

ТЕОРИЯ ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ И РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ПОВЕРХНОСТИ. МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ НА ПОВЕРХНОСТИ

УДК 537.312.5

doi: 10.15407/Surface.2020.12.003

КІНЕТИЧНА ТЕОРІЯ ПОВЕРХНЕВОГО ПЛАЗМОННОГО РЕЗОНАНСУ В МЕТАЛЕВИХ НАНОЧАСТИНКАХ

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

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

В останні роки зріс інтерес до вивчення оптичних властивостей металічних наноструктур. Цей інтерес в першу чергу пов'язаний з можливістю практичного застосування таких наноструктур в квантових оптичних комп'ютерах, мікро- та наносенсорах. В основі цих застосувань лежить фундаментальний оптичний ефект збудження поверхневих плазмонів. Наслідком цього явища є поверхневий плазмонний резонанс (ППР) – зростання перерізу поглинання енергії металевою наночастинкою при наближенні частоти падаючого світла (лазерного випромінювання) до частоти ППР наночастинки. Плазмонні структури використовуються для покращення коефіцієнту корисної дії (ККД) тонкоплівкових СЕ. В таких структурах металеві наночастинки перш за все можуть виконувати роль додаткових розсіюючих елементів для довгохвильової складової сонячного світла, що освітлює СЕ. Будучи колективним явищем, ППР може бути описаний з застосуванням кінетичних підходів, тобто з використанням кінетичного рівняння Больцмана для електронів провідності металевих наночастинок.

В даній роботі побудовано теорію ППР, що базується на кінетичному рівнянні для електронів провідності наночастинок. Перевага такого підходу полягає в тому, що отримані результати можна застосувати до сильно анізотропних сфероїдальних (голкоподібних або дискподібних) металевих наночастинок, а у випадку наночастинок сферичної форми вони перетворюється на добре відомі результати, що впливають з теорії Друде-Зоммерфельда. По-друге, кінетичний метод дозволяє досліджувати металеві наночастинки з розмірами, більшими або меншими від середньої довжини вільного пробігу електрона. Розроблена теорія застосована для розрахунку тензору оптичної провідності для сфероїдальних металічних наночастинок. Показано, що вплив асиметрії наночастинки на відношення компонент тензора оптичної провідності не тільки кількісно, але і якісно відрізняється в високочастотному та низькочастотному поверхневому розсіюванні. Знайдено, що в металевих наночастинках, які знаходяться в діелектричній матриці, в умовах ППР повна ширина лінії ППР в сферичній металевій наночастинці залежить як від радіусу частинки, так і від частоти збуджуючого цей ППР електромагнітного (лазерного) випромінювання. Показано, що в металевих наночастинках можуть спостерігатися осциляції ширини лінії ППР зі зміною діелектричної проникності середовища, в якому вони знаходяться. Величина цих осциляцій тим більша, чим менший розмір наночастинки і значно зростає зі збільшенням ϵ_m . Із зростанням радіусу сферичної наночастинки ширина лінії ППР суттєво зменшується і осиллює навколо певної сталої величини в середовищах з більшим значенням діелектричної проникності.

Ключові слова: металеві наночастинки, електрони провідності, поверхневі плазмони, плазмонна частота, поверхневий плазмонний резонанс, ширина лінії ППР, діелектричне середовище, діелектрична проникність, кінетичне рівняння, тензор провідності, ширина лінії плазмонного резонансу

Вступ

Оптичні спектри металевих наночастинок характеризуються наявністю в діапазоні видимого світла яскраво вираженої резонансної смуги, яка називається смугою поверхневого плазмонного резонансу (ППР) [1]. Відомо, що на розташування смуги ППР суттєвим чином впливають форма наночастинок та діелектричні властивості оточуючого середовища (діелектричної матриці) [2]. Ці властивості металевих наночастинок можуть бути використані для покращення чутливості хімічних та біологічних сенсорів [3]. Для покращення коефіцієнту корисної дії (ККД) тонкоплівкових сонячних елементів використовуються плазмонні структури – розміщення металевих наночастинок на поверхні, всередині або між фоточутливими шарами сонячного елемента (СЕ) [4]. В таких структурах металеві наночастинки перш за все можуть виконувати роль додаткових розсіюючих елементів для довгохвильової складової сонячного світла, що освітлює СЕ. Зокрема, при наявності відбиваючого заднього металевого контакту світло, відбите в напрямку поверхні СЕ, буде частково перенаправлятися металевими наночастинами назад в напівпровідник. Будучи колективним явищем, ППР може бути описаний з застосуванням кінетичних підходів, тобто з використанням кінетичного рівняння Больцмана для електронів провідності металевих наночастинок. З його допомогою було вивчено оптичне поглинання світла малими металевими частинками, розміри яких значно менші довжини хвилі світла (лазерного випромінювання) [5]. Проте для вивчення власне поверхневого плазмонного резонансу цей метод в повній мірі не застосовувався. В цій роботі ми послідовно, спираючись на метод кінетичного рівняння, побудували теорію поверхневого плазмонного резонансу, розрахували оптичну провідність металевих наночастинок сферодальної форми та залежність ширини лінії ППР від діелектричної проникності оточуючого середовища для сферичних наночастинок K та Ag . Із зростанням радіусу сферичної наночастинки ширина лінії ППР суттєво зменшується і осцилює навколо певної сталої величини в середовищах з більшим значенням діелектричної проникності. Осциляції ширини лінії ППР добре виражені для наночастинок з меншими радіусами і зникають для наночастинок великих радіусів. Величина цих осциляцій збільшується зі зменшенням радіусу наночастинки і помітно зростає зі збільшенням діелектричної проникності оточуючого середовища. Величина цих осциляцій тим більша, чим менший розмір наночастинки і значно зростає зі збільшенням ϵ_m .

Метод кінетичного рівняння

Коли електромагнітна хвиля падає на металеву частинку, розміри якої значно менші за її довжину, вільні електрони в останній зміщуються з рівноважного положення, створюючи дипольний момент. Велика кривизна поверхні наночастинок підвищує ефективність сили, яка відновлює рівновагу. Завдяки цьому виникають синфазні резонансні коливання вільних електронів, частота яких співпадає із частотою падаючої електромагнітної хвилі. Такий тип коливань називають локалізованим поверхневим плазмонним резонансом або просто поверхневим плазмонним резонансом (ППР). Поверхневі плазмони в металевих наночастинках мають суто дипольний характер, збуджувати їх можна безпосередньо електромагнітним випромінюванням. Наслідком резонансного характеру взаємодії та великої кривизни поверхні наночастинок є також істотне підсилення електричного поля у ближній зоні довкола частинки [6]. Частота ППР ω_{res} залежить від виду, розміру та форми (геометричного фактора L_j) наночастинки

металу, а також від діелектричної проникності навколишнього середовища ε_m і для еліпсоїдальної металеві наночастинки в j -му напрямку може бути розрахована за формулою [7]:

$$\omega_{res} = \sqrt{\frac{L_j}{(1-L_j)\varepsilon_m + L_j(1+\varepsilon_{int})}} \omega_p \quad (1)$$

де $\omega_p = \sqrt{4\pi n e^2 / m}$ – плазмонна (плазмова) частота об'ємних плазмових коливань (e – заряд електрона, n – концентрація електронів в наночастинці, m – ефективна маса електрона провідності в наночастинці), ε_m – діелектрична проникність оточуючого середовища, ε_{int} – доданка до діелектричної проникності наночастинки, що враховує міжзонні переходи. З (1) випливає, що для частинок еліпсоїдальної форми існує щонайменше дві частоти ППР – поздовжня ω_{res}^{\parallel} ($L_j = L_{\parallel}$) та поперечна ω_{res}^{\perp} ($L_j = L_{\perp}$). Для кульової наночастинки $L_j = L_{\parallel} = L_{\perp} = 1/3$, $\varepsilon_{int} = 0$ і для частоти ППР в цьому випадку ми отримаємо наступний вираз

$$\omega_{res} = \omega_{jm} \approx \frac{\omega_p}{\sqrt{2\varepsilon_m + 1}}. \quad (2)$$

Тепер розглянемо окрему металеву наночастинку, що опромінюється електромагнітною хвилею, електричне поле якої задається наступним чином

$$\vec{E} = E_0 \exp[(kr - \omega t)\vec{i}]. \quad (3)$$

Тут E_0 – амплітуда електричного поля, ω – частота, k – хвильовий вектор, а r та t описують просторову координату та час відповідно.

Будемо вважати, що довжина електромагнітної хвилі набагато більша розміру наночастинки. Якщо вибирати початок координати в центрі наночастинки, то вищезгадане припущення запишеться наступним чином

$$kr \ll 1. \quad (4)$$

З нерівності (4) випливає, що поле електромагнітної хвилі \vec{E} можна вважати просторово-однорідним на відстанях порядку розміру частинок. Це означає, що поле зовнішньої електромагнітної хвилі (3) індукує всередині еліпсоїдальної наночастинки електричне поле E_i^j , яке змінюється за часом, але однорідне в просторі. Амплітуда такого поля E_i^j пов'язана з \vec{E}_0 наступним співвідношенням [8]:

$$E_i^j(\omega) = \frac{E_0^j(\omega)}{1 + L_j[\varepsilon(\omega) - 1]}, \quad (5)$$

де $\varepsilon(\omega)$ – діелектрична проникність наночастинки. Явний вираз для геометричних факторів L_j (коефіцієнтів поляризації) для металевих наночастинок еліпсоїдальної (сфероїдної) форми можна знайти в [9].

Для врахування впливу границь металевих наночастинок на їх оптичні, електричні та транспортні властивості, застосовано підхід, що базується на кінетичному рівнянні Больцмана для електронів провідності, які присутні в металевій наночастинці. Перевага

такого підходу полягає в тому, що отримані результати можна застосувати до сильно анізотропних сфероїдальних (голкоподібних або дископодібних) металевих наночастинок, а у випадку наночастинок сферичної форми вони перетворюються на добре відомі результати, що випливають з теорії Друде-Зоммерфельда. Таким чином, це дозволяє вивчити вплив форми частинок на вимірювані фізичні параметри. По-друге, кінетичний метод дозволяє досліджувати металеві наночастинок з розмірами, більшими або меншими від середньої довжини вільного пробігу електрона l . Але існує нижня межа застосування цього методу, тому що при розмірах наночастинок порівняних з довжиною хвилі де Бройля електрона квантування спектра електронів починає відігравати істотну роль [10]. Це має місце, коли радіус наночастинок стає меншим 2 нм.

Електричне поле E_l діє на носії заряду в наночастиці породжуючи нерівноважну добавку $f_1(\vec{r}, \vec{v}, t)$ до фермієвської функції розподілу електронів по енергії $\varepsilon = mv^2/2$ в наночастиці $f_0(\varepsilon)$. Враховуючи (3) та (4), загальну функцію розподілу електронів в наночастиці, в присутності електричного поля E_{in} , можна записати у вигляді:

$$f(\vec{r}, \vec{v}, t) = f_0(\varepsilon) + f_1(\vec{r}, \vec{v}, t) = f_0(\varepsilon) + f_1(\vec{r}, \vec{v})e^{i\omega t}. \quad (6)$$

Функція $f_1(\vec{r}, \vec{v})$ може бути визначена з лінійного по полю електромагнітної хвилі відповідного кінетичного рівняння Больцмана [12]:

$$(\gamma - i\omega)f_1(\vec{r}, \vec{v}) + \vec{v} \frac{\partial f_1(\vec{r}, \vec{v})}{\partial \vec{r}} + e\vec{v}\vec{E}_l \frac{\partial f_0(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} = 0, \quad (7)$$

де γ – частота об'ємних зіткнень електронів в наночастиці.

Рівняння (7) повинно бути доповнене граничними умовами для функції $f_1(\vec{r}, \vec{v})$. В якості такої граничної умови приймається умова дифузного розсіяння електронів на границі малої металічної наночастинок. Тобто

$$f_1(\vec{r}, \vec{v})|_S = 0; \quad \vec{v}_n < 0. \quad (8)$$

Тут v_n – нормальна складова швидкості електрона до поверхні наночастинок S.

Рівняння (7) може бути розв'язано методом характеристик [13]. Проте для еліпсоїдальних частинок цей метод потребує модифікування [5]. Слідуючи роботі [5], перейдемо до системи координат за допомогою співвідношення

$$\sum_{i=1}^3 \frac{x_i^2}{R_i^2} = 1, \quad (9)$$

в якій еліпсоїдальна наночастинок приймає форму кулі з радіусом $R = \sqrt[3]{R_1 R_2 R_3}$. Інакше кажучи вважаємо, що

$$x_i = \frac{x'_i}{\gamma_i}, \quad \gamma_i = \frac{R}{R_i}, \quad \gamma_1 \gamma_2 \gamma_3 = 1. \quad (10)$$

Зауважимо, що після такої деформації об'єм наночастинок не зміниться, а зміниться лише її форма. При цьому концентрація електронів в наночастиці також не зміниться і незмінною залишиться і нормування функції розподілу f .

В системі координат рівняння (7) та гранична умова (8) виглядатимуть наступним чином:

$$(\gamma - i\omega) f_1 + \vec{v}' \frac{\partial f_1}{\partial \vec{r}'} + e\vec{E}_l(\vec{r}') \vec{v}' \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} = 0, \quad (11)$$

$$f_1(\vec{r}', \vec{v}') \Big|_{r'=R} = 0, \quad \text{при } \vec{r}' \vec{v}' < 0. \quad (12)$$

В (11) та (12) введені також компоненти швидкості електрона

$$v'_i = \gamma_i v_i. \quad (13)$$

Оскільки вздовж характеристики (траєкторії) $d\vec{r}' = \vec{v}' dt'$, то з (11) безпосередньо впливає наступний вираз для добавки до функції розподілу електронів в наночастинці f_1 , викликаної локальними полями:

$$df_1 = - \left[(\gamma - i\omega) + e\vec{E}_l \vec{v}' \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right] dt'. \quad (14)$$

Окрім того вздовж характеристичної траєкторії

$$\vec{r}' = \vec{v}' t' + \vec{R}, \quad (15)$$

де \vec{R} - радіус-вектор, кінець якого знаходиться в заданій точці поверхні кулі, з якої починається траєкторія. При цьому параметр t' можна формально розглядати як «час» руху електрона вздовж характеристичної траєкторії.

З (15) нескладними перетвореннями легко визначити параметр t' :

$$t' = \frac{1}{v'^2} \left[\vec{r}' \vec{v}' + \sqrt{(R^2 - r'^2) v'^2 + (\vec{r}' \vec{v}')^2} \right]. \quad (16)$$

Характеристика (16) залежить тільки від модуля R і не залежить від орієнтації вектора \vec{R} . Така незалежність характеристики від положення точки на поверхні стала можливою завдяки переходу до координат (10).

З (16) видно також, що $t' = 0$ при $r' = R$. Враховуючи цю обставину, знаходимо з (14) вид функції f_1 , яка задовільняє рівнянню (11) з граничною умовою (12):

$$f_1 = - \int_0^{t'} d\tau \exp[-(\gamma - i\omega)(t' - \tau)] e\vec{v}' \vec{E}_l \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon}(\vec{r}' - \vec{v}'(t' - \tau)). \quad (17)$$

Враховуючи, що $v_j = v'_j R_j / R$ з (17), отримаємо:

$$f_1(\vec{r}, \vec{v}, t) = -e \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} v'_l \vec{E}_l \frac{1 - \exp[-(\gamma - i\omega)t'(\vec{r}', v')]}{\gamma - i\omega}. \quad (18)$$

Характеристична крива, що описується рівнянням (16), залежить лише від абсолютної величини вектора \vec{R} , але не залежить від його напрямку. Таким чином радіус-вектор \vec{R} визначає позицію електрона в наночастинці в момент часу $t' = 0$.

Виходячи з (17), неважко отримати наступний вираз для густини високочастотного струму, що створюється падаючою електромагнітною хвилею (3) в середині металевої наночастинки

$$\vec{j}(\vec{r}, \vec{v}) = 2e \left(\frac{m}{2\pi\hbar} \right)^3 \int \vec{v}' f_1(\vec{r}, \vec{v}, \omega) d\vec{v}'. \quad (19)$$

Використовуючи тензор комплексної провідності $\sigma_{\alpha\beta}^c(\vec{r}, \omega)$, можна отримати наступний зв'язок між компонентами височастотного струму та напруженістю електричного поля в наночастинці

$$j_\alpha(\vec{r}, \omega) = \sum_{\beta=1}^3 \sigma_{\alpha\beta}^c(\vec{r}, \omega) E_\beta. \quad (20)$$

Тепер з урахуванням (17) та (19) можна отримати наступний вираз для тензора комплексної провідності $\sigma_{\alpha\beta}^c(\vec{r}, \omega)$ [14]:

$$\sigma_{\alpha\beta}^c(\vec{r}, \omega) = 2e \left(\frac{m}{2\pi\hbar} \right)^3 \int v_\alpha \left[-ev_\beta \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \left(\frac{1 - \exp[-(\gamma - i\omega)t'(\vec{r}', v')]}{\gamma - i\omega} \right) \right] d\vec{v}. \quad (21)$$

На завершення цього розділу хотілося б відзначити дві обставини. По-перше, хоча внутрішнє електричне поле в металевій наночастинці \vec{E}_l вважається однорідним, функція $f_1(\vec{r}, \vec{v}, t)$ і відповідно густина струму $\vec{j}(\vec{r}, \vec{v})$ залежать від координат. Ця залежність впливає з граничних умов (12). По-друге, густина струму і компоненти тензора оптичної провідності мають фізичний сенс лише в усередненому об'ємі наночастинки.

Тензор провідності сфероїдальних металевих наночастинок

З точки зору практичного застосування найбільший інтерес викликають наночастинки в формі витягнутих або сплюснених сфероїдів – які утворюються обертанням еліпсу навколо короткої або довгої вісі. На рис. 1 та 2 схематично зображено ці два типи сфероїдів обертання.

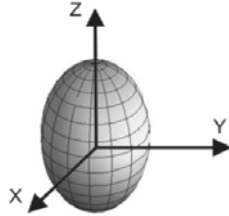


Рис. 1. Витягнутий двоосний сфероїд ($a > b = c$)

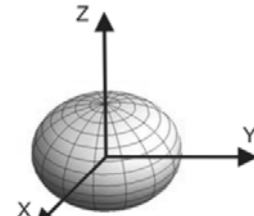


Рис. 2. Сплюснений двоосний сфероїд ($a = b > c$)

У випадку витягнутого сфероїда (рис. 1) дві його малі півосі рівні одна одній ($b = c$), тоді як у випадку сплющеного сфероїда (рис.2) рівні дві його великі півосі ($a = b$). Якщо ввести позначення $R_{||}$ – велика піввісь, а R_{\perp} – мала піввісь еліпсоїда, то для витягнутого сфероїда $R_{||} = a > R_{\perp} = b = c$, а для сплющеного $R_{||} = c < R_{\perp} = a = b$. Тому обмежимося розглядом лише наночастинок такої форми (сплюснених та витягнутих сфероїдів). З загальної формули (21) легко знайти компоненти тензора провідності для світла поляризованого вздовж ($||$) та поперек (\perp) осі обертання (OZ) сфероїдної металеві наночастинки

$$\sigma_{||}(\omega) = \frac{9}{16\pi} \omega_p^2 \operatorname{Re} \left[\frac{1}{\gamma - i\omega} \int_0^{\pi/2} \sin \theta \cos^2 \theta \Psi(\theta) d\theta \right]_{v=v_F}, \quad (22)$$

$$\sigma_{\perp}(\omega) = \frac{9}{16\pi} \omega_p^2 \operatorname{Re} \left[\frac{1}{\gamma - i\omega} \int_0^{\pi/2} \frac{1}{2} \sin^3 \theta \Psi(\theta) d\theta \right]_{v=v_F}, \quad (23)$$

де θ - кут між віссю обертання сфероїда і напрямком швидкості електрона. Індекс $v = v_F$ в (22) та (23) означає, що в кінцевих виразах швидкість електрона слід покласти рівною швидкості електрона на поверхні Фермі. Комплексна функція $\Psi(\theta)$, що входить в (22) та (23), має вигляд [5]:

$$\Psi(q) = \frac{4}{3} - \frac{2}{q} + \frac{4}{q^3} - \frac{4}{q^2} \left(1 + \frac{1}{q}\right) e^{-q}, \quad q = q_1 - iq_2 = \frac{2R}{v'}(\gamma - i\omega). \quad (24)$$

При $q \gg 1$ із (24) випливає, що коли $\Psi(q) \approx 4/3$ (переважаючим є об'ємне розсіювання) то з (22) - (23) безпосередньо випливає відома формула Друде для реальної частини оптичної провідності металевої наночастинки

$$\sigma(\omega) = e^2 n \tau / m (1 + \omega^2 \tau^2), \quad (25)$$

де $\tau = 1/\gamma$ - час вільного пробігу електрона між зіткненнями, $n = 8\pi (mv_F)^2 / 3(2\pi\hbar)^3$ - концентрація електронів в наночастинці, $v_F = \sqrt{2\varepsilon_F/m}$ - швидкість Фермі.

Тепер розглядаємо випадок, коли розміри наночастинки менші середньої довжини вільного пробігу електрона (домінує поверхневе розсіювання). Цій ситуації відповідає нерівність $q_1 = (2\gamma/v')R \ll 1$. Що стосується параметра $q_2 = (2\omega/v')R$, то він може бути як більшим, так і меншим одиниці. Тому можна розглянути два граничних випадки

$$q_2 = \frac{2\omega}{v'}R \gg 1, \quad (26)$$

$$q_2 = \frac{2\omega}{v'}R \ll 1. \quad (27)$$

Якщо ввести частоту електронних осциляцій між стінками наночастинки $\omega_s = v_F/2R \approx v'/2R$, то можна вважати, що випадок (26) відповідає високочастотному ($\omega \gg \omega_s$), а випадок (27), коли ($\omega \ll \omega_s$) - низькочастотному поверхневому розсіюванню.

Коли знехтувати об'ємним розсіюванням ($q_1 \rightarrow 0$), то при довільних q_2 з урахуванням (24), (26) та (27) отримуємо:

$$\begin{aligned} \operatorname{Re} \left[\frac{\Psi(\vec{q})}{\gamma - i\omega} \right] &\approx \frac{2}{\omega q_2} \left[1 - \frac{2}{q_2} \sin q_2 + \frac{2}{q_2^2} (1 - \cos q_2) \right] \equiv \\ &\equiv \frac{v'}{\omega^2 R} \left[1 - \frac{2v'}{\omega R} \sin \frac{v'}{\omega R} + \frac{v'}{2\omega R} \left(1 - \cos \frac{v'}{\omega R} \right) \right]. \end{aligned} \quad (28)$$

Підставляючи (28) в (22) та (23) знайдемо поперечні та поздовжні компоненти тензора провідності металевих наночастинок. Спочатку розглянемо високочастотний ($\omega \gg \omega_s$) випадок (26). В цьому випадку при $q_2 \gg 1, q_1 \ll 1$ отримуємо

$$\operatorname{Re} \left[\frac{\Psi(\vec{q})}{\gamma - i\omega} \right] \approx \frac{2}{\omega q_2} = \frac{v'}{\omega^2 R}. \quad (29)$$

Тут $v' = vR \sqrt{(\sin \theta/R_{\perp})^2 + (\cos \theta/R_{\parallel})^2}$ - «деформована швидкість» електрона.

Підставляючи (29) в (22) та (23) отримаємо наступні вирази для поздовжньої та поперечної компонент тензора провідності металевих наночастинок:

$$\sigma_{\parallel}(\omega) = \frac{9}{16\pi} \left(\frac{\omega_p}{\omega} \right)^2 \frac{v_F}{R_{\perp}} \int_0^{\pi/2} d\theta \sin \theta \cos^2 \theta \sqrt{\sin^2 \theta + (R_{\perp} / R_{\parallel})^2 \cos^2 \theta}, \quad (30)$$

$$\sigma_{\perp}(\omega) = \frac{9}{32\pi} \left(\frac{\omega_p}{\omega} \right)^2 \frac{v_F}{R_{\perp}} \int_0^{\pi/2} d\theta \sin^3 \theta \sqrt{\sin^2 \theta + (R_{\perp} / R_{\parallel})^2 \cos^2 \theta}. \quad (31)$$

Якщо ввести функції

$$\Phi_1^{\parallel} = \int_0^{\pi/2} d\theta \sin \theta \cos^2 \theta \sqrt{\sin^2 \theta + (R_{\perp} / R_{\parallel})^2 \cos^2 \theta}, \quad (32)$$

$$\Phi_1^{\perp} = \frac{1}{2} \int_0^{\pi/2} d\theta \sin^3 \theta \sqrt{\sin^2 \theta + (R_{\perp} / R_{\parallel})^2 \cos^2 \theta}, \quad (33)$$

то (30) та (31) можна переписати у наступному вигляді:

$$\sigma_{\parallel} = \sigma_{zz} = \frac{9}{16\pi} \left(\frac{\omega_p}{\omega} \right)^2 \frac{v_F}{R_{\perp}} \Phi_1^{\parallel}, \quad \sigma_{\perp} = \sigma_{xx} = \sigma_{yy} = \frac{9}{16\pi} \left(\frac{\omega_p}{\omega} \right)^2 \frac{v_F}{R_{\perp}} \Phi_1^{\perp}. \quad (34)$$

Функції Φ_1^{\parallel} та Φ_1^{\perp} залежать від відношення напівосей еліпсоїда (R_{\perp}/R_{\parallel}) і їх графіки наведено на рис.3.

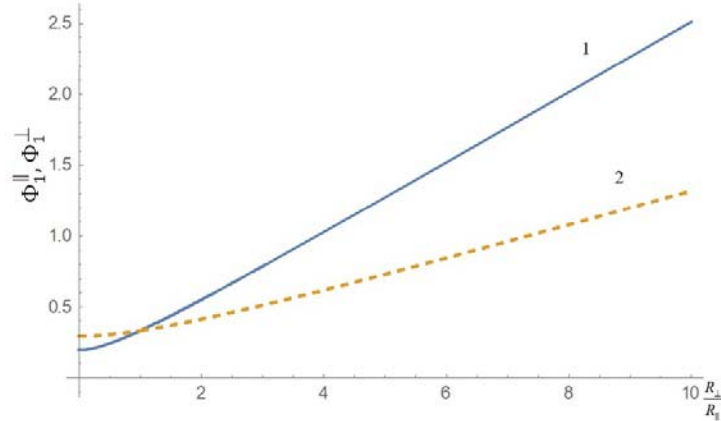


Рис. 3. Залежності функцій Φ_1^{\parallel} (крива 1) та Φ_1^{\perp} (крива 2) від відношення півосей еліпсоїда R_{\perp}/R_{\parallel}

Ці ж функції для граничних випадків витягнутого ($R_{\perp} < R_{\parallel}$) та сплющеного ($R_{\perp} > R_{\parallel}$) сфероїдів можуть бути записані в аналітичному вигляді [5]:

$$\Phi_1^{\parallel} = \begin{cases} \frac{1}{2} \left(1 - \frac{1}{2e_p^2} \right) \sqrt{1 - e_p^2} + \frac{1}{4e_p^2} \arcsin e_p, & R_{\perp} < R_{\parallel}, \\ \frac{1}{2} \left(1 + \frac{1}{2e_p^2} \right) \sqrt{1 + e_p^2} - \frac{1}{4e_p^2} \ln \left(\sqrt{1 + e_p^2} + e_p \right), & R_{\perp} > R_{\parallel}, \end{cases} \quad (35)$$

$$\Phi_1^{\perp} = \frac{1}{2} \begin{cases} \frac{1}{2} \left(1 + \frac{1}{2e_p^2} \right) \sqrt{1 - e_p^2} + \frac{1}{e_p} \left(1 - \frac{1}{4e_p^2} \right) \arcsin e_p, & R_{\perp} < R_{\parallel}, \\ \frac{1}{2} \left(1 - \frac{1}{2e_p^2} \right) \sqrt{1 + e_p^2} - \frac{1}{e_p} \left(1 + \frac{1}{4e_p^2} \right) \ln \left(\sqrt{1 + e_p^2} + e_p \right), & R_{\perp} > R_{\parallel}. \end{cases} \quad (36)$$

Тут $e_p^2 = \left| 1 - R_{\perp}^2 / R_{\parallel}^2 \right|$ – ексцентриситет еліпсоїда.

У випадку сферичної наночастинки $e_p \rightarrow 0$ і з (30) та (31) з урахуванням (35) та (36) знаходимо:

$$\sigma_s = \sigma_{\parallel} = \sigma_{\perp} = \frac{3}{16\pi} \left(\frac{\omega_p}{\omega} \right)^2 \frac{v_F}{R}. \quad (37)$$

Отже, з порівняння (34) та (37) можна стверджувати, що оптична провідність металевих наночастинок менших за довжину вільного пробігу електрона, буде скалярною величиною лише для наночастинок сферичної форми. В загальному ж випадку сферіодальних (асиметричних) наночастинок оптична провідність стає тензорною величиною, причому компоненти тензора оптичної провідності суттєво відрізняються одна від одної в залежності від степені асиметрії частинок.

Тепер розглянемо низькочастотний випадок поверхневого розсіювання ($\omega \ll \omega_s$), коли $q_1 \ll q_2 \ll 1$. В цьому випадку

$$\operatorname{Re} \left[\frac{\Psi(\vec{q})}{\gamma - i\omega} \right] \approx \frac{R}{v'(\theta)}. \quad (38)$$

Підставляючи (38) в (22) та (23) одержимо вирази для поздовжньої та поперечної оптичної провідності для низькочастотного поверхневого розсіювання в металевих наночастинках:

$$\sigma_{\parallel} = \frac{9\omega_p^2 R_{\perp}}{16\pi v_F} \int_0^{\pi/2} \frac{\sin \theta \cos^2 \theta d\theta}{\sqrt{\sin^2 \theta + \left(\frac{R_{\perp}}{R_{\parallel}} \right)^2 \cos^2 \theta}}, \quad (39)$$

$$\sigma_{\perp} = \frac{9\omega_p^2 R_{\perp}}{16\pi v_F} \int_0^{\pi/2} \frac{\sin^3 \theta d\theta}{\sqrt{\sin^2 \theta + \left(\frac{R_{\perp}}{R_{\parallel}} \right)^2 \cos^2 \theta}}. \quad (40)$$

Якщо ввести функції

$$\Phi_2^{\parallel} = \frac{9}{8} \int_0^{\pi/2} \frac{\sin \theta \cos^2 \theta d\theta}{\sqrt{\sin^2 \theta + \left(\frac{R_{\perp}}{R_{\parallel}}\right)^2 \cos^2 \theta}}, \quad (41)$$

$$\Phi_2^{\perp} = \frac{1}{2} \int_0^{\pi/2} \frac{\sin^3 \theta d\theta}{\sqrt{\sin^2 \theta + \left(\frac{R_{\perp}}{R_{\parallel}}\right)^2 \cos^2 \theta}}, \quad (42)$$

то (41) та (42) можна переписати наступним чином:

$$\sigma_{\parallel} = \frac{9}{32\pi} \frac{\omega_p^2 R_{\perp}}{v_F} \Phi_2^{\parallel}, \quad \sigma_{\perp} = \frac{9}{16\pi} \frac{\omega_p^2 R_{\perp}}{v_F} \Phi_2^{\perp}. \quad (43)$$

Функції Φ_1^{\parallel} та Φ_1^{\perp} залежать від відношення напівосей еліпсоїда R_{\perp}/R_{\parallel} і їх графіки наведено на рис.4.

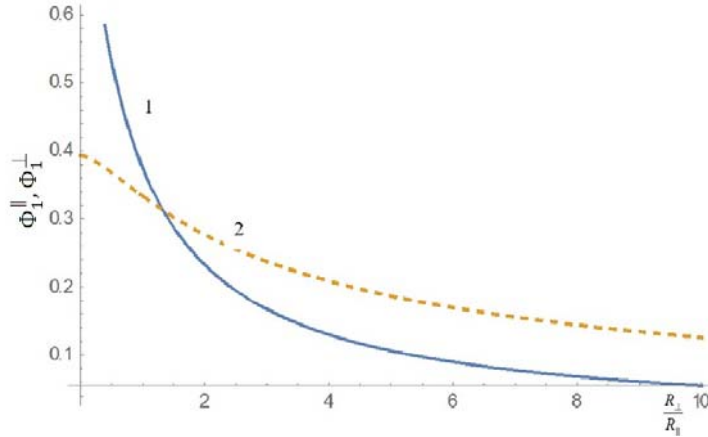


Рис. 4. Залежності функцій Φ_2^{\parallel} (крива 1) та Φ_2^{\perp} (крива 2) від відношення півосей еліпсоїда R_{\perp}/R_{\parallel}

Ці ж функції для граничних випадків сплющеного $R_{\perp} > R_{\parallel}$ та витягнутого $R_{\perp} < R_{\parallel}$ сфероїдів можуть бути записані в аналітичному вигляді [5]:

$$\Phi_2^{\parallel} = \begin{cases} \frac{1}{\varepsilon_p^2} \sqrt{1 + \varepsilon_p^2} - \frac{1}{\varepsilon_p^3} \ln \left(\sqrt{1 + \varepsilon_p^2} + \varepsilon_p \right), & R_{\perp} > R_{\parallel}, \\ -\frac{1}{\varepsilon_p^2} \sqrt{1 + \varepsilon_p^2} + \frac{1}{\varepsilon_p^2} \arcsin \varepsilon_p, & R_{\perp} < R_{\parallel}, \end{cases} \quad (44)$$

$$\Phi_2^{\perp} = \begin{cases} -\frac{1}{2\varepsilon_p^2} \sqrt{1 + \varepsilon_p^2} + \frac{1}{\varepsilon_p} \left(1 + \frac{1}{2\varepsilon_p^2} \right) \ln \left(\sqrt{1 + \varepsilon_p^2} + \varepsilon_p \right), & R_{\perp} > R_{\parallel}, \\ \frac{1}{2\varepsilon_p^2} \sqrt{1 + \varepsilon_p^2} + \frac{1}{\varepsilon_p} \left(1 - \frac{1}{2\varepsilon_p^2} \right) \arcsin \varepsilon_p, & R_{\perp} < R_{\parallel}. \end{cases} \quad (45)$$

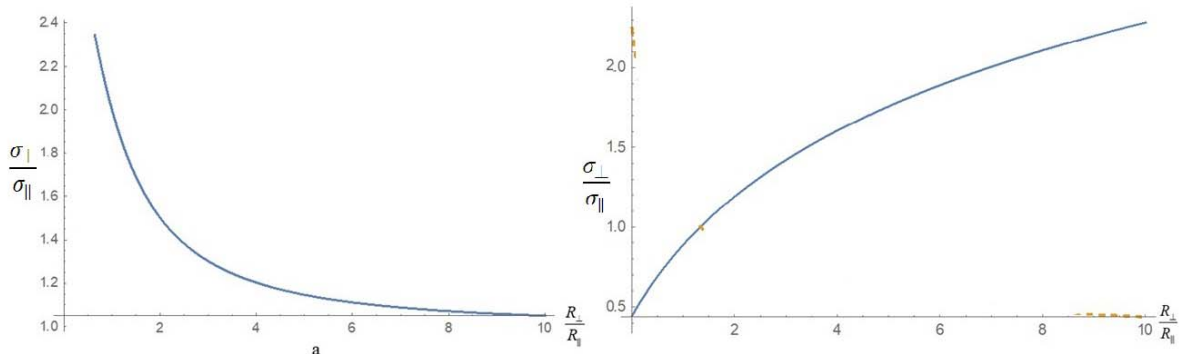


Рис. 5. Залежності відношення оптичної провідності поперек осі обертання еліпсоїда σ_{\perp} до провідності вздовж осі σ_{\parallel} від відношення напівосей еліпсоїда $R_{\perp} / R_{\parallel}$ для двох розглянутих нами граничних випадків: а) високочастотного ($\omega \gg \omega_s$), та б) низькочастотного ($\omega \ll \omega_s$) механізмів поверхневого розсіювання електронів в металевих наночастинках

Видно, що вплив асиметрії наночастинки на відношення компонент тензора оптичної провідності не тільки кількісно, але і якісно відрізняється в високочастотному та низькочастотному поверхневому розсіюванні.

Ширина лінії плазмонного резонансу

Збуджені світлом плазмонні коливання електронів провідності в металевих наночастинках, що знаходяться в діелектричній матриці, з часом будуть затухати за рахунок різних релаксаційних процесів, зокрема взаємодії електронів провідності наночастинок з кристалічною ґраткою (електрон-фононна взаємодія), або розсіяння електронів на внутрішній поверхні наночастинки, коли середня довжина вільного пробігу електронів в наночастинці перевищує її розмір, тощо. Природну ширину лінії ППР $\Gamma(\omega, \varepsilon_m)$ (повна ширина на половині максимуму) в загальному вигляді можна ввести за допомогою співвідношення:

$$\Gamma(\omega, \varepsilon_m) = 4\pi L_{jm} \sigma_{jj} = \frac{4\pi L_j}{(1 - L_j)\varepsilon_m + L_j\varepsilon_{\infty}} \sigma_{jj}(\omega). \quad (46)$$

З (46) видно, що ширина лінії ППР (або як її ще називають швидкість згасання ППР) для металеві наночастинки, що знаходиться в діелектричній матриці, залежить від відповідних (діагональних) компонент тензора оптичної провідності наночастинки $\sigma_{jj}(\omega)$, її геометричної форми (геометричного фактора L_j) та діелектричної проникності діелектричної матриці (оточуючого середовища) ε_m . Ширина лінії (швидкість згасання) $\Gamma(\omega, \varepsilon_m)$ є важливою характеристикою ППР. Параметр $\Gamma(\omega, \varepsilon_m)$ є головним параметром, по якому оцінюється можливість застосування явища ППР в якості наносенсорів [15], в сонячній енергетиці [4] та обчислювальній техніці [16].

Отже, як це слідує з (46), щоб знайти ширину ліній ППР в металевій наночастинці $\Gamma(\omega, \varepsilon_m)$ необхідно, в першу чергу, встановити залежність від частоти дійсної частини тензора провідності наночастинки $\sigma_{jj}(\omega)$. Для її знаходження застосуємо розроблену теорію до металевих наночастинок сферичної форми. В цьому випадку $R_{\perp} = R_{\parallel} = R$, тоді

v' , q та $\Psi(q)$ перестають залежати від кута θ і з (21) для реальної частини електропровідності кульової наночастинки $\sigma_{sp}(\omega)$ одержимо наступний вираз (при умові, що $\omega_s \gg \gamma$, $v' \simeq v_F$)

$$\sigma_{sp}(\omega) = \frac{3}{16\pi} \frac{\omega_p^2 v_F}{\omega^2 R} \left[1 - \frac{2\omega_s}{\omega} \sin \frac{\omega}{\omega_s} + \frac{2\omega_s^2}{\omega^2} \left(1 - \cos \frac{\omega}{\omega_s} \right) \right]. \quad (47)$$

Для сферичної наночастинки геометричні фактори $L_{\parallel} = L_{\perp} = 1/3$ і тоді з (46), з урахуванням (47) отримуємо наступний вираз для швидкості згасання ППР (ширини лінії ППР) в сферичній наночастинці $\Gamma(\omega, \varepsilon_m)$:

$$\Gamma(\omega, \varepsilon_m) = \frac{3}{2(2\varepsilon_m + 1)} \left(\frac{\omega_p}{\omega} \right)^2 \frac{v_F}{2R} \left[1 - \frac{2\omega_s}{\omega} \sin \frac{\omega}{\omega_s} + \frac{2\omega_s^2}{\omega^2} \left(1 - \cos \frac{\omega}{\omega_s} \right) \right]. \quad (48)$$

Враховуючи лише перший доданок в (48), отримуємо добре відому $(1/R)$ залежність для швидкості згасання ППР в сферичній частинці [15]:

$$\Gamma_0 = \frac{3}{2(2\varepsilon_m + 1)} \left(\frac{\omega_p}{\omega} \right)^2 \frac{v_F}{R}. \quad (49)$$

Як впливає з (47) та (48), час життя ППР (ширина лінії ППР) в сферичній металевій наночастинці залежить як від радіуса частинки R , так і від частоти збуджуючого цей ППР випромінювання ω і складається з двох доданків, які описують гладку Γ_0 та осцилюючу

$$\Gamma_{osc}(\omega, \varepsilon_m) = \frac{3}{2(2\varepsilon_m + 1)} \left(\frac{\omega_p}{\omega} \right)^2 \frac{v_F}{2R} \left[-\frac{2\omega_s}{\omega} \sin \frac{\omega}{\omega_s} + \frac{2\omega_s^2}{\omega^2} \left(1 - \cos \frac{\omega}{\omega_s} \right) \right], \quad (50)$$

частини ширини лінії ППР.

Для частоти $\omega \approx \omega_{res} = \omega_p / \sqrt{2\varepsilon_m + 1}$, що відповідає збудженню поверхневого плазмона в металевій наночастинці сферичної форми, яка знаходиться в діелектричній матриці, що має діелектричну проникність $\varepsilon_m > 1$ зі співвідношення (49) в енергетичних одиницях можна ввести наступний параметр

$$\Gamma_0^{res} = \frac{3}{4} \frac{\hbar v_F}{R} \equiv \frac{3}{2} \hbar \omega_s \quad (51)$$

і на частоті ППР $\omega_{res} = \omega_p / \sqrt{2\varepsilon_m + 1}$ для осцилюючої частини ширини лінії можна отримати наступний вираз:

$$\Gamma_{osc}^{res}(R, \varepsilon_m) = \frac{3}{4} \frac{\hbar}{\omega_p} \left(\frac{v_F}{R} \right)^2 \sqrt{2\varepsilon_m + 1} \left[-\sin \frac{2R\omega_p}{v_F \sqrt{2\varepsilon_m + 1}} + \frac{v_F \sqrt{2\varepsilon_m + 1}}{2R\omega_p} \left(1 - \cos \frac{2R\omega_p}{v_F \sqrt{2\varepsilon_m + 1}} \right) \right], \quad (52)$$

при умові, що $\omega_s \gg \gamma$. Амплітуду A_{osc}^{res} та період T цих осциляцій можна оцінити за допомогою виразів

$$A_{osc}^{res} = \frac{3}{4} \frac{\hbar}{\omega_p} \left(\frac{v_F}{R} \right)^2 \sqrt{2\varepsilon_m + 1}, \quad (53)$$

$$T = \frac{\pi}{\omega_p} \sqrt{2\varepsilon_m + 1}. \quad (54)$$

Отже, загальна ширина повної лінії ППР для сферичної металевої наночастинки на частоті плазмонного резонансу $\omega_{res} = \omega_p / \sqrt{2\varepsilon_m + 1}$ в енергетичних одиницях $\Gamma_{res}(R, \varepsilon_m)$ складається з двох доданків, які описують гладку Γ_0^{res} та осцилюючу $\Gamma_{osc}^{res}(R, \varepsilon_m)$ частини лінії ППР:

$$\Gamma_{res}(R, \varepsilon_m) = \Gamma_0^{res} + \Gamma_{osc}^{res}(R, \varepsilon_m) = \frac{3}{4} \frac{\hbar v_F}{R} + \frac{3}{4} \frac{\hbar}{\omega_p} \left(\frac{v_F}{R} \right)^2 \sqrt{2\varepsilon_m + 1} \left[\begin{aligned} & -\sin \frac{2R\omega_p}{v_F \sqrt{2\varepsilon_m + 1}} + \\ & \frac{v_F \sqrt{2\varepsilon_m + 1}}{2R\omega_p} \left(1 - \cos \frac{2R\omega_p}{v_F \sqrt{2\varepsilon_m + 1}} \right) \end{aligned} \right]. \quad (55)$$

Розглянемо розраховані залежності повної та гладкої ширини лінії ППР від діелектричної проникності оточуючого середовища для наночастинок К та Ag, наведені на рис. 6. З нього зокрема випливає, як амплітуда, так і період осциляцій ширини лінії ППР зростають в малих сферичних наночастинок К та Ag, розміщених в діелектричній матриці з більшою величиною діелектричної константи ε_m . Проте, амплітуда плазмонних осциляцій спадає квадратично зі зростанням радіусу сферичної наночастинки.

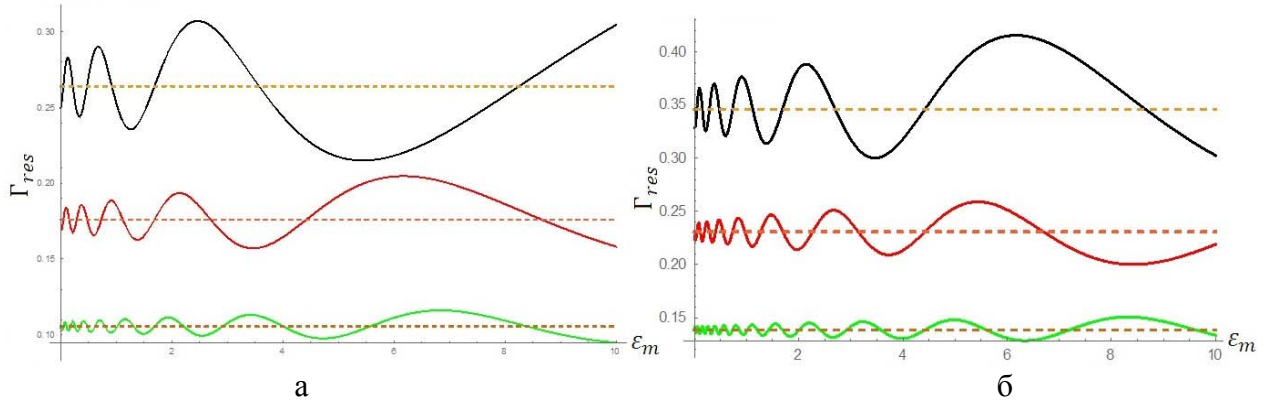


Рис. 6. Залежність повної (суцільні лінії) та гладкої (штриховані лінії) компонент ширини лінії ППР від діелектричної проникності оточуючого середовища ε_m для сферичних наночастинок К (а) та Ag (б) з радіусами 20,30 та 50 нм

Як видно з рис.6 при збільшенні величини ε_m ширина лінії ППР поступово зростає й осилує довкола своєї гладкої частини Γ_0^{res} . Осцилююча добавка до ширини лінії ППР $\Gamma_{osc}^{res}(R, \varepsilon_m)$ є важливою поправкою до Γ_0^{res} , особливо для частинок малого радіусу (осциляції лінії ППР добре виражені для наночастинок К та Ag малих радіусів і практично зникають для наночастинок великих радіусів). Найменш припустимий радіус наночастинки, який можна розглядати в рамках наведеної теорії, обмежується деяким значенням $R_{min} \approx 2\pi\hbar/mv_F$. Для наночастинок К ця величина складає $R_{min} \approx 0.855$ нм.

З рис. 6 а та 6 б також видно, що із зростанням радіусу сферичної наночастинки ширина лінії ППР суттєво зменшується і осилує навколо певної сталої величини в середовищах з більшим значенням ε_m . Величина цих осциляцій тим більша, чим менший розмір наночастинки і значно зростає зі збільшенням ε_m .

Висновки

У даній роботі побудовано теорію поверхневого плазмонного резонансу (ППР), яка базується на кінетичному рівнянні для електронів провідності наночастинок. Знайдено частоту ППР для металевих наночастинок довільної форми, що знаходяться в діелектричній матриці. Розроблена теорія застосована для розрахунку тензору оптичної провідності для сфероїдальних металічних наночастинок. Показано, що вплив асиметрії наночастинок на відношення компонент тензора оптичної провідності не тільки кількісно, але і якісно відрізняється в високочастотному та низькочастотному поверхневому розсіюванні.

Окрім того знайдено, що в металевих наночастинок, які знаходяться в діелектричній матриці, в умовах поверхневого плазмонного резонансу повна ширина лінії ППР в сферичній металевій наночастиці залежить як від радіусу частинки R , так і від частоти збуджуючого цей ППР електромагнітного (лазерного) випромінювання ω і складається з двох доданків, які описують гладку та осцилюючу частини ширини лінії ППР. Осциляції добре виражені для наночастинок з меншими радіусами і зникають для наночастинок великих радіусів. Величина цих осциляцій збільшується зі зменшенням радіусу наночастинок і помітно зростає з ростом діелектричної проникності оточуючого середовища. Величина цих осциляцій тим більша, чим менший розмір наночастинок і значно зростає зі збільшенням ε_m . Із зростанням радіусу сферичної наночастинок ширина лінії ППР суттєво зменшується і осцилює навколо певної сталої величини в середовищах з більшим значенням діелектричної проникності.

Література

1. *Maier S. A.* Plasmonics: Fundamentals and Applications.— NY: Springer, New York., 2007.— 332 p
2. *Noguez C.* Surface Plasmons on Metal Nanoparticles: The Influence of Shape and Physical Environment // *J. Phys. Chem. C.* —2007. Vol. 111, No 10. — P. 3806-3819.
3. *Jeffrey N. A., Hall W.P., Lyandres O., et al.* Biosensing with plasmonic nanosensors. // *Nat. Mater.* — 2008. — Vol. 7, No 6. — P. 442-452.
4. *Atwater H., Polman A.* Plasmonics for improved photovoltaic devices // *Nature materials.* — 2010. —Vol.9. — P. 205-230.
5. *Томчук П. М., Томчук Б. П.* Оптическое поглощение малых металлических частиц //ЖЭТФ. —1997. —Т.112, №3. — С.661 – 678.
6. *Messinger B. J., von Raben K. U., Chang R. K., Barber P. W.* Local fields at the surface of noble-metal microspheres // *Phys. Rev. B.* — 1981. — Vol. 24. — P. 649-657.
7. *Семчук О.Ю., Гаврилюк О.О., Білюк А.А.* Поглинання енергії лазерного випромінювання металевими наночастинами в умовах плазмонного резонансу // *Поверхность.*— Т. 11, № 26. — 2019 . — С.496-507.
8. *Петров Ю.И.* Физика малых частиц. – Москва: Мир, 1986. – 664 с.
9. *Борен К., Хафмен Д.* Поглощение и рассеяние света малыми частицами. Пер.с англ. – Москва: Мир, 1986. – 684 с.
10. *Molina R.A., Einnman D.W., Jalambert R.A.* Oscillatory size dependence of the surface plasmon linewidth in metallic nanoparticles // *Phys.Rev. B.* —2002 . — Vol. 65. — P.155427.
11. *Yannouleas C., Broglia R.A.* Landau damping and wall dissipation in large metal clusters // *Ann.Phys. (NY)* . — 1992. — Vol. 217 . — P.105.
12. *Дыкман И.М., Томчук П.М.* Явления переноса и флуктуации в полупроводниках. – Киев: Наукова Думка, 1981.– 320 с.

13. Березкина С.В., Кузнецова И.А., Юшканов А.А. К вопросу о магнитном дипольном поглощении электромагнитного излучения мелкой проводящей частицей // Журнал технической физики. — 2004. — Т.74, №12. — С.67-41.
14. Grigorchuk N.I., Tomchuk P.M. Optical and transport properties of spheroidal metal nanoparticles with account for the surface effect// Phys.Rev. B. — 2011. — Vol. 84. — P. 085448-1 – 085448-14
15. Tihay F. Effect of Fischer-Tropsch synthesis on the microstructure of Fe-Co-based metal / spinel composite materials // Appl.Cat.Gen. — 2001. — Vol.1, No 206. — P. 29-42.
16. Link S., El-Sayed M.A. Alloy formation of gold-silver nanoparticles and their dependence of the plasmon absorption on their composition // J.Phys.Chem. B. — 1999. — V.18, No103. — P. 3529-3533.

References

1. Maier S. A. *Plasmonics: Fundamentals and Applications*. (NY: Springer, New York, 2007)
2. Noguez C. Surface Plasmons on Metal Nanoparticles: The Influence of Shape and Physical Environment. *J. Phys. Chem. C*. 2007. **111**(10): 3806-3819.
3. Jeffrey N. A., Hall W.P., Lyandres O., Shah N. C. , Zhao J., Van Duyne R. P. Biosensing with plasmonic nanosensors. *Nat. Mater.* 2008. **7** (6): 442-452.
4. Atwater H., Polman A. Plasmonics for improved photovoltaic devices. *Nature materials*. 2010. **9**: 205-230.
5. Tomchuk P. M., Tomchuk B. P. Optical absorption of small metal particles. *ZhETF*. 1997. **112**(3): 661 – 678.
6. Messinger B. J., von Raben K. U., Chang R. K., Barber P. W. Local fields at the surface of noble-metal microspheres. *Phys. Rev. B*. 1981. **24**: 649-657.
7. Semchuk O.Yu., Havryliuk O.O., Biliuk A.A. Suppression of laser energy by metal nanoparticles in the minds of plasmon resonance. *Surface*. 2019 . **11**(26): 496-507.
8. Petrov Yu.I. *Small particle physics*. (Moscow: Mir, 1986).
9. Boren K., Huffman D. *Absorption and scattering of light by small particles*. (Moscow: Mir, 1986).
10. Molina R.A., Einnman D.W., Jalambert R.A. Oscillatory size dependence of the surface plasmon linewidth in metallic nanoparticles. *Phys.Rev. B* . 2002 . **65**: 155427.
11. Yannouleas C., Broglia R.A. Landau damping and wall dissipation in large metal clusters. *Ann.Phys. (NY)*. 1992. **217**:105.
12. Dykman I.M., Tomchuk P.M. *Transport phenomena in semiconductors and fluctuations*. (Kyiv: Naukova dumka, 1981)
13. Berezkina S.V., Kuznetsova I.A., Yushkanov A.A. On the question of magnetic dipole absorption of electromagnetic radiation by a small conductive particle . *Journal of Technical Physics*. 2004. **74**(12): 67-41.
14. Grigorchuk N.I., Tomchuk P.M. Optical and transport properties of spheroidal metal nanoparticles with account for the surface effect. *Phys.Rev. B*. 2011. **84**:P. 085448-1 – 085448-14
15. Tihay F. Effect of Fischer-Tropsch synthesis on the microstructure of Fe-Co-based metal / spinel composite materials. *Appl.Cat.Gen*. 2001. **1**(206): 29-42.
16. Link S., El-Sayed M.A. Alloy formation of gold-silver nanoparticles and their dependence of the plasmon absorption on their composition. *J.Phys.Chem. B*. 1999. **18**(103): 3529-3533.

КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ПОВЕРХНОСТНОГО ПЛАЗМОННОГО РЕЗОНАНСА В МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦЫ

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

В последние годы возрос интерес к изучению оптических свойств металлических наноструктур. Этот интерес в первую очередь связан с возможностью практического применения таких наноструктур в квантовых оптических компьютерах, микро- и наносенсор. В основе этих приложений лежит фундаментальный оптический эффект возбуждения поверхностных плазмонов. Следствием этого явления является поверхностный плазмонный резонанс (ППР) - рост сечения поглощения энергии металлической наночастицы при приближении частоты падающего света (лазерного излучения) с частотой ППР наночастицы. Плазмонной структуры используются для улучшения коэффициента полезного действия (КПД) тонкопленочных СЭ. В таких структурах металлические наночастицы прежде всего могут выполнять роль дополнительных рассеивающих элементов для длинноволновой составляющей солнечного света, освещающей СЕ. Будучи коллективным явлением, ППР может быть описан с применением кинетических подходов, то есть с использованием кинетического уравнения Больцмана для электронов проводимости металлических наночастиц.

В данной работе построена теория ППР, основанный на кинетическом уравнении для электронов проводимости наночастиц. Преимущество такого подхода заключается в том, что полученные результаты можно применить к сильно анизотропных сфероидальных (иглообразных или дискообразных) металлических наночастиц, а в случае наночастиц сферической формы они превращается на хорошо известные результаты, вытекающие из теории Друде-Зоммерфельда. Во-вторых, кинетический метод позволяет исследовать металлические наночастицы с размерами, большими или меньшими средней длины свободного пробега электрона. Разработана теория применена для расчета тензора оптической проводимости для сфероидальных металлических наночастиц. Показано, что влияние асимметрии наночастицы на отношение компонент тензора оптической проводимости не только количественно, но и качественно отличается в высокочастотном и низкочастотном поверхностном рассеивании. Найдено, что в металлических наночастицах, которые находятся в диэлектрической матрице, в условиях ППР полная ширина линии ППР в сферической металлической наночастицы зависит как от радиуса частицы, так и от частоты возбуждающего этот ППР электромагнитного (лазерного) излучения. Показано, что в металлических наночастицах могут наблюдаться осцилляции ширины линии ППР с изменением диэлектрической проницаемости среды, в которой они находятся. Величина этих осцилляций тем больше, чем меньше размер наночастицы и значительно возрастает с увеличением. С ростом радиуса сферической наночастицы ширина линии ППР существенно уменьшается и осиливает вокруг определенной постоянной величины в средах с большим значением диэлектрической проницаемости.

Ключевые слова: металлические наночастицы, электроны проводимости, поверхностные плазмоны, плазмонной частота, поверхностный плазмонный резонанс, ширина линии ППР, диэлектрическая среда, диэлектрическая проницаемость, кинетическое уравнение, тензор проводимости, ширина линии плазмонного резонанса

KINETIC THEORY OF SURFACE PLASMON RESONANCE IN METAL NANOPARTICLES

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*

In recent years, interest in studying the optical properties of metallic nanostructures has grown. This interest is primarily related to the possibility of practical application of such nanostructures in quantum optical computers, micro- and nanosensors. These applications are based on the fundamental optical effect of surface plasmon excitation. The consequence of this phenomenon is surface plasmon resonance (SPR) - an increase in the cross section of energy absorption by a metal nanoparticle as the frequency of incident light (laser radiation) approaches the SPR frequency of the nanoparticle. Plasmon structures are used to improve the efficiency of thin-film SC. In such structures, metal nanoparticles can primarily act as additional scattering elements for the long-wavelength component of sunlight illuminating SC. As a collective phenomenon, SPR can be described using kinetic approaches, ie using the Boltzmann kinetic equation for the conduction electrons of metal nanoparticles.

In this work, the theory of SPR based on the kinetic equation for the conduction electrons of nanoparticles is constructed. to the well-known results derived from the Drude-Sommerfeld theory. Second, the kinetic method makes it possible to study metal nanoparticles with sizes larger or ptical conductivity tensor for spheroidal metal nanoparticles. It is shown that the effect of nanoparticle asymmetry on the ratio of the components of the optical conductivity tensor differs not only smaller than the average electron free path length. The developed theory is used to calculate the oquantitatively but also qualitatively in high-frequency and low-frequency surface scattering. It was found that in metal nanoparticles in a dielectric matrix, under SPR conditions, the full width of the SPR line in a spherical metal nanoparticle depends on both the radius of the particle and the frequency of the electromagnetic (laser) radiation exciting this SPR. It is shown that oscillations of the SPR line width with a change in the dielectric constant of the medium in which they are located can be observed in metal nanoparticles. The magnitude of these oscillations is greater the smaller the size of the nanoparticle and increases significantly with increase. As the radius of the spherical nanoparticle increases, the width of the SPR line decreases significantly and prevails around a certain constant value in media with a higher value of dielectric constant.

Keywords: *metal nanoparticles, conduction electrons, surface plasmons, plasmon frequency, surface plasmon resonance, PPR line width, dielectric medium, dielectric constant, kinetic equation, conductivity tensor, plasmon resonance line width*