

ПОГЛИНАННЯ ЕНЕРГІЇ ЛАЗЕРНОГО ВИПРОМІНЮВАННЯ МЕТАЛЕВИМИ НАНОЧАСТИНКАМИ В УМОВАХ ПОВЕРХНЕВОГО ПЛАЗМОННОГО РЕЗОНАНСУ

О.Ю. Семчук, О.О. Гаврилюк, А.А. Білюк

*Інститут хімії поверхні ім. О.О.Чуйка Національної академії наук України
вул. Генерала Наумова, 17, Київ, 03164, Україна, e-mail: aleksandr1950@meta.ua*

Характерною особливістю металевих наночастинок є залежність поглинання ними світла (лазерного випромінювання) від поляризації хвилі та форми частинок, особливо в ультрафіолетовому діапазоні частот. При одних і тих же умовах, потужність, що поглинається наночастинками, рівними за об'ємом але різними за формою може відрізнятися на кілька порядків. Окрім того в металевих наночастинках має місце поверхневий плазмонний резонанс (ППР) – зростання перерізу поглинання енергії наночастиною при наближенні частоти падаючого лазерного випромінювання до частоти ППР наночастинок. Проаналізовано умови виникнення поверхневого плазмону в моделі Друде-металу та поглинання лазерного випромінювання в металевих наночастинках на частотах, близьких до ППР. Розглянуто наночастинки, лінійні розміри яких набагато менші, ніж довжина хвилі лазерного випромінювання λ . Показано, що в цьому випадку металева наночастинка знаходиться в просторово-однорідних, але осцилюючих за часом електричних та магнітних полях. Розраховано геометричні фактори для витягнутого та сплющеного сфероїдів. Показано, що форма сплющеного сфероїда змінюється від диску ($e=1$) до кулі ($e=0$), а витягнутого сфероїда – від голки ($e=1$) до кулі ($e=0$). Розглянуто залежність відношення між поперечною Γ_{\perp} та поздовжньою Γ_{\parallel} компонентами ширини лінії ППР від відношення півосей сфероїда. Знайдено, що ширини ліній поглинання зовнішнього випромінювання на частотах ППР, окрім форми частинок, визначаються також діагональними компонентами тензора провідності наночастинок.

Метою даної роботи є розгляд плазмонних коливань електронів в металевих наночастинках різної форми та визначення частот, на яких можливе виникнення резонансного поглинання енергії лазерного випромінювання та розрахунок ширини лінії плазмонного резонансу.

Ключові слова: лазерне випромінювання, частота, металеві наночастинки, плазмони, поверхневі плазмони, еліпсоїд, сфероїд, поглинання, поверхневий плазмонний резонанс, ширина лінії плазмонного резонансу

Вступ

Під впливом лазерного випромінювання в металевих наночастинках, як правило, генеруються плазмонні коливання (плазмони). Плазмони – це квазічастинки, що виникають в металах та напівметалах за рахунок коливань електронів провідності відносно кристалічної ґратки. Вони відіграють велику роль при вивченні оптичних властивостей металів. Зокрема, світло (лазерне випромінювання) з частотою ω , нижчою від плазмової частоти ($\omega < \omega_p$) відбивається від поверхні провідника, оскільки електрони провідності можуть коливатися з частотою ω в такт з коливаннями електромагнітного поля лазерного випромінювання і екранувати його. Світло з частотою $\omega > \omega_p$ проходить крізь метал, оскільки електрони в цьому випадку вже не можуть коливатися досить швидко, щоб екранувати його. Плазмонна частота для більшості чистих металів лежить в ультрафіолетовій області спектру. По аналогії зі звичайними (або об'ємними плазмонами) можна ввести поняття поверхневих плазмонів, областю локалізації яких є поверхня провідника (металу), де локалізовані поверхневі заряди. Що відбувається, коли металева наночастинка опромінюється лазерним випромінюванням? Під впливом електричного поля падаючої електромагнітної хвилі (лазерного випромінювання) в металевих наночастинках виникає поверхневий плазмонний резонанс (ППР). Він являє собою колективні коливання поверхневих

електронів, причому для досягнення максимального плазмонного резонансу розмір наночастинки повинен бути меншим, ніж довжина хвилі падаючого світла λ .

Таким чином, розсіяння та поглинання світла металевою наночастинкою залежить від її поляризованості, яка є функцією розміру наночастинки, показника заломлення, форми, густини та оточуючого середовища [1].

Метою даної роботи є розгляд плазмонних коливань електронів в металевих наночастинках еліпсоїдальної форми, розміри яких значно менші як довжини хвиля лазерного випромінювання, так і середньої довжини вільного пробігу електронів, при їх довільній орієнтації відносно напрямку поширення падаючої хвилі (лазерного випромінювання) та визначення частот ППР.

Поверхневі плазмони в металевих наночастинках

Спектри поглинання та розсіювання металевих наночастинок характеризуються резонансними полосами, які відсутні у масивних матеріалах. Природа цих полос пов'язана з колективною поведінкою електронів провідності наночастинок в полі світлової (лазерної) хвилі. В електронному газі металів, як і в плазмі, можуть збуджуватися колективні коливання – плазмони. Плазмова (плазмонна) частота (частота об'ємних плазмових коливань) $\omega_p = \sqrt{4\pi n e^2 / m}$ (e – заряд електрона, n – концентрація електронів в металічній наночастинці, m – ефективна маса електрона) є однією з найважливіших характеристик металу загалом, та металевих наночастинок зокрема. Для більшості металів її величина порядку 10^{15} c^{-1} , тобто співпадає з частотами вільних електромагнітних хвиль ультрафіолетового діапазону. Як відомо, в моделі Друде, діелектрична проникність металу на частоті ω (частоті лазерного випромінювання) рівна [2]

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\gamma)}, \quad (1)$$

де γ – коефіцієнт затухання плазмових коливань (частота зіткнень електронів з розсіювачами).

З (1) можна виділити реальну Re та уявну Im частини діелектричної проникності металевої наночастинки, розміри якої більші довжини вільного пробігу електронів (домінуючим є об'ємне розсіювання)

$$\varepsilon(\omega) = \text{Re} \varepsilon(\omega) + i \text{Im} \varepsilon(\omega) = \left(1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \gamma^2} \right) + i \frac{\gamma \omega_p^2}{\omega(\omega^2 + \gamma^2)}. \quad (2)$$

Розглянемо деякі граничні випадки. Якщо $\omega \gg \gamma$, то $\text{Im} \varepsilon(\omega) \rightarrow 0$ і з (2) випливає наступне співвідношення для високочастотної діелектричної проникності металу:

$$\varepsilon(\omega) = \text{Re} \varepsilon(\omega) = \varepsilon'(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}. \quad (3)$$

Якщо ж окрім того $\omega > \omega_p$, то діелектрична проникність металевої наночастинки $\varepsilon(\omega)$ позитивна та менша одиниці. Варто відзначити, що таке значення діелектричної проникності характерне для всіх речовин на великих частотах. Така поведінка $\varepsilon(\omega)$ дійсно спостерігається в далекому ультрафіолетовому та рентгенівському діапазонах і є основою рентгенівської оптики. Той факт, що $\varepsilon(\omega) < 1$ означає, що метал в цьому випадку стає прозорим середовищем, оптична густина якого менше оптичної густини вакууму. Це в свою чергу означає, що на границі між вакуумом та металом можливе повне внутрішнє відбивання.

В металевих наночастинках можлива поява так званих поверхневих плазмонів. Поверхневими плазмонами в металевих наночастинках називають колективні флуктуації електронної густини на границі металева наночастинка–вакуум. Збудження поверхневих плазмонів світлом (лазерним випромінюванням) відбувається наступним чином. Електричне поле світлової (лазерної) хвилі зміщує хмару вільних електронів і створює некомпенсовані заряди

навколо поверхні наночастинки (Рис.1) та викликає когерентні коливання електронної хмари біля положення рівноваги завдяки повертаючим силам нескомпенсованих зарядів на поверхні.

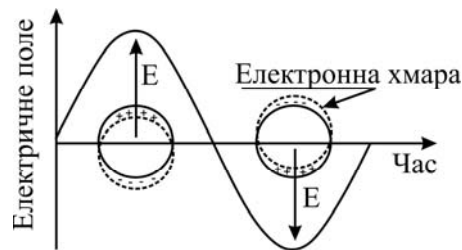


Рис. 1. Схематичне представлення локалізованих плазмонних осциляцій в металевій наночастинці, що виникають під впливом лазерного випромінювання

Оптичний резонанс, пов'язаний з цими коливаннями, називається локалізованим поверхневим плазмонним резонансом (ППР). В загальному випадку власна частота таких коливань не співпадає з частотою падаючої електромагнітної (лазерної) хвилі і визначається багатьма факторами, включаючи концентрацію та ефективну масу електронів провідності, форму, структуру та розмір наночастинок, міжчастинкову взаємодію та вплив оточення. Проте для елементарного описання оптики наночастинок з ППР достатньо комбінації звичайного дипольного наближення та теорії Друде для діелектричної функції металу. Суть ППР полягає в тому, що переріз поглинання світла металеву наночастинкою δ резонансно зростає при наближенні частоти зовнішнього поля (лазерної хвилі) до частоти плазмону, локалізованого в металевій наночастинці. Тобто, локалізований плазмон поводить себе по відношенню реакції на зовнішнє збурення як звичайний осцилятор. Для ілюстрації на рис.2 представлена залежність перерізу поглинання нанокілі із Друде-металу δ радіусом 10 нм в залежності від частоти падаючого світла (лазерного випромінювання).

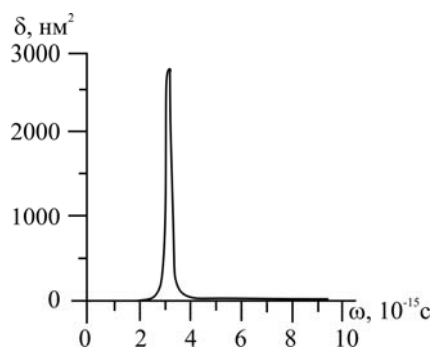


Рис. 2. Залежність перерізу поглинання нанокілі з Друде-металу δ від частоти лазерного випромінювання ω . Радіус кілі 10 нм [4].

З графіка видно, що переріз поглинання лазерного випромінювання металеву наночастинкою (кулею) резонансно зростає при наближенні частоти падаючого лазерного випромінювання ω до частоти ППР нанокілі $\omega_{sp} \approx 3,15 \cdot 10^{15} \text{ с}^{-1}$.

Тепер розглянемо умови виникнення поверхневого плазмону в моделі Друде-металу. Як відомо, на границі металу та діелектрика (вакууму) виникають власні колективні електронні збудження, які прийнято називати поверхневими плазмонами. Знайдемо частоту локалізованого плазмона (або частоту ППР) в металевій наночастинці (для простоти будемо вважати її кулею). Нехай діелектрична проникність середовища, в якому знаходиться наночастинка, рівна ϵ_m , а діелектрична проникність металеві наночастинки $\epsilon(\omega)$ на частоті ω описується виразом (1). Для випадку малих кульових частинок між $\epsilon(\omega)$ та ϵ_m існує співвідношення [3]

$$\varepsilon(\omega) = -\varepsilon_m \frac{l+1}{l}, \quad l=1,2,3,\dots \quad (4)$$

При $l=1$ зі співвідношення (4) слідує, що $\varepsilon(\omega) + 2\varepsilon_m = 0$. Поклавши $\varepsilon_m = 1$ (вважаємо, що оточуюче середовище – вакуум), з останнього співвідношення, з урахуванням (1), отримуємо

$$3\omega^2 + 3i\gamma\omega - \omega_p^2 = 0 \quad (5)$$

З (5) легко отримати формулу для частоти ЛППР ω_{sp} для сферичної наночастинки у вакуумі

$$\omega_{sp} = -i\frac{\gamma}{2} \pm \sqrt{\frac{\omega_p^2}{3} - \frac{\gamma^2}{4}}. \quad (6)$$

Для випадку слабкого затухання, коли $\gamma \ll \omega_p$ з (5) отримуємо

$$\omega_{sp} = \frac{\omega_p}{\sqrt{3}} - i\frac{\gamma}{2}. \quad (7)$$

Отже, в моделі Друде частота ППР тісно пов'язана з процесами, відповідальними за виникнення об'ємного плазмону, проте його частота в корінь з трьох раз менша від плазмової частоти, тобто суттєво відрізняється як від частоти об'ємного плазмону (ω_p) так і від частоти звичайного поверхневого плазмону на плоскій границі розділу метал-діелектрик ($\omega_p / \sqrt{2}$). При врахуванні релаксаційних членів, як це слідує з (7), частота ППР затухає.

Тепер проаналізуємо поглинання лазерного випромінювання в металевих наночастинках на частотах, близьких до ППР. Розглянемо наночастинки, лінійні розміри яких набагато менші, ніж довжина хвилі лазерного випромінювання λ . В цьому випадку металева наночастинка знаходиться в просторово-однорідних, але осцилюючих за часом електричних ($\vec{E} = \vec{E}_0 \exp[i\{\vec{k}\vec{r} - \omega t\}]$) та магнітних ($\vec{H} = \vec{H}_0 \exp[i\{\vec{k}\vec{r} - \omega t\}]$) полях. Електричне поле лазерної хвилі індукує всередині металевої наночастинки локальне потенціальне електричне поле \vec{E}_l , яке в свою чергу викликає електричний струм \vec{j}_e . Магнітне поле лазерної хвилі індукує в наночастинці вихрове електричне поле \vec{E}_{vr} , яке призводить до появи вихрового електричного струму \vec{j}_{vr} (струму Фуко). Отже, сумарна енергія електромагнітної (лазерної) хвилі W , що поглинається металевою наночастинкою, буде рівна [6]

$$W = W_e + W_m = \frac{1}{2} \text{Re} \int_V (\vec{j}_e \vec{E}_l^* + \vec{j}_{vr} \vec{E}_{vr}^*) d\vec{r}, \quad (8)$$

де V – об'єм наночастинки.

Перший доданок відповідає електричному поглинанню, а другий – магнітному. Таким чином, для визначення сумарної енергії, яку поглинає наночастинка, необхідно знати потенціальне \vec{E}_l та вихрове \vec{E}_{vr} електричні поля всередині частинки, та відповідні їм струми \vec{j}_e та \vec{j}_{vr} . Тому, досліджуючи залежність оптичного поглинання наночастинки потрібно враховувати як електричне, так і магнітне поглинання.

Поглинання лазерного випромінювання металевою наночастинкою також суттєво залежить від її форми. Найбільш поширеною моделлю форми наночастинки є еліпсоїд з напівосями $a > b > c$. поверхня якого задається рівнянням

$$\frac{x^2}{a^2} + \frac{y^2}{b^2} + \frac{z^2}{c^2} = 1. \quad (9)$$

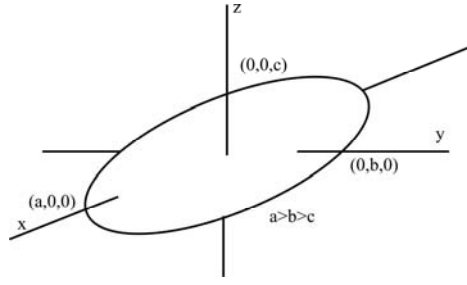


Рис. 3. Схематичне зображення еліпсоїдальної наночастинки

Надалі ми розглядатимемо саме наночастинки еліпсоїдальної форми, оскільки, по-перше за допомогою еліпсоїдальної частинки можна змоделювати частинки різної степені сплюсненості та витягнутості (а такими є більшість реальних частинок), а по-друге, для таких частинок легко визначити потенціальне (локальне) \vec{E}_l та вихрове \vec{E}_{vr} електричні поля. Як відомо [6], потенціальне локальне електричне поле, яке індукуються зовнішнім однорідним електричним полем лазерної хвилі \vec{E}_0 , для частинок еліптичної форми не залежить від координати і може бути виражене через нього лінійно за допомогою тензора деполяризації \vec{P} . В головних осях тензора деполяризації, які співпадають з головними осями еліпсоїда, для компонент потенціального локального електричного поля в металевій наночастинці E_l^j можна отримати наступний вираз [7]:

$$E_l^j = E_0^j - 4\pi P^j = E_0^j - \bar{L}_j (\varepsilon(\omega) - 1) E_l^j, \quad (10)$$

де \bar{L}_j – головні значення компонент тензора деполяризації [3, 5], \vec{P} – вектор поляризації
З (10) легко знайти

$$E_l^j = \frac{E_0^j}{1 + \bar{L}_j [\varepsilon(\omega) - 1]}. \quad (11)$$

З (11) з урахуванням (2) знаходимо:

$$|E_l^j|^2 = E_l^j \cdot E^{*j} = \frac{E_0^j}{1 + \bar{L}_j (\varepsilon' - 1) + i\bar{L}_j \varepsilon''} \cdot \frac{E_0^j}{1 + \bar{L}_j (\varepsilon' - 1) - i\bar{L}_j \varepsilon''} = \frac{(E_0^j)^2}{[1 + \bar{L}_j (\varepsilon' - 1)]^2 + (\bar{L}_j \varepsilon'')^2}. \quad (12)$$

Тут $\varepsilon' = \text{Re} \varepsilon(\omega)$, $\varepsilon'' = \text{Im} \varepsilon(\omega)$.

Компоненти тензора деполяризації \bar{L}_j пов'язані з геометричними факторами L_j наночастинки наступною формулою [3, 5]

$$\bar{L}_j = \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon - 1} \frac{L_j}{\varepsilon_m}. \quad (13)$$

З (13), зокрема слідує, що коли $\varepsilon_m = 1$ (оточуюче середовище – вакуум) $\bar{L}_j = L_j$, геометричний фактор та фактор деполяризації співпадають. Надалі, ми обмежимося саме цим випадком.

Тепер займемося знаходженням вихрового електричного поля \vec{E}_{vr} . Його можна визначити з рівнянь Максвелла:

$$\text{rot} \vec{E}_{vr} = -i \frac{\omega}{c} \vec{H}_0, \quad \text{div} \vec{E}_{vr} = 0, \quad (14)$$

які необхідно доповнити граничними умовами

$$\vec{E}_{vr} \vec{n}_s \Big|_S = 0. \quad (15)$$

Тут \vec{n}_s – нормаль до поверхні S .

Слід зауважити, що в (14) в якості магнітного поля фігурує лише зовнішнє просторово-періодичне поле падаючої електромагнітної лазерної хвилі \vec{H}_0 . Таке наближення справедливе лише в тому випадку, коли глибина скін-шару $l_H = \left(\frac{\omega}{c} \text{Im} \sqrt{\varepsilon}\right)^{-1}$ набагато перевищує розміри наночастинки R . Для еліпсоїдальних частинок під R ми розумітимемо більшу з напівосей еліпсоїда.

Враховуючи, що \vec{H}_0 не залежить від координат та часу, розв'язок системи (15) можна подати у вигляді [8]

$$E_{rv}^j = \sum_{k=1}^2 \alpha_{jk} x_k \quad (x_1 = x, x_2 = y, x_3 = z) \quad (16)$$

та однозначно визначити набір констант α_{ij} з системи (16) та умови (15). В результаті можна отримати, зокрема, наступний вираз для x -компоненти вихрового електричного поля \vec{E}_{vr} , що індукуються в металевій наночастинці еліптичної форми лазерним випромінюванням [8]

$$(E_{rv})_x = \frac{i\omega}{c} \left(\frac{zH_y^0}{c^2 + a^2} - \frac{yH_z^0}{a^2 + b^2} \right) a^2 \quad (17)$$

Знаючи \vec{E}_l та \vec{E}_{vr} для наночастинки з характерним розміром, більшим довжини вільного пробігу електрона, легко у відповідності з (8), отримати формулу для потужності, що поглинається наночастинкою. Якщо для простоти обмежитися еліпсоїдом обертання, з віссю обертання, що співпадає з віссю Ox то з (8), (12), (17) та враховуючи, що основний внесок в електричний струм дає оптична провідність $\sigma(\omega)$ (при цьому $\vec{j}_e = \sigma \vec{E}_l$) отримаємо

$$W = V \frac{\omega \varepsilon''}{8\pi} \left\{ \sum \frac{(E_0^j)^2}{[1 + \bar{L}_j (\varepsilon' - 1)]^2 + (\bar{L}_j \varepsilon'')^2} + \frac{\omega^2}{5c^2} (H_{\parallel}^0)^2 + \frac{\omega^2}{5c^2} \frac{H_{\perp}^2 R_{\parallel}^2}{a^2 + b^2} (H_{\perp}^0)^2 \right\}, \quad (18)$$

де

$$H_{\parallel}^2 = H_x^2, \quad H_{\perp}^0 = \sqrt{(H_z^0)^2 + (H_y^0)^2}.$$

Спеціальним класом еліпсоїдів є сфероїди, які мають дві осі рівної довжини, так що лише один з двох геометричних факторів є незалежним. При обертанні еліпса навколо великої напівосі утворюються витягнуті (сигароподібні) сфероїди, для яких $b = c$ та $L_2 = L_3$, а при обертанні еліпса навколо малої осі, утворюються сплюснені сфероїди, які мають форму млинця і для яких $a = b$ та $L_1 = L_2$. Аналітичні вирази для залежності L_1 від ексцентриситету e для сфероїдів обертання мають наступний вигляд [5]

$$L_1 = \begin{cases} \frac{1-e^2}{2e^3} \left[\ln \left(\frac{1+e}{1-e} \right) - 2e \right], & \text{витягнутий сфероїд, } b = c, a > b, e^2 = 1 - \frac{b^2}{a^2}, \\ \frac{\sqrt{1-e^2}}{2e^3} \left[\frac{\pi}{2} - \arctg \left(\frac{\sqrt{1-e^2}}{e} \right) \right] - \frac{1-e^2}{2e^2}, & \text{сплюснений сфероїд, } a = b, a < c, e^2 = 1 - \frac{c^2}{a^2}. \end{cases} \quad (19)$$

На рис.4 наведено геометричні фактори для витягнутого та сплющеного сфероїдів, розраховані за формулою (19). З рис. 4 видно, що форма сплющеного сфероїда змінюється від диску ($e=1$) до кулі ($e=0$), а витягнутого сфероїда – від голки ($e=1$) до кулі ($e=0$).

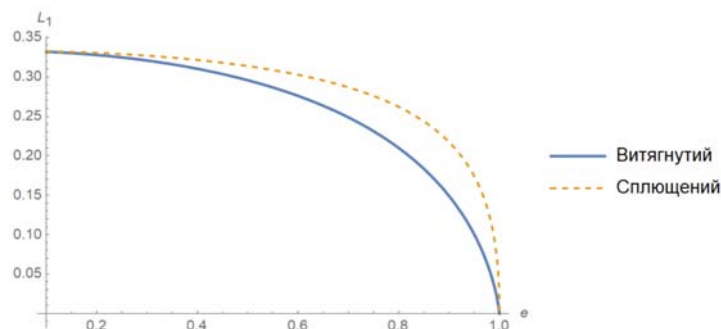


Рис. 4. Залежність геометричних факторів для сфероїда від ексцентриситету

Тепер проаналізуємо формулу (12). Компоненти тензора деполяризації \bar{L}_j залежать від відношення напівосей (ексцентриситету) еліпсоїда і змінюються в межах від нуля до одиниці. Якщо розмір наночастинки більший за довжину вільного пробігу електронів в ній, то домінуючим буде об'ємне розсіювання електронів провідності. В цьому випадку вираз для діелектричної проникності металу має відомий стандартний вигляд і дається формулою (2). Для прикладу візьмемо наночастинку золота розміром $R = 3 \cdot 10^{-6}$ см, для якої $\omega_p \approx 5 \cdot 10^{15} \text{ c}^{-1}$ $\gamma \approx 10^{13} \text{ c}^{-1}$. Прийmemo, що опромінення наночастинки відбувається CO_2 -лазером для якого $\omega \approx 2 \cdot 10^{14} \text{ c}^{-1}$. Тоді з (2) знаходимо: $\varepsilon'^2 \approx 4 \cdot 10^5$, $\varepsilon''^2 \approx 10^3$. З цієї причини локальне електричне поле в наночастинці $|\vec{E}_l|^2$ може досить різко залежати від форми наночастинки. На рис. 5 наведено залежність $|\vec{E}_l|^2 / |\vec{E}_0|^2$ від відношення напівосей (a/b) для випадку коли \vec{E}_0 направлено вздовж осі обертання витягнутого еліпсоїда (a).

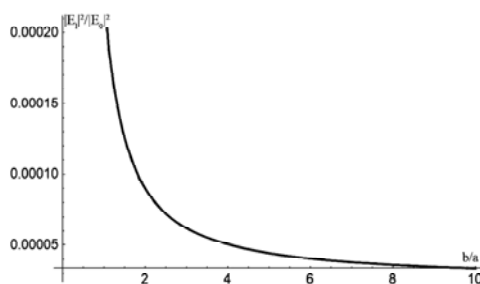


Рис. 5. Залежність $|\vec{E}_l|^2 / |\vec{E}_0|^2$ від відношення напівосей еліпсу (a/b) для вказаної на рисунку поляризації лазерної хвилі. (на графіку треба b/a замінити на a/b)

З рис.5 слідує, що відношення $|\vec{E}_l|^2 / |\vec{E}_0|^2$ може змінюватися щонайменше на порядок, а це означає, що у відповідності з (18), електричне поглинання (перший доданок в (18)) в металевих наночастинках може змінюватися на порядки величин в залежності від форми наночастинки та поляризації лазерної хвилі.

Для знаходження частот ППР скористаємося формулою (18), обмежившись для простоти лише електричним поглинанням W_e . Для частот, великих в порівнянні з частотою зіткнень електронів в наночастинці з урахуванням (3), та того факту, що $\varepsilon'' = 4\pi \sum_j \frac{\sigma_{jj}}{\omega}$ (σ_{jj} - діагональні компоненти тензора провідності) отримуємо:

$$W_e = \frac{1}{2}V \left\{ \sum \frac{\omega^4 (E_0^j)^2 \sigma_{jj}}{(\omega^2 - \omega_j^2)^2 + (4\pi \bar{L}_j \sigma_{jj})^2 \omega^2} \right\}. \quad (20)$$

Тут $\omega_j = \sqrt{\bar{L}_j} \omega_p$ – частота ППР в j -му напрямку еліпсоїда. Нагадаємо, що у випадку наночастинок сферичної форми $\bar{L}_j = \bar{L}_x = \bar{L}_y = \bar{L}_z \equiv \frac{1}{3}$ і тому існує лише одна частота ППР рівна $\omega_p / \sqrt{3}$. Для еліпсоїдальних частинок існує три частоти ППР:

$$\omega_1 = \sqrt{\bar{L}_x} \omega_p, \quad \omega_2 = \sqrt{\bar{L}_y} \omega_p, \quad \omega_3 = \sqrt{\bar{L}_z} \omega_p. \quad (21)$$

Але, оскільки, поляризаційні (геометричні) фактори пов'язані співвідношенням

$$\bar{L}_1 + \bar{L}_2 + \bar{L}_3 = 1, \quad (22)$$

то лише дві частоти ППР для еліпсоїдальної частинки є незалежними. Таким чином, для витягнутого сфероїда, утвореного обертанням навколо великої осі $a : b = c, \bar{L}_2 = \bar{L}_3$ маємо дві частоти ППР. Для сплющеного еліпсоїда, утвореного обертанням навколо малої осі $c : b = a, \bar{L}_1 = \bar{L}_2$ також існує дві частоти ППР. (далі написати про поглинання світла через компоненти тензора провідності).

Поведінка лінії поверхневого плазмонного резонансу для металевих наночастинок

Виходячи з (20), введемо ширину лінії плазмонного резонансу Γ_j або, відповідно, час розпаду (швидкість згасання) плазмонного резонансу, зумовленого розсіюванням електронів, за допомогою наступного співвідношення

$$\Gamma_j = 4\pi L_j \sigma_{jj}. \quad (23)$$

Як видно з (23) ширину лінії (швидкість згасання) ППР можна визначити, помноживши електропровідність металеві наночастинки на частоті світла $\sigma_{jj}(\omega)$ (оптична провідність) на геометричний фактор L_j . Для наночастинок, характерні розміри яких є набагато більшими, ніж довжина вільного пробігу електрона в об'ємі наночастинки, оптична провідність стає скаляром і залежність ширини лінії плазмонного резонансу від форми наночастинок лишається лише в геометричному факторі. Зокрема, для поздовжньої Γ_{\parallel} (напрямок вздовж осі обертання еліпсоїда) та поперечної Γ_{\perp} (напрямок поперек осі обертання еліпсоїда) ширин ліній плазмонного резонансу маємо

$$\Gamma_{\parallel} = 4\pi L_{\parallel} \sigma_{\parallel}, \quad \Gamma_{\perp} = 4\pi L_{\perp} \sigma_{\perp}. \quad (24)$$

Для сфероїдальної наночастинки поздовжня σ_{\parallel} та поперечна σ_{\perp} компоненти тензора провідності мають наступний вигляд для низьких ($\omega \ll \omega_F$) та високих ($\omega \gg \omega_F$) частот падаючого лазерного випромінювання ($\omega_F \approx v_F/L$ – частота коливань електронів між стінками наночастинки, L – лінійний розмір наночастинки) [8]:

$$\sigma_{\parallel} = \frac{9 ne^2 b}{8 m v_F} \varphi_{\parallel}, \quad \sigma_{\perp} = \frac{ne^2 b}{m v_F} \varphi_{\perp}, \quad \omega \ll \omega_F \quad (25)$$

$$\sigma_{\parallel} = \frac{9}{32\pi} \frac{v_F}{b} \left(\frac{\omega_p}{\omega} \right)^2 \varphi_{\parallel}, \quad \sigma_{\perp} = \frac{9}{32\pi} \frac{v_F}{b} \left(\frac{\omega_p}{\omega} \right)^2 \varphi_{\perp}, \quad (\omega \gg \omega_F) \quad (26)$$

де v_F – швидкість електрона на поверхні Фермі, а φ_{\perp} та φ_{\parallel} – деякі функції ексцентриситету еліпсоїда, які в аналітичному вигляді можна знайти, наприклад, в [8]. Використовуючи аналітичний вигляд для функцій φ_{\perp} та φ_{\parallel} і співвідношення (24) – (26) можна отримати наступні вирази для ширин лінії ППР для різних напрямків еліпсоїда для низьких ($\omega \ll \omega_F$) та високих ($\omega \gg \omega_F$) частот падаючого лазерного випромінювання

$$\Gamma_{\perp} = 4\pi L_{\perp} \sigma_{\perp} = \frac{9\pi}{2} L_{\perp} \frac{ne^2}{m} \frac{b}{v_F} \left[\frac{1}{\varepsilon_p} \left(1 + \frac{1}{2\varepsilon_p^2} \right) \ln(\sqrt{1+\varepsilon_p^2} + \varepsilon_p) - \frac{1}{2\varepsilon_p^2} \sqrt{1+\varepsilon_p^2} \right], \quad \omega \ll \omega_F \quad (27)$$

$$\Gamma_{\parallel} = 4\pi L_{\parallel} \sigma_{\parallel} = 4\pi L_{\parallel} \frac{ne^2}{m} \frac{b}{v_F} \left[\frac{1}{\varepsilon_p^2} \sqrt{1+\varepsilon_p^2} - \frac{1}{\varepsilon_p^2} \ln(\sqrt{1+\varepsilon_p^2} + \varepsilon_p) \right], \quad \omega \ll \omega_F$$

$$\Gamma_{\perp} = 4\pi L_{\perp} \sigma_{\perp} = \frac{9}{4} \pi L_{\perp} \frac{ne^2}{m\omega^2} \frac{v_F}{b} \left[\frac{1}{2} \left(1 - \frac{1}{2\varepsilon_p^2} \right) \sqrt{1+\varepsilon_p^2} + \frac{1}{\varepsilon_p} \left(1 + \frac{1}{4\varepsilon_p^2} \right) \ln(\sqrt{1+\varepsilon_p^2} + \varepsilon_p) \right], \quad \omega \gg \omega_F \quad (28)$$

$$\Gamma_{\parallel} = 4\pi L_{\parallel} \sigma_{\parallel} = \frac{9}{2} \pi L_{\parallel} \frac{ne^2}{m\omega^2} \frac{v_F}{b} \left[\frac{1}{2} \left(1 + \frac{1}{2\varepsilon_p^2} \right) \sqrt{1+\varepsilon_p^2} - \frac{1}{4\varepsilon_p^2} \ln(\sqrt{1+\varepsilon_p^2} + \varepsilon_p) \right], \quad \omega \gg \omega_F$$

На рис.6 показано залежність відношення між поперечною Γ_{\perp} та поздовжньою Γ_{\parallel} компонентами ширини лінії ППР від відношення півосей сфероїда ($b = c = a_{\perp}$) та ($a \equiv a_{\parallel}$).

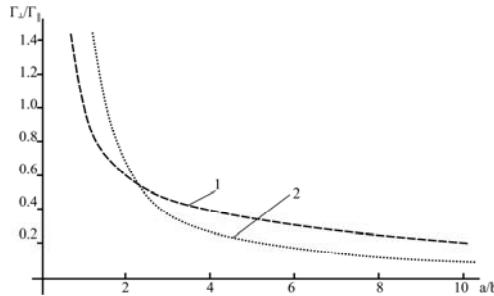


Рис.6. Залежність відношення $\Gamma_{\perp} / \Gamma_{\parallel}$ від відношення півосей сфероїда a / b для випадків низьких $\omega \ll \omega_F$ (1) та високих $\omega \gg \omega_F$ (2) частот падаючого лазерного випромінювання.

З рис.6 слідує, що в залежності від того, яка частота падаючого лазерного випромінювання ω (більша чи менша) у порівнянні з частотою коливань електронів між стінками наночастинки ω_F відношення $\Gamma_{\perp} / \Gamma_{\parallel}$ якісно відрізняються: для сплюснених металевих наночастинок зі збільшенням відношення між півосями сфероїда $\Gamma_{\perp} / \Gamma_{\parallel}$ зменшується більш слабо на низьких, ніж на високих частотах, натомість для витягнутих наночастинок збільшення відношення $\Gamma_{\perp} / \Gamma_{\parallel}$ зі зменшенням відношення між півосями сфероїда відбувається швидше на високих частотах, ніж на низьких.

Тепер проаналізуємо випадок поглинання лазерного випромінювання на частотах, близьких до плазмонних резонансів. Для простоти обмежимося електричним поглинанням. В цьому випадку потужність, що поглинається наночастинкою W_e в одиницю часу дається першим доданком з формули (20) а саме

$$W_e = \frac{1}{2} V \sum_{j=1}^3 \sigma_{jj} \frac{\omega^4 |\bar{E}_0^j|^2}{(\omega^2 - \omega_j^2)^2 + (4\pi \bar{L}_j \sigma_{jj})^2 \omega^2}. \quad (29)$$

Якщо розділити (29) на густину потоку енергії падаючої хвилі (лазерного випромінювання) $S_0 = \frac{c}{8\pi} |E_0|^2$ і припустити, що в одиниці об'єму є N ідентичних та однаково орієнтованих одна відносно одної еліпсоїдальних наночастинок, то для коефіцієнта поглинання α знайдемо наступний вираз:

$$\alpha(\omega) = \frac{4\pi}{c} NV \sum_{j=1}^3 \frac{\sigma_{jj} \cos^2 \theta_j}{\left[1 - \left(\frac{\omega_j}{\omega}\right)\right]^2 + \left(\frac{4\pi \bar{L}_j \sigma_{jj}}{\omega}\right)^2}. \quad (30)$$

Тут θ_j – кут між напрямком j -ї півосі еліпсоїда і напрямком електричного поля падаючої хвилі.

З (30) слідує, що коефіцієнт поглинання лазерного випромінювання металевою наночастиною в умовах плазмонного резонансу залежить як від частоти ППР ω_j , так і від ширини лінії ППР $\Gamma_j = 4\pi \bar{L}_j \sigma_{jj}$, яка визначається як формою наночастинок, так і діагональними компонентами тензора провідності наночастинок.

Висновки

Здійснено розрахунок енергії поглинання лазерного випромінювання металевими наночастинами еліпсоїдальної форми, розміри яких значно менші від довжини хвилі лазерного випромінювання, в області частот ППР для випадку, коли наночастинка знаходиться в вакуумі. Отримані вирази дають можливість знайти залежність енергії, що поглинається наночастиною, від її форми та орієнтації відносно напрямку падаючого випромінювання. Знайдено, що ширини ліній поглинання зовнішнього випромінювання на частотах ППР, окрім форми наночастинок, визначаються також діагональними компонентами тензора провідності наночастинок.

Література

1. *Замчий А.О., Старинский С.В., Сафонов А.И. и др.* Влияние плазмонных наночастиц и пленок золота на спектры пропускания тонких пленок субоксида кремния // *Современные проблемы науки и образования.* – 2014. – № 6.
2. *Бете Г., Зоммерфельд А.* Электронная теория металлов. – Москва-Ленинград: ОНТИ НКТП СССР, 1938. – 312 с.
3. *Венгер С.Ф., Гончаренко А.В., Дмитрук М.Л.* Оптика малих частинок і дисперсних середовищ. – Київ: Наукова думка, 1999. – 348 с.
4. *Вартанян Т.А.* Основы физики металлических наноструктур. Учебное пособие, курс лекций. – Санкт-Петербург: НИУ ИТМО, 2013. – 133 с.
5. *Борен К., Хафмен Д.* Поглощение и рассеяние света малыми частицами. Пер. с англ. – Москва: Мир, 1986. – 664 с.
6. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Электродинамика сплошных сред. – Москва: Наука, 1982. – 616 с.
7. *Петров Ю.И.* Физика малих частиц. – Москва: Наука, 1982. – 359 с.
8. *Томчук П.М., Томчук Б.П.* Оптическое поглощение малых металлических частиц // *ЖЭТФ.* – 1997. – Т.112, №2. – С.661-678.

References

1. Zamchiy A. O., Starinsky S. V., Safonov A. I., Buiko M. A., Baranov E. A. The effect of plasmon nanoparticles and gold films on the transmission spectra of thin films of silicon suboxide. *Modern problems of science and education*. 2014. **6**. [In Russian].
2. Bethe, G., Sommerfeld, A. *Electronic Theory of Metals*. (Moscow – Leningrad: ONTI NKTP USSR, 1938). [in Russian].
3. Venher E. F., Goncharenko A. V., Dmitruk M. L. *Optics of Small Particles and dispersion medium*. (Kyiv: Naukova dumka, 1999). [in Ukrainian].
4. Vartanyan. T.A. *Fundamentals of the physics of metallic nanostructures. Textbook, lecture course*. (St. Petersburg: NRU ITMO, 2013). [in Russian].
5. Bohren C.F., Huffman D.R. *Absorption and Scattering of Light by Small*. (NY: Core Publ., John Wiley & Sons, 1984)
6. Landau L. D., Lifshitz E. M. *Electrodynamics of Continuous Media*. (Addison-Wesley Publishing Company, Inc., 1960).
7. Petrov Yu. I. *Physics of Small Particles*. (Nauka, Moscow, 1982). [in Russian].
8. P.M. Tomchuk, B.P. Tomchuk. Optical absorption by small metal particles. *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* 1997. **112**(661). [in Russian].

ПОГЛОЩЕНИЯ ЭНЕРГИИ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИМИ НАНОЧАСТИЦЫ В УСЛОВИЯХ ПОВЕРХНОСТНОГО ПЛАЗМОННОГО РЕЗОНАНСА

А.Ю. Семчук, А.А. Гаврилюк, А.А. Билюк

*Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины
ул. Генерала Наумова 17, Киев, 03164, Украина, e-mail: aleksandr1950@meta.ua*

Характерной особенностью металлических наночастиц есть зависимость поглощения ими света (лазерного излучения) от поляризации волны и формы частиц, особенно в ультрафиолетовом диапазоне частот. При одних и тех же условиях, мощность, поглощаемая наночастицами, равными по объему но разными по форме может отличаться на несколько порядков. Кроме того, в металлических наночастицах имеет место поверхностный плазмонный резонанс (ППР) – рост сечения поглощения энергии наночастицы при приближении частоты падающего лазерного излучения с частотой ППР наночастицы. Проанализированы условия возникновения поверхностных плазмонов в модели Друде-металла и поглощения лазерного излучения в металлических наночастицах на частотах, близких к ППР. Рассмотрены наночастицы, линейные размеры которых намного меньше, чем длина волны лазерного излучения. Показано, что в этом случае металлическая наночастица находится в пространственно-однородных, но осциллирующих по времени электрических и магнитных полях. Рассчитано геометрические факторы для вытянутого и сплющенного сфероидов. Показано, что форма сплющенного сфероида изменяется от диска ($e = 1$) к шару ($e = 0$), а вытянутого сфероида – от иглы ($e = 1$) к шару ($e = 0$). Рассмотрена зависимость отношения между поперечной и продольной компонентами ширины линии ППР от отношения полуосей сфероида. Найдено, что ширины линий поглощения внешнего излучения на частотах ППР, кроме формы частиц, определяются также диагональными компонентами тензора проводимости наночастицы.

Целью данной работы является рассмотрение плазмонных колебаний электронов в металлических наночастицах различной формы и определение частот, на которых возможно возникновение резонансного поглощения энергии лазерного излучения и расчет ширины линии плазмонного резонанса.

Ключевые слова: *лазерное излучение, частота, металлические наночастицы, плазмонов, поверхностные плазмоны, эллипсоид, сфероид, поглощения, поверхностный плазмонный резонанс, ширина линии плазмонного резонанса*

ENERGY ABSORPTION OF LASER RADIATION BY METAL NANOPARTICLES IN THE CONDITIONS OF SURFACE PLASMON RESONANCE

O.Yu. Semchuk, O.O. Havryliuk, A.A. Biliuk

Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine 17 General Naumov Str., Kyiv, 03164, Ukraine, e-mail: aleksandr1950@meta.ua

A characteristic feature of metal nanoparticles is the dependence of their absorption of light (laser radiation) on the polarization of the wave and the shape of the particles, especially in the ultraviolet frequency range. Under the same conditions, the power absorbed by nanoparticles, equal in volume but different in shape, can differ by several orders of magnitude. In addition, surface plasmon resonance (SPR) takes place in metal nanoparticles — an increase in the absorption cross section of the energy of the nanoparticle as the frequency of incident laser radiation approaches the SPR frequency of the nanoparticle. The appearance of surface plasmons in the Drude-metal model and the absorption of laser radiation in metal nanoparticles at frequencies close to SPR are analyzed. Nanoparticles whose linear dimensions are much smaller than the wavelength of laser radiation are considered. It is shown that in this case the metal nanoparticle is in spatially homogeneous, but time-oscillating electric and magnetic fields. The geometric factors for elongated and flattened spheroids are calculated. It is shown that the shape of a flattened spheroid changes from a disk ($e = 1$) to a ball ($e = 0$), and an elongated spheroid changes from a needle ($e = 1$) to a ball ($e = 0$). The relationship between the transverse and longitudinal components of the width of the SPR line on the ratio of the axes of the spheroid is considered. It was found that the widths of the absorption lines of external radiation at the SPR frequencies, in addition to the shape of the particles, are also determined by the diagonal components of the nanoparticle conductivity tensor.

The aim of this work is to consider the plasmon vibrations of electrons in metal nanoparticles of various shapes and to determine the frequencies at which resonant absorption of laser radiation energy can occur and to calculate the plasmon resonance line width.

Keywords: *laser radiation, frequency, metal nanoparticles, plasmons, surface plasmons, ellipsoid, spheroid, absorption, surface plasmon resonance, plasmon resonance line width*