

ПЛАЗМОНЫ

Локализованные плазмоны в сфероподобных фуллеренах и наночастицах с проводящей оболочкой: классический электродинамический подход

М.В. Давидович

На основе классического электродинамического подхода рассмотрены локализованные плазмоны в фуллеренах и малых частицах с металлическими слоями и оболочками. При низких энергиях кванта излучения использованы модели фуллеренов как проводящих оболочек с учетом вклада только π -электронов, а при высоких энергиях – π - и σ -электронов. Полученные максимумы сечений рассеяния соответствуют определенным в ряде работ экспериментально и по квантовым моделям значениям в 20 и 27 эВ максимумов сечений фотоионизации фуллеренов C_{60} и C_{28} соответственно. Приведены приближенные аналитические результаты для резонансных частот, добротностей, диаграмм направленности, сечений рассеяния и поглощения сфероподобных частиц и фуллеренов, а также интегральные уравнения и функционалы для диэлектрических частиц с проводящей оболочкой произвольной формы. Для анализа использована эффективная поверхностная проводимость.

Ключевые слова: локализованные плазмоны, поверхностная проводимость, фуллерены, графен, сечение рассеяния, диаграмма направленности.

1. Введение

В последние десятилетия существует значительный интерес к исследованию плазмонов – явлению, известному уже давно, но нашедшему широкое применение лишь в последнее время (см., напр., [1–6]). Плазмон-поляритоны бывают объемными, поверхностными и локализованными. Они могут рассматриваться как волны и как электромагнитные колебания, поддерживаемые электронными или экситонными возбуждениями в проводящей структуре. Рассматриваемые в настоящей работе локализованные плазмон-поляритоны (ЛПП) представляют собой колебания в некой проводящей частице, например металлической, поэтому для них возникают задачи определения локальных полей, полей в дальней зоне, комплексных резонансных частот (частот и добротностей резонансов) свободных колебаний и частотных свойств параметров рассеяния плоской волны [1–16].

Имеется большое число публикаций, посвященных ЛПП в разных частицах и методам их анализа. Для анализа используются как классические электродинамические подходы [1–24] в строгих и различных приближенных постановках, так и квантовые подходы, рассматривающие частицу как квантовую точку (квантовый ящик) с использованием приближенных методов сильной связи, теории функционала плотности (ТФП) [24–27] и сходных методов, например гидродинамической модели Томаса–Ферми [28, 29]. ЛПП в азимутально-симметричной структуре приближенно можно рассматривать как резонансы бегущих поверхностных плазмонов, возникающие вследствие ее замкнутости. ЛПП позволяют усиливать локаль-

ное поле и управлять им, поэтому широко используются в различных областях физики, биологии и медицины [1–6]. При возбуждении плоской волны представляют интерес задачи определения дифференциальных и полных сечений (рассеяния, поглощения (фотоионизации) и экстинкции), а также построение диаграмм направленности рассеяния. Поскольку сечение рассеяния диполя имеет максимум вблизи частоты резонанса [30], вычисление резонансных частот дипольных мод важно для описания поведения частиц в возбуждающей волне. Для создания нелинейных и перестраиваемых устройств интересны частицы с полупроводниковыми оболочками и ядрами, резонансные частоты которых можно перестраивать [21]. Частоты плазмонного резонанса в хорошо проводящих полупроводниковых пленках типа пленок InSb и других можно снизить в ТГц область и перестраивать путем легирования.

В большинстве работ по ЛПП рассматривались сферические проводящие (металлические) или диэлектрические частицы, поскольку для них известны решение Ми задачи о возбуждении [10–15] и решение для свободных колебаний [7], полученные методом сшивания. Метод сшивания применим и к частицам в форме трехосного эллипсоида [14]. В последнее время исследуются слоистые сферические частицы [17–20] и частицы произвольной формы [1, 2, 12–15], для ряда которых получены приближенные результаты [1–5, 31]. Резонансы в многослойных сферических частицах удобно исследовать методом матриц передачи 4×4 для сферических слоев [32], позволяющим рассматривать произвольное число слоев. Этот подход в пределе позволяет рассмотреть частицы с радиально неоднородным профилем диэлектрической проницаемости (ДП). Интересны частицы с металлическими ядрами и диэлектрическими оболочками, а также с диэлектрическими ядрами и проводящими оболочками.

Классические подходы обычно основаны на разложении по волновым сферическим гармоникам [17–19], на приближении Рэлея с использованием метода разделения

М.В. Давидович. Саратовский государственный университет им. Н.Г.Чернышевского, Россия 410012 Саратов, ул. Астраханская, 83; e-mail: davidovichmv@info.sgu.ru

Поступила в редакцию 20 января 2019 г., после доработки – 25 марта 2019 г.

переменных для скалярного потенциала, разложенного по сферическим гармоникам уравнения Лапласа [20], на двухжидкостной модели [23] и на других подходах. Хотя классические методы для многослойных структур хорошо известны, включая методы шивания и интегральных уравнений (ИУ), комбинированные поверхностно-объемные ИУ для частиц с двумерными проводящими оболочками не использовались, так же как и характеристические уравнения на основе шивания. Целью настоящей работы является получение таких уравнений и исследования ЛПП для частиц с двумерными оболочками. Для нанооболочек конечной толщины, существенно меньшей длины волны и глубины проникновения в них волны, оболочку можно считать двумерными, что уменьшает размерность задачи и упрощает расчет. Вторым критерий – длина свободного пробега λ_0 в сравнении с толщиной оболочки. Малая толщина означает невозможность использования параметров для массивных образцов и необходимость квантового расчета электронного транспорта [33–36] или приближения, учитывающего размерные эффекты [37, 38].

Фуллерены – нанокластеры или молекулы углерода, открытые в 1985 г., способны поддерживать ЛПП. Зонная структура C_{20} , C_{60} и других фуллеренов имеет щель шириной 1.7–2.0 эВ, но при допировании щелочными металлами X_3C_{60} они приобретают металлические свойства и даже могут становиться сверхпроводящими при низких температурах (19 К для K_3C_{60} и 33 К для $RbCs_2C_{60}$). В фуллеренах, как и в графене, в ИК и оптическом диапазонах π -электроны участвуют в электронном транспорте, что в силу большой локализации волновой функции около поверхности можно описать эффективной поверхностной проводимостью. Большое число публикаций стимулировали экспериментальные работы по обнаружению гигантских резонансов в области энергии 20–30 эВ у C_{60} [39, 40], C_{28} и C_{20} [23–29]. В жестком УФ и ближнем рентгеновском диапазонах энергия квантов больше энергии σ -связей, и все четыре валентных электрона атома углерода участвуют в транспорте. Их можно считать свободными и использовать плазменное приближение [22, 23]. Для оценки указанных частот отметим, что для графена энергия перекрытия соседних атомов (энергия σ -связи) $\gamma_0 = 3.033$ эВ, а интеграл перекрытия σ -электронов $s_0 = 0.129$ эВ [41]. Энергия связи в фуллеренах мало отличается от приведенной выше величины, поэтому в ИК и оптическом диапазонах проводимость оболочки можно считать равной оптической проводимости графена [34–36], а в УФ и рентгеновском диапазонах хорошим приближением является модель плазменного слоя.

В работах [23–27] рассмотрена фотоионизация и получены сечения неупругого рассеяния для фуллеренов C_{20} и C_{60} в области больших энергий квантов. Используются квантовомеханическая модель металлического кластера и фуллерена в приближении упрощенного гамильтониана (гелиевая модель), в приближении локальной плотности и случайных фаз теории функционала плотности. В работе [22] рассмотрены ЛПП в фуллерене C_{60} на основе гидродинамического приближения и модель фуллерена в виде плазменного сферического слоя заданной толщины. Изучение свойств C_{60} началось достаточно давно [23], а публикации, естественно, не ограничиваются приведенными.

В настоящей работе рассмотрены свободные и вынужденные колебания (при рассеянии плоской волны) в ЛПП с двумерными оболочками, получены характери-

стические уравнения свободных колебаний сферических диэлектрических частиц при наличии проводящей оболочки, обобщающие уравнения [7], приведены ИУ и интегродифференциальные уравнения (ИДУ) для частиц с оболочкой произвольной формы. На их основе рассмотрены низкочастотные ЛПП в сфероподобных фуллеренах и в малом диэлектрическом кубе с оболочкой. Приведены полные сечения рассеяния и диаграммы направленности для фуллеренов при возбуждении плоской волной.

2. Дифракция и свободные колебания для частиц с проводящей оболочкой

Рассмотрим классически взаимодействующую с электромагнитной волной (зависимость от времени $\exp(i\omega t)$) наночастицу в виде объема V , занятого диэлектриком с ДП $\epsilon(\mathbf{r})$ и окруженного проводящим слоем (оболочкой) толщиной δ с ДП $\epsilon_m(\mathbf{r})$. Пусть $\epsilon_m(\mathbf{r})$ соответствует металлу и описывается формулой Друде–Лоренца $\epsilon_m(\omega) = \epsilon_L(\omega) - \omega_p^2/(\omega^2 - i\omega\omega_c)$. Здесь ω_p и ω_c – плазменная частота и частота столкновений. Частоту считаем низкой, а лоренцев член ϵ_L – не зависящим от нее и положительным, что справедливо вплоть до оптического диапазона. Границей объема является замкнутая поверхность S . Поскольку оболочка имеет одинаковую толщину, ее объем ΔV находится внутри поверхностей S и S' , где поверхность S' конгруэнтна S , а ее ближайшие к S точки находятся на расстоянии, равном δ . Для оболочки вводим объемную плотность тока поляризации $\mathbf{J} = \partial_t \mathbf{P}(\mathbf{r})$ и объемную удельную проводимость $\gamma(\mathbf{r}) = i\omega\epsilon_0[\epsilon_m(\mathbf{r}) - 1]$:

$$\mathbf{J}(\omega, \mathbf{r}) = \gamma(\omega, \mathbf{r})\mathbf{E}(\omega, \mathbf{r}). \quad (1)$$

Соотношение (1) пригодно для любой оболочки, не обязательно металлической, и для тонких оболочек оно определяется из квантового подхода к электронному транспорту [33–36]. Критерием тонкости оболочки является сравнимость (или малость) толщины оболочки с длиной свободного пробега. Если δ порядка длины свободного пробега и менее, проводимость σ определяется через вычисление числа мод проводимости в зависимости от δ [33].

Для двумерных структур типа графена проводимость σ имеет естественную природу. Для низких частот вклад в основном дают только π -электроны. Фуллерены также будем моделировать проводимостью σ , которая определяется транспортом π -электронов либо π - и σ -электронов. Далее проводимость можно использовать в классическом подходе. Для массивного образца металла в пределе низких частот получаем проводимость Друде $\gamma(0) = \omega_p^2\epsilon_0/\omega_c$. Если толщина оболочки мала по сравнению с глубиной проникновения и поперечными токами можно пренебречь, можно ввести поверхностную проводимость $\sigma = \gamma\delta$. Если ν – координата вдоль внешней нормали, отсчитываемая от поверхности S , то связь поверхностной ($\mathbf{j}(\mathbf{r})$) и объемной ($\mathbf{J}(\mathbf{r})$) плотностей тока имеет вид $\mathbf{J}(\mathbf{r}) = \mathbf{j}(\mathbf{r})\delta(\nu)$. Аналогично связаны объемная и поверхностная плотности заряда: $\rho(\mathbf{r}) = \zeta(\mathbf{r})\delta(\nu)$. При интегрировании с δ -функцией объемный интеграл вырождается в поверхностный. В определенном смысле при малых δ (по сравнению с длиной волны λ) соотношение (1) можно заменить соотношением $\mathbf{j}(\mathbf{r}) = \sigma\mathbf{E}_t(\mathbf{r})$, где $\mathbf{E}(\mathbf{r}) = \mathbf{v}(\mathbf{r}) \times \mathbf{E}(\mathbf{r}) \times \mathbf{v}(\mathbf{r}) = \mathbf{E}(\mathbf{r}) - \mathbf{E}_n(\mathbf{r})$ – проекция вектора электрического поля на поверхность.

Для произвольной частицы задача может быть сформулирована на основе ИУ или ИДУ. Интересны как задача о возбуждении заданным полем, например полем плоской волны $E_{in}(r) = E_0 \exp(-ikr)$ (зависимость $\exp(i\omega t)$ далее везде опущена), так и задачи о собственных колебаниях. В общем случае имеем представление вектора-потенциала рассеянного поля

$$A(r) = \int_{V+\delta V} G(r-r', k_0) J(r') d^3 r' \quad (2)$$

и представления полей

$$E(r) = E_{in}(r) + (ik_0)^{-1} Z_0 (k_0^2 + \hat{L}) A(r),$$

$$H(r) = H_{in}(r) + \nabla \times A(r).$$

В (2) $d^3 r'$ – элемент объема; $G(r-r', k_0) = (4\pi R)^{-1} \exp(-ik_0 R)$ – скалярная функция Грина; $R = |r-r'|$; $k_0 = \omega/c$; $Z_0 = \sqrt{\mu_0/\epsilon_0}$; $J(r) = i\omega \epsilon_0 [\epsilon(r) - 1] E(r)$ – плотность тока поляризации; V – объем; $\delta V = S$ – его граница; $\hat{L} = \nabla \otimes \nabla = \text{grad} \cdot \text{div}$ – оператор. Поля $E_{in}(r)$ и $H_{in}(r)$ соответствуют падающей плоской волне.

Представление (2) позволяет сформулировать несколько видов ИУ и ИДУ, в том числе поверхностно-объемных (см. [9]). Они возникают вследствие наложения граничных условий $j = \sigma E_\tau$ на поверхности и непрерывности поля E в объеме. Преимущества ИУ и ИДУ в том, что они решаются только в области частицы, а решения представляются во всем пространстве, т.е. удобно получать достаточно точные аналитические решения, используя физические предположения о поле и о плотности поверхностного тока. Запишем (2) как $A = \hat{G}(J)_{V+\delta V}$, где \hat{G} – интегральный оператор. Вводя интегродифференциальные операторы $\hat{L}\hat{G}(J)_{V+\delta V}$ и $\nabla \times \hat{G}(J)_{V+\delta V}$ и используя векторные интегральные теоремы (о градиенте, о дивергенции и о роторе), можно получить ряд других форм ИДУ [8, 9].

В настоящей работе будем использовать поверхностно-объемное ИУ вида

$$[2 + \epsilon(r)] E(r) / 3 = E_{in}(r) + [\hat{L}\hat{G}(F)_V + k_0^2 \hat{G}(F)_V] - iZ_0(k_0^2 + \hat{L}) \hat{G}(j)_S / k_0 \quad (3)$$

и ИДУ вида

$$j(r) = \sigma E_\tau(r) = -i\sigma Z_0 \oint_S [k_0 G(r-r', k_0) j(r')] - ic \nabla G(r-r', k_0) \zeta(r')] d^2 r'. \quad (4)$$

В (3) введен пропорциональный полю вектор $F(r) = [\epsilon(r) - 1] E(r)$, а в (4) введена плотность поверхностного заряда $\zeta = i \nabla j / \omega$. Физический смысл указанных уравнений весьма прост. Уравнение (3) означает непрерывность полного электрического поля внутри и вне частицы с выполнением условия излучения, при этом на поверхности необходимо выполнение граничного условия $E_\tau(r) = \sigma^{-1} j$. Это позволяет найти как E в объеме, так и j на поверхности. Уравнение получено выкалыванием бесконечно малой сферической окрестности около точки истока с вычислением интеграла по ней на основе теоремы Остроградского, поэтому интегральные операторы следует по-

нимать в смысле главного значения по Коши (отмечены штрихом). В результате возникает член вне интеграла, а для вычисления интегралов можно использовать квадратурные формулы. В отсутствие оболочки уравнение (3) становится объемным ИУ типа уравнения Фредгольма второго рода. Формула (4) соответствует только колебаниям проводящей оболочки и определена на ней. Она в силу равенства $j = \sigma E_\tau$ определяет тангенциальное электрическое поле, созданное распределениями поверхностных тока и заряда, и соответствует его выражению через векторный и скалярный потенциалы: $E = -ik_0 Z_0 A - \nabla \varphi$, где $\varphi = iZ_0 \nabla A / k_0$ [42]. Удобна безразмерная (нормированная) поверхностная проводимость $\xi = \sigma Z_0$.

Приведенные выше, а также другие ИУ и ИДУ обычно применяют в случае тел большого электрического размера, когда нужно получить численное решение с использованием проекционных и вариационных алгоритмов большой размерности, например для диэлектрических резонаторов [8]. Для наночастиц использование дипольного приближения обычно позволяет оценить влияние формы на резонансные частоты, сечения и диаграмму направленности. Чтобы получить функционал для определения резонансной частоты, умножим (4) на $j^*(r)$ и проинтегрируем по поверхности, обозначив результат как $\|j(r)\|^2 = (j(r), j(r))_S$. Обозначим проекцию векторного оператора ∇ на поверхность как $\nabla_\tau = \nabla - \nu \partial_\nu$ и рассмотрим величину $j^*(r) \nabla \eta(r) = \nabla(\eta(r) j^*(r)) - \eta(r) \nabla j^*(r)$, где $\eta(r)$ – произвольная функция. Поскольку плотность тока поверхностная, $\nabla j^*(r) = \nabla_\tau j^*(r) = i\omega \zeta^*(r)$.

Разобьем замкнутую поверхность на две части контуром C , который станет границей каждой из них, и рассмотрим интеграл $(j(r) \nabla \eta(r))_S$. Интеграл от первого слагаемого равен нулю. Действительно, $\nabla(\eta(r) j^*(r)) = \nabla_\tau(\eta(r) j^*(r))$. Применяя теорему Гаусса к двумерной дивергенции по обеим поверхностям, получим два интеграла по контуру от $\eta(r) j^*(r) n(r)$, где нормаль к контуру лежит в плоскости, касательной к поверхности, и берется для двух частей поверхности с разными знаками. Для исключения сомнений в применимости двумерной теоремы Гаусса к неплоской поверхности разобьем ее на большое число смежных поверхностей ΔS_m так, что каждую из них можно будет считать плоской. Перейдя к пределу $m \rightarrow \infty$, получим искомый результат.

Итак, $(j(r) \nabla \eta(r))_S = -i\omega (\zeta(r) \eta(r))_S$. Выбрав в качестве $\eta(r)$ второй интеграл в (4), получим функционал

$$\Psi(j) = (j(r), j(r))_S + ik_0 \sigma Z_0 \oint_S \oint_S [j^*(r) G(r-r', k_0) j(r')] + c^2 \zeta^*(r) G(r-r', k_0) \zeta(r')] d^2 r' d^2 r. \quad (5)$$

Он имеет нулевое стационарное значение, из которого, приближенно задав $j(r)$, можно приближенно определить комплексную резонансную частоту $\omega = \omega' + i\omega''$. Строгое характеристическое уравнение следует строить, разлагая $j(r)$ по базисным функциям и варьируя (5) по коэффициентам разложения. Это приведет к однородной системе линейных алгебраических уравнений, нулевое значений определителя которой и даст характеристическое уравнение. Таким образом, приближенно задав $j(r)$ из физических соображений, можно итерационно решить (5), получив резонансную частоту и добротность.

Квазистатическое уравнение для диэлектрического тела запишем в виде $E(r) = -\nabla \varphi(r)$, пренебрегая в (4) пер-

вым членом под интегралом, содержащим k_0 . Оно определяет скачок нормальной компоненты электрического поля при переходе через границу. Действительно, $\nabla\varphi(\mathbf{r})$ суть потенциал двойного слоя, имеющий скачок ζ/ε_0 при переходе через поверхность. Поэтому для скачка нормальной компоненты поля имеем

$$\varepsilon_0 E_v(\mathbf{r} + 0) = -\oint_S \mathbf{r}(\mathbf{r}) \nabla G(\mathbf{r} + 0 - \mathbf{r}', k_0) \zeta(\mathbf{r}') d^2 r' + \zeta(\mathbf{r})/2,$$

$$\varepsilon_0 E_n(\mathbf{r} - 0) = -\oint_S \mathbf{r}(\mathbf{r}) \nabla G(\mathbf{r} - \mathbf{r}', k_0) \zeta(\mathbf{r}') d^2 r' - \zeta(\mathbf{r})/2$$

и получаем выражение для ζ через указанный скачок. Из соотношения $E_y(\mathbf{r} + 0) = \varepsilon E_y(\mathbf{r} - 0)$ следует квазистатическое ИУ для плотности поверхностного заряда

$$\zeta(\mathbf{r}) = 2\varepsilon_0 \frac{1-\varepsilon}{1+\varepsilon} \oint_S \mathbf{r}(\mathbf{r}) \nabla G(\mathbf{r} - \mathbf{r}', k_0) \zeta(\mathbf{r}') d^2 r'. \quad (6)$$

Уравнения (6) дает квазистационарное распределение поверхностного заряда плазмона [1]. Его частотная зависимость определяется также зависимостью $\varepsilon(\omega)$. Для плазмоники характерно условие $\varepsilon \approx -1$, и тогда для существования ненулевого распределения заряда интеграл должен быть близок к нулю.

Для рассеяния плоской волны с амплитудой E_0 электрического поля на частице нужно решить приведенные неоднородные уравнения и определить пропорциональные E_0 плотности \mathbf{j} и $\mathbf{J}_p = i\omega\varepsilon_0(\varepsilon - 1)\mathbf{E}$, а затем, как обычно, использовать их в соотношениях, определяющих поток вектора Пойнтинга $\mathbf{S} = \mathbf{r}\Phi(\theta, \varphi)/r^3$ в дальней зоне через поверхность большого радиуса R [42–45]. Здесь $\Phi(\theta, \varphi)$ диаграмма излучения по мощности ([43], с. 320). Тогда полное сечение рассеяния Σ можно определить как интеграл от $R^2\Phi(\theta, \varphi)$ во всем телесном угле, деленный на $E_0^2/(2Z_0)$.

3. Свободные и вынужденные колебания в сферических частицах

В случае сферической поверхности задача имеет аналитическое решение. Для задачи о возбуждении шара плоской волной это решение Ми [10–15, 46]. Характеристические уравнения свободных колебаний для Е- и Н-мод приведены в [7, 46] и имеют вид

$$D^e(\omega) = \frac{n}{kr_0}(\varepsilon - 1) + \frac{J_{n-1/2}(kr_0)}{J_{n+1/2}(kr_0)} - \varepsilon^{1/2} \frac{H_{n-1/2}^{(2)}(k_0 r_0)}{H_{n+1/2}^{(2)}(k_0 r_0)} = 0, \quad (7)$$

$$D^m(\omega) = \frac{\varepsilon^{1/2} J_{n-1/2}(kr_0)}{J_{n-1/2}(kr_0)} - \frac{H_{n-1/2}^{(2)}(k_0 r_0)}{H_{n+1/2}^{(2)}(k_0 r_0)} = 0. \quad (8)$$

Здесь $k = k_0 \sqrt{\varepsilon}$. Используя потенциалы Дебая [42, 44] и сшивая поля с учетом наличия на частице проводящей оболочки, нетрудно получить для Е-и Н-мод такие уравнения:

$$\xi \sqrt{\varepsilon} \partial_x \psi_n^-(x_0) = i[f_n \psi_n^+ \chi_0 - \varepsilon \psi_n^-(x_0)], \quad (9)$$

$$\xi \psi_n^-(x_0) = i[g_n \partial_y \psi_n^+(\chi_0) - \sqrt{\varepsilon} \partial_x \psi_n^-(x_0)]. \quad (10)$$

Здесь $\xi = \sigma Z_0$; $x_0 = kr_0$; $\chi_0 = k_0 r_0$; r_0 – радиус частицы; $\psi_n^-(x_0) = \sqrt{\pi x_0/2} J_{n+1/2}(x_0)$ и $\psi_n^+(\chi_0) = \sqrt{\pi \chi_0/2} H_{n+1/2}^{(2)}(\chi_0)$ – функции Риккати–Бесселя и Риккати–Ханкеля соответственно;

$$f_n = \frac{\partial_r \psi_n^-(x_0)}{\partial_r \psi_n^+(\chi_0)} = \varepsilon^{1/4} \frac{x_0 J_{n-1/2}(x_0) - n J_{n+1/2}(x_0)}{\chi_0 H_{n-1/2}^{(2)}(\chi_0) - n H_{n+1/2}^{(2)}(\chi_0)}, \quad (11)$$

$$g_n = \frac{\psi_n^-(x_0)}{\psi_n^+(\chi_0)} = \varepsilon^{1/4} \frac{J_{n+1/2}(x_0)}{H_{n+1/2}^{(2)}(\chi_0)} \quad (12)$$

– коэффициенты. Уравнения (7) и (8) следуют из (9), (10) при $\xi = 0$. Для фуллеренов нужно положить $\varepsilon = 1$, $x_0 = \chi_0$. Для шара классическое строгое решение для рассеяния Ми дает формула [46]

$$\Sigma = \frac{2\pi}{k_0^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) (|a_n|^2 + |b_n|^2),$$

где

$$a_n = \frac{\sqrt{\varepsilon} \psi_n^-(\chi_0) \psi_n^-(x_0) - \psi_n^-(x_0) \psi_n^-(\chi_0)}{\sqrt{\varepsilon} \psi_n^-(\chi_0) \psi_n^+(x_0) - \psi_n^+(x_0) \psi_n^-(\chi_0)},$$

$$b_n = \frac{\psi_n^-(\chi_0) \psi_n^-(x_0) - \sqrt{\varepsilon} \psi_n^-(x_0) \psi_n^-(\chi_0)}{\psi_n^-(\chi_0) \psi_n^+(x_0) - \sqrt{\varepsilon} \psi_n^+(x_0) \psi_n^-(\chi_0)}.$$

Через приведенные коэффициенты выражаются также сечения поглощения и экстинкции. Разложение по малому параметру $\chi_0 \ll 1$ с учетом только дипольного члена $n = 1$ приводит к известной формуле для сечения рассеяния (см. (92.4) в [16]), которая для малой частицы в виде тонкой сферической диэлектрической оболочки толщиной δ в низкочастотном пределе дает $\Sigma = 3|(\varepsilon - 1)/(\varepsilon + 2)|^2 \times (\omega r_0/c)^4 \delta^2$. Для фуллеренов следует взять

$$\Sigma = 3|\xi|^2 (kr_0)^4 / \{3 + \xi''/(k_0 \delta)\}^2 + \xi'^2 (k_0 \delta)^{-2},$$

где $\xi = \xi' + i\xi''$ – нормированная проводимость; δ – толщина, характеризующая размытость электронной плотности $\rho(r)$, полученной, например, методом ТФП. Для C_{60} расчеты дают $\delta \sim 1$ ат.ед. [25]. С ростом частоты могут проявляться мультипольные резонансы, однако уже после дипольного резонанса частоты высоки, и для фуллеренов следует использовать квантовый подход, дающий для модельных потенциалов высокочастотную асимптотику [27].

В дипольном приближении для поляризованной вдоль оси z волны плотность наведенного объемного тока на проводящей оболочке можно взять в виде $J_\theta(r, \varphi, \theta) = -\sigma E_0 \sin\theta \delta(r - r_0)$. Используя формулы (2.94) для вектора потенциала и (2.28) для функции Грина из работы [42], вычислим в дальней зоне $k_0 r \gg 1$ компоненты A_θ , H_φ и поток вектора Пойнтинга P_Σ рассеянного поля:

$$A_\theta = \frac{\sigma E_0 r_0}{ik_0 r} \sum_{n=0}^{\infty} I_n(\cos\theta) (2n+1) \psi_n^+(k_0 r) \psi_n^-(k_0 r_0), \quad (13)$$

$$H_\varphi(r, \theta) = r^{-1} \partial_r (r A_\theta) = -i\sigma E_0 r_0 r^{-1} \times \sum_{n=0}^{\infty} I_n(\cos\theta) (2n+1) [\psi_n^+(k_0 r) \psi_n^-(k_0 r_0)], \quad (14)$$

$$P_{\Sigma} = \pi Z_0 \int_0^{\pi} |H_{\varphi}(r, \theta)|^2 r^2 \sin \theta d\theta = \frac{|\xi|^2 E_0^2 \pi r_0^2 I(k_0 r_0)}{Z_0}, \quad (15)$$

где

$$\Sigma = 2 P_{\Sigma} Z_0 / E_0^2 = 2 |\xi|^2 \pi r_0^2 I(k_0 r_0); \quad (16)$$

$$I_n(\cos \theta) = \int_{-1}^1 P_n(x \cos \theta) \sqrt{1-x^2} dx; \quad (17)$$

$$I(k_0 r_0) = \int_0^{\pi} \sin \theta \left[\sum_{n=0}^{\infty} I_n(\cos \theta) (2n+1) \psi_n^-(k_0 r_0) \right]^2 d\theta = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} I_{nm} (2n+1) (2m+1) \psi_n^-(k_0 r_0) \psi_m^-(k_0 r_0); \quad (18)$$

$$I_{nm} = \int_{-1}^1 \int_{-1}^1 P_n(x x') P_m(x x') \sqrt{1-x^2} dx' dx. \quad (19)$$

При получении (16) использовано свойство $\psi_n^{\pm}(x) = \psi_{n-1}^{\pm}(x) - n \psi_n^{\pm}(x)/x$ и асимптотика $\psi_n^{\pm}(x) \approx \exp[-ix - i(n-1/2)\pi/2 - i\pi/4]$ при большом значении аргумента. Сечение рассеяния (16) пропорционально квадрату модуля безразмерной проводимости. Интегралы (17) вычисляются через обобщенную гипергеометрическую функцию (формулы (2.17.2) из [47]), и первые несколько интегралов могут быть легко вычислены. Полученные соотношения соответствуют низкочастотному пределу. Для учета резонансов следует рассмотреть вариацию падающего поля $E_z = E_0 \exp(-ik_0 x)$ и плотность поверхностного тока

$$j_{\theta}(\theta) = \sum_{n=1}^N j_n \partial_{\theta} P_n(\cos \theta). \quad (20)$$

Соотношение (20) при $n = 1, 2, \dots$ соответствует дипольному, квадрупольному и высшим мультипольным моментам [42]. Для несферических азимутально-симметричных частиц с формой, определяемой уравнением $r = f(\theta)$, в виде разложения (20) следует искать плотность j_{θ} , используемую в (5). Определяя на поверхности сферы компоненту рассеянного поля E_{θ} и падающего поля $E_{in\theta} = -E_0 \times \exp(-ik_0 r_0 \sin \theta) \sin \theta$, накладываем импедансное условие $E_{in\theta} + E_{\theta} = j_{\theta}(\theta)$. Используя соотношения ортогональности для производных полиномов Лежандра [42]

$$\int_0^{\pi} \partial_{\theta} P_n(\cos \theta) \partial_{\theta} P_m(\cos \theta) \sin \theta d\theta = \delta_{nm} \frac{2n(n+1)}{2n+1}, \quad (21)$$

найдем коэффициенты разложения в (20) и все параметры излучения. По сути, это не что иное, как решение ИУ. Отметим, что и для самих полиномов и присоединенных функций Лежандра имеют место соотношения ортогональности [42]. Для решения удобно воспользоваться соотношениями (2.107), (2.109) и (2.113) из [42]. В результате получим

$$E_{\theta} = -r^{-1} r_0 Z_0 \sum_{n=1}^N j_n \partial_{\theta} P_n(\cos \theta) \psi_n^{+}(k_0 r) \psi_n^{-}(k_0 r_0), \quad (22)$$

$$H_{\varphi} = ir^{-1} r_0 \sum_{n=1}^N j_n \partial_{\theta} P_n(\cos \theta) \psi_n^{+}(k_0 r) \psi_n^{-}(k_0 r_0). \quad (23)$$

Полагая теперь $r = r_0$ и $B(\chi_0) = 1 + \xi \psi_n^{+}(\chi_0) \psi_n^{-}(\chi_0)$, а также используя (21), находим

$$j_n = \frac{-\sigma E_0 (2n+1) \tilde{I}_n(\chi_0)}{2n(n+1) B(\chi_0)}, \quad (24)$$

где

$$\tilde{I}_n(\chi_0) = \int_0^{\pi} \exp(-i\chi_0 \sin \theta) \partial_{\theta} P_n(\cos \theta) \sin^2 \theta d\theta. \quad (25)$$

Считая $\xi = 0$ и $k_0 r_0 \rightarrow 0$, имеем $j_1 = -\sigma E_0$, чем и оправданно использованное выше приближение $J_{\theta}(r, \varphi, \theta) = -\sigma E_0 \times \sin \theta \delta(r - r_0)$, в котором опущен член J_{θ} реакции (22). Обозначая амплитуду $A_n(\chi_0) = \psi_n^{-}(\chi_0)$, формулу (16) согласно (23) можно записать в виде, не содержащем интегралов:

$$\Sigma_1 = \frac{8 |\xi|^2 \pi r_0^2 A_1^2(\chi_0)}{3}, \quad (26)$$

где индексом «1» отмечено дипольное приближение. Строгая формула с учетом N мультипольных разложений и реакции поля на ток имеет следующий вид:

$$\Sigma = \pi r_0^2 |\xi|^2 \sum_{n=1}^N \frac{(2n+1) |\tilde{I}_n(\chi_0)|^2 A_n^2(\chi_0)}{n(n+1) |B(\chi_0)|^2}. \quad (27)$$

В ней следует вычислить интеграл (25), который с учетом двух членов разложения экспоненты для малых $k_0 r_0$ принимает простой вид

$$\tilde{I}_n(\chi_0) \approx -4\delta_{n1}/3 - i\chi_0 \int_0^{\pi} \partial_{\theta} P_n(\cos \theta) \sin^3 \theta d\theta. \quad (28)$$

Здесь $|\tilde{I}_n(\chi_0)|^2 \approx 16\delta_{n1}/3 + \chi_0^2 I_n^2$; I_n – интеграл. В общем случае выражение (15) вычисляется путем разложения экспоненты в виде ряда, каждый член которого рассчитывается через обобщенную гипергеометрическую функцию. Вместо такого сложного процесса проще использовать непосредственное вычисление первых нескольких интегралов. В частности, $I_1 = -3\pi/8$, $I_2 = -3/5$, $\Sigma = \Sigma_1 + \chi_0^2 \Delta \Sigma_1$. В этой формуле уточненный результат для (26) имеет вид

$$\Sigma_1 = \frac{4\pi^2 r_0^2 |\xi|^2 A_1^2(\chi_0)/3}{|1 + i\xi A_1(\chi_0) \exp(-i\chi_0)(1 - i\chi_0^{-1} - \chi_0^{-2})|^2}, \quad (29)$$

где $A_1(\chi_0) = \sin \chi_0 + \cos \chi_0 / \chi_0 - \sin \chi_0 / \chi_0^2$, а дополнительная поправка $\Delta \Sigma_1$ дается формулой (27), в которую следует подставлять интегралы I_n . При $k_0 r_0 \ll 1$ имеем $A_1(\chi_0) \approx \chi_0/3$, и из (29) следует выражение, соответствующее рассеянию Рэлея: $\Sigma_1 = 4\pi(k_0 r_0)^4 \pi r_0^2 / 3$. Максимум амплитуды $|\xi| A(\chi_0)$ приближенно определяет дипольный резонанс, однако для фуллеренов он наступает на весьма высоких частотах, лежащих в рентгеновском диапазоне, когда $\lambda \approx 4r_0$, что соответствует полуволновому диполю.

Приближение (26) не дает резонанса на низких частотах $\chi_0 \ll 1$, тогда как в уточненной формуле (29) он имеет место. Действительно, представим нормированную проводимость в виде $\xi = \xi_0 / (1 + i\omega/\omega_c)$ или $\xi = \xi_0 / (1 + i\chi/\chi_c)$. Здесь $\chi_c = \omega_c r_0 / c$. Имеем $|\xi|^2 = \xi_0^2 \chi_c^2 / (\chi_0^2 + \chi_c^2)$, $\xi' = \xi_0^2 \chi_c^2 / (\chi_0^2 + \chi_c^2)$, $\xi'' = -\xi_0^2 \chi_0^2 \chi_c / (\chi_0^2 + \chi_c^2)$. Величина ξ_0 постоянна для энергий кванта менее 3 эВ, когда она определяется транспортом только π -электронов. В УФ диапазоне в транспорте участвуют четыре валентных электрона каждого из атомов углерода, и значение ξ_0 больше, а при энергиях выше

80 эВ – все шесть электронов. Считая $\chi_c \ll \chi_0 \ll 1$, получаем

$$\Sigma_1 = \frac{4\pi^2 r_0^2}{27} \times \frac{\xi_0^2 \chi_c^2 \chi_0^2 (\chi_0^2 + \chi_c^2)}{[(\chi_0^2 + \chi_c^2 - \xi_0 \chi_c (1 - \chi_c)/3)]^2 + (\xi_0 \chi_c)^2 (\chi_c/\chi_0 + \chi_0)^2/9}.$$

Максимальное значение этого выражения приближенно приходится на область, где выражение в квадратных скобках в знаменателе обращается в нуль: $\chi_0 = \sqrt{\xi_0 \chi_c (1 - \chi_c)/3 - \chi_c^2} \approx \sqrt{\xi_0 \chi_c}/3$. В точке максимума

$$\Sigma_1 = \frac{4\pi^2 r_0^2}{3} \frac{\chi_c (\xi_0/3 + \chi_c)}{(1 + 3/\xi_0)^2} \approx \frac{4\pi^2 r_0^2 \xi_0 \chi_c}{9}.$$

Применяя для свободных колебаний металлической частицы приближения $|kr_0| \ll 1$, $|kr_{00}| \ll 1$ к уравнению (7), получаем их характеристическое уравнение

$$n\varepsilon_m + n + 1 = \frac{(kr_0)^2}{2n - 1}, \quad (30)$$

из которого, пренебрегая правой частью, имеем нулевое приближение $\varepsilon_n^{(0)} = -1 - 1/n$ и частоту резонанса $\omega_n' = \omega_p/\sqrt{(1 + \varepsilon_L) + 1/n}$. Подставляя в правую часть (30) приближение $\varepsilon_m = \varepsilon_n^{(0)} = -1 - 1/n$, получаем

$$\varepsilon_n^{(1)} = -1 - 1/n - (k_p r_0)^2 \frac{1 + 1/n}{n(2n - 1)(\varepsilon_L + 1 + 1/n)}. \quad (31)$$

Отсюда находим резонансную частоту в первом приближении: $\omega_n' = \omega_p/\sqrt{\varepsilon_L - \varepsilon_n^{(1)}}$; при этом $\varepsilon_1^{(1)} = -2 - (k_p r_0)^2 \times [3(\varepsilon_L + 2)]^{-1}$. Для частицы серебра размером $r_0 = 10$ нм $k_p r_0 = 0.6$ и $\varepsilon_1^{(1)} = -2.01$ ($\varepsilon_L = 22.5$). Для оценки добротности необходимо вычислить комплексную ДП $\varepsilon_n = -|\varepsilon_n'| - i\varepsilon_n''$ на этой частоте и подставить ее в уравнение (30). Оно приобретет вид

$$\omega_n' + i\omega_n'' = (c/r_0)\sqrt{(2n - 1)[n - (n + 1)]/(\varepsilon_n' + i\varepsilon_n'')}.$$

Считая мнимую часть малой, получаем

$$\omega_n' + i\omega_n'' = \frac{c}{r_0}\sqrt{(2n + 1)\left[n - \frac{(n + 1)}{|\varepsilon_n'|}\right]} \times \left\{1 + \frac{i\varepsilon_n''(n + 1)/|\varepsilon_n'|^2}{2[n - (n + 1)/|\varepsilon_n'|]}\right\}. \quad (32)$$

Должно выполняться неравенство $|\varepsilon_n'| > 1 + 1/n$, но поскольку оно близко к равенству, добротность колебаний не может быть высокой даже при низкой диссипации. Взяв $\varepsilon_1' = -2.01$, $\varepsilon_1'' = 0.1$ и $r_0 = 3$ нм, получим $\omega_1' + i\omega_1'' = 1.04 \times 10^{15}(1 + i0.476)$ Гц и $Q_1 = 1.05$. Приведенные формулы дают только качественные оценки, а реально следует использовать итерационное решение [9] строгого характеристического уравнения (7) (см. ниже рис. 1).

Рассмотрим также случай тонкой (порядка нескольких нанометров) металлической оболочки на диэлектрическом шаре с ДП ε . Для пленки толщиной δ можно ввести поверхностную проводимость в виде $\sigma = i\omega'\varepsilon_0\delta[\varepsilon_m(\omega') - 1] = iZ_0^{-1}k_0'\delta(\varepsilon - 1)$. В силу малой толщины и условия $\varepsilon_m \sim -1$ в области плазмоники безразмерная проводимость $\xi = \sigma Z_0 = ik_0\delta(\varepsilon_m - 1)$ есть величина малая: $\xi \ll 1$. Однако для фуллере-

ренов в плазменном приближении $\xi = -i(k_0 r_0)(\delta/r_0)\omega_p^2/\omega^2$ на частоте, на которой $k_0 r_0 = 0.03$, имеем $\omega_p^2/\omega^2 \approx 5$, и при $\delta/r_0 = 0.3$ получаем $|\xi| = 0.045$; на более низких частотах это значение еще выше. При малой величине $|\xi|$ приближение $k_0 r_0 \ll 1$ для добротных колебаний может выполняться только для Е-мод. Соотношение (9) перепишем так:

$$\chi_0 = k_0 r_0 = \frac{i\xi n}{[1 - \chi_0^2/(2n^2 - n)]^{-1} + \varepsilon(1 + 1/n)^{-1}},$$

или

$$\chi_0 \approx \frac{i\xi n}{1 + \chi_0^2/(2n^2 - n) + \varepsilon(1 + 1/n)^{-1}}, \quad (33)$$

где нулевое приближение $\chi_0^{(0)} = in\xi(1 + 1/n)/(\varepsilon + 1 + 1/n)$. Для дипольной моды, $n = 1$, имеем $k_0^{(0)}r_0 = 2i\xi/(\varepsilon + 2)$. Первое приближение принимает следующий вид:

$$\chi_0^{(1)} = \frac{i\xi n(1 + 1/n)}{1 - n^2\xi^2(1 + 1/n)^3/[(\varepsilon + 1 + 1/n)^2(2n^2 - n)] + \varepsilon}. \quad (34)$$

Здесь $\xi = \xi' + \xi''$, причем полагаем $\xi' \ll |\xi''|$. Колебания будут добротными, если проводимость сильно реактивная: $|\xi''|/|\xi'| \gg 1$. Для металлической оболочки проводимость индуктивная: $\xi'' < 0$. Второе приближение получаем, подставляя $\chi_0^{(1)}$ в (33). Полученные соотношения (33), (34) требуют выполнения условий $|\xi| \ll 1$, $\chi_0 \ll 1$, иначе следует искать комплексные корни характеристического уравнения (9).

Для оценки параметров плазмонов в фуллеренах надо знать их эффективную поверхностную проводимость. Проведем оценку резонансов для низких частот, считая, что проводимость фуллеренов равна проводимости графена. Поверхностная проводимость графена в рамках подходов Кубо–Гринвуда и неравновесных функций Грина получена в ряде работ (см., напр., [34–36]) как с учетом пространственной дисперсии, так и без него. Она складывается из внутризонной и межзонной проводимостей: $\sigma(\omega) = \sigma_{\text{intra}}(\omega) + \sigma_{\text{inter}}(\omega)$. Учет пространственной дисперсии и тензорный характер проводимости $\hat{\sigma}$ важен для поверхностных плазмонов. Для ЛПП в качестве эффективной проводимости приближенно можно использовать скалярную проводимость графена σ , полученную вычислением соответствующего интеграла в импульсном пространстве в окрестности двух точек Дирака зоны Бриллюэна при линейной изотропной дисперсии – зависимости энергии π -электронов от импульса. Для низких тепловых энергий (при $k_B T \ll |\mu_c|$) температурной зависимостью межзонной проводимости можно пренебречь, и тогда [34–36]

$$\sigma_{\text{inter}}(\omega, \mu, \omega_c, 0) = \frac{-ie^2}{4\pi\hbar} \ln \left[\frac{2|\mu_c| - (\omega - i\omega_c)\hbar}{2|\mu_c| + (\omega - i\omega_c)\hbar} \right]. \quad (35)$$

При низких энергиях кванта излучения по сравнению с химическим потенциалом ($\omega\hbar \ll |\mu_c|$) эта проводимость мала и соответствует проводимости емкостного типа: $\sigma_{\text{inter}} \approx e^2(i\omega + \omega_c)/(4\mu|\mu_c|)$. При высоких энергиях кванта она близка к квантовой проводимости $e^2/(4\hbar)$: $\sigma_{\text{inter}} \approx e^2/(4\hbar) + i|\mu_c|/[(\omega - i\omega_c)\pi\hbar^2]$. В искривленном графене возникает энергетическая щель, поэтому в рассматриваемой нами модели взаимодействия фуллерена с низкоэнергетическим квантом межзонной проводимостью прене-

брежем. Внутризонную проводимость возьмем в виде [34–36]

$$\sigma = \sigma_{\text{intra}}(\omega, \mu, \omega_c, T) = \frac{\sigma_{0\text{intra}}}{1 + i\omega/\omega_c}, \quad (36)$$

$$\sigma_{0\text{intra}} = \frac{e^2 k_B T}{\pi \hbar^2 \omega_c} \ln \left\{ 2 \left[1 + \cosh \left(\frac{\mu_c}{k_B T} \right) \right] \right\}. \quad (37)$$

где T – температура. Проводимость индуктивного типа (36) имеет частотную зависимость, аналогичную формуле Друде. Используя ее в (33), в нулевом приближении получаем

$$\omega_n = \omega'_n + i\omega''_n = \sqrt{\frac{n\xi_0 c \omega_c (1 + 1/n)}{(1 + \varepsilon + 1/n)r_0}} \left(1 + \frac{i\omega_c}{2\omega'_n} \right). \quad (38)$$

Здесь $\xi_0 = \sigma_{0\text{intra}} Z_0$. В этом приближении добротность $Q_n = \omega'_n/\omega_c$. Для дипольной моды $\omega'_1 = \sqrt{(2/3)c\omega_c\xi_0}$. Оценим эту частоту для фуллеренов. При $\mu_c = 0.1$ эВ, $T = 300$ К и $\omega_c = 10^{12}$ Гц получаем $\xi_0 = 5.16$, и для фуллерена C_{60} ($r_0 = 0.346$ нм) согласно оценке $\omega'_1 = 1.05 \times 10^{16}$, $Q_1 \approx 10^4$. На этой частоте $|\xi| = 5.16 \times 10^{-4}$, т. е. разложение применимо, но перестает работать приближение (36) модели Кубо–Гринвуда с учетом вклада только π -электронов. Даже для фуллерена C_{540} ($r_0 = 1.01$ нм) формула (38) соответствует кванту с энергией 3.8 эВ, что уже больше энергии γ_0 . Реально формула (38) может быть использована только для гигантских фуллеренов, радиус которых больше 1.6 нм, или для диэлектрических частиц с металлической оболочкой в случае частот, не превышающих частоты квантовых переходов. Для получения точных результатов следует численно искать комплексные корни (9).

Рассеянное и излученное поля могут быть представлены в виде разложения по сферическим гармоникам [7, 44]:

$$E_\theta^\pm = r^{-1} \begin{cases} [\tilde{A}^\pm \partial_r \partial_\theta - ik_0 m Z_0 \tilde{B}^\pm / \sin \theta] \cos(m\varphi) \\ [\tilde{A}^\pm \partial_r \partial_\theta + ik_0 m Z_0 \tilde{B}^\pm / \sin \theta] \sin(m\varphi) \end{cases}$$

$$\times \psi_n^\pm(k^\pm r) P_n^m(\cos \theta),$$

$$E_\varphi^\pm = r^{-1} \begin{cases} [-m\tilde{A}^\pm \partial_r / \sin \theta + ik_0 Z_0 \tilde{B}^\pm \partial_\theta] \sin(m\varphi) \\ [m\tilde{A}^\pm \partial_r / \sin \theta + ik_0 Z_0 \tilde{B}^\pm \partial_\theta] \cos(m\varphi) \end{cases}$$

$$\times \psi_n^\pm(k^\pm r) P_n^m(\cos \theta).$$

Здесь знак «+» соответствует области $r > r_0$, а «-» – области $r < r_0$; $k^+ = k_0$; $k^- = k_0 \sqrt{\varepsilon}$; $\varepsilon^- = \varepsilon$ и $\varepsilon^+ = 1$. Для фуллерена $\varepsilon = 1$, а для металлической частицы $\varepsilon = \varepsilon_m$. Тангенциальное магнитное поле $\mathbf{H}_\tau^\pm = \mathbf{r} \times \mathbf{E}_\tau(\varepsilon^\pm)^{1/2}/(Z_0 r)$. Отметим существенное различие этих представлений для рассеянного и излучаемого свободными колебаниями поля. В первом случае действительная частота задана падающей волной, и в области $r > r_0$ функции $\psi_n^+(kr_0)$ определяют правильное поведение в виде расходящейся сферической волны. Во втором случае частота комплексная, и функции $\psi_n^+(kr_0) \sim \exp(-i\omega r/c)$ определяют нарастающее на бесконечности поле. В монографии [45] этот факт считается следствием закона сохранения энергии и объясняется бесконечным рассмотрением процесса во времени (что в реальности невозможно): вклад в поле в более далекой области дают экспоненциально большие колебания, имевшие место в частице в далеком прошлом. Реальные конечные затуха-

ющие колебания, начавшиеся в некий момент, имеют сложное пространственное распределение поля. В связи с этим отметим ошибку в [7], где вместо нарастающей функции Ганкеля второго рода взята затухающая функция первого рода, что, однако, не привело к ошибке в определении резонансных частот.

4. Введение поверхностной проводимости нанокластера

Рассмотрим способ введения классической эффективной поверхностной проводимости для фуллерена. Считаем, что задача квантовой механики о плотности распределения заряда $\rho(\mathbf{r}, \omega)$ в фуллерене при воздействии внешнего электромагнитного поля $\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \exp(i\omega t)$ решена. В силу малости частицы запаздыванием пренебрегаем. Указанная задача может быть решена разными методами, например с использованием теории функционала плотности или методом молекулярной динамики. В частности, в работе [48] рассмотрена классическая модель поляризации фуллеренов точечным зарядом. Показано, что она находится в хорошем соответствии с результатами, полученными методом теории функционала плотности. Определим поляризацию $\mathbf{p} = \alpha \mathbf{E}_0$ (дипольный момент) фуллерена как $\mathbf{p} = \int \rho(\mathbf{r}) \mathbf{r} d^3 r$. С другой стороны, определяя \mathbf{p} через поверхностную плотность тока $\mathbf{j} = \sigma \mathbf{E}_\tau$ поверхностную проводимость и поверхностную плотность заряда $\zeta = i\nabla_\tau \mathbf{j} / \omega = i\sigma \nabla_\tau \mathbf{E}_\tau / \omega$ в виде

$$\mathbf{p} = \int_S \zeta(\mathbf{r}) \mathbf{r} d^2 r,$$

можно получить σ . Направим \mathbf{E}_0 вдоль оси z . Для сферы $\mathbf{E}_\tau = -E_0 \sin \theta$. В этом случае на сфере имеется только одна компонента, $\mathbf{E}_\theta = -E_0 \sin \theta$, поэтому $\nabla_\tau \mathbf{E}_\tau = -(r_0 \sin \theta)^{-1} \times \partial_\theta (\sin \theta E_\theta) = -2E_0 (r_0 \sin \theta)^{-1} \cos \theta$. Тогда

$$p_z = \alpha E_0 = \int \rho(r) z d^3 r = \frac{2\pi^2 i \sigma r_0^2 E_0}{\omega}, \quad (39)$$

откуда $\sigma = -i\alpha\omega/(2\pi^2 r_0^2)$. Результат зависит от способа определения $\rho(\mathbf{r})$ и α . Для высокоэнергетичных фотонов формула (36) неприменима, поэтому желательно оценить проводимость с учетом всех четырех π - и σ -электронов. В ряде работ (см., напр., [22–29]) на основе различных приближенных подходов типа метода теории функционала плотности, гидродинамического приближения для фермиевской плазмы, классических методов получены сечения фотоионизации C_{20} , C_{28} и C_{60} с максимумами в жестком УФ диапазоне, обусловленными коллективным возбуждением колебаний всех электронов кластера. С классической точки зрения нетрудно понять, почему эти частоты лежат в указанной области. Для высоких частот σ - и π -электроны можно считать свободными и рассматривать фуллерен как плазму. Считая C_{60} шаром, получаем число электронов в единице объема $N = 1.38 \times 10^{30}$ и плазменную частоту 6.98×10^{16} Гц, т. е. примерно в четыре раза выше, чем у меди. Для такого шара имеем $\omega'_1 = \omega_p/\sqrt{3} = 4.03 \times 10^{16}$ Гц, или 26 эВ. Если же рассматривать фуллерен как плазменный слой с $\delta = r_0/3$, объемная концентрация и ω_p будут примерно такими же. В реальности $\rho(\mathbf{r})$ имеет узкий пик в области $r = r_0$ [25]. Расстояние Δr от поверхности, на котором $\rho(\mathbf{r})$ практически спадает до нуля, составляет примерно 1 ат. ед. длины.

Опишем оболочку как плазму с ДП $\epsilon_p(r) = 1 - \epsilon_p(r)/(\epsilon_0 m \omega^2)$ и проводимостью $\gamma = i\omega\epsilon_0(\epsilon_p - 1)$. Вследствие узости пика ей соответствует индуктивная поверхностная проводимость $\sigma = -i\omega_p^2 \delta/(\omega c)$, или

$$\sigma = \int_{r_0-\Delta r}^{r_0+\Delta r} \gamma(r) dr = -\frac{ie}{m\omega} \int_{r_0-\Delta r}^{r_0+\Delta r} \rho(r) dr = -\frac{ie\xi}{m\omega}. \quad (40)$$

Здесь $\rho(r) = \xi\delta(r - r_0)$; $\delta = 2\Delta r$. Для C_{60} закон сохранения заряда

$$q = 240e = 4\pi \int_{r_0-\Delta r}^{r_0+\Delta r} \rho(r) r^2 dr = 4\pi r_0^2 \xi, \quad (41)$$

откуда $\sigma = -60ie^2/(\pi r_0^2 m \omega) = \omega_p^2 \epsilon_0 \delta/\omega$. Выбрав для $\rho(r)$ аппроксимацию в виде равнобедренного треугольника в области $r_0 - \Delta r < r < r_0 + \Delta r$ с максимумом $\rho(r_0)$ и нулями при $r = r_0 \pm \Delta r$, из (40) найдем $\sigma = -2ie\rho(r_0)\Delta r/(m\omega)$. Из (41) при той же аппроксимации, считая $\Delta r/r_0 \ll 1$, получим $\rho(r_0) = 108el/(\pi\Delta r r_0^2)$, откуда $\sigma = -216ie^2/(\pi r_0^2 m \omega)$. Таким образом, треугольная аппроксимация дает более чем в три раза завышенное значение поверхностной проводимости, чем аппроксимация в виде δ -функции. Величину $\xi = 60el/(\pi r_0^2)$ можно трактовать как поверхностную плотность заряда. Используя $\xi = -i\omega_p^2 \delta/(\omega c)$, при $\omega = 10^{16}$ Гц (~ 6.56 эВ) получаем $|\xi| = 0.16$, т.е. при частоте, превышающей 10^{16} Гц, разложения по малым параметрам применимы. Для учета диссипации, как обычно, следует сделать замену $\omega^2 \rightarrow \omega^2 - i\omega\omega_c$. В рассмотренном диапазоне берем $\omega_c = 10^{13}$ Гц, что дает $\xi_0 = 173.7$. Используя нулевое приближение (38), получаем $\omega_1' = 3.144 \times 10^{16}$ Гц (20.6 эВ), что хорошо соответствует экспериментам и моделированию квантовыми методами [24–26]. Согласно оценке, соответствующая максимуму сечения рассеяния и поглощения частота $\omega \approx \sqrt{\xi_0 \omega_c c/3r_0} = 2.24 \times 10^{16}$ Гц. Следует отметить, что это весьма приближенная оценка. Численный анализ дает значение 18.15 эВ. Таким образом, приведенные результаты соответствуют известному максимуму сечения фотоионизации. В рассмотренном приближении результат зависит от формы $\rho(r)$. В частности, треугольная аппроксимация приводит к завышенному значению ξ .

5. Численные результаты

Получение точных численных результатов для свободных ЛПП в сплошных сферических частицах требует строгого итерационного решения уравнения (7) или (8), для ЛПП в сферических оболочках – (9) или (10), а для частиц с несферическими оболочками надо решать уравнение (5) и аналогичные ему. Это уравнение определяет гибридные моды и также может быть использовано для сферических оболочек. Для них в первом приближении достаточно взять одну компоненту j_θ в форме (20), но последующие приближения требуют учета многих мод. Для дипольной моды $j_\theta = -j_0 \sin\theta$ и $\zeta = -2ij_0 \cos\theta/(\omega r_0)$. Диаграмма направленности мультипольной моды имеет вид [42] $\Phi(\theta) = [\partial_\theta P_n(\cos\theta)]^2$, однако в общем случае (20) она с учетом (24) дается выражением

$$\Phi(\theta) = \sum_{n=1}^N \sum_{m=1}^N j_n j_m^* A_n A_m \partial_\theta P_n(\cos\theta) \partial_\theta P_m(\cos\theta).$$

Импедансное условие выполняется при учете многих токовых мод (20), поэтому диаграмма $\Phi(\theta)$ и сечение (27) имеют сложный характер.

На рис.1 приведены результаты итерационного решения уравнения (9) для металлической частицы в виде шара с ДП по модели Друде–Лоренца в виде зависимостей резонансной частоты и добротности от радиуса. Для радиусов металлических ядер и толщин оболочек порядка десятков нанометров приближение Друде–Лоренца в оптическом диапазоне еще работает. Результаты представлены точками, которые получены как сходящийся итерационный процесс с невязкой уравнения не хуже 10^{-8} . Видно, что частоты слабо зависят от радиуса.

На рис.2 представлены результаты вычисления нормированных частотных зависимостей сечения рассеяния для C_{60} по формулам (26) и (29) в зависимости от нормированной частоты $\tilde{f} = k_0 r_0/2\pi = r_0/\lambda$. Использована нормировка $\tilde{\Sigma} = \Sigma/(\xi_0^2 \lambda_c^2 \Sigma_0)$, где $\Sigma_0 = \pi r_0^2$ геометрическое сечение. Кривые на рис.2 для разных фуллеренов почти не различаются, если $\tilde{f} > 0.01$, но их абсолютные максимумы пропорциональны $r_0^2 \Sigma_0$, т.е. радиусу в четвертой степени, а абсолютные частоты обратно пропорциональны радиусу. Видно, что частоты максимумов хорошо коррелируют с резонансными частотами свободных колебаний аналогично тому, как это имеет место для рассеяния на диполе. Абсолютные значения сечения зависят от частоты столкновений, которая может быть функцией частоты, поэтому их экспериментальное определение позволяет найти и ω_c , которая также может быть определена из сечения поглощения:

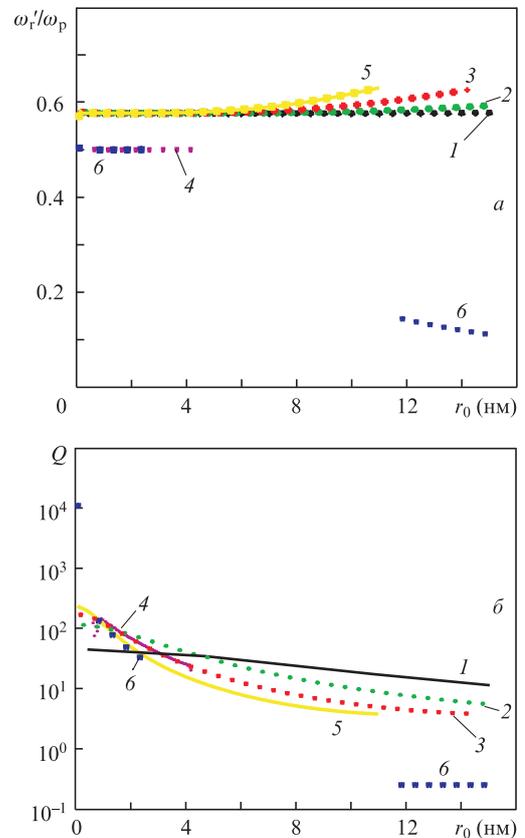


Рис.1. Зависимости нормированной резонансной частоты (а) и добротности (б) основной моды ($n = 1$) от радиуса частицы при $\epsilon_L = 1$ (1–4) и $\epsilon_L = 2 - i0.002$ (5–6) и плазменных частотах 10^{16} Гц (1), 2×10^{16} Гц (2), 3×10^{16} Гц (3), 4×10^{16} Гц (4, 5) и 6×10^{16} Гц (6); $\omega_c = 10^{14}$ Гц.

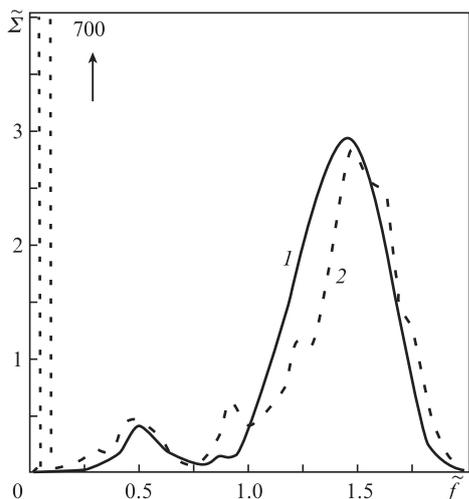


Рис.2. Зависимости нормированного сечения рассеяния $\tilde{\Sigma} = \Sigma_1 / (\xi_0^2 \chi_c^2 \pi r_0^2)$ от нормированной частоты $\tilde{f} = 2r_0/\lambda$: 1 – расчет по формуле (26), 2 – расчет по формуле (29). Стрелкой обозначено пиковое значение зависимости 2: $\tilde{\Sigma} \sim 700$.

$$\begin{aligned} \Sigma_a &= 2\pi r_0^2 E_0^{-2} Z_0 \operatorname{Re} \int_0^\pi (jE_\theta^*) \sin\theta d\theta \\ &= 4\pi r_0^2 E_0^{-2} Z_0 \operatorname{Re}(\sigma)^{-1} \sum_{n=1}^N \frac{n(n+1)}{2n+1} |j_n|^2. \end{aligned}$$

В первом приближении с учетом одной гармоники получаем

$$\Sigma_a \approx \pi r_0^2 \frac{3\xi' |\tilde{I}_1(\chi_0)|^2}{4 |1 + \xi \psi_1^+(\chi_0) \psi_1^-(\chi_0)|^2}.$$

Приближение получено для сфероидальных фуллеренов: $\chi_0 \ll 1$. В этом приближении $\tilde{I}_1(\chi_0) = 4/3$. В низкочастотной области максимум сечения Σ_a находится примерно там же, где и Σ_1 :

$$\Sigma_{\text{amax}} \approx \pi r_0^2 \frac{4\xi'/3}{\{\operatorname{Re}[\xi \psi_1^+(\chi_0) \psi_1^-(\chi_0)]\}^2}.$$

В табл.1 приведены результаты вычисления резонансных частот и добротностей дипольной моды ($n = 1$), полученные с использованием формул (5) и (9). Там же представлены частоты максимумов дипольного рассеяния, вычисленные по формулам (26) и (29). Высоочастотные резонансы в табл.1 определяются соответствием периметра кластера длине волны. Их частоты велики из-за мало-

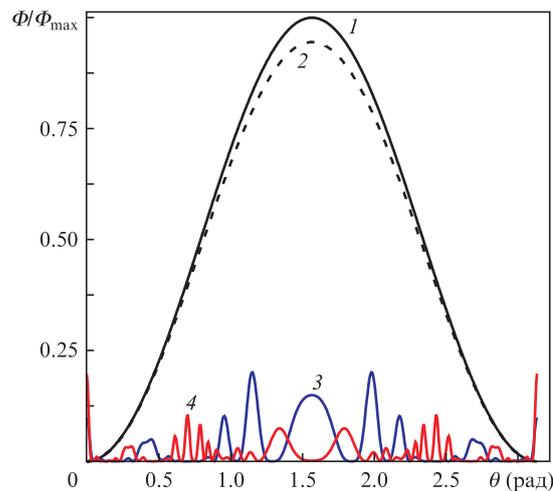


Рис.3. Нормированные диаграммы направленности по мощности при азимутальных углах $\varphi = 0$ (1), π (2), $\pi/4$ (3) и $\pi/2$ (4).

сти радиуса. Интересно, что подобные резонансы Шумана с крайне низкими частотами (нижшая частота 7.8 Гц) обусловлены огибанием поверхностным плазмоном Ценнека земной поверхности.

На рис.3 представлены результаты вычисления диаграмм направленности по мощности $\Phi(\theta, \varphi)$ рассеянного поля для кубической диэлектрической частицы размером $a = 60$ нм с ДП $\varepsilon = 3$, покрытой металлической оболочкой толщиной 10 нм при длине волны $\lambda = 500$ нм. Общий размер частицы составил 80 нм. Результаты основаны на итерационном решении объемного ИУ (3) с использованием квадратурных формул для вычисления матричных элементов. Металлическая оболочка рассмотрена как объемная структура с комплексной ДП металла $\varepsilon_m = -2 - 0.2i$. Поле плоской волны $E_{\text{in}} = z_0 \exp(-ik_0 x)$, а размерность задачи с учетом симметрии составила 256. Симметрия позволила решать ИУ только в одном октанте и только для двух компонент поля $-E_x$ и E_z , используя кубические кусочно-постоянные конечные элементы.

6. Заключение

На основе классического рассмотрения получены характеристические уравнения для свободных ЛПП в сферических частицах с оболочкой и в сфероподобных фуллеренах. Приведены общие ИУ и ИДУ для задач дифрак-

Табл.1. Свободные колебания и частота максимума сечения рассеяния для дипольной моды фуллеренов.

Фуллерены	Частоты и добротности свободных колебаний				Частоты первого максимума	
	$\hbar\omega$ (эВ) по формуле (5)	$\hbar\omega$ (эВ) по формуле (9)	Q (10^{-3}) по формуле (5)	Q (10^{-3}) по формуле (9)	$\hbar\omega$ (эВ) по формуле (29)	$\hbar\omega$ (эВ) по формуле (26)
C ₂₀	34.01	34.67	3.2	5.3	25.89	1478.3
C ₂₈	28.12	28.55	3.1	4.4	23.95	1249.3
C ₃₂	27.20	27.46	2.8	4.2	21.11	1168.1
C ₆₀	20.55	20.78	2.7	3.2	19.15	853.5
C ₇₀	18.90	19.24	2.6	2.9	18.41	790.2
C ₁₄₀	13.22	13.60	1.9	2.1	15.94	558.7
C ₂₄₀	10.04	10.39	1.4	1.6	13.54	426.4
C ₂₆₀	9.66	9.98	1.2	1.5	13.27	409.7
C ₅₄₀	6.56	6.93	0.9	1.1	11.06	284.3
C ₉₆₀	4.98	5.19	0.7	0.8	9.57	213.2
C ₁₅₀₀	4.01	4.15	0.5	0.6	8.56	170.6

ции и задач о свободных колебаниях в диэлектрических частицах произвольной формы при наличии проводящей оболочки, описываемой поверхностной проводимостью, а также приведен функционал для определения резонансных частот. В низкочастотном и дипольном приближении получены сечения рассеяния для сферической оболочки. Приведены результаты для резонансных частот и сечений рассеяния на металлических наночастицах в виде шара и фуллеренов, а также диаграммы направленности для диэлектрических кубических частиц, покрытых металлической оболочкой. В последнем случае использовано решение объемного ИУ.

Для сфероидальных фуллеренов с числом атомов менее 240 резонансные частоты дипольной моды попадают в жесткий УФ диапазон, при этом они хорошо совпадают с частотами, полученными другими методами. Для гигантских фуллеренов с икосаэдральной симметрией они перемещаются в дальний УФ диапазон, но точность этих результатов хуже в силу нарушения сферичности. Так, для C_{28} и C_{60} имеем частоты 28.55 и 28.78 эВ, а для C_{960} и C_{1500} – 5.19 и 4.16 эВ соответственно. Полученные соотношения легко обобщаются на составные двухслойные и даже многослойные концентрические оболочки, для чего удобен предложенный в работе [32] матричный метод сшивания. Для составных фуллеренов, однако, положение внутренней частицы соответствует минимуму энергии связи и может быть несимметричным. Для вытянутых замкнутых и незамкнутых нанотрубок необходим общий подход на основе решения ИДУ, результат которого сильно зависит от их ориентации относительно поля. В зависимости от длины нанотрубок продольные дипольные резонансы могут лежать в оптическом и ИК диапазонах. Как и в графене [36], оптически накачанные фуллерены в терагерцевом диапазоне могут стать активными и иметь отрицательную действительную часть проводимости. Это можно использовать, создавая активные слои, содержащие такие фуллерены. Для моделирования здесь удобны формулы смещения. Более строгие подходы требуют решения квантовых задач для квантовых точек (квантовых ящиков), состоящих из большого числа атомов. Важным является расчет числа мод плазмонных возбуждений. Применимость вышеприведенных классических результатов следует из соответствия полученных частот квантовым расчетам.

1. Климов В.В. *Наноплазмоника* (М.: Физматлит, 2009).
2. Климов В.В. *УФН*, **178** (8), 875 (2008).
3. Новотный Л., Херхт Б. *Основы нанооптики* (М.: Физматлит, 2009).
4. Rodrigo S.G. *Optical Properties of Nanostructured Metallic Systems* (Heidelberg – Dordrecht – London – New York: Springer, 2012).
5. Bohren C.F., Huffman D.R. *Absorption and Scattering of Light by Small Particles* (New York: Wiley, 1983).
6. Балькин В.И., Мелентьев П.Н. *УФН*, **188** (2), 143 (2018).
7. Gastine M., Courtois L., Dormann J.L. *IEEE Trans.*, **MTT-15** (12), 694 (1967).
8. Давидович М.В., Стефюк Ю.В. *Изв. вузов. Сер. Радиофизика*, **53** (4), 296 (2010).
9. Давидович М.В. *Радиотехника*, №7, 25; 32 (2016).
10. Mie G. *Annalen der Physik*, **330** (3), 377 (1908).
11. Debye P. *Annalen der Physik, Vierte Folge*, **30** (1), 57 (1909).
12. Doicu A., Wriedt T., Eremin Y.A. *Light Scattering by Systems of Particles: Null-Field Method with Discrete Sources: Theory and Programs* (Berlin – Heidelberg: Springer, 2006).

13. Hergert W., Wriedt T. (Eds.) *The Mie Theory. Basics and Applications* (Berlin–Heidelberg: Springer-Verlag, 2012).
14. Ван де Хюлст Г. *Рассеяние света малыми частицами* (М.: ИЛ, 1961).
15. Kreibigand U., Vollmer M. *Optical Properties of Metal Clusters* (Berlin – Heidelberg: Springer-Verlag, 1995).
16. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. *Электродинамика сплошных сред* (М.: Наука, 1983).
17. Лебедев В.С., Медведев А.С., Васильев Д.Н., Чубич Д.А., Витухновский А.Г. *Квантовая электроника*, **40** (3), 246 (2010) [*Quantum Electron.*, **40** (3), 246 (2010)].
18. Лебедев В.С., Медведев А.С. *Квантовая электроника*, **42** (8), 701 (2012) [*Quantum Electron.*, **42** (8), 701 (2012)].
19. Лебедев В.С., Медведев А.С. *Квантовая электроника*, **43** (11), 1065 (2013) [*Quantum Electron.*, **43** (11), 1065 (2013)].
20. Фарафонов В.Г., Устимов В.И. *Оптика и спектроскопия*, **124** (2), 255 (2018).
21. Михеева О.П., Сидоров А.И. *ЖТФ*, **73**, (5), 79 (2003).
22. Гильденбург В.Б., Павличенко И.А. *Вестник Нижегородского ун-та им. Н.И.Лобачевского*, **3** (1) 79 (2013).
23. Gorokhov D.A., Suris R.A., Cheainov V.V. *Phys. Lett.*, **A223**, 116 (1996).
24. Ivanov V.K., Kashenock G.Yu., Polozkov R.G., Solov'yov A.V. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **34** (21), L669 (2001).
25. Иванов В.К., Кашенок Г.Ю., Полозков Р.Г., Соловьев А.В. *ЖЭТФ*, **123** (4), 744 (2003).
26. Solov'yov A.V. *Int. J. Modern Phys. B*, **19** (28), 4143 (2005).
27. Друкарев Е.Г., Михайлов А.И. *ЖЭТФ*, **153** (6), 867 (2018).
28. Туктаров Р.Ф., Ахметьянов Р.Ф., Шиховцева Е.С., Лебедев Ю.А., Мазунов В.А. *Письма в ЖЭТФ*, **81**, 207 (2005).
29. Ахметьянов Р.Ф., Шиховцева Е.С., Ломакин Г.С. *ФТТ*, **51**, 2404 (2009).
30. Ахиезер А.И., Ахиезер И.А. *Электромагнетизм и электромагнитные волны* (М.: Высшая школа, 1985).
31. Петров Ю.И. *Физика малых частиц* (М.: Наука, 1982).
32. Давидович М.В., Стефюк Ю.В. *Физика волновых процессов и радиотехнические системы*, №4, 18 (2009).
33. Кругляк Ю.А. *Наноэлектроника «снизу – вверх»* (Киев: изд-во Стрельбицкого, 2016).
34. Lovat G., Hanson G.W., Araneo R., Burghignoli P. *Phys. Rev. B*, **87**, 115429 (2013).
35. Фальковский Л.А. *УФН*, **178** (9), 923 (2008).
36. Dubinov A.A., Aleshkin V.Ya., Mitin V., Otsuji T., Ryzhii V. *J. Phys.: Condens. Matter.*, **23**, 145302 (2011).
37. Schulte F.K. *Surface Science*, **55**, 427 (1976).
38. Pogosov V.V., Kurbatsky V.P., Vasyutin E.V. *Phys. Rev. B*, **71**, 195410 (2005).
39. Weaver J.H., Martins J.L., Komeda T., Chen Y., Ohno T.R., Kroll G.H., Troullier N., Huntler R.E., Smalley R.E. *Phys. Rev. Lett.*, **66**, 1741 (1991).
40. Liebsch T., Plotzke O., Heiser F., Hergenbahn U., Hemmers O., Wehlitz B., Viehhaus J., Langer B., Whitfield S.B., Becker U. *Phys. Rev. A*, **52**, 457 (1995).
41. Saito R., Saito G., Dresselhaus G., Dresselhaus M.S. *Physical Properties of Carbon Nanotubes* (London: Imperial College Press, 1998).
42. Марков Г.Т., Чаплин А.Ф. *Возбуждение электромагнитных волн* (М.: Радио и связь, 1983).
43. Гольдштейн Н.Д., Зернов Л.В. *Электромагнитные поля и волны* (М.: Сов. радио, 1971).
44. Вайнштейн Л.А. *Электромагнитные волны* (М.: Радио и связь, 1988).
45. Вайнштейн Л.А. *Открытые резонаторы и открытые волноводы* (М.: Сов. радио, 1966).
46. Борн М., Вольф Э. *Основы оптики* (М.: Наука, 1973).
47. Прудников А.П., Брычков Ю.А., Маричев О.И. *Интегралы и ряды. Специальные функции* (М.: Наука, 1983).
48. Raggi G., Stace A.J., Bichoutskaia E. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **15**, 20115 (2013).