

C₆₀富勒烯二聚物的等离激元激发*

尹海峰^{1)†} 张红^{2)‡} 岳莉¹⁾

1) (凯里学院物理与电子工程学院, 凯里 556011)

2) (四川大学物理科学与技术学院, 成都 610065)

(2014年1月6日收到; 2014年3月13日收到修改稿)

基于含时密度泛函理论, 研究了C₆₀富勒烯二聚物的等离激元激发. 当两个C₆₀分子靠近, 分子之间的间隙较大, 通过电容性相互作用时, 二聚物的低能等离激元共振模式随着间隙的减小发生红移. 进一步减小间隙时, 由于电子的隧穿, C₆₀富勒烯二聚物的等离激元共振模式发生了改变, 长程电荷转移激发模式形成. 与金属纳米结构二聚物不同, 当再继续减小间隙时, 长程电荷转移激发模式没有发生蓝移, 而是继续红移. 在可见光范围内, C₆₀富勒烯二聚物有很强的吸收光谱.

关键词: 等离激元, C₆₀富勒烯二聚物, 含时密度泛函理论

PACS: 73.61.Wp, 73.20.Mf, 73.21.-b

DOI: 10.7498/aps.63.127303

1 引言

富勒烯分子是当前纳米光电子技术中分子器件的重要组成部分. 自1985年C₆₀分子被发现后, 人们对富勒烯分子做了大量的理论和实验研究, 发现这些材料具备许多优异的物理化学性质^[1-7]. 其中, 富勒烯分子等离激元的研究近年来越来越受到关注^[8-13]. 这主要是由于富勒烯分子中的等离激元在太阳能电池、纳米光电子学、生物传感器以及医学治疗等方面具有着重要的应用^[8-13]. 实验上, Keller和Coplan^[14]用电子能量损失谱研究了C₆₀分子中电子的聚集激发, 发现体系中存在两个主要的等离激元共振带. 理论上, Rubio等^[15]基于含时密度泛函理论, 采用球平均势模型研究了C₆₀分子的等离激元激发, 发现两个主要的等离激元共振带分别为 π 和 $\pi + \sigma$ 等离激元共振带. π 等离激元共振带位于6 eV附近, 而 $\pi + \sigma$ 等离激元共振带位于20 eV附近.

纳米颗粒对即纳米颗粒二聚物 (dimers), 对纳

米颗粒二聚物等离激元的研究有助于理解更复杂的纳米结构之间等离激元的杂化机理. 作为一般的特征, Nordlander等^[16-18]的研究发现金属纳米颗粒二聚物间存在三种截然不同的相互作用区. 当纳米颗粒之间的间距较大, 二聚物在外场的作用下发生等离激元共振时, 由于纳米颗粒之间的势垒较大, 两个纳米颗粒仍然保持电中性. 二聚物中的等离激元共振能量点随着纳米颗粒间距的减小, 发生单调的红移. 该相互作用区可以称为经典作用区. 当纳米颗粒之间的间距进一步减小, 在经典和量子的交叉区域, 由于两个纳米颗粒间的势垒降低了, 电子可以较容易地隧穿过势垒, 在两个纳米颗粒间来回运动, 量子效应开始发挥作用. 当两个金属纳米颗粒之间的间隙只有几埃时, 在纳米颗粒二聚物中电荷转移等离激元激发模式将会形成^[16]. 该等离激元共振模式随着间隙的进一步减小发生蓝移. 由于纳米颗粒的等离激元激发特性依赖于纳米颗粒的材料和形状, 因此人们开始研究不同形状和材料的纳米颗粒二聚物中表面等离激元的特征^[19].

* 国家自然科学基金 (批准号: 11074176)、贵州省科学技术基金 (批准号: 黔科合J字LKK[2013]19号)、贵州省教育厅高校优秀科技创新人才支持计划 (批准号: 黔教合KY字[2013]152) 和凯里学院规划项目 (批准号: Z1308) 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: yinhaifeng1212@126.com

‡ 通讯作者. E-mail: hongzhang@scu.edu.cn

到目前为止, 还未公开发表关于 C₆₀ 富勒烯二聚物的等离激元激发的研究成果, 所以本文对 C₆₀ 富勒烯二聚物的等离激元激发特性进行了理论研究. 采用含时密度泛函理论, 主要探究随着间隙改变时 C₆₀ 富勒烯二聚物的等离激元激发演变的规律.

2 计算方法

采用含时密度泛函理论^[20]来计算 C₆₀ 富勒烯二聚物的吸收光谱. 在 C₆₀ 富勒烯二聚物的基态计算得到电子的占据态信息后, 可以通过时间演化波函数的方法来计算电子的激发态. 在时间 $t = 0$ 时刻使所有波函数 φ_l 有个瞬时的相位移动^[21]:

$$\varphi_l(\mathbf{r}, \delta t) = \exp(ik_0 z)\varphi_l(\mathbf{r}, 0), \quad (1)$$

其中 k_0 为沿 z 方向所加的微扰外场动量, 这相当于加 $E(t) = k_0\delta(t)$ 的微扰外场. 然后, Kohn-Sham 波函数进行时间演化, 可以得到含时偶极距 $D(t)$. 通过对偶极距求傅里叶变换得到动态极化率 $\alpha(\omega)$. 吸收光谱可以用偶极子强度函数 (dipole-strength function) $Q(\omega)$ 来表示, 它与极化率的关系为 $Q(\omega) = \frac{2\omega}{\pi} \text{Im}\alpha(\omega)$.

所有的含时密度泛函理论计算都是用实时、实空间的 OCTOPUS 软件来完成的^[20]. 碳原子用模守恒赝势来描述. 对基态和激发态的计算, 交换关联势使用的都是局域密度近似. C₆₀ 富勒烯二聚物位于实空间模拟所用盒子的中心, 碳原子到盒子边界最近的距离为 10 Å. 在盒子内使用间距为 0.3 Å 的均匀格点. 时间演化步长为 3.3×10^{-18} s, 电子波函数的演化总时间为 2.64×10^{-14} s. 此外, 我们还计算了通过 C₆₀ 富勒烯二聚物间隙处的电流 $I(t)$, 计算公式为

$$I(t) = \int_S \mathbf{j}(\mathbf{r}, t) \cdot d\mathbf{S}, \quad (2)$$

其中, S 为间隙处电流通过的一个面; 电流密度为

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}, t) = -\frac{i\hbar}{2} \sum_l \{ \phi_l^*(\mathbf{r}, t) \nabla \phi_l(\mathbf{r}, t) - \phi_l(\mathbf{r}, t) \nabla \phi_l^*(\mathbf{r}, t) \}. \quad (3)$$

依赖于共振频率的电流大小 (对电流在某些共振频率做傅里叶变换) 公式为

$$I(\omega) = \int dt I(t) e^{i\omega t}. \quad (4)$$

3 计算结果与讨论

我们采用笛卡儿直角坐标系, 两个 C₆₀ 分子中心连线与 x 坐标轴平行, 如图 1 所示. 主要讨论沿两个 C₆₀ 分子中心连线方向, C₆₀ 富勒烯二聚物的低能区 π 等离激元共振模式随着间隙 d 变化时的演变规律.

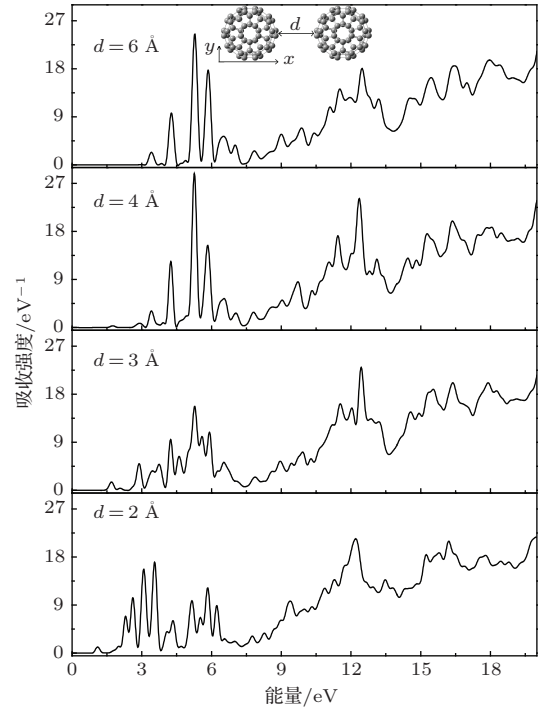


图 1 沿 x 轴方向激发时, C₆₀ 富勒烯二聚物的吸收光谱 d 为 C₆₀ 富勒烯二聚物中两个 C₆₀ 分子之间的距离, 插图为 C₆₀ 富勒烯二聚物的结构示意图

3.1 吸收光谱

图 1 所示的是, 当间隙 d 由 6 Å 减小到 2 Å 时, C₆₀ 富勒烯二聚物沿 x 坐标轴方向的吸收光谱. 我们同时也计算了单个 C₆₀ 分子的吸收光谱; 其中两个吸收光谱带分别位于 6 和 20 eV 附近, 主要的低能吸收峰分别位于 4.3, 5.32 和 5.88 eV. 与文献^[14]的实验结果一致, 所不同的是实验得到光谱的分辨率比较低. 当间隙 d 比较大时, 两个 C₆₀ 分子之间的相互作用是电容性的, 没有电子可以穿过分子之间的势垒. 当两个 C₆₀ 分子之间的间隙 $d = 6$ Å 时, 其光谱主要的低能吸收峰分别位于 4.27, 5.28 和 5.86 eV. 该结果表明, 当两个 C₆₀ 分子靠近, 通过电容性的相互作用时, 二聚物中的低能共振区中主要的等离激元共振能量随着间距的减小发生了红移, 即低能区主要的 π 等离激元共振模式随着间距的减小发生了红移. 这种结果和 Zuloaga 等^[16]对

于金属纳米球形二聚物的研究结果是一样的. 他们也发现当两个纳米球之间的距离较大、在经典相互作用区时, 二聚物的等离激元共振能量点随着间距的减小发生红移. 当两个 C₆₀ 分子之间的距离进一步减小时, C₆₀ 分子间的势垒降低, 电子可以发生隧穿, 在两个 C₆₀ 分子之间运动. 在低能共振区, 长程电荷转移激发模式逐渐形成. 随着间隙 d 的减小, 长程电荷转移激发模式的强度逐渐增大, 表明越来越多的电子参与了该模式的电子聚集运动, 如图 1 所示. 然而, 通过比较间隙 $d = 3 \text{ \AA}$ 和 $d = 2 \text{ \AA}$ 时 C₆₀ 富勒烯二聚物的吸收光谱, 我们发现与金属纳米球二聚物不同^[16], C₆₀ 富勒烯二聚物在低能共振区形成的长程电荷转移激发模式随着间隙 d 的减小并不发生发生蓝移. 随着间隙 d 的进一步减小, C₆₀ 富勒烯二聚物的整个低能共振区的吸收光谱发生了展宽, 并且主要的低能共振峰进一步发生了红移, 在可见光范围内有很强的吸收峰.

3.2 电流和诱导电荷分布

为了更进一步说明 C₆₀ 富勒烯二聚物低能等离激元共振的物理机理, 我们计算了每个共振频率所对应的诱导电荷密度分布和依赖于共振频率的电流大小. 图 2 给出了依赖于共振频率的电流随着两个 C₆₀ 分子之间的间隙 d 的演变过程. 计算中电流通过的平面位于两个 C₆₀ 分子中间, 与两个 C₆₀ 分子中心的连线垂直. 当间隙 d 比较大时, 图 2 表明 C₆₀ 富勒烯二聚物的等离激元激发时, 两个 C₆₀ 分子保持电中性, 相互之间的耦合是电容性的, π 电子不能够在两个 C₆₀ 分子之间来回运动. 比如, $d = 6 \text{ \AA}$ 时, 光谱主要的低能吸收峰分别位于 4.27, 5.28 和 5.86 eV, 图 2 中与其对应的电流 I 为零. 当间隙 d 减小, 两个 C₆₀ 分子中间的势垒降低时, 电子可以隧穿过中间的势垒, 两个 C₆₀ 分子之间的作用形式发生了改变. 长程电荷转移激发模式开始在低能共振区形成, 参与该等离激元共振的 π 电子在两个 C₆₀ 分子之间来回振动. 低能等离激元共振模式对应的电流强度分布和图 1 所示的吸收光谱相对应, 即共振强度比较大的等离激元模式对应的电流强度也较大. 随着间隙 d 继续减小, 长程电荷转移激发等离激元共振模式对应的电流逐渐增加, 因为越来越多的电子参与了该等离激元模式振动.

图 3 分别给出间隙为 $d = 6 \text{ \AA}$ 和 $d = 2 \text{ \AA}$ 时, 等离激元能量共振点 3.41 和 3.55 eV 所对应的傅里叶

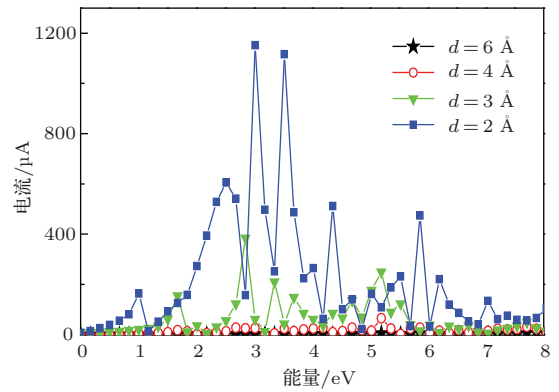


图 2 C₆₀ 富勒烯二聚物间隙处依赖于共振频率的电流随着间隙 d 的演变过程

变换诱导电荷密度分布. 傅里叶变换的诱导电荷密度计算公式为

$$\delta\rho(\mathbf{r}, \omega) = \frac{1}{T} \int_0^T [\rho(\mathbf{r}, T) - \rho(\mathbf{r}, 0)] e^{i\omega t} dt.$$

通过变换, 可以得到该频率集体激发所对应电荷的空间分布. 图 3 中箭头标示的方向为沿图 1 所示的 x 轴方向, 给出的诱导电荷密度平面为两个 C₆₀ 分子中心所在的平面, 我们主要分析低能区共振模式对应的诱导电荷密度分布. 图 3(a) 是在两个 C₆₀ 分子之间的间隙较大, C₆₀ 分子之间为电容性相互作用时, 3.41 eV 处低能等离激元共振模式对应的诱导电荷密度分布. 由于分子之间为电容性相互作用, 该等离激元共振模式的诱导电荷密度分布, 类似于两个单独排列的 C₆₀ 分子在 3.41 eV 处等离激元共振模式对应的诱导电荷密度分布. 对于 3.41 eV 处的等离激元共振模式, 在富勒烯二聚物中一个 C₆₀ 分子周围的诱导电荷密度分布, 与 Moskalenko 等^[11] 对于单个 C₆₀ 分子低能等离激元共振对应的电荷密度分布模式相同, 该等离激元模式又称为低能对称等离激元共振模式^[9,11]. 沿图 3 箭头所示方向, 在 C₆₀ 分子的一端依次为正诱导电荷、负诱导电荷、正诱导电荷, 共有三层, 另一端诱导电荷分布与此顺序相反. 中间部分诱导电荷所在位置位于 C₆₀ 分子碳原子所在的球面附近. 我们认为, 这种等离激元共振模式的形成主要是基于自由的 π 电子在外电场的诱导下形成了偶极共振; 此外, 又由于 π 电子受到碳原子势局域束缚的作用. 当两个 C₆₀ 分子之间的间隙比较大时, 在 C₆₀ 富勒烯二聚物中主要存在如图 3(a) 所示的这种等离激元共振模式. 这种等离激元共振模式在 C₆₀ 分子表面处较大的相反诱导电荷会在间隙处产生较大的局域电场增强. 图 3(b) 是间隙较小 $d = 2 \text{ \AA}$ 时, 长

程电荷转移激发等离激元共振模式对应的诱导电荷密度分布. 由于分子间的势垒很小, 自由的 π 电子很容易越过势垒在两个分子之间来回振动, 形成大的偶极子共振如图 3(b) 所示. 主要的正、负诱导电荷密度分别分布于碳原子所在球面内外区域. 由

于 π 电子受到碳原子势局域束缚的作用, 碳原子所在的球面附近形成了相反的诱导电荷密度. 此外, 在两个 C_{60} 分子间隙处形成了复杂的诱导电荷密度分布, 我们认为这也是由于碳原子势局域束缚的作用, 同时还受到屏蔽效应的影响.

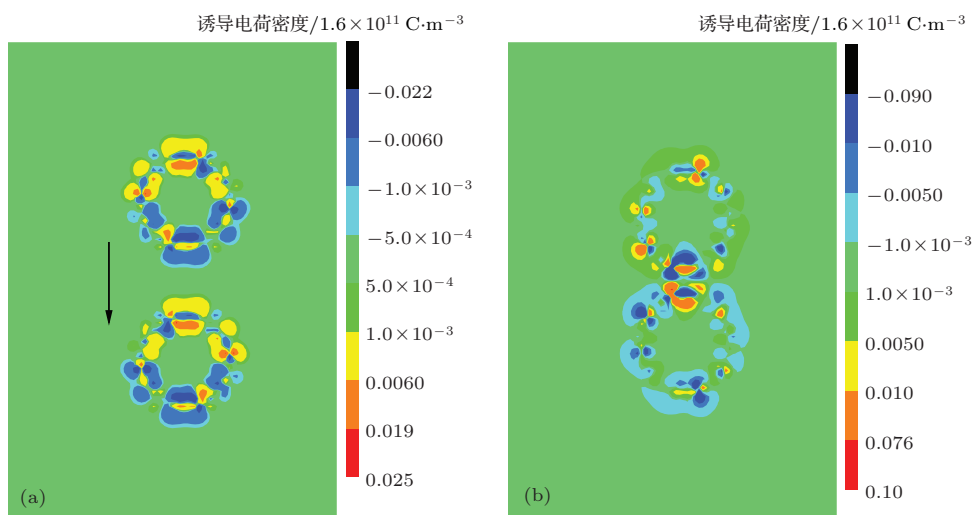


图3 (网刊彩色) 在两个 C_{60} 分子中心所在的平面内, 两个 C_{60} 分子之间的间隙分别为(a) $d = 6 \text{ \AA}$ 和(b) $d = 2 \text{ \AA}$ 时, 在等离激元能量共振点 (a) 3.41 eV 和 (b) 3.55 eV 的诱导电荷密度分布, 图中箭头标示的方向为沿图 1 所示的 x 轴方向

4 结 论

用含时密度泛函理论系统地研究了随着两个 C_{60} 分子之间的间距改变时, C_{60} 富勒烯二聚物的等离激元共振模式的演化规律. 通过对计算结果的分析, 得出以下主要结论: 对于大的间隙, 由于 C_{60} 分子之间的势垒较大, π 电子很难穿过势垒, 二聚物中两个 C_{60} 分子之间存在电容性的相互作用, 在低能共振区, 与金属纳米结构二聚物相同, C_{60} 富勒烯二聚物的等离激元共振能量随着间隙的减小也发生了红移, 当间隙进一步减小时, 由于两个 C_{60} 分子之间的势垒降低, 电子可以隧穿过势垒在两个 C_{60} 分子之间来回运动; 对于小的间隙, 吸收光谱、诱导电荷密度分布以及依赖于共振频率的电流分布表明, 在 C_{60} 富勒烯二聚物中形成了长程电荷转移激发模式, 随着间隙的进一步减小, 与金属纳米结构二聚物不同^[16], C_{60} 富勒烯二聚物中的长程电荷转移激发模式并没有发生蓝移, 而是继续红移, 并且在可见光范围内有很强的吸收峰.

参考文献

- [1] Kroto H W, Heath J R, O'Brien S C, Curl R F, Smalley R E 1985 *Nature* **318** 162
- [2] Gao H, Zhu W H, Tang C M, Geng F F, Yao C D, Xu Y L, Deng K M 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 1707 (in Chinese) [高虹, 朱卫华, 唐春梅, 耿芳芳, 姚长达, 徐云玲, 邓开明 2010 物理学报 **59** 1707]
- [3] Zhang H Y, Wang L G, Zhang X M, Yu D W, Li Y 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 6271 (in Chinese) [张鸿宇, 王利光, 张秀梅, 郁鼎文, 李勇 2008 物理学报 **57** 6271]
- [4] Iwahara N, Chibotaru L F 2013 *Phys. Rev. Lett.* **111** 056401
- [5] Bilodeau R C, Gibson N D, Walter C W, Esteves-Macaluso D A, Schippers S, Müller A, Phaneuf R A, Aguilar A, Hoener M, Rost J M, Berrah N 2013 *Phys. Rev. Lett.* **111** 043003
- [6] Yao M G, Du M R, Liu B B 2013 *Chin. Phys. B* **22** 098109
- [7] He S Z, Merlitz H, Wu C X 2014 *Chin. Phys. B* **23** 048201
- [8] Verkhovtsev A V, Korol A V, Solov'yov A V 2013 *Phys. Rev. A* **88** 043201
- [9] Verkhovtsev A V, Korol A V, Solov'yov A V 2013 *J. Phys.: Conf. Ser.* **438** 012011
- [10] Rossel F, Pivetta M, Patthey F, Schneider W D 2009 *Opt. Express* **17** 2714
- [11] Moskalenko A S, Pavlyukh Y, Berakdar J 2012 *Phys. Rev. A* **86** 013202

- [12] Xu M F, Zhu X Z, Shi X B, Liang J, Jin Y, Wang Z K, Liao L S 2013 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **5** 2935
- [13] Li C Z, Miškovi Z L, Goodman F O, Wang Y N 2013 *J. Appl. Phys.* **113** 184301
- [14] Keller J W, Coplan M A 1992 *Chem. Phys. Lett.* **193** 89
- [15] Rubio A, Alonso J A, Lopez J M, Stott M J 1993 *Physica B* **183** 247
- [16] Zuloaga J, Prodan E, Nordlander P 2009 *Nano Lett.* **9** 887
- [17] Song P, Meng S, Nordlander P, Gao S W 2012 *Phys. Rev. B* **86** 121410
- [18] Song P, Nordlander P, Gao S W 2011 *J. Chem. Phys.* **134** 074701
- [19] Tsai C Y, Lin J W, Wu C Y, Lin P T, Lu T W, Lee P T 2012 *Nano Lett.* **12** 1648
- [20] Marques M A L, Castro A, Bertsch G F, Rubio A 2003 *Comput. Phys. Commun.* **151** 60
- [21] Yabana K, Bertsch G F 1996 *Phys. Rev. B* **54** 4484

Plasmon excitation in C₆₀ fullerene dimers*

Yin Hai-Feng^{1)†} Zhang Hong^{2)‡} Yue Li¹⁾

1) (College of Physics and Electronic Engineering, Kaili University, Kaili 556011, China)

2) (College of Physical Science and Technology, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

(Received 6 January 2014; revised manuscript received 13 March 2014)

Abstract

Plasmon resonances in C₆₀ fullerene dimers are investigated using time-dependent density functional theory. Owing to larger separation between molecules, there exist capacitive coupling plasmon modes in fullerene dimers. With the decrease of the gap distance, low-energy capacitive coupling plasmon modes show red shift. When the gap distance further decreases, because of the electrons tunneling across the dimer junction, plasmon resonance modes of C₆₀ fullerene dimers are significantly modified, and the charge transfer plasmon modes occur. C₆₀ fullerene dimer is different from metallic nanostructures dimer. As the gap distance is again reduced, the charge transfer plasmon modes are not blue-shifted, but they are further red-shifted. In the range of the visible spectrum, C₆₀ fullerene dimers have strong absorption peaks.

Keywords: plasmon, C₆₀ fullerene dimers, time-dependent density functional theory

PACS: 73.61.Wp, 73.20.Mf, 73.21.-b

DOI: 10.7498/aps.63.127303

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11074176), the Science and Technology Foundation of Guizhou Province, China (Grant No. LKK[2013]19), the Program for Outstanding Scientific and Technical Innovators in Universities of Department of Education of Guizhou, China (Grant No. [2013]152), and the Project of Kaili University, China (Grant No. Z1308).

† Corresponding author. E-mail: yinhaifeng1212@126.com

‡ Corresponding author. E-mail: hongzhang@scu.edu.cn