

ВЛИЯНИЕ МУЛЬТИПОЛЬНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НА СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ МАЛЫХ СФЕРИЧЕСКИХ ЧАСТИЦ ВБЛИЗИ ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

**Д.Л. Водопьянов, Л.Г. Гречко, П.П. Горбик,
Л.Б. Лерман, М.А. Лющенко**

*Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины
ул. Генерала Наумова 17, 03164, Киев-164*

В электростатическом приближении решена задача взаимодействия электромагнитного излучения с ансамблем малых частиц вблизи плоской поверхности (поверхности твердых тел, раздела фаз, биологических мембран и т.п.). Найден электродинамический отклик системы «малая сферическая частица (наночастица) – подкладка» во внешнем электромагнитном поле. В общем случае мультипольного взаимодействия малых частиц с подкладкой разработан эффективный алгоритм решения задачи. Для диполь-дипольного и квадруполь-квадрупольного взаимодействий получены замкнутые формулы, удобные для проведения практических расчетов. Проанализированы спектры рассеяния, поглощения и экстинкции для золотой частицы на золотой подкладке и серебряной частицы на серебряной подкладке. Приведен графический и табличный материал, иллюстрирующий возможности разработанного подхода.

In electrostatic approximation the interaction problem of electromagnetic radiation with an ensemble of small particles near to flat surfaces (surfaces of solids, interfaces, surfaces of biological membranes, etc.) is solved. The response of electrodynamic system: a small spherical particle (nanoparticle) – substrate in external electromagnetic field is determined. The algorithm of problem solving is elaborated in general case multipole interaction in the system. Analytical solutions to cases dipole - dipole and quadrupole - quadrupole interaction are founded. The frequency spectrums of scattering, absorption and excitations is analyzed, and gold and silver particles on gold and silver substrates correspondently are analyzed. The big number of graphics and tables is presented as an illustration of elaborated approach.

Введение

Исследования процессов взаимодействия электромагнитного излучения с системой частиц, расположенных вблизи произвольных поверхностей (поверхность твердой или жидкой фазы, биологические мембраны, границы раздела фаз и т.д.), стимулируются возможностью создания на основе таких систем различных материалов с прогнозируемыми оптическими свойствами, а также возможностью изучения их структуры оптической спектроскопией. Отметим, что такие материалы имеют свойства, которые могут значительно отличаться от свойств материалов, использованных для формирования матрично-дисперсных систем (МДС) [1, 2].

В теоретических исследованиях МДС рассматривается обычно как бесконечная система. В данной работе принято во внимание влияние граничной поверхности МДС. Считается, что имеется плоская поверхность, которая разделяет полупространство, заполненное МДС, от полупространства, заполненного однородным диэлектриком. Сама же МДС состоит из однородной диэлектрической матрицы со сферическими включениями разных размеров, которые могут быть расположены произвольным образом. Биоло-

гическим примером рассмотренной МДС является электролитическая среда снаружи клетки с содержащимися в ней биологически активными малыми частицами (МЧ), например диоксида кремния. Частным случаем таких систем будет монослой сфер на подкладке (на поверхности биологической мембраны).

Оптические свойства малых частиц (наночастиц), размер которых намного меньше длины волны электромагнитного излучения (ЭМИ), с достаточной точностью могут быть найдены в электростатическом приближении [1]. Метод решения подробно изложен нами ранее в [3 – 6]. Отметим, что результаты более ранних исследований по данной тематике можно найти в статьях [7 – 12]. При этом решения задачи записываются в виде разложений по сферическим гармоникам (мультиполям), поэтому определенный интерес представляет оценка влияния учета высших гармоник в этих разложениях как на поляризуемость частиц, так и на характеристики рассеяния и поглощения всей системы. Этот подход и был использован для нахождения электростатического отклика системы сферических частиц, расположенных вблизи поверхности с применением метода изображений, как это показано на рис. 1.

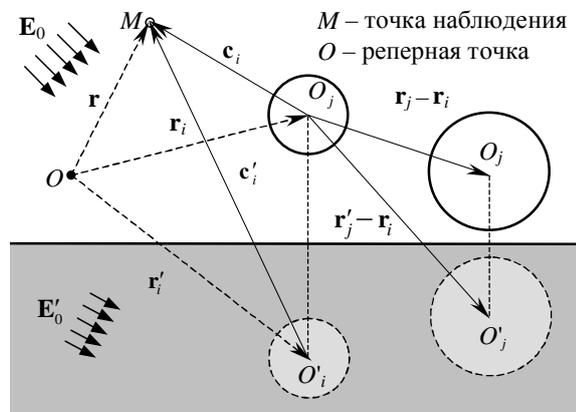


Рис. 1. Система сферических частиц возле поверхности в электрическом поле (в нижней полуплоскости показаны изображения).

В дополнение к упомянутым работам в этой статье в мультипольном приближении рассматривается отдельный шар, расположенный на подкладке. Характеристики рассеяния и поглощения такой системы выражаются через поляризуемость, для определения которой возникает необходимость в решении бесконечных систем линейных алгебраических уравнений. Эти системы обладают свойством регулярности [13], как показано в [14], и поэтому к ним применим метод редукции. Напомним, что свойство регулярности означает, что бесконечная система имеет единственное решение, к которому сходятся решения усеченных систем при увеличении числа уравнений.

Для случая мультипольного взаимодействия частицы и подкладки в работе указаны разные алгоритмы построения решения усеченных систем, использующие их специфические свойства. Выписаны аналитические решения для диполь-дипольного и квадруполь-квадрупольного взаимодействий частицы с подкладкой. Получены асимптотическая оценка погрешности модели диполь-дипольного взаимодействия по сравнению с моделью квадруполь-квадрупольного взаимодействия и оценка верхней границы этой погрешности. При этом в выражении для верхней границы удалось исключить зависимость от диэлектрических характеристик элементов системы (частицы, подложки, среды), что делает ее применимой для систем с произвольными диэлектрическими функциями.

Для оценки влияния учета мультипольного взаимодействия проведены численные эксперименты, которые иллюстрируются обширным графическим материалом. При этом

рассматривались модельные системы: золотая частица на золотой подкладке и серебряная частица на серебряной подкладке. Известно, что диэлектрические функции благородных металлов (золото, серебро, платина) плохо описываются моделью Друде [1]. Более точные результаты можно получить, используя экспериментальные данные для диэлектрических функций массивного золота и серебра [15] и учитывая размерную поправку для малых частиц, как это было сделано, например, в [16].

Шар над подкладкой. Оптические свойства

Сечения рассеяния C_{sca} , поглощения C_{abs} и экстинкции C_{ext} ЭМИ для сферической частицы можно вычислить, используя формулы [1],

$$C_{sca} = \frac{k^4}{6\pi} |\alpha|^2, \quad C_{abs} = k \operatorname{Im} \alpha, \quad C_{ext} = C_{sca} + C_{abs}, \quad (1)$$

где $k = 2\pi/\lambda$ – волновое число окружающего пространства; λ – длина волны падающего излучения, α – комплексная поляризуемость частицы.

Эффективности оптических характеристик Q_{sca} , Q_{abs} (это безразмерные величины) определяются выражениями

$$Q_{sca} = \frac{C_{sca}}{\pi r^2} = \frac{k^4}{6\pi^2 r^2} |\alpha|^2, \quad Q_{abs} = \frac{C_{abs}}{\pi r^2} = \frac{k}{\pi r^2} \operatorname{Im} \alpha, \quad (2)$$

где r – радиус частички.

Таким образом, задача состоит в определении компонент тензора поляризуемости. Для частицы, которая находится возле подкладки, поляризуемость при учете только диполь-дипольного взаимодействия [3 – 6, 9, 10] определяется по формуле

$$\alpha_m = \frac{(\varepsilon_i - \varepsilon_a)(\varepsilon_s + \varepsilon_a)}{(\varepsilon_i + 2\varepsilon_a)(\varepsilon_s + \varepsilon_a) - \eta_m (r/(2d))^3 (\varepsilon_i - \varepsilon_a)(\varepsilon_s - \varepsilon_a)}, \quad (3)$$

где $d = h + r$ – расстояние от центра частички до подкладки, h – кратчайшее расстояние от шара до плоскости (рис. 2). В формуле (3) параметр η_m зависит от направления вектора внешнего поля и принимает значение 1, если вектор перпендикулярен плоскости, и 2, если ей параллелен, ε_s – диэлектрическая проницаемость материала подкладки (полупространства).

Нетрудно видеть, что независимо от поляризации при $d \rightarrow \infty$ выражение (3) с точностью до постоянного множителя дает поляризуемость шара α_{sph} с диэлектрической проницаемостью ε_i , помещенного в среду с диэлектрической проницаемостью ε_a

$$\lim_{d \rightarrow \infty} \alpha_m = \frac{\varepsilon_i - \varepsilon_a}{\varepsilon_i + 2\varepsilon_a} = \frac{\alpha_{sph}}{4\pi\varepsilon_a r^3},$$

где α_{sph} – поляризуемость шара [1].

С учетом этого, формулу (3) можно переписать в виде

$$\alpha_m = \frac{\alpha_{sph}}{4\pi\varepsilon_a r^3} \cdot \frac{1}{1 - \eta_m (r/(2d))^3 (\varepsilon_i - \varepsilon_a)(\varepsilon_s - \varepsilon_a)/(\varepsilon_s + \varepsilon_a)}. \quad (4)$$

Таким образом, влияние подкладки определяется поправкой к единице в знаменателе второй дроби в (4). Для действительных значений диэлектрических функций можно

сразу утверждать, что поляризуемость шара над подкладкой будет больше, чем поляризуемость изолированного шара (если только $(\epsilon_i - \epsilon_a)(\epsilon_s - \epsilon_a) > 0$), причем для перпендикулярной поляризации увеличение будет большим, чем для параллельной. Очевидно, что по мере удаления частицы от подкладки влияние последней будет уменьшаться. Это утверждение подтвердили расчеты, некоторые результаты которых приведены в [5, 6] в виде зависимостей компонент тензора поляризуемости шара (вблизи подкладки) от ϵ_a и расстояния между ним и поверхностью для действительных значений диэлектрических проницаемостей.

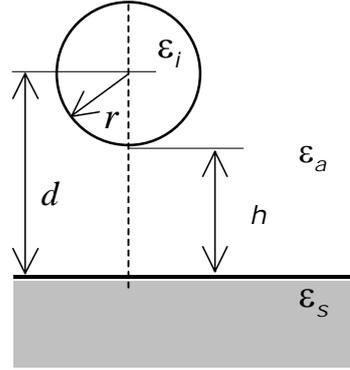


Рис. 2. Отдельная сферическая частица возле подкладки.

Рассмотрим комплексные диэлектрические проницаемости частицы и подкладки. Для окружающей среды примем действительное значение диэлектрической проницаемости ϵ_a . В общем случае мультипольного взаимодействия для одной частицы с подкладкой используются следующие выражения для компонент тензора поляризуемости ϵ_m [3, 5]

$$\alpha_m = 4\pi\epsilon_a r^3 A_{m1}, \quad (\text{для } m = \perp \text{ или } \parallel), \quad (5)$$

где коэффициенты A_{m1} находятся из бесконечных систем алгебраических линейных уравнений ($k = 1, 2, \dots$, δ_{kj} – символ Кронеккера-Копелли)

$$\sum_{j=1}^{\infty} \left(\delta_{kj} + \left\{ \frac{k(\epsilon_i - \epsilon_a)(\epsilon_a - \epsilon_s)}{[k\epsilon_i + (k+1)\epsilon_a](\epsilon_a + \epsilon_s)} \right\} \left[\frac{(k+j)!}{k!j!(2d/r)^{k+j+1}} \right] \right) \cdot A_{\perp j} = \frac{\epsilon_i - \epsilon_a}{\epsilon_i + 2\epsilon_a} \delta_{k1}, \quad (6)$$

для перпендикулярной (по отношению к поверхности) составляющей внешнего электрического поля и, соответственно,

$$\sum_{j=1}^{\infty} \left(\delta_{kj} + \left\{ \frac{k(\epsilon_i - \epsilon_a)(\epsilon_a - \epsilon_s)}{[k\epsilon_i + (k+1)\epsilon_a](\epsilon_a + \epsilon_s)} \right\} \left[\frac{(k+j)!}{(k+1)!(j-1)!(2d/r)^{k+j+1}} \right] \right) \cdot A_{\parallel j} = \frac{\epsilon_i - \epsilon_a}{\epsilon_i + 2\epsilon_a} \delta_{kj}, \quad (7)$$

для параллельной составляющей электрического поля.

Для расчета эффективности поглощения Q_{abs} и эффективность рассеивания Q_{sca} p – поляризованного излучения, падающего на подкладку (угол падения Θ) и частицу, следует использовать формулы

$$Q_{abs} = \frac{k}{\pi r^2} \sqrt{\text{Im}^2 \left[|1 + r_p| \sin \Theta \alpha_{\perp} \right] + \text{Im}^2 \left[|1 - r_p| \cos \Theta \alpha_{\parallel} \right]}, \quad (8)$$

$$\begin{cases} (1-a_{22})A_2 - a_{23}A_3 - \dots - a_{2l}A_l = a_{21}A_1 \\ -a_{32}A_2 + (1-a_{33})A_3 - \dots - a_{3l}A_l = a_{31}A_1 \\ \dots \\ -a_{l2}A_2 - a_{l3}A_3 - \dots + (1-a_{ll})A_l = a_{l1}A_1 \end{cases} \quad (11)$$

Из этой системы все неизвестные коэффициенты A_j , $j = 1, 2, \dots, l$ можно выразить через A_1 , например, по формулам Крамера

$$A_j = \frac{\Delta_j^{(l)}}{\Delta^{(l)}} A_1,$$

где определитель размерности $(l-1) \times (l-1)$ матрицы системы (11) (минор $M_{11}^{(l)}$ матрицы системы (10)) имеет вид

$$\Delta^{(l)} = \begin{vmatrix} 1-a_{22} & -a_{23} & \dots & -a_{2l} \\ -a_{32} & 1-a_{33} & \dots & -a_{3l} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ -a_{l2} & -a_{l3} & \dots & 1-a_{ll} \end{vmatrix}. \quad (12)$$

Вспомогательные определители $\Delta_j^{(l)}$ той же размерности, в которых j -й столбец заменяется столбцом свободных членов из системы (10), символически запишутся следующим образом

$$\Delta_j^{(l)} = \begin{vmatrix} 1-a_{22} & -a_{23} & \dots & (j)a_{21} - \dots - a_{2l} \\ -a_{32} & 1-a_{33} & \dots & (j)a_{31} - \dots - a_{3l} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ -a_{l2} & -a_{l3} & \dots & (j)a_{l1} - \dots - a_{ll} \end{vmatrix}, \quad (13)$$

где символ (j) показывает, что заменен j -й столбец, а верхний индекс при символах определителей подчеркивает, сколько уравнений удержано в бесконечной системе.

В результате для определения A_1 будем иметь одно линейное уравнение

$$\left[(1-a_{11}) - a_{12} \frac{\Delta_2^{(l)}}{\Delta^{(l)}} - a_{13} \frac{\Delta_3^{(l)}}{\Delta^{(l)}} - \dots - a_{1l} \frac{\Delta_l^{(l)}}{\Delta^{(l)}} \right] A_1 = f_1,$$

откуда при учете l – полного взаимодействия получим нужную расчетную формулу

$$A_1 = A_1^{(l)} = \frac{f_1}{(1-a_{11}) - \left[a_{12} \frac{\Delta_2^{(l)}}{\Delta^{(l)}} + a_{13} \frac{\Delta_3^{(l)}}{\Delta^{(l)}} + \dots + a_{1l} \frac{\Delta_l^{(l)}}{\Delta^{(l)}} \right]}. \quad (14)$$

После нахождения коэффициента $A_1 = A_1^{(l)}$, l -поляризуемость частицы возле поверхности вычисляется по формуле

$$\alpha_m^{(l)} = 4\pi\epsilon_a r^3 A_{m1}^{(l)}, \quad (15)$$

где индекс m соответствует параллельной или перпендикулярной поляризациям.

Если в формуле (14) индекс $l=1$, то все слагаемые в квадратных скобках нужно принять равными нулю, и тогда получим значение коэффициента $A_1^{(1)}$ (и поляризуемости) для диполь-дипольного взаимодействия частицы и подкладки. В общем случае мультипольного взаимодействия выражение в квадратных скобках в формуле (14) дает некоторую поправку к диполь-дипольному взаимодействию. Ее подсчет предполагает вычисление соответствующих определителей (возможно высокого порядка), и может быть выполнен только численно.

Исходя непосредственно из системы (10) с учетом особенностей правой части, можно получить эквивалентное представление для неизвестного $A_1 = A_1^{(l)}$ и выразить поляризуемость частицы вблизи подкладки через поляризуемость изолированного шара. Действительно, используя формулы Крамера и раскладывая дополнительный определитель по первому столбцу (отличным от нуля будет только один элемент), находим

$$A_1^{(l)} = \frac{f_1 B_{11}^{(l)}}{\Delta^{(l)}} = \frac{B_{11}^{(l)}}{\Delta^{(l)}} \frac{\varepsilon_i - \varepsilon_a}{\varepsilon_i + 2\varepsilon_a}, \quad (16)$$

где $B_{11}^{(l)}$ – алгебраическое дополнение элемента $1 - a_{11}$ в определителе $\Delta^{(l)}$ матрицы системы (10).

Подставляя полученное выражение (16) в формулу (15) для поляризуемости, получим

$$\alpha_m^{(l)} = 4\pi\varepsilon_a r^3 A_{m1}^{(l)} = 4\pi\varepsilon_a r^3 \frac{B_{11,m}^{(l)}}{\Delta_m^{(l)}} \frac{\varepsilon_i - \varepsilon_a}{\varepsilon_i + 2\varepsilon_a} = \frac{B_{11}^{(l)}}{\Delta_m^{(l)}} \alpha_{sph}^{(l)}. \quad (17)$$

Из формулы (17) видно, что влияние подкладки определяется отношением $B_{11}^{(l)}/\Delta_m^{(l)}$, которое зависит от частоты. При $l=1$ из (17) следует соотношение (4) для дипольного приближения.

Приведенные выше схемы решения бесконечной системы целесообразно использовать при довольно больших значениях l . Для случаев $l=1$ (дипольное приближение) или для $l=2$ (квадрупольное приближение) нетрудно получить замкнутые аналитические выражения. Введем обозначение $a_{kj} = \zeta_k c_{kj}$ и будем использовать выражения

$$c_{kj} = \frac{(k+j)!}{k!j!} \rho^{k+j+1}, \quad \zeta_k = \frac{k(\varepsilon_i - \varepsilon_a)(\varepsilon_s - \varepsilon_a)}{[k\varepsilon_i + (k+1)\varepsilon_a](\varepsilon_a + \varepsilon_s)}.$$

Тогда в случае диполь-дипольного взаимодействия частицы с подкладкой в системе остается лишь одно уравнение вида

$$A_1^{(1)}(1 - \zeta_1 c_{11}) = f_1,$$

из которого сразу получим решение

$$A_1^{(1)} = \frac{f_1}{1 - \zeta_1 c_{11}} = \frac{(\varepsilon_i - \varepsilon_a)(\varepsilon_s + \varepsilon_a)}{(\varepsilon_i + 2\varepsilon_a)(\varepsilon_s + \varepsilon_a) - 2\rho^3(\varepsilon_i - \varepsilon_a)(\varepsilon_s - \varepsilon_a)},$$

дающее формулу (3).

В случае квадруполь-квадрупольного взаимодействия будем иметь систему второго порядка

$$\begin{cases} (1 - \zeta_1 c_{11})A_1 - c_{12} \zeta_1 A_2 = f_1 \\ -\zeta_2 c_{21} A_1 + (1 - \zeta_2 c_{22})A_2 = 0 \end{cases}$$

откуда находим, что

$$A_1^{(2)} = \frac{f_1(1 - \zeta_2 c_{22})}{(1 - \zeta_1 c_{11})(1 - \zeta_2 c_{22}) - \zeta_1 \zeta_2 c_{12} c_{21}},$$

где введены обозначения

$$c_{11} = 2\rho^3, \quad c_{12} = c_{21} = 3\rho^4, \quad c_{22} = 6\rho^5, \quad (18)$$

$$\zeta_1 = \frac{(\varepsilon_i - \varepsilon_a)(\varepsilon_s - \varepsilon_a)}{(\varepsilon_i + 2\varepsilon_a)(\varepsilon_a + \varepsilon_s)}, \quad \zeta_2 = \frac{2(\varepsilon_i - \varepsilon_a)(\varepsilon_s - \varepsilon_a)}{(2\varepsilon_i + 3\varepsilon_a)(\varepsilon_a + \varepsilon_s)}. \quad (19)$$

Полученные аналитические выражения были использованы для контроля программы при численном решении систем более высокого порядка.

Оценка погрешности диполь-дипольной модели по сравнению с мультипольными моделями

Полученные выражения позволяют оценить поправку, которую может дать учет квадруполь-квадрупольного взаимодействия частицы с подкладкой. С этой целью рассмотрим выражение, которое определяет абсолютную величину относительной погрешности δ диполь-дипольного взаимодействия по сравнению с квадруполь-квадрупольным взаимодействием частицы и подкладки

$$\delta = \left| \frac{A_1^{(2)} - A_1^{(1)}}{A_1^{(2)}} \right| = \left| 1 - \frac{A_1^{(1)}}{A_1^{(2)}} \right|. \quad (20)$$

Используя приведенные выше выражения для коэффициентов $A_1^{(1)}, A_1^{(2)}$, будем иметь (здесь и в дальнейшем учитываем, что c_{ij} положительные действительные числа):

$$\delta = \left| \frac{\zeta_1 \zeta_2 c_{12} c_{21}}{(1 - \zeta_1 c_{11})(1 - \zeta_2 c_{22})} \right| = \frac{|\zeta_1| |\zeta_2| c_{12} c_{21}}{|1 - \zeta_1 c_{11}| |1 - \zeta_2 c_{22}|}.$$

Тогда с учетом того, что все $|\zeta_k| < 1$, (т.е. также для $k=1$ и $k=2$) и формул (18), можно получить следующую оценку погрешности

$$\delta \leq \frac{9}{(1 - 2\rho^3 |\zeta_1|)(1 - 6\rho^5 |\zeta_2|)} \rho^8. \quad (21)$$

Эта оценка показывает, что с уменьшением ρ , т.е. с увеличением расстояния частицы от плоскости, погрешность будет уменьшаться. Однако она зависит от диэлектрических характеристик материалов шара, подкладки и среды, а это не всегда удобно, поскольку комплексные диэлектрические проницаемости зависят от частоты. Поэтому для нахождения конкретного значения δ необходимы дополнительные расчеты в каждом конкретном случае.

Усовершенствуем неравенство (21) следующим образом. Заметим, что всегда величины $2\rho^3 |\zeta_1| < 1$, $6\rho^5 |\zeta_2| < 1$, так как $0 \leq \rho \leq 1/2$. Поэтому, можно разложить дроби в ряды вида

$$\frac{1}{1-2\rho^3|\zeta_1|} = 1 + 2\rho^3|\zeta_1| + (2\rho^3|\zeta_1|)^2 + (2\rho^3|\zeta_1|)^3 + \dots,$$

$$\frac{1}{1-5\rho^5|\zeta_2|} = 1 + 5\rho^5|\zeta_2| + (5\rho^5|\zeta_2|)^2 + (5\rho^5|\zeta_2|)^3 + \dots.$$

Перемножим полученные разложения и оценим полученную сумму Q с учетом того, что $|\zeta_1| < 1$, $|\zeta_2| < 1$. Будет:

$$Q = 1 + 2|\zeta_1|\rho^3 + 5|\zeta_2|\rho^5 + 4|\zeta_1|\rho^6 + 10|\zeta_1||\zeta_2|\rho^8 + \dots \leq 1 + 2\rho^3 + 5\rho^5 + 4\rho^6 + 10\rho^8 + \dots \quad (22)$$

Тогда оценка (21) принимает вид

$$\delta \leq 9\rho^8 Q \leq 9\rho^8 (1 + 2\rho^3 + 5\rho^5 + 4\rho^6 + 10\rho^8 + \dots) \quad (23)$$

и уже не зависит от диэлектрических характеристик, но с ростом удержанных положительных членов ряда в скобках верхняя граница погрешности возрастает.

В случае расположения частицы непосредственно на поверхности подкладки, т.е. при $\rho = 1/2$, будем иметь предельную оценку для погрешности, так как для произвольных значений ρ она будет меньше

$$\delta \leq \frac{9}{256} \left(1 + \frac{1}{4} + \frac{5}{32} + \frac{1}{16} + \frac{5}{256} + \dots \right).$$

Нетрудно видеть, что ряд в скобках мажорируется бесконечной геометрической прогрессией, сумма которой легко находится. Действительно, имеем

$$1 + \frac{1}{4} + \frac{5}{32} + \frac{1}{16} + \frac{5}{256} + \dots = 1 + \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{2} + \frac{5}{8} \cdot \frac{1}{2^2} + \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{2^3} + \frac{5}{16} \cdot \frac{1}{2^4} + \dots \leq 1 + \frac{1}{2} + \frac{1}{2^2} + \frac{1}{2^3} + \frac{1}{2^4} + \dots = 2,$$

тогда $\delta \leq 9/128 = 0,0703$, т.е. погрешность не превосходит 7%. Это подтверждают вычисленные для разного числа удержанных слагаемых предельные значения δ , приведенные в табл. 1.

Полученная оценка показывает, что в большинстве практических расчетов достаточно ограничиться учетом лишь диполь-дипольного взаимодействия. При необходимости для уточнения физической картины взаимодействия электрического поля с системой в определенных частотных диапазонах нужно использовать оценку (21), которая учитывает диэлектрические характеристики составляющих системы.

Таблица 1. Предельные значения относительной погрешности вычисления поляризуемости частицы возле подкладки при учете квадрупольного взаимодействия.

Число удержанных членов в ряде	Верхняя граница относительной погрешности δ
1	0,03516
2	0,04394
3	0,04979
4	0,05164
5	0,05232

В общем случае учета мультиполей необходимо исходить из соотношения (14). Тогда относительная погрешность будет определяться выражением

$$\delta^{(l)} = \left| 1 - \frac{A_1}{A_1^{(l)}} \right| = \left| \frac{a_{12}\Delta_2^{(l)} + a_{13}\Delta_3^{(l)} + \dots + a_{1l}\Delta_l^{(l)}}{(1 - a_{11})\Delta^{(l)}} \right|. \quad (24)$$

Аналитическая оценка этого выражения весьма затруднительна (если вообще реализуема), однако для конкретных систем имеется возможность численного нахождения максимума (по частоте) правой части в равенстве (24), которая и определит максимальное значение погрешности.

Численные результаты и их обсуждение

Из формул (1) и (2) следует, что вид спектров рассеяния и поглощения определяет частотная зависимость поляризуемости. При этом максимумы спектров поглощения определяют минимумы знаменателя в выражении (14) или в выражениях (16), (17). Если пренебречь потерями, то соответствующие частоты будут корнями одного из уравнений

$$\operatorname{Re} \left\{ (1 - a_{11})\Delta^{(l)} - [a_{12}\Delta_2^{(l)} + a_{13}\Delta_3^{(l)} + \dots + a_{1l}\Delta_l^{(l)}] \right\} = 0. \quad (28)$$

$$\operatorname{Re}[\Delta_m^{(l)}(\varepsilon_i + 2\varepsilon_a)] = 0. \quad (29)$$

Исследование этих уравнений чрезвычайно сложное, однако можно сразу отметить, что с ростом l , т.е. с увеличением числа учитываемых мультиполей число корней будет возрастать, и, таким образом, в спектрах могут появляться дополнительные максимумы. Следует отметить, что при этом в выражениях (14) и (16) могут возникать неопределенности типа $0/0$, раскрытие которых является отдельной задачей.

С целью оценки влияния учета различного числа мультиполей на оптические спектры был выполнен ряд расчетов, некоторые результаты которых приведены в таблицах и на рисунках. Рассмотрим сначала золотую частицу на золотой подкладке (окружающая среда – воздух). Для диэлектрической функции золота использованы экспериментальные данные работы [15] (в диапазоне от 200 нм до 1900 нм) для массивного материала, которые в расчетах аппроксимировались с помощью кубических сплайнов. Отметим, что для сплошного золота приняты следующие значения плазменной частоты и частоты затухания: $\omega_p = 1,37 \cdot 10^{16}$ Гц, $\gamma_p = 0,33 \cdot 10^{14}$ Гц [1]. Рассматривалась частица с радиусом 20 нм, и все результаты, представленные ниже, соответствуют перпендикулярной поляризации внешнего поля. Размерная поправка в расчетах не учитывалась, так частица имеет достаточно большой диаметр.

Задача построения достаточно точного численного решения алгебраических линейных систем высокого порядка с комплексными коэффициентами, зависящими от действительного параметра (частоты) требует отдельного рассмотрения. Нами в расчетах использовалась апробированная программа высокой точности SACG из библиотеки IMSL Math Library для Fortran Power Station, version 4.0, предназначенная для решения систем такого типа.

Как и следовало ожидать, расчеты показали, что скорость сходимости решений бесконечных систем (6) и (7) зависит от текущего значения частоты (длины волны). В качестве иллюстрации в табл. 2, 3 приведены значения решений системы (6) для некоторых значений длин волн при различном числе l удержанных уравнений.

Таблица 2. Решение бесконечной системы (6) при различном числе l удержанных уравнений для некоторых значений длин волн (золотая частица на золотой подкладке).

l	Длина волны $\lambda = 203$ нм			Длина волны $\lambda = 403$ нм		
	$ A_1^{(l)} $	$\text{Re } A_1^{(l)}$	$\text{Im } A_1^{(l)}$	$ A_1^{(l)} $	$\text{Re } A_1^{(l)}$	$\text{Im } A_1^{(l)}$
1	0,8914	0,4634	0,7615	1,3363	0,9710	0,9181
2	0,8673	0,4487	0,7422	1,2976	0,8849	0,9491
3	0,8562	0,4453	0,7314	1,2552	0,8302	0,9414
4	0,8524	0,4458	0,7266	1,2249	0,8056	0,9227
5	0,8516	0,4470	0,7249	1,2084	0,7988	0,9067
6	0,8517	0,4478	0,7245	1,2015	0,7999	0,8965
7	0,8520	0,4482	0,7246	1,2000	0,8034	0,8913
8	0,8522	0,4484	0,7247	1,2008	0,8069	0,8893

Таблица 3. Решение бесконечной системы (6) при различном числе удержанных уравнений для некоторых значений длин волн (золотая частица на золотой подкладке).

l	Длина волны $\lambda = 497$ нм			Длина волны $\lambda = 629$ нм		
	$ A_1^{(l)} $	$\text{Re } A_1^{(l)}$	$\text{Im } A_1^{(l)}$	$ A_1^{(l)} $	$\text{Re } A_1^{(l)}$	$\text{Im } A_1^{(l)}$
1	1,5835	0,7574	1,3907	2,1182	2,1141	0,1325
2	1,4124	0,5998	1,2787	2,5516	2,5409	0,2340
3	1,3127	0,5739	1,1806	3,1528	3,1205	0,4498
4	1,2808	0,5962	1,1336	4,0912	3,9676	0,9980
5	1,2826	0,6222	1,1216	5,7712	5,0549	2,7848
6	1,2942	0,6389	1,1255	7,3388	2,5828	6,8693
7	1,3050	0,6462	1,1338	4,2578	-1,5844	3,9521
8	1,3119	0,6473	1,1410	1,9969	-1,0192	1,7172

Из полученных данных следует, что для коротких длин волн (200 – 500 нм) сходимость достаточно хорошая, в то время, как в области плазмонного резонанса она ухудшается, и необходим учет большего числа уравнений или специальные приемы. Расчеты также показали, что и для длинных волн (1100 – 2000 нм) сходимость также достаточно быстрая.

Спектры рассеяния, поглощения и экстинкции для удаленной частицы представлены на рис. 3, а для частицы на поверхности (в дипольном приближении) – на рис. 4. На рис. 5 показаны аналогичные спектры, найденные в квадрупольном приближении ($l = 2$), а на рис. 6 приведены спектры экстинкции при учете мультиполей для значений $l = 1, 2, 3, 6$.

Из представленных результатов, прежде всего, следует, что основной вклад в экстинкцию дает поглощение (частица имеет относительно малый размер). В спектрах присутствует один максимум поглощения, соответствующий резонансной частоте поверхностного плазмона. При этом подкладка существенно увеличивает (по сравнению с отдельной частицей) интенсивность поглощения на резонансной частоте со сдвигом экстремума в сторону более длинных волн. Этот результат согласуется с результатами, приведенными в [9]. Учет вклада мультиполей также приводит к существенному увеличению поглощения (в несколько раз по сравнению с дипольным приближением).

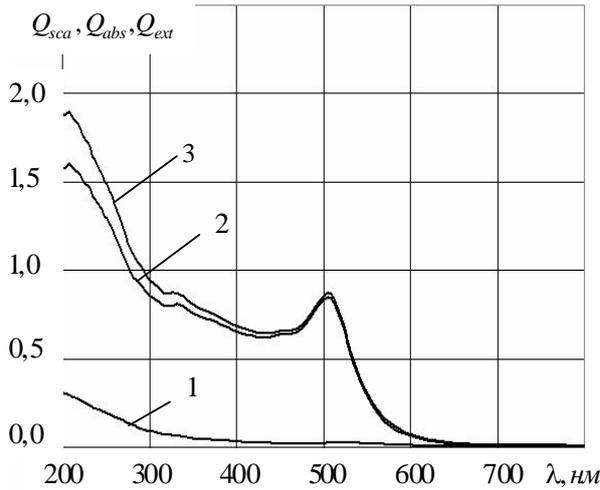


Рис. 3. Спектры золотой частицы, удаленной от подкладки:
1 – Q_{sca} , 2 – Q_{abs} , 3 – Q_{ext} .

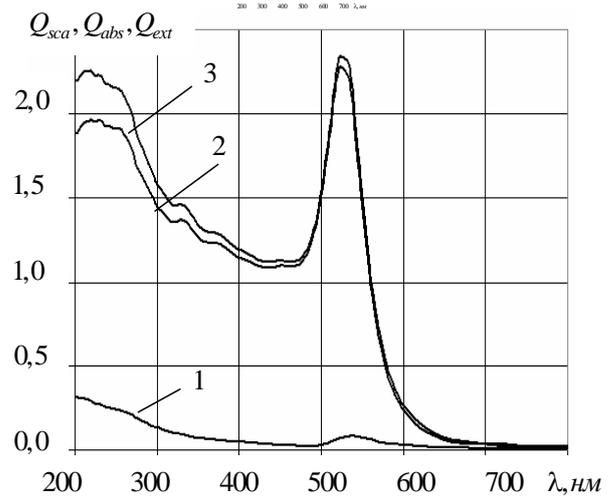


Рис. 4. Спектры золотой частицы, расположенной на золотой подкладке (дипольное приближение):
1 – Q_{sca} , 2 – Q_{abs} , 3 – Q_{ext} .

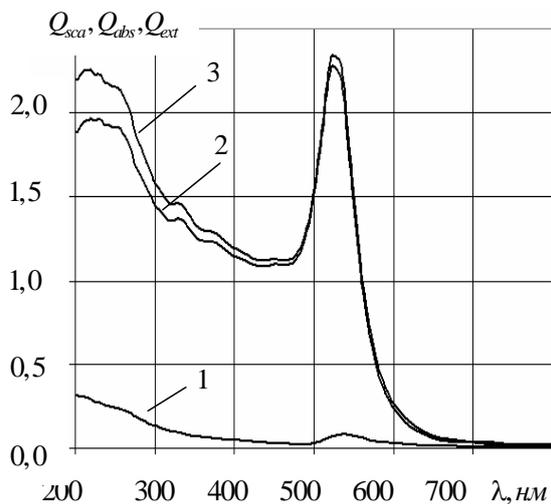


Рис. 5. Спектры золотой частицы, расположенной на золотой подкладке (квадрупольное приближение):
1 – Q_{sca} , 2 – Q_{abs} , 3 – Q_{ext} .

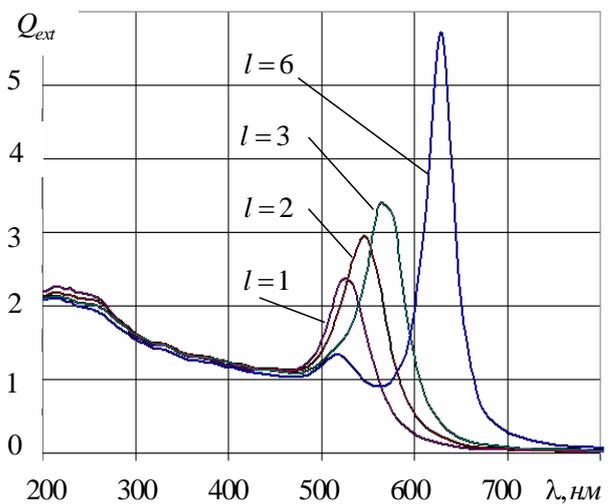


Рис. 6. Влияние учета мультиполей на спектр экстинкции для золотой частицы, расположенной на золотой подкладке.

Расчеты также указывают на сдвиг резонансной длины волны λ_r в сторону более длинных волн (красное смещение) при увеличении числа уравнений в системе. Соответствующие значения длин волн для некоторых значений l приведены в табл. 4. Отметим, что для отдельной золотой частицы $\lambda_r \approx 510$ нм.

Как видно из этих данных, длина резонансной волны при учете восьми мультиполей по сравнению с дипольным приближением увеличивается на 28 %.

Таблица 4. Значения резонансных длин волн для различного числа учитываемых мультиполей (золотая частица на золотой подкладке)

l	1	2	3	6	8
$\lambda_r, \text{нм}$	521	548	563	629	669

В качестве второго примера рассматривалась серебряная сферическая частица на серебряной подкладке. Для сплошного серебра приняты следующие значения резонансной частоты и времени релаксации: $\omega_p = 1,46 \cdot 10^{16}$ Гц, $\gamma_p = 0,24 \cdot 10^{14}$ Гц [1]. Для удобства сравнения с предыдущими результатами для радиуса серебряной частицы принято такое же значение, как и для золотой, т.е. 20 нм. Как и для золота, в расчеты закладывалась экспериментальная диэлектрическая функция для массивного серебра [15]. Результаты расчетов в виде спектров рассеяния и поглощения для случая перпендикулярной поляризации представлены на рис. 7 – 10. Для сравнения на рис. 7 пунктиром дополнительно показан спектр поглощения отдельной серебряной частицы, а также спектр поглощения частицы на подкладке для случая параллельной поляризации. На рис. 8 – 10 представлены спектры, найденные в дипольном, квадрупольном и октупольном приближениях.

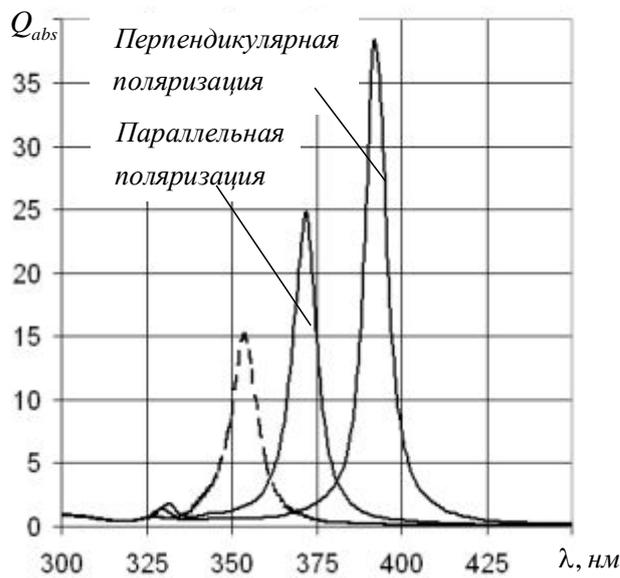


Рис. 7. Спектры поглощения отдельной сферической серебряной частицы (штриховая линия) и серебряной частицы на серебряной подкладке для различных поляризаций (дипольное приближение).

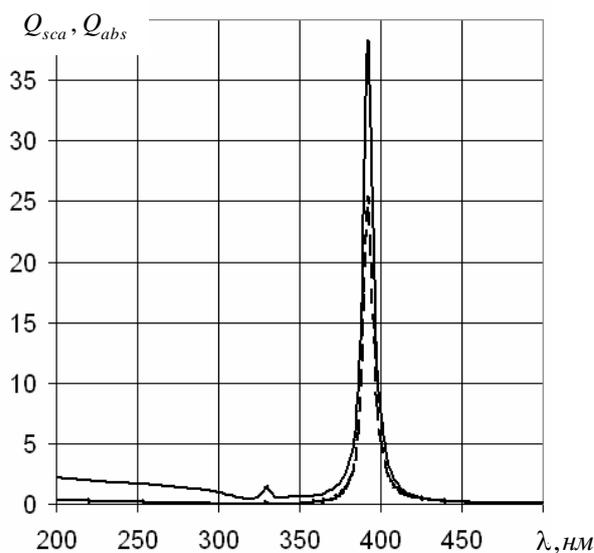


Рис. 8. Спектры рассеяния и поглощения серебряной частицы, расположенной на серебряной подкладке (дипольное приближение): ----- Q_{sca} , ——— Q_{abs} .

Из этих результатов следует следующее. Также же, как и для золотой частицы на золотой подкладке, влияние подкладки проявляется в увеличении интенсивности

поглощения и в сдвиге резонансной длины волны. В дипольном приближении (рис. 7, 8) поглощение в системе «частица – подкладка» по сравнению с поглощением отдельной частицей для перпендикулярной поляризации, увеличивается более значительно, чем для параллельной. Так же и сдвиг резонансной длины волны более заметен для перпендикулярной поляризации.

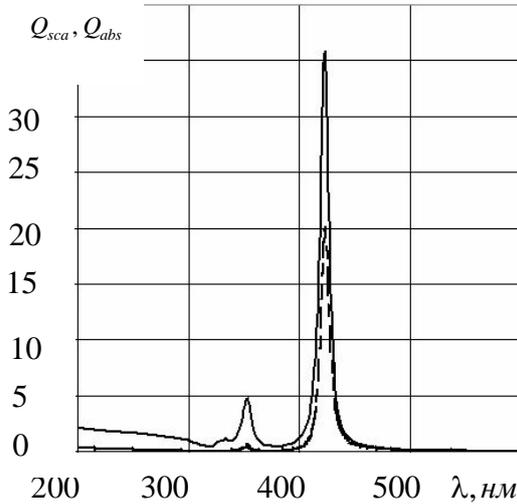


Рис. 9. Спектры рассеяния и поглощения серебряной частицы на серебряной подкладке (квадрупольное приближение):----- Q_{sca} — Q_{abs} .

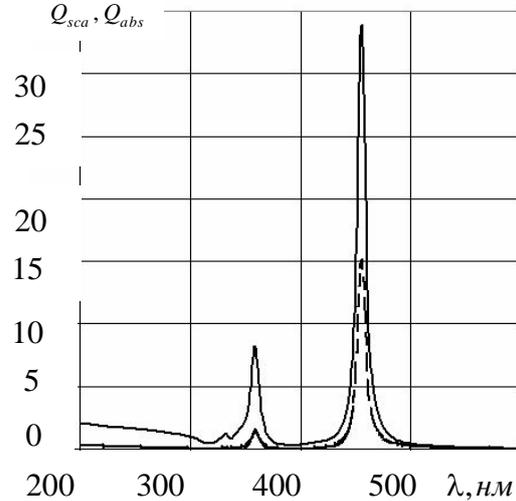


Рис. 10. Спектры рассеяния и поглощения серебряной частицы на серебряной подкладке (октупольное приближение):----- Q_{sca} — Q_{abs} .

Учет квадрупольного и октупольного взаимодействия частицы с подкладкой показывает на появления нового резонанса в области более коротких длин волн (около 350 нм), который в дипольном приближении отсутствует. Этот максимум по сравнению с квадрупольным приближением становится больше для октупольного приближения, в то время как величина основного максимума незначительно уменьшается. По нашему мнению появление этого максимума обусловлено наличием квадрупольного плазмона. Действительно, для отдельной частицы l – полная поляризуемость

$$\alpha_l = \frac{A}{\epsilon_l + [l(l+1)]\epsilon_m},$$

то есть, частота l – полного поверхностного плазмона определяется из условия $\text{Re} \epsilon_1(\omega) + (l+1)/l = 0$. В случае зависимости Друде следует принять

$$\epsilon_1(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\gamma_p)},$$

откуда следует, что

$$\omega_s^{(l)} = \omega_p \sqrt{l/(l+1)}.$$

Количественное существенное отличие в приведенных спектрах рассмотренных материалов состоит в том, что эффективность поглощения и рассеяния для серебряной частицы того же размера, что и золотой, значительно больше (в несколько раз).

Выводы

Для бесконечной системы линейных алгебраических уравнений, решение которой определяет поляризуемость малой частицы, расположенной над подкладкой, с учетом обоснованной ранее возможности применения метода редукции, предложен эффективный алгоритм ее решения. Получены замкнутые аналитические формулы для учета диполь-дипольного и квадруполь-квадрупольного взаимодействия частицы с подкладкой.

Показано, что при учете только дипольного приближения максимальная относительная погрешность нахождения поляризуемости по сравнению с квадрупольным приближением не превосходит 7 % и не зависит от диэлектрических характеристик системы.

Учет высших мультиполей приводит к сдвигу резонансной длины волны в сторону более длинных волн (красное смещение), и этот сдвиг может быть значительным как для золота, так и для серебра. Это означает, что в определенных случаях учет только диполь-дипольного взаимодействия может оказаться недостаточным и необходим учет более высоких составляющих потенциалов (квадрупольного, октупольного и высших типов взаимодействий). Уместно отметить, что интенсивность поглощения для системы серебряная частица – серебряная подкладка в несколько раз выше, чем для системы золотая частица – золотая подкладка.

Таким образом, на основании разработанной общей теории взаимодействия малых частиц с разнообразными поверхностями (в том числе биологическими) и проведенных расчетов можно утверждать, что такое мультипольное взаимодействие возникает лишь в присутствии внешнего электрического поля. Это приводит к изменению электродинамических свойств, как частиц, так и поверхности – перераспределению зарядов, сдвигу положения пиков и изменению интенсивности поглощения электромагнитного излучения системой частиц на поверхности. При этом характер изменения процессов поглощения, как частицами, так и поверхностью зависит от электродинамических параметров поверхности и частиц (эффективные диэлектрические проницаемости, собственные моды колебаний, физико-химическое состояние поверхности и т.д.). Например, это открывает возможность получения информации о физических и химических параметрах клетки на основании анализа оптических спектров адсорбированных клетками частиц.

Работа выполнена при финансовой поддержке со стороны комплексной программы фундаментальных исследований НАН Украины “Наноструктурные системы, наноматериалы и нанотехнологии” (договор №37-07/Н на выполнение работ по теме “Моделирование процессов взаимодействия электромагнитного излучения с регулярными, стохастическими и фрактальными поверхностными наноструктурами”).

Литература

1. Борен К., Хафмен Д. Поглощение и рассеяние света маленькими частицами. Перевод с англ. – М: Мир, 1986. – 664 с.
2. Kreibig U., Volmer M. Optical Properties of Metal Clusters. – Springer – Verlag: Berlin, 1995. – 453 p.
3. Macroscopic dielectric response of the metallic particles embedded in host dielectric medium / L.G. Grechko, K.W. Whites, V.N. Pustovit, V.S. Lysenko // *Microelectron. Reliability*. – 2000. – V. 40. – P. 893 – 895.
4. Gogenko V.V., Grechko L.G., Whites K.W. Electrodynamics of spatial clusters of spheres: Substrate effects // *Phys. Rev. B*. – 2003. – V. 68. – P.125422-1 – 125422-16.
5. Водопьянов Д.Л., Гоженко В.В., Гончарук Ю.С. Электродинамические свойства малых сферических частиц вблизи плоской поверхности // *Химия, физика и технология поверхности*. – 2006. – Вып. 11-12. – С. 53 – 61.

6. Гоженко В.В., Гончарук Ю.С., Гречко Л.Г, Куницька Л.Ю. Поверхневі моди малих частинок межі розділу фаз // Вісн. Київ. ун-ту. Сер.: Фіз.-мат. науки.– 2006. – № 4. – С. 416 – 425.
7. Naarmans M.T., Bedeaux D. Optical properties of thin films up to second order in the thickness // *Thin Solid Films*. – 1995. – V. 258. – P. 213 – 228.
8. Naarmans M.T., Bedeaux D. The polarizability and the optical properties of lattices and random distributions of small metal spheres on a substrate // *Thin Solid Films*. – 2003. – V. 224. – P. 117 – 131.
9. Okamoto T., Yamaguchi I. Optical absorption study of the surface plasmon resonance in gold nanoparticles immobilized onto gold substrate by self-assembly technique // *J. Phys. Chem. B*. – 2003. – V. 107, № 38. – P. 10321 – 10324.
10. Yamaguchi T., Yoshida S., Kinbara A. Optical effect of the substrate on the anomalous absorption of aggregated silver films // *Thin Solid Films*. – 1974. – V. 21. – P.173 – 187.
11. Thin films by regular patterns of metal nanoparticles: tailoring the optical properties by nanodesign / W. Gotschy, K. Vonmetz, A. Leitner, F.R. Aussenegg // *Appl. Phys.* – 1996. – V. 63. – P. 381 – 384.
12. Substrate effects on surface – plasmon spectra in metal – island films / P. Royer, J.P. Coudonnet, R.S. Warmack, T.L. Ferrell // *Phys. Rev. B*. – 1987. – V. 35. – P.3753 – 3759.
13. Канторович Л.В, Крылов А.И. Приближенные методы высшего анализа. – Л.-М.: Гостехиздат, 1949. – 695 с.
14. Вплив врахування мультипольної взаємодії на поляризованість системи кульових частинок, розташованих біля підкладки / Д.Л. Водоп'янов, Л.Г. Гречко, Л.Б. Лерман, Л.В. Білокриницька // Вісн. Київ. ун-ту. Сер .фіз.-мат. – 2007. – № 3. – С. 450 – 458.
15. Jonson P.B., Christy R.W. Optical Constants of the Noble Metals // *Phys. Rev. B*. – 1972. – V. 6, № 12. – P. 4370 – 4379.
16. Оптичні властивості малих частинок срібла в колоїдних розчинах / Л.Г. Гречко, Г.М. Єременко, Г.В. Крилова, Л.Б. Лерман, Н.П. Смірнова, Н.Г. Шкода // Вісн. Київ. ун-ту. Сер .фіз.-мат. – 2004. – № 4. – С. 450 – 458.