поля в плазме в виде суперпозиции «поперечного» \mathbf{E}_t ($\nabla \mathbf{E}_t = 0$) и «продольного» \mathbf{E}_p ($\nabla \mathbf{E}_p \neq 0$) полей, потенциалы которых φ_t и φ_p удовлетворяют независимым уравнениям при $a < r < b$:

$$\varphi = \varphi_t + \varphi_p, \quad \Delta \varphi_p + k_p^2 \varphi_p = 0, \quad \Delta \varphi_t = 0, \quad (3)$$

где $k_p = \sqrt{5\varepsilon/3} \omega / V_F$ – волновое число продольной волны. В сферических координатах r, ϑ интересующее нас общее решение уравнений (1), (3) дипольного типа $\varphi = \Phi(r) \cos \vartheta$ (ϑ – полярный угол, отсчитываемый от направления внешнего поля), удовлетворяющее условиям ограниченности в начале координат и на бесконечности, имеет вид

$$r < a: \Phi(r) = C_0 r, \quad (4)$$

$$a < r < b: \Phi(r) = C_1 r + C_2 / r^2 + C_3 j_1(k_p r) + C_4 n_1(k_p r), \quad (5)$$

$$r > b: \Phi(r) = -E_0 r + P / r^2. \quad (6)$$

Здесь j_1, n_1 – соответственно сферические функции Бесселя и Неймана первого порядка, константы $C_0 - C_4, P$ (последняя из них имеет смысл дипольного момента оболочки) должны быть найдены из граничных условий. При этом необходимо учитывать, что произведенный нами учет пространственной дисперсии, приводящий к появлению дополнительной степени свободы электрического поля (в виде продольного поля \mathbf{E}_p), требует введения, наряду с известными граничными условиями непрерывности потенциала φ и нормальной компоненты индукции D_r , некоторого дополнительного граничного условия, конкретный вид которого определяется свойствами границ плазмы. Будем предполагать, что нормальная компонента электронного тока на границах плазмы $j_r = i\omega(E_r - D_r) / 4\pi$ равна нулю, т.е. плазма оболочки локализована в потенциальной яме прямоугольной формы, что приближенно можно считать выполненным для оболочки с толщиной $l = b - a$, много большей характерного масштаба экранирования заряда $R_F = V_F / \omega_p$ (длины Томаса–Ферми). Легко видеть, что при этом на обеих границах должна

быть непрерывна нормальная компонента электрического поля $E_r = -\partial\varphi / \partial r$.

Указанные граничные условия позволяют получить систему уравнений для определения произвольных постоянных. Решая систему уравнений, получаемую из указанных граничных условий, находим выражения для введенных выше констант. В частности, выражение для дипольного момента оболочки имеет вид

$$P = (3\varepsilon(2(\varepsilon - 1)(f_a - \eta^3 f_b) - 3) \times \\ \times (2(\varepsilon - 1)^2 \eta^3 f_b g_b - (3 - 2(\varepsilon - 1)f_a) \times \\ \times (3 - (\varepsilon - 1)g_a))^{-1} - 1) E_0 b^3 / 2, \quad (7)$$

где

$$f_{a,b} = \frac{\alpha - \kappa_{a,b}^3 / \cos \kappa}{\delta}, \quad g_{a,b} = \frac{\beta - 2\kappa_{a,b}^3 / \cos \kappa}{\delta}, \\ \alpha = 3\kappa_a (\kappa_b^2 - 2) - 2\kappa_b (\kappa_a^2 - 3) - \\ - ((\kappa_a^2 - 3)(\kappa_b^2 - 2) + 6\kappa_a \kappa_b) \operatorname{tg} \kappa, \\ \beta = 2\kappa_a \kappa_b^2 - \kappa_b^2 (\kappa_a^2 - 2) \operatorname{tg} \kappa, \quad (8) \\ \delta = 2\kappa_b (\kappa_a^2 - 2) - 2\kappa_a (\kappa_b^2 - 2) + \\ + ((\kappa_a^2 - 2)(\kappa_b^2 - 2) + 4\kappa_a \kappa_b) \operatorname{tg} \kappa, \\ \eta = a / b, \quad \kappa_a = k_p a, \quad \kappa_b = k_p b, \quad \kappa = \kappa_b - \kappa_a.$$

Условие равенства нулю знаменателя в этом выражении дает уравнение для определения частот коллективных электронных колебаний оболочки. В случае слабой пространственной дисперсии ($R_F / l \ll 1$) и малых потерь ($\nu / \omega \ll 1$) в спектре поляризационного отклика присутствуют два поверхностных плазмона (низкочастотный и высокочастотный) с частотами ω_{s1} и ω_{s2} ($\omega_{s1} < \omega_{s2} < \omega_p$):

$$\frac{\omega_{s(1,2)}^2}{\omega_p^2} = \frac{1}{2} \mp \frac{1}{6} \sqrt{1 + 8\eta^3} \quad (9)$$

и целая серия объемных плазмонов с частотами ω_n , превышающими плазменную частоту; в частности, для тонкого слоя при условии $R_F \ll l \ll a$

$$\frac{\omega_n^2}{\omega_p^2} = 1 + \frac{3\pi^2}{5} (2n - 1)^2 \left(\frac{R_F}{l} \right)^2, \quad n = 1, 2, 3 \dots \quad (10)$$

При резонансах поверхностных плазмонов колебательные возмущения плотности объемного заряда сосредоточены вблизи границ плазмы, причем при резонансе низкочастотного поверхностного плазмона преобладают меридиональные поля и токи (с компонентами E_ϑ, j_ϑ), а при резонансе высокочастотного поверхностного плазмона – радиальные (с компонентами E_r, j_r). При резонансах объемных плазмонов возмущения плотности объемного заряда отличны от нуля во всем объеме плазмы, преимущественное направление электронного тока

при малой толщине оболочки ($l \ll a$) – радиальное. Увеличение параметра потерь до значений $\nu \sim \omega_{n+1} - \omega_n$ приводит к сильному подавлению резонансов объемных плазмонов. В случае сильной пространственной дисперсии ($R_F/l \sim 1$) разделение на объемные и поверхностные плазмоны, вообще говоря, теряет смысл, поскольку возмущение плотности объемного заряда оказывается отличным от нуля во всем объеме плазмы для плазмонов обоих типов. В этом случае различные типы резонансов скорее следует различать (и именовать) исходя из соотношений между соответствующими собственными частотами или вида структур поля и тока.

Обобщение уравнений гидродинамики на случай сильной пространственной дисперсии

Использованное в предыдущем разделе гидродинамическое описание, вообще говоря, справедливо лишь в области концентраций, близких к критическому значению: $N \approx N_{cr} = m\omega^2/(4\pi e^2)$, однако его можно уточнить, основываясь на известных результатах квантово-кинетической теории волн в однородной вырожденной плазме. Как известно, в рамках гидродинамического приближения частота ω и волновое число продольной волны k удовлетворяют следующему дисперсионному уравнению:

$$\omega^2 = \omega_p^2 + \frac{3}{5}V_F^2k^2. \quad (11)$$

С другой стороны, более точное дисперсионное уравнение может быть получено из условия равенства нулю продольной диэлектрической проницаемости, определяемой на основании решения уравнения для матрицы плотности [6]:

$$\varepsilon_{||}(\omega, k) = 1 + \frac{3\omega_p^2}{2k^2V_F^2} [1 - g(\omega_+) + g(\omega_-)] = 0,$$

$$g(\omega) = \frac{m(\omega^2 - k^2V_F^2)}{2\hbar k^3V_F} \ln \left(\frac{\omega + kV_F}{\omega - kV_F} \right), \quad (12)$$

$$\omega_{\pm} = \omega \pm \frac{\hbar k^2}{2m}.$$

На рис. 1 представлены серии кривых, изображающих зависимости безразмерного волнового числа ka_b от отношения N/N_{cr} , рассчитанные на основании решения гидродинамического уравнения (11) (штрихи) и квантового уравнения (12) (штрихпунктир) при фиксированных значениях параметра ω/ω_a ($a_b = \hbar^2/m e^2$, $\omega_a = m e^4/\hbar^3$ – атомные единицы длины и частоты). Как видим, эти кривые сильно различаются в области

больших ka_b (малых N/N_{cr}). Однако анализ показывает, что дисперсионное уравнение, получаемое из условия $\varepsilon_{||}(\omega, k) = 0$, в широкой области параметров ($N/N_{cr} > 0.2$, $\omega \sim \omega_a$) оказывается близким к уравнению (11), если заменить в последнем фермиевскую скорость $V_F(N) = \hbar/m \times (3\pi^2N)^{1/3}$ константой, равной ее значению при $N = N_{cr}$. Соответствующие такой модификации зависимости $ka_b(N/N_{cr})$ изображены на рис. 1 сплошными кривыми.

Результаты численных расчетов. Заключительные замечания

Частотные зависимости сечения поглощения

$$\sigma_a = -4\pi \frac{\omega}{cE_0} \text{Im}P, \quad (13)$$

рассчитанные при двух значениях параметра потерь $\nu/\omega_p = 0.1$ и 0.25 на основании уравнений (7), (8), модифицированных указанным в предыдущем разделе способом, представлены на рис. 2, 3 для плазменной оболочки с параметрами, соответствующими молекуле фуллерена C₆₀ [4] ($a = 0.28$ нм, $b = 0.44$ нм, $N = 10^{24}$ см⁻³), как с учетом пространственной дисперсии (сплошные линии на графиках), так и при ее отсутствии, т.е. при $V_F = 0$ (пунктирные линии). На рис. 4 представлены результаты измерения сечений поглощения молекулы фуллерена в экспериментах, описанных в работе [7]. При значении параметра потерь $\nu/\omega_p = 0.1$ (рис. 2) два пика пунктирной кривой на частотах ниже плазменной соответствуют резонансам низкочастотного и высокочастотного поверхностных плазмонов. Как видим, учет пространственной дисперсии смещает эти резонансы вверх по частоте и несколько уменьшает их амплитуды, а также приводит к появлению дополнительного резонанса (резонанс первого объемного плазмона) на частоте, превышающей ω_p . Наилучшее согласие с экспериментом достигается при более высоком значении параметра потерь $\nu/\omega_p = 0.25$ (рис. 3). Как видим, в этом случае резонансы высокочастотного поверхностного и первого объемного плазмонов сильно ослабевают и образуют единый слабый максимум на фоне резонанса низкочастотного поверхностного плазмона, что качественно соответствует экспериментальным кривым на рис. 4. Таким образом, наблюдаемые в эксперименте особенности формы резонансной кривой молекулы C₆₀ – образование пологого участка (возможно, со слабым максимумом) на «правом плече» резо-

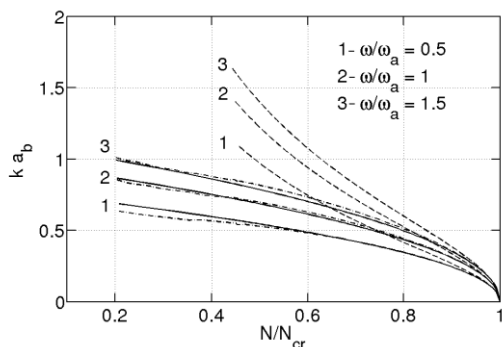


Рис. 1. Зависимости безразмерного волнового числа ka_b от отношения N/N_{cr} при различных значениях параметра ω/ω_a , рассчитанные на основании трех подходов: гидродинамического (штриховые кривые), квантово-кинетического (штрихпунктирные кривые) и модифицированного гидродинамического (сплошные кривые)

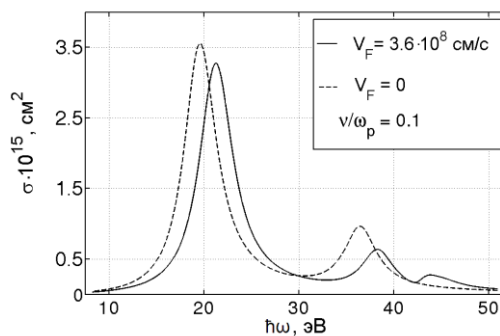


Рис. 2. Частотная зависимость сечения поглощения сферической оболочки с параметрами $a = 0.28$ нм, $b = 0.44$ нм, $N = 10^{24}$ см⁻³, $v/\omega_p = 0.1$

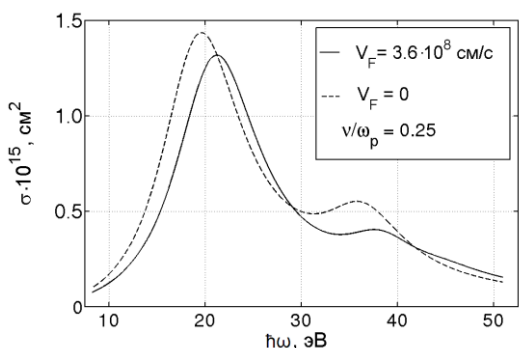


Рис. 3. То же, что и на рис. 2, при $v/\omega_p = 0.25$

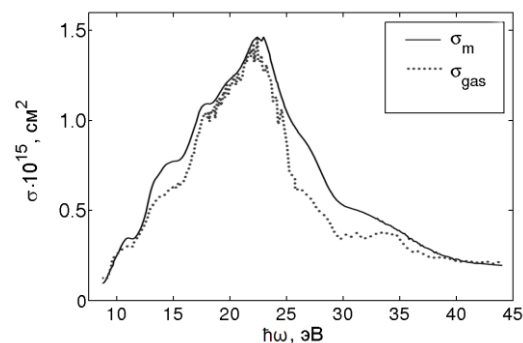


Рис. 4. Частотные зависимости сечения поглощения одиночной молекулы C_{60} , полученные на основании измерений поглощения в тонкой пленке (сплошная кривая) и в разреженном газе (пунктир)

нансного пика, отвечающего низкочастотному поверхностному плазмону, — можно считать обусловленными возбуждением высокочастотного поверхностного и первого объемного плазмонов. Заметим также в заключение, что проводившаяся в ряде работ (см., например [1, 8]) дискуссия по поводу физической природы наблюдаемых резонансов и отвечающей ей терминологии («поверхностный или объемный плазмон?») применительно к молекуле C_{60} отчасти является беспредметной ввиду отсутствия качественных различий в характере локализации пространственного заряда при сильной пространственной дисперсии.

Работа выполнена при поддержке гранта Правительства Российской Федерации № 14.B25.31.0008, ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы по соглашениям №№ 8611, 8835, 14.B37.21.0770 и грантов Российского фонда фундамен-

тальных исследований №№ 11-02-01416, 12-02-31424, 12-01-31270, 13-02-00964.

Список литературы

1. Scully S.W.J., Emmons E.D., Gharaibeh M.F., Phaneuf R.A. // Phys. Rev. Lett. 2005. V. 94. P. 065503.
2. Verkhovtsev A.V., Korol A.V. et al. // J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 2012. V. 45. P. 141002–141007.
3. Hertel I.V., Steger H. et al. // Phys. Rev. Lett. 1992. V. 68. P. 784–787.
4. Östling D., Apell S.P., Mukhopadhyay G., Rosen A. // J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 1996. V. 29. P. 5115–5125.
5. Gildenburg V.B., Kostyn V.A., Pavlichenko I.A. // Phys. Plas. 2011. V. 18. P. 092101–092107.
6. Лифшиц Е.М., Питаевский Л.П. Физическая кинетика. М.: Физматлит, 2006.
7. Yagi H., Nakajima K., Koswattage K.R. et al. // Carbon. 2009. V. 47. P. 1152–1159.
8. Korol A.V., Solov'yov A.V. // Phys. Rev. Lett. 2007. V. 98. P. 179601–179602.

VOLUME AND SURFACE PLASMONS IN FULLERENE C₆₀*V.B. Gildenburg, I.A. Pavlichenko*

A modified hydrodynamic model of the C₆₀ molecule polarization response has been developed on the basis of the quantum (non-quasiclassical) description of longitudinal waves in a Fermi-degenerate plasma. The model allows one to take into account the spatial dispersion in this plasma formed by the valence (delocalized) electrons. The frequency dependence of the C₆₀ dipole moment and scattering cross-section is calculated. It is shown that an appropriate choice of the damping constant results in a satisfactory agreement between calculated and experimentally observed resonance curves.

Keywords: fullerene, surface plasmon, volume plasmon, resonance, spatial dispersion.