

ВУФ плазменный френкелевский экситон: элементарное возбуждение полимеризованного фуллерена

© В.В. Роткин, Р.А. Сурис

Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе Российской академии наук, 194021 Санкт-Петербург, Россия

Теоретически исследованы высокочастотные возбуждения молекулярного диэлектрика C_{60} . Модель сферически свернутой квантовой ямы применена для расчета дипольных (мультипольных в общем случае) мод отдельного кластера C_{60} . Зная спектр и силы осцилляторов коллективных мод отдельного кластера, микроскопический континуальный подход можно применить для расчета спектра делокализованных возбуждений в кластерном кристалле. В дальнейшем обычный формализм диэлектрической проницаемости позволяет рассчитать оптические характеристики материала в изучаемой области вакуумного ультрафиолета (ВУФ).

Молекулы в кристалле C_{60} связаны слабыми ван-дер-ваальсовскими силами, в результате чего твердотельный фуллерен легко растворим во многих типичных органических растворителях. Однако было показано [1], что при длительной засветке некогерентным УФ излучением или при воздействии мощного когерентного источника меньших частот поверхность фуллерена претерпевает фототрансформацию. После такой обработки поверхность толщиной в несколько монослоев C_{60} становится практически нерастворимой. Такой процесс фототрансформации получил название полимеризации, по аналогии с неперелетными углеводородами, имеющими некоторое сходство в электронной структуре с фуллереном. Помимо фотополимеризации, в настоящее время известно о трансформации фуллерена в нерастворимую фазу при высоких давлениях и температурах [2]. Рентгеноструктурные исследования полимерной фазы показали, что типичным является образование линейных или двумерных структур (видимо, цепочек) связанных друг с другом кластерами C_{60} и сросшейся 2D-сетки. В данной работе исследуются элементарные возбуждения в одно- и двумерных системах фуллереновых кластеров.

1. Высокочастотные дипольные моды кластера C_{60} : приближение поверхностных плазмонов

Основы теории элементарных возбуждений в молекулярных диэлектриках были заложены в работах [3]. Применение идей, высказанных Я.И. Френкелем, при решении конкретных задач расчета оптических характеристик диэлектрических кристаллов позволило объяснить многочисленные экспериментальные результаты, используя модель экситона малого радиуса, или экситона Френкеля. Очевидно, что в случае кристалла C_{60} мы имеем дело с типичным молекулярным диэлектриком, дипольные возбуждения которого локализованы и мигрируют по кристаллу за счет диполь-дипольного взаимодействия соседних кластеров.

Несмотря на то, что в целом C_{60} близок к ранее известным молекулярным диэлектрикам, теоретическое описание кластера и кластерной среды чрезвычайно

затруднено. Тем не менее, высокочастотные возбуждения многоатомной электронной структуры фуллерена практически не чувствительны к деталям ее спектра.

Поскольку π -электронная система фуллерена легко поляризуема и общее число валентных электронов велико, оказывается, что для описания коллективных мод успешно применимы как аналитическая квантово-механическая модель сферически-свернутой квантовой ямы [4,5], так и простейшая феноменологическая гидродинамическая модель заряженной жидкости на поверхности сферы [6,7]. Высокочастотная мультипольная поляризуемость кластера может быть определена из уравнения непрерывности и уравнения движения для колебаний заряженной жидкости на сферической поверхности кластера:

$$\begin{cases} \frac{\partial j}{\partial t} = -\frac{ne^2}{m} \nabla \varphi \\ \frac{\partial \sigma}{\partial t} + \nabla j = 0 \end{cases}, \quad (1)$$

где $n = 240/4\pi R^2$ — плотность валентных электронов на поверхности сферического кластера радиуса R , m , e — масса и заряд электрона, φ — действующий потенциал электрического поля, с необходимостью включающий потенциал заряда, индуцированного на самом кластере; σ — флуктуация плотности, j — связанная с ней плотность тока, ∇ — градиент вдоль поверхности сферы. Решения уравнений естественно искать, используя разложение по сферическим гармоникам $P_L(r)Y_{L,M}(\Omega)$, т.е. мультипольное разложение [8]. Тогда разрыв поля на поверхности кластера связан с амплитудой мультипольных флуктуаций σ_{LM} согласно теореме Остроградского–Гаусса: $(2L + 1)\varphi_{L,M}/R = 2\pi\sigma_{L,M}$. Решая совместно эти уравнения, мы получим мультипольную динамическую функцию отклика отдельного кластера в виде:

$$\alpha_L(\omega) \equiv \frac{-\sigma_{L,M}}{\varphi_{L,M}^x} = \frac{R^3}{(1 - \omega^2/\omega_L^2)},$$

где $\varphi_{L,M}^x$ — сферическая гармоника внешнего электрического потенциала. При $L = 1$ мы имеем дело с возбуждением дипольного момента в кластере. Независимость α

от M есть следствие сферической симметрии модели, и, хотя реально C_{60} обладает не сферической, а икосаэдрической симметрией, дипольная поляризуемость кластера остается изотропной. Поляризуемость имеет резонанс на частоте коллективной моды, возбуждаемой в кластере C_{60} внешним мультипольным потенциалом:

$$\omega_L = \omega_p \sqrt{\frac{L(L+1)}{2L+1}} = \sqrt{\frac{4\pi n e^2}{m^* R}} \sqrt{\frac{L(L+1)}{2L+1}}. \quad (2)$$

Здесь ω_p — характерная плазменная частота фуллерена. Это частота возбуждения поверхностного плазмона в металлической сфере радиуса R с поверхностной плотностью заряда, соответствующей плотности валентных электронов фуллерена. Мы видим, что в области частот, много бóльших частот всех "одноэлектронных" мод, в C_{60} возбуждаются коллективные моды [4,5,7]) в области вакуумного ультрафиолета (ВУФ), например, дипольная мода ($\omega_1 \simeq 25$ eV).

2. Возбуждения одномерного кристалла: кулоновская задача

В этом разделе мы рассмотрим спектр дипольных мод цепочки фуллереновых кластеров в пренебрежении запаздыванием. Кулоновское взаимодействие мультипольных плазменных мод двух кластеров было ранее подробно изучено в работах [9,10]. В частности, в них было показано, что для трехкратно вырожденной дипольной моды отдельного кластера C_{60} достаточно учесть взаимодействие с дипольной же модой соседнего кластера. Такое осе-симметричное возмущение приводит к расщеплению состояния с $L = 1$ на продольно- и поперечно-поляризованные моды. В цепочке фуллеренов необходимо искать решения в виде плоских волн таких же поляризаций. Следовательно, анизотропная (осе-симметричная) система кластеров C_{60} обладает поперечными модами — одномерными экситонами Френкеля — образованными на базе элементарных плазменных возбуждений отдельного кластера фуллерена. Мы будем называть такие возбуждения "плазменный френкелевский экситон" (ПФЭ).

Фурье-преобразование:

$$\sigma_M(k) = \sum_{n=-N}^N e^{-iknH} \sigma_M(x - nH),$$

где $n = -N, \dots, 0, \dots, N$ — номер кластера в цепочке длины $2N$, k — волновое число возбуждения, H — расстояние между кластерами, диагонализует задачу, и спектр принимает вид:

$$\omega(k) \simeq \omega_1 \sqrt{1 + \frac{1 + 3(-1)^M}{2} \left(\frac{R}{H}\right)^3 2 \sum_{n=1}^N \frac{\cos(kHn)}{n^3}}. \quad (3)$$

Спектр двукратно вырожден для мод $M = \pm 1$. Имеется естественное расщепление между состояниями $M = \pm 1$

и $M = 0$, описывающими поперечно- и продольно-поляризованные возбуждения соответственно. При малых $kH \ll 1$ дисперсия мод линейна по волновому вектору:

$$\omega(k) \simeq \omega_1 \left(1 + \frac{1 + 3(-1)^M}{4} \left(\frac{R}{H}\right)^3 \times \left\{ 2\zeta(3) - (kH)^2 \left[\ln \frac{1}{kH} + \frac{3}{2} \right] \right\} \right),$$

где $\zeta(x)$ — дзета-функция [11], определяющая решеточную сумму для основного, полностью симметричного состояния ПФЭ с $k = 0$ ($\zeta(3) \simeq 1.202$, ср. с результатами работы [12]). Из (3) следует, что продольно-поперечное расщепление определяется отношением $(R/H)^3$ и составляет, при $H \simeq 10 \text{ \AA}$, 3.9 eV при $k = 0$ и -3.1 eV при $k = \pi/H$.

3. Двумерный ПФЭ

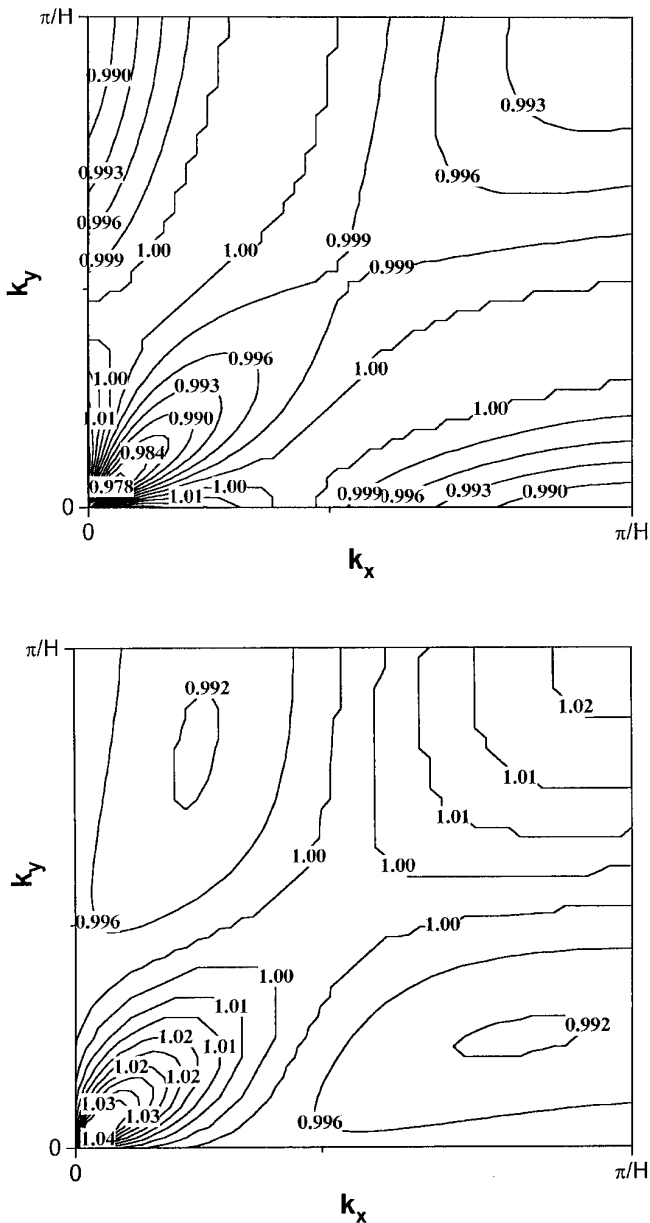
Теория двумерных ФЭ была подробно изложена в работе [13], где имеются также ссылки на экспериментальные результаты в этой области. Мы излагаем ниже результаты микроскопического расчета спектра кулоновского 2D-ПФЭ в мономолекулярной пленке фуллерена, в том числе выполненные аналитически в континуальном приближении.

Естественным образом мы выбираем направления ортогональных поляризаций собственных мод двумерной задачи: поперечная мода σ_z , поляризованная по нормали к поверхности пленки, вторая поперечная мода σ_{\perp} (ее вектор поляризации лежит в плоскости пленки и перпендикулярен к волновому вектору возбуждения k) и продольная мода σ_{\parallel} с поляризацией вдоль волнового вектора возбуждения. В континуальном приближении двумерная решеточная сумма может быть заменена интегралом, который в приближении малых волновых чисел взят в разложении до второго порядка по малому параметру задачи $(R/H)^3 \ll 1/3$. В пренебрежении запаздыванием частоты кулоновских 2D-ПФЭ имеют вид:

$$\begin{cases} \omega_{\parallel} = \omega_1 \sqrt{1 + \frac{3}{2} \left(\frac{R}{H}\right)^3 \left(\frac{3}{2} - 2kH + \frac{5(kH)^2}{16} + o((kH)^4) \right)} \\ \omega_z = \omega_1 \sqrt{1 - \frac{3}{2} \left(\frac{R}{H}\right)^3 \left(1 - kH + \frac{(kH)^2}{4} + o((kH)^4) \right)} \\ \omega_{\perp} = \omega_1 \sqrt{1 - \frac{3}{2} \left(\frac{R}{H}\right)^3 \left(\frac{1}{2} - kH - \frac{(kH)^2}{16} + o((kH)^4) \right)} \end{cases}, \quad (4)$$

очевидно, что все три ветви линейны по волновому числу при малых kH .

¹ Расстояние между ближайшими соседями в кристалле C_{60} .



Спектры продольного \parallel (внизу) и поперечного \perp (вверху) двумерного плазменного френкелевского экситона, полученные численно при учете конкретной квадратной решетки полимеризованного C_{60} . Показана четверть зоны Бриллюэна: зависимость нормированной частоты моды $\omega(f)/\omega_1$ от волновых векторов $k_x H$ и $k_y H$.

Расщепление между продольной и поперечными модами в Γ -точке составляет:

$$\begin{aligned} \Delta\omega_{LT} &= \omega_1 \left(\sqrt{1 + \frac{9}{4} \left(\frac{R}{H}\right)^3} - \sqrt{1 - \frac{3}{4} \left(\frac{R}{H}\right)^3} \right) \\ &\simeq \omega_1 \frac{3}{2} \left(\frac{R}{H}\right)^3 \simeq 1.6 \text{ eV}. \end{aligned} \quad (5)$$

Представим также спектры продольной и поперечной мод, полученные численным суммированием для квадратной решетки полимеризованного C_{60} (см. рисунок).

Таким образом, в данной работе представлены спектры ВУФ продольных и поперечных кулоновских возбуждений в одно- и двумерных периодических системах фуллереновых кластеров, вычисленные аналитически в континуальном приближении для волновых чисел, малых по сравнению с периодом обратной решетки, и численно во всей зоне Бриллюэна. Определены аналитически величины продольно-поперечного расщепления элементарных возбуждений вблизи Γ -точки и для одномерного случая на краю зоны Бриллюэна.

Работа выполнена в рамках проекта № 94014 Российской научно-исследовательской программы "Фуллерены и Атомные Кластеры", один из авторов (В.В.Р.) благодарен за поддержку гранта INTAS, предоставленного в рамках программы Центра Фундаментальной Физики в Москве, и частичную поддержку гранта РФФИ № 96-02-17926.

Список литературы

- [1] A.M. Rao et al. Science **259**, 955 (1993).
- [2] V.A. Davydov et al. Mol. Mat. **7**, 285 (1996).
- [3] Ya.I. Frenkel. Phys. Rev. **37**, 17 (1931); Ya.I. Frenkel. Phys. Rev. **37**, 1276 (1931).
- [4] V.V. Rotkin, R.A. Suris. Mol. Mat. **5**, 87 (1994).
- [5] В.В. Роткин, Р.А. Сурис. ФТТ **36**, 12, 3569 (1994).
- [6] G. Barton, C. Eberlein. J. Chem. Phys. **95**, 3, 1512 (1991).
- [7] V.V. Rotkin, R.A. Suris. Proc. Symp. Recent Advances in Chemistry and Physics of Fullerenes and Related Materials / Ed. K.M. Kadish, R.S. Ruoff. Rennington (1996). P. 940–959.
- [8] L. Robin. Fonons Spheriques de Legendre. Gauthier-Villars, Paris (1958).
- [9] V.V. Rotkin, R.A. Suris. Solid State Commun. **97**, 3, 183 (1995).
- [10] V.V. Rotkin, R.A. Suris. Proc. Int. Symp. "Nanostructures: Physics and Technology-95". St.Petersburg, Russia (26–30 June 1995). P. 210–213.
- [11] M. Abramovitz, I.A. Stegun. Handbook of Mathematical Functions. Dover, N.Y. (1964).
- [12] А.В. Чаплин. Письма в ЖЭТФ **31**, 5, 275 (1980).
- [13] V.M. Agranovich. Exciton theory. Nauka, M. (1968).