

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

**САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИНФОРМАЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ, МЕХАНИКИ И ОПТИКИ**

Т.А. Вартамян

**ОСНОВЫ ФИЗИКИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ
НАНОСТРУКТУР**

Учебное пособие



Санкт-Петербург

2013

Т.А. Вартанян. «Основы физики металлических наноструктур». Учебное пособие, курс лекций. – СПб: НИУ ИТМО, 2013. – 133 с. Рис. 50. Библ. 18.

Курс лекций является учебно-методическим пособием по физике металлических наноструктур. Основное внимание в курсе уделено оптическим и электрическим свойствам металлов и их изменению при переходе от объемных к наноструктурированным образцам. Особенностью курса является то, что его могут освоить студенты, у которых не было углубленного курса электродинамики сплошных сред. Необходимые понятия вводятся непосредственно по ходу изложения материала. Исходя из элементарных представлений о проводимости на постоянном и переменном токе, выводится диэлектрическая проницаемость в модели Друде-Лоренца. Даются необходимые сведения об уравнениях Максвелла и их решениях, отвечающих распространению электромагнитных волн в среде. Представления о коллективных электронных возбуждениях формируются на основе наглядных моделей объемных, поверхностных и локализованных в наночастицах плазмонов. Подробно рассмотрена зависимость оптических свойств металлических наночастиц от их формы. Вводятся основные понятия теории рассеяния и на их основе рассматриваются проявления плазмонных резонансов в оптических явлениях. Даются примеры оптических свойств реальных металлов. Описаны основные механизмы уширения плазмонных резонансов.

Рекомендовано в качестве учебного пособия для студентов и магистров высших учебных заведений, обучающихся по направлению подготовки 200700 – «Фотоника и оптоинформатика».

Рекомендовано к печати Ученым советом факультета фотоники и оптоинформатики НИУ ИТМО, протокол №6 от 01.07.2013.

© Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, 2013

© Т.А. Вартанян, 2013



ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	6
Глава 1. Оптические и электрические свойства металлов	
1.1. Наличие свободных электронов определяет основные свойства металлов	9
1.2. Связь поверхностной плотности заряда с напряженностью электрического поля	9
1.3. Плазменная частота – важнейшая характеристика оптических свойств металла	10
1.4. Время затухания и скорость релаксации	12
1.5. Переменный электрический ток в металлах.	13
1.6. Связь между законами электромагнетизма в интегральной и дифференциальной формах	15
1.7. Макроскопическое описание реакции среды на электрическое поле	18
1.8. Уравнения для свободных полей в среде.....	20
1.9. Расчет диэлектрической проницаемости Друде-металла.....	22
Глава 2. Проникновение оптических полей в металл	
2.1. Вещественная и мнимая части диэлектрической проницаемости металлов	23
2.2. Волновое уравнение. Дисперсионное уравнение	24
2.3. Полное внутреннее отражение	26
2.4. Скалярный потенциал. Вычисление напряженности поля точечного заряда через потенциал	28
2.5. Электрический диполь. Потенциал диполя. Диполь-дипольное взаимодействие	30
2.6. Заряд вблизи поверхности проводника. Метод зеркальных изображений. Сила притяжения заряда к поверхности незаряженного проводника	35
2.7. Взаимодействие диполя с поверхностью незаряженного проводника	39
2.8. Заряд вблизи поверхности диэлектрика. Поле зарядов, индуцированных на поверхности диэлектрика. Расчет потенциалов внутри и вне диэлектрика.	41
2.9. Поверхностный плазмон. Частота поверхностного плазмона в	43

модели Друде-Лоренца	
2.10. Диэлектрический шар в однородном электрическом поле	44
2.11. Локализованный плазмон	50
2.12. Сферическая полость в диэлектрической среде	50

Глава 3. Плазмонные наночастицы

3.1. Проводящий эллипсоид в однородном внешнем поле. Геометрический фактор	53
3.2. Диэлектрический эллипсоид в однородном внешнем поле. Наведенный дипольный момент и поле внутри эллипсоида	60
3.3. Частоты плазмонных резонансов в эллипсоидальных частицах с диэлектрической проницаемостью Друде-Лоренца. Предельные случаи	62
3.4. Собственные колебания плазмонного типа в системе из двух частиц	64
3.5. Расщепление плазмонного резонанса сферической частицы в присутствии второй частицы	70
3.6. Распределение заряда в колебаниях пары частиц	70

Глава 4. Проявления и применения плазмонных резонансов

4.1. Пропускание, оптическая плотность и экстинкция	72
4.2. Индикатриса рассеяния (фазовая функция)	73
4.3. Сечение рассеяния и поглощения. Сечение экстинкции	74
4.4. Амплитуда рассеяния. Оптическая теорема	75
4.5. Сечение поглощения для эллипсоидальной частицы с диэлектрической проницаемостью Друде-Лоренца	80
4.6. Отсутствие отраженной волны при падении света на границу раздела двух сред под углом Брюстера	89
4.7. Поверхностный плазмон на плоской поверхности металла	91
4.8. Возбуждение поверхностных плазмонов. Конфигурации Отто и Кречмана	93

Глава 5. Получение и фотоиндуцированная модификация плазмонных наноструктур

5.1. Щелочные металлы	97
5.2. Благородные металлы	100
5.3. Дополнительные причины уширения плазмонных резонансов ..	109
5.4. Измерение ширины плазмонных резонансов, скрытых неоднородным уширением	112
5.5. Проводимость гранулированных металлических пленок	118

5.6. Фотопроводимость гранулированных металлических пленок ...	118
---	------------

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	120
--------------------------------	------------

Введение

Металлы, за исключением золота, серебра и меди не встречаются на земной поверхности в свободном состоянии. Но и эти металлы, самородки которых попадались человеку еще в древности, не образуют в природе наноструктур. Поэтому, все металлические наноструктуры это искусственные материалы, специально приготовленные для удовлетворения тех или иных потребностей людей. Было бы, однако, неправильно думать, что металлические наноструктуры стали использоваться только в 21 веке. Первыми металлическими наноструктурами, которыми стали пользоваться люди, были стали, которые одновременно и тверды и упруги именно благодаря тому, что состоят из нанокристаллических элементов. Вся история развития черной металлургии, приведшей к созданию нержавеющей, инструментальных и конструкционных сталей, в значительной степени это история создания металлических наноструктур, обладающих особыми механическими и химическими свойствами. Химические свойства металлических наноструктур особенно широко используются в каталитической химии.

Оптические свойства металлических наноструктур тоже стали использоваться достаточно давно, прежде всего, при производстве некоторых видов цветного стекла с особенно насыщенными яркими красками. При добавлении в шихту коллоидного серебра получают желтое, а при добавлении коллоидного золота - красное стекло. Металлические наноструктуры в виде тонких слоев металла составляют основу современных высокочувствительных биологических и химических сенсоров. Металлические наноструктуры в виде тонких металлических проволок служат эффективными поляризаторами излучения. Металлические наноструктуры в виде мельчайших частиц шаровидной или эллипсоидальной формы используются как метки при медицинских исследованиях. Именно оптические свойства металлических наноструктур будут рассмотрены в настоящем пособии наиболее подробно.

Характерной особенностью металлов, в значительной мере определяющей все их физические свойства, является наличие в них свободных электронов. Разумеется, эту особенность не следует понимать буквально. Электроны, находящиеся в металле испытывают на себе действие электрических сил, как со стороны других электронов, так и со стороны положительно заряженных узлов кристаллической решетки. В результате этих взаимодействий электроны не вылетают из металла. Кроме того, некоторого уточнения описания можно достичь, приписав электронам в металле эффективную массу, которая может отличаться от массы действительно свободных электронов. Несмотря на эти ограничения, приближение свободных электронов позволяет описывать

многие свойства металлов достаточно точно. Разумеется, есть у металлов и такие свойства, которые приближением свободных электронов не описываются вовсе. В оптике к таким свойствам относятся межзонные переходы, которые могут заметно изменить проявление даже тех свойств, которые в целом приближением свободных электронов описываются правильно. В качестве примера можно привести вклад межзонных переходов в оптические постоянные благородных металлов. Согласно модели свободных электронов плазменная частота должна была бы находиться в ультрафиолетовой области. Межзонные переходы, которые в модели свободных электронов вообще не рассматриваются, сдвигают частоту, на которой вещественная часть диэлектрической проницаемости обращается в ноль в видимую область спектра, что и обеспечивает возможность применения благородных металлов в устройствах наноплазмоники. Кроме того, межзонные переходы дают вклад и в мнимую часть диэлектрической проницаемости и, таким образом, ставят предел добротности плазмонных резонансов.

Если ограничиться действием на металлы статических электрических полей, то их поведение оказывается довольно простым. Поскольку электроны свободны, они движутся до тех пор, пока напряженность электрического поля в металле не станет равной нулю во всем объеме. После этого движение прекратится. Избыточный заряд распределяется при этом по поверхности проводника и создает добавочное электрическое поле, которое полностью компенсирует поле внешнее. Уравнения Максвелла позволяют связать плотность электрического заряда на поверхности металла с напряженностью электрического поля, которое создается вне металла в результате совокупного действия внешнего поля и поля зарядов, индуцированных на поверхности. Имея в виду такую реакцию на внешнее поле, в электростатике диэлектрическая проницаемость металла принимается равной бесконечности.

Совершенно иначе ведут себя металлы в переменных полях, особенно в полях оптической частоты. Уже из самых общих соображений известно, что при очень больших частотах диэлектрическая проницаемость любого вещества должна стремиться к единице. Действительно, из-за наличия у носителей заряда массы, их перемещение не может мгновенно следовать за изменениями внешнего поля. При очень больших частотах носители заряда вообще не успевают реагировать на изменения внешнего поля, и металлы теряют способность уничтожать электрическое поле внутри себя. Однако между описанными выше предельными случаями очень и очень быстрых изменений поля лежит интереснейшая область, в которой свойства металлов сильно зависят от частоты приложенного поля.

Макроскопическое описание оптических свойств металлических наноструктур оказывается особенно полезным именно в той области размеров от нескольких единиц до нескольких десятков нанометров, в которой они обладают наиболее выраженными резонансными свойствами. В этом диапазоне размеров относительно малы как радиационные эффекты так и эффекты, связанные с рассеянием электронов на поверхности наноструктуры. Плазмонные резонансы в частицах больших размеров уширены за счет рассеяния излучения, эффективность которого растет как квадрат объема частицы. В результате, к ширинам, обусловленным омическими потерями внутри частицы, добавляются радиационные потери. При этом описание плазмонного резонанса, основанное только на знании диэлектрической проницаемости материала частицы, оказывается недостаточным, а добротность плазмонного резонанса оказывается ниже, чем у частиц из указанного выше интервала размеров. Использование диэлектрической проницаемости объемного вещества ограничено также и со стороны малых размеров частиц. Когда размер частицы становится сравнимым или меньше длины свободного пробега электрона, эффективной длиной пробега становится меньшая из этих величин. В результате добротность плазмонных резонансов таких малых частиц оказывается меньше, чем у частиц из интервала размеров, указанного выше.

Для еще меньших металлических частиц макроскопическое описание становится бесполезным. Хотя характер металлической связи сохраняет такие свои отличительные черты, как отсутствие выделенных направлений и слабую насыщаемость, свойства частиц, содержащих менее тысячи атомов, существенно зависят от наличия и положения каждого атома. Такие частицы принято называть кластерами. По мере уменьшения числа атомов в кластере его свойства приобретают некоторые черты, характерные для химических соединений. Энергия связи кластеров становится осциллирующей функцией от числа составляющих их атомов. Это приводит к тому, что стабильность кластеров с разным числом атомов оказывается различной. Кластеры наибольшей энергией связи на один атом оказываются наиболее стабильными и при определенных условиях они чаще образуются и дольше сохраняются, чем кластеры с иным числом атомов.

Глава 1. Оптические и электрические свойства металлов

1.1. Наличие свободных электронов определяет основные свойства металлов.

Из всех заряженных частиц, существующих в свободном состоянии, электрон обладает наименьшим зарядом. Все остальные заряды кратны заряду электрона. Электрон обладает также и наименьшей массой, хотя массы других частиц и не кратны массе электрона. Малое значение массы электрона приводит к тому, что он более подвижен, чем другие частицы. Поэтому естественно ожидать, что во многих ситуациях именно электроны определяют отклик вещества на внешние воздействия. С этой точки зрения неудивительно, что основными параметрами, характеризующими вещество, в котором в заметном количестве присутствуют электроны, будут их заряд e и масса m , которые являются мировыми константами, и плотность числа электронов, то есть число электронов в единице объема вещества n .

Следует заметить, что описание электронов в веществе как свободных, является идеализацией. Но во многих металлах поведение определенной части электронов действительно оказывается очень близким к поведению свободных электронов. При этом определенное улучшение описания их поведения может быть достигнуто, если им приписать эффективную массу, несколько отличную от массы истинно свободного электрона в вакууме. Эти отличия, однако, обычно невелики, и в дальнейшем изложении не учитываются. Эффективный заряд электрона точно равен заряду свободного электрона за исключением небольшого числа экзотических ситуаций, далеко выходящих за рамки данного курса.

Итак, три величины: электрический заряд, масса и плотность числа электронов могут служить основными параметрами, характеризующими металл с точки зрения его электрических свойств. Поскольку заряд и массу мы считаем мировыми константами, то основным параметром, отличающим один металл от другого, является концентрация электронов. Еще одним важным параметром служит время релаксации импульса электрона. Оно будет введено после того, как будет рассмотрено движение электронов.

1.2. Связь поверхностной плотности заряда с напряженностью электрического поля

Сила F , с которой один покоящийся заряд q_1 действует на другой покоящийся заряд q_2 , находящийся на расстоянии r от первого заряда, дается известным законом Кулона

$$F = \frac{q_1 q_2}{r^2} \quad (1)$$

Для того, чтобы охарактеризовать поле первого заряда независимо от того, есть второй заряд, или нет, вводится напряженность электрического поля E

$$E = \frac{q}{r^2} \quad (2)$$

В дальнейшем в расчетах удобно также пользоваться потоком вектора напряженности электрического поля через поверхность Φ . Особенно просто определяется поток через сферическую поверхность с центром, совпадающим с точкой нахождения заряда. В этом случае непосредственный расчет дает (dS – элемент сферической поверхности)

$$\Phi = \iint E dS = \frac{q}{r^2} 4\pi r^2 = 4\pi q \quad (3)$$

Как нетрудно видеть, поток не зависит радиуса поверхности. Этот результат обобщается на произвольную замкнутую поверхность и произвольное число зарядов внутри нее (теорема Гаусса).

Воспользуемся этим результатом, чтобы рассчитать поле тонкой плоскопараллельной пластинки равномерно заряженной с плотностью σ . Учитывая симметрию, получим, что напряженность поля с обеих сторон пластинки одинакова и равна

$$E = 2\pi\sigma \quad (4)$$

1.3. Плазменная частота – важнейшая характеристика оптических свойств металла.

Приведенных выше сведений о связи напряженности электрического поля с плотностью заряда достаточно, чтобы

элементарным путем рассчитать плазменную частоту. Рассмотрим согласованное смещение всех электронов в металлической пластинке перпендикулярно ее поверхности на расстояние x . В результате такого смещения на обеих поверхностях пластинки образуются заряды. Знак этих зарядов на противоположных сторонах пластинки противоположный, а величину заряда на каждой из сторон естественно охарактеризовать поверхностной плотностью, которая равна

$$\sigma = enx. \quad (5)$$

Складывая поля (4), созданные зарядами на обеих сторонах пластинки, найдем напряженность электрического поля внутри пластинки

$$E = 4\pi\sigma = 4\pi enx. \quad (6)$$

Это поле действует на электроны, которые мы считаем свободными и вызывает их ускорение, которое можно рассчитать по второму закону Ньютона

$$F = ma = m \frac{d^2 x}{dt^2}. \quad (7)$$

Сил, действующая на электрон, определяется напряженностью электрического поля

$$F = -eE = -4\pi e^2 nx. \quad (8)$$

Знак минус соответствует тому обстоятельству, что сила возвращает сместившиеся электроны в положение равновесия. Сравнивая (7) и (8) находим уравнение, которому должна удовлетворять зависимость величины смещения электронов от времени

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} + 4\pi e^2 nx = 0. \quad (9)$$

Как известно из механики, уравнение (9) описывает колебательную систему. Частота собственных коллективных колебаний свободных электронов и называется плазменной частотой ω_{pl} . Величина плазменной частоты согласно (9) определяется соотношением

$$\omega_{pl}^2 = \frac{4\pi e^2 n}{m}. \quad (10)$$

Плазменная частота является важнейшей характеристикой металла. В большинстве металлов ее величина порядка 10^{15} с^{-1} , то есть совпадает с частотами свободных электромагнитных волн в ультрафиолетовой части спектра.

Необходимо обратить внимание на то, что плазменная частота имеет смысл только для коллектива электронов. Каждый электрон в отдельности считается при этом свободным, есть его движение не ограничено ничем, кроме взаимодействия с электрическими полями, созданными другими электронами.

1.4. Время затухания и скорость релаксации

Уравнение (9) имеет очевидный недостаток, состоящий в том, что в нем не учитываются процессы релаксации. В результате описываемые им плазменные колебания не затухают, что, разумеется, не соответствует действительности. Релаксационные процессы наиболее естественно вводятся в уравнения, описывающие статическую проводимость металлов, поскольку именно затухание направленного движения электронов под действием внешнего электрического поля приводит к закону Ома, а время этого затухания τ определяет величину проводимости на постоянном токе. Между временем затухания и скоростью затухания γ существует очевидное соотношение

$$\gamma = \frac{1}{\tau}. \quad (11)$$

Рассмотрим движение электрона под действием внешнего электрического поля. Если начальная скорость электрона равна v_0 , то через время t он приобретет скорость v , которую можно рассчитать по формуле

$$v = v_0 + \frac{eEt}{m}. \quad (12)$$

Ускорение электрона продолжается до первого акта рассеяния, природу которого мы здесь не рассматриваем. Будем считать, что скорость электрона после рассеяния никак не связана с его скоростью до рассеяния, а среднее время между актами рассеяния как раз равно времени затухания. Тогда плотность тока j , вызванного электрическим полем, равна

$$j = -env = \frac{e^2 n \tau}{m} E. \quad (13)$$

Таким образом, скорость релаксации определяет еще одну важную характеристику металла, его проводимость на постоянном токе

$$\sigma_0 = \frac{e^2 n \tau}{m}. \quad (14)$$

которая связывает плотность тока с величиной напряженности электрического поля в данной точке.

1.5. Переменный электрический ток в металлах

Возникновение переменного тока под действием переменного электрического поля наиболее просто описывается в том случае, если изменение поля во времени происходит по гармоническому закону, то есть описывается функциями синуса или косинуса. Поскольку дифференцирование одной из этих функций приводит к другой функции, то особенно удобным математическим приемом является замена их обеих на комплексную экспоненту, вещественная часть которой равна косинусу соответствующего аргумента, а мнимая – синусу. Поскольку дифференцирование экспоненты приводит снова к экспоненциальной функции, решение линейных дифференциальных уравнений, которым удовлетворяют токи в металлах, сводится к решению алгебраических уравнений, что значительно проще и приводит непосредственно к результату, от которого остается только взять вещественную часть.

При описании оптических свойств металлов принято задавать изменение гармонические функции в следующем виде

$$E(t) = E_0 e^{-i\omega t}. \quad (15)$$

Необходимо отметить, что отрицательный знак перед мнимой единицей может быть заменен на положительный без ущерба для всего последующего анализа. Именно такой, положительный, знак перед мнимой единицей принято использовать при анализе радиотехнических цепей. Несмотря на то, что выбор этого знака произволен, выбрав его однажды, необходимо придерживаться его в дальнейшем, так от этого выбора зависит смысл, например, мнимой части диэлектрической проницаемости. При «оптическом» выборе знака поглощению отвечает положительность мнимой части диэлектрической проницаемости, в то время как при

«радиоинженерном» выборе знака обычные вещества, которые поглощают, а не усиливают падающее на них излучение, обладают отрицательной мнимой частью диэлектрической проницаемости. Поскольку оптические явления и радиотехнические явления описываются одними и теми же уравнениями Максвелла, а граница между ними условна, разницу между этими соглашениями необходимо иметь в виду.

Изменение импульса электрона под действием переменного электрического поля описывается вторым законом Ньютона

$$\frac{dp(t)}{dt} = -\frac{p(t)}{\tau} + F(t) \quad (16)$$

в котором сила определяется напряженностью электрического поля

$$\frac{dp(t)}{dt} = -\frac{p(t)}{\tau} + eE(t) \quad (17)$$

Подставив в это уравнение экспоненциальное представление для поля, гармонически зависящего от времени (15), будем искать его решение также в гармоническом виде

$$p(t) = p_0 e^{-i\omega t}. \quad (18)$$

Алгебраическое уравнение, которому должны удовлетворять комплексные амплитуды полей,

$$-i\omega p(\omega) = -\frac{p(\omega)}{\tau} - eE_0, \quad (19)$$

легко решается и дает

$$p_0 = \frac{eE_0}{i\omega - \frac{1}{\tau}} \quad (20)$$

Тогда зависимость плотности тока от напряженности электрического поля получается в виде

$$j = -en v = -en \frac{p}{m} = -\frac{en}{m} \left(\frac{eE}{i\omega - \frac{1}{\tau}} \right) = \frac{e^2 n / m}{-i\omega + \frac{1}{\tau}} E = \frac{e^2 n \tau / m}{-i\omega \tau + 1} E \quad (21)$$

Это выражение равным образом справедливо как для мгновенных комплексных значений входящих в него величин, так и для их комплексных амплитуд.

Таким образом, для проводимости в переменных гармонических полях получаем выражение

$$\sigma(\omega) = \frac{\sigma_0}{1 - i\omega\tau} \quad (22)$$

Рассмотрим, к чему приводит эта формула в предельных случаях больших и малых частот. Естественно, что границей, разделяющей эти случаи, является частота, равная обратному времени релаксации, поскольку частота входит в формулу в комбинации именно с этим параметром.

$$\sigma(\omega) = \frac{\sigma_0}{1 - i\omega\tau} = \begin{cases} \sigma_0 & \omega \ll \frac{1}{\tau} \\ \frac{\sigma_0}{-i\omega\tau} = i \frac{ne^2}{\omega m} & \omega \gg \frac{1}{\tau} \end{cases} \quad (23)$$

Неудивительно, что при частотах много меньших обратного времени релаксации проводимость сводится к статической проводимости. Интересно, что при частотах много больших обратного времени релаксации проводимость перестает зависеть от времени релаксации. В этом случае конечное сопротивление не связано с релаксационными процессами, а полностью определяется инерционностью электронов. Это видно и из того, что комплексная проводимость чисто мнима, что означает отставание по фазе тока от вызывающего его электрического поля на 90 градусов. При таком соотношении между фазами плотности тока и напряженности электрического тока в среднем за период поле не совершает над зарядами никакой работы.

1.6. Связь между законами электромагнетизма в интегральной и дифференциальной формах

Теорема Гаусса устанавливает общую связь между потоком вектора напряженности электрического поля через любую замкнутую

поверхность и заключенным внутри этой поверхности зарядом. Эту связь легко запомнить, если вывести ее непосредственно из закона Кулона для простейшего случая сферической поверхности, окружающей единственный точечный заряд и совместить центр сферы с этим зарядом. В этом случае напряженность поля перпендикулярна поверхности сферы во всех ее точках. Вспоминая, чему равна площадь поверхности сферы, легко получаем

$$\Phi = 4\pi q = ES = \frac{q}{r^2} 4\pi r^2 = 4\pi q. \quad (24)$$

Для перехода к дифференциальной форме этого закона рассмотрим в качестве замкнутой поверхности совокупность граней куба, расположенного в начале координат. Будем обозначать длины ребер куба в соответствии с их расположением вдоль осей координат. Сначала определим поток вектора напряженности электрического поля через одну из его граней.

$$E_x \Delta y \Delta z \quad (25)$$

а затем, через противоположащую грань

$$(E_x + \frac{\partial}{\partial x} E_x \Delta x) \Delta y \Delta z \quad (26)$$

Поскольку знаки этих потоков противоположны, то сумма потоков через обе грани сведется к выражению

$$\frac{\partial E_x}{\partial x} \Delta V \quad (27)$$

Складывая аналогичные выражения для двух других пар граней, получим полный поток через все грани куба

$$\left(\frac{\partial E_x}{\partial x} + \frac{\partial E_y}{\partial y} + \frac{\partial E_z}{\partial z} \right) \Delta V = \Phi \quad (28)$$

Таки образом, получаем

$$\operatorname{div} \vec{E} = 4\pi\rho \quad (29)$$

Дивергенцию можно вычислить от любого векторного поля. При этом получается скалярная величина (число), которое может зависеть от положения. В некоторых частных случаях может получиться и независимое от положения число. Например, дивергенция радиус-вектора равна просто единице в любой точке пространства

$$\operatorname{div} \vec{r} = \frac{\partial x}{\partial x} + \frac{\partial y}{\partial y} + \frac{\partial z}{\partial z} = 1 \quad (30)$$

Еще одно уравнение Максвелла выражает тот факт, что в природе до сих пор не обнаружены магнитные заряды. Поскольку нет магнитных зарядов, то и дивергенция вектора магнитной индукции всегда равна нулю

$$\operatorname{div} \vec{B} = 0 \quad (31)$$

Закон электромагнитной индукции записывается в дифференциальной форме с помощью дифференциальной векторной операции, которая называется ротор. В результате вычисления ротора от векторного поля получается новое векторное поле. Подобно дивергенции, которая связана с потоком вектора через замкнутую поверхность, ротор связан с циркуляцией вектора по замкнутому контуру. Как известно, закон электромагнитной индукции связывает циркуляцию вектора напряженности электрического поля по замкнутому контуру (электродвижущую силу) со скоростью изменения потока вектора магнитной индукции, пронизывающего поверхность, ограниченную, или как говорят, натянутую, на этот замкнутый контур. Таким образом, закон электромагнитной индукции в дифференциальной форме

$$\operatorname{rot} \vec{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (32)$$

легко запоминается, если учесть еще правило Ленца, согласно которому возникающее из-за изменения магнитного поля электрическое поле должно иметь такое направление, чтобы компенсировать вызвавшее его изменение магнитного поля. Этим обстоятельством объясняется в этом уравнении знак минус. Наконец, появление скорости света в этом уравнении неизбежно из соображений размерности, поскольку поля имеют

одинаковую размерность, а слева стоят производные по координатам, в то время как справа – производна по времени.

Последнее уравнение представляет для запоминания наибольшие сложности, поскольку в его правой части стоят два члена, отражающие различные явления. Начнем с того, что это уравнение является дифференциальной формой закона циркуляции вектора индукции магнитного поля, согласно которому эта циркуляция пропорциональна полному току, «пронизывающему» этот контур. Как и в случае с теоремой Гаусса можно опереться на простейший пример. В данном случае, следует рассмотреть магнитное поле вокруг единственного прямолинейного проводника с током.

Поскольку магнитные силовые линии окружают такой проводник концентрическими окружностями, то и контур, по которому будет вычисляться циркуляция должен быть выбран совпадающим с одной из таких окружностей. Тогда циркуляция сведется к умножению модуля вектора индукции магнитного поля на длину окружности. Поскольку поле спадает обратно пропорционально расстоянию от проводника с током, то циркуляция не будет зависеть от радиуса выбранной окружности, как это должно быть. К сожалению, для расчета величины магнитного поля необходимо проинтегрировать вклады всех элементов тока прямолинейного проводника, поскольку закон Био-Савара относится именно к ним. В результате интегрирования появляется дополнительный множитель, равный двум, так что коэффициент в уравнении оказывается равным 4π , хотя длина окружности дает только 2π

$$\text{rot}\vec{B} = \frac{4\pi}{c}\vec{j} + \frac{1}{c}\frac{\partial\vec{E}}{\partial t}. \quad (32)$$

Появление здесь скорости света естественно, так как слева стоят производные по пространственным координатам, а справа в плотности тока содержится производная по времени. На самом деле, наиболее неожиданным является второй член в этом уравнении, введение которого и составляет один из главных вкладов Максвелла в теорию электромагнетизма. Но в настоящее время, когда определенная симметрия между магнитными и электрическими полями представляется совершенно естественной, запомнить его нетрудно. Как ротор электрического поля вызывается производной магнитного поля по времени, так и ротор магнитного вызывается производной электрического поля по времени.

1.7. Макроскопическое описание реакции среды на электрическое поле.

Два из обсужденных в предыдущем параграфе уравнений Максвелла содержат источники, а именно, плотность заряда и плотность тока. В тех случаях, когда источники известны, уравнения позволяют рассчитать поля.

При изучении электромагнитных процессов в веществе распределение источников, как правило, неизвестно заранее, а должно быть определено самосогласованным образом вместе с полями. Для описания реакции среды на электрическое поле удобно ввести два дополнительных векторных поля: поляризацию $\vec{P}$ и электрическую индукцию $\vec{D}$, которые связаны с напряженностью электрического поля и друг с другом следующим образом

$$\vec{D} = \vec{E} + 4\pi\vec{P} \quad (33)$$

Если потребовать, чтобы вектор электрической индукции удовлетворял уравнениям Максвелла без источников, то поляризация должна удовлетворять одновременно двум следующим уравнениям

$$\text{div}\vec{P} = -\rho \quad (34)$$

и

$$\frac{\partial \vec{P}}{\partial t} = \vec{j} \quad (35)$$

Эти два уравнения непротиворечивы в силу одного из наиболее фундаментальных законов природы – закона сохранения электрического заряда. Этот закон утверждает, что единственной причиной изменения заряда в некоторой области пространства может быть неравенство токов втекающих в эту область и вытекающих из нее. В дифференциальной форме этот закон связывает производную от плотности заряда по времени с дивергенцией плотности тока в той же точке.

$$\text{div}\vec{j} = -\frac{\partial \rho}{\partial t} \quad (36)$$

Это соотношение называется уравнением непрерывности. Подставив выражения для плотности тока и плотности заряда через вектор

поляризации в уравнение непрерывности, убеждаемся, что оно удовлетворяется.

Таким образом, введение вектора электрической индукции сводит уравнения Максвелла в среде к уравнениям Максвелла без источников.

$$\operatorname{div} \vec{D} = 0 \quad (37)$$

$$\operatorname{div} \vec{B} = 0 \quad (38)$$

$$\operatorname{rot} \vec{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (39)$$

$$\operatorname{rot} \vec{B} = \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \quad (40)$$

Теперь вся трудность описания поля в среде переносится на проблему связи между векторами напряженности электрического поля и вектора электрической индукции. Если не входить в детали описания каждой конкретной среды, то не слишком сильных полях можно ожидать, что между этими векторными полями существует линейная связь. В самом общем виде такая связь дается тензором диэлектрической проницаемости

$$\vec{D} = \vec{E} + 4\pi \vec{P} = \hat{\epsilon} \vec{E}, \quad (41)$$

Отметим здесь как возможные упрощения, так и усложнения такой связи. Прежде всего, в изотропной среде тензор диэлектрической проницаемости сводится к скаляру и вектор электрической индукции везде параллелен напряженности электрического поля.

Возможные усложнения связаны с рядом обстоятельств. В переменных полях нет оснований считать, что поляризация среды успевает следовать за изменениями электрического поля. В этом случае линейная связь между указанными векторами остается, но на значение электрической индукции могут влиять значения электрического поля не только в данный момент времени, но и во все прошлые моменты времени. О такой связи говорят как о временной дисперсии. Если временная дисперсия существенна, то простой связи между мгновенными значениями поля и индукции не существует. Можно, однако, определить связь между комплексными амплитудами обоих векторов при условии их

гармонической зависимости от времени. Диэлектрическая проницаемость при этом становится функцией частоты. Пример расчета реакции среды на гармоническое возмущение был дан выше при расчете проводимости металла на переменном токе. Полученные там результаты можно будет непосредственно использовать для расчета диэлектрической проницаемости.

1.8. Уравнения для свободных полей в среде

Перед тем как вывести уравнения для свободных полей в среде необходимо привести некоторые формулы векторного анализа.

Мы уже вычисляли дивергенцию векторного поля, в результате чего получается поле скалярное

$$\operatorname{div} \vec{E} = \frac{\partial E_x}{\partial x} + \frac{\partial E_y}{\partial y} + \frac{\partial E_z}{\partial z} \quad (42)$$

По заданному скалярному полю может быть рассчитано векторное поле, которое называется его градиентом

$$\operatorname{grad} \varphi = \vec{i} \frac{\partial \varphi}{\partial x} + \vec{j} \frac{\partial \varphi}{\partial y} + \vec{k} \frac{\partial \varphi}{\partial z} \quad (43)$$

В дальнейших расчетах важную роль играет операция ротора векторного поля, которая приводит к новому векторному полю по формулам

$$\operatorname{rot} \vec{E} = \begin{vmatrix} \vec{i} & \vec{j} & \vec{k} \\ \frac{\partial}{\partial x} & \frac{\partial}{\partial y} & \frac{\partial}{\partial z} \\ E_x & E_y & E_z \end{vmatrix} = \vec{i} \left(\frac{\partial E_z}{\partial y} - \frac{\partial E_y}{\partial z} \right) + \vec{j} \left(\frac{\partial E_x}{\partial z} - \frac{\partial E_z}{\partial x} \right) + \vec{k} \left(\frac{\partial E_y}{\partial x} - \frac{\partial E_x}{\partial y} \right) \quad (44)$$

Структуру этой операции несложно запомнить, если учесть, что все координаты повторяются циклически в следующем порядке $x, y, z, x, y, z, \dots$, то есть x -координата вектора результата равна производной по y -координате от z -координаты аргумента минус наоборот производная по z -координате от y -координаты аргумента. Далее, при вычислении y -координаты результата соблюдается тот же порядок следования координат.

Нам потребуются также следующие комбинации дифференциальных векторных операций

$$\text{grad}(\text{div} \vec{E}) = \vec{i} \left(\frac{\partial^2 E_x}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 E_y}{\partial x \partial y} + \frac{\partial^2 E_z}{\partial z \partial x} \right) + \vec{j} \left(\frac{\partial^2 E_y}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 E_x}{\partial x \partial y} + \frac{\partial^2 E_z}{\partial z \partial y} \right) + \vec{k} \left(\frac{\partial^2 E_z}{\partial z^2} + \frac{\partial^2 E_y}{\partial z \partial y} + \frac{\partial^2 E_x}{\partial z \partial x} \right) \quad (45)$$

$$\Delta \varphi = (\vec{\nabla} \vec{\nabla}) \varphi = \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial z^2} \quad (46)$$

$$\begin{aligned} \Delta \vec{E} &= \Delta(\vec{i} E_x + \vec{j} E_y + \vec{k} E_z) = \vec{i} \Delta E_x + \vec{j} \Delta E_y + \vec{k} \Delta E_z \\ &= \vec{i} \left(\frac{\partial^2 E_x}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 E_x}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 E_x}{\partial z^2} \right) + \vec{j} \left(\frac{\partial^2 E_y}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 E_y}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 E_y}{\partial z^2} \right) + \vec{k} \left(\frac{\partial^2 E_z}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 E_z}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 E_z}{\partial z^2} \right) \end{aligned} \quad (47)$$

$$\begin{aligned} \text{rot}(\text{rot} \vec{E}) &= \begin{vmatrix} \vec{i} & \vec{j} & \vec{k} \\ \frac{\partial}{\partial x} & \frac{\partial}{\partial y} & \frac{\partial}{\partial z} \\ \frac{\partial E_z}{\partial y} - \frac{\partial E_y}{\partial z} & \frac{\partial E_y}{\partial z} - \frac{\partial E_z}{\partial x} & \frac{\partial E_z}{\partial x} - \frac{\partial E_x}{\partial y} \end{vmatrix} \\ &= \vec{i} \left[\frac{\partial^2 E_y}{\partial x \partial y} - \frac{\partial^2 E_x}{\partial y^2} - \frac{\partial^2 E_x}{\partial z^2} + \frac{\partial^2 E_z}{\partial z \partial x} \right] + \vec{j} \left[\frac{\partial^2 E_x}{\partial x \partial y} + \frac{\partial^2 E_z}{\partial z \partial y} - \frac{\partial^2 E_y}{\partial z^2} - \frac{\partial^2 E_y}{\partial x^2} \right] \\ &\quad + \vec{k} \left[\frac{\partial^2 E_x}{\partial x \partial z} + \frac{\partial^2 E_z}{\partial z \partial y} - \frac{\partial^2 E_z}{\partial y^2} - \frac{\partial^2 E_x}{\partial x^2} \right] \\ &= \vec{i} \left[\frac{\partial^2 E_y}{\partial x \partial y} + \frac{\partial^2 E_x}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 E_z}{\partial z \partial x} \right] + \vec{j} \left[\frac{\partial^2 E_x}{\partial x \partial y} + \frac{\partial^2 E_z}{\partial z \partial y} + \frac{\partial^2 E_y}{\partial y^2} \right] + \vec{k} \left[\frac{\partial^2 E_x}{\partial x \partial z} + \frac{\partial^2 E_z}{\partial z \partial y} + \frac{\partial^2 E_z}{\partial z^2} \right] \\ &= \text{grad}(\text{div} \vec{E}) - \nabla^2 \vec{E} \end{aligned} \quad (48)$$

Применяя операцию ротор к одному из роторных уравнений Максвелла и пользуясь другим, чтобы исключить лишние искомые вектора, получим следующее уравнение

$$\text{grad}(\text{div} \vec{E}) - \Delta \vec{E} = -\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 D}{\partial t^2}. \quad (49)$$

Если диэлектрическая проницаемость не равно нулю, то из равенства нулю дивергенции электрической индукции следует также и равенство дивергенции напряженности электрического поля нулю. Тогда для поля в среде получается волновое уравнение

$$\Delta \vec{E} = \frac{\varepsilon}{c^2} \frac{\partial^2 E}{\partial t^2}.$$

1.9. Расчет диэлектрической проницаемости Дрude-металла.

Как было показано выше, основная трудность в описании полей в среде сводится к расчету диэлектрической проницаемости. Для тех металлов, у которых поведение свободных электронов хорошо описывается моделью Друде, расчет диэлектрической проницаемости можно провести элементарными средствами.

Будем считать, что все поля изменяются по гармоническому закону,

$$P = P_0 e^{-i\omega t}, j = j_0 e^{-i\omega t}, E = E_0 e^{-i\omega t}, \quad (50)$$

и определим коэффициенты, связывающие их комплексные амплитуды.

$$\vec{j}(\omega) = \sigma(\omega) \vec{E}(\omega). \quad (51)$$

Поскольку

$$\vec{D} = \varepsilon \vec{E} = \vec{E} + 4\pi \vec{P} \quad (52)$$

диэлектрическая проницаемость равна

$$\varepsilon = 1 + 4\pi \frac{P_0}{E_0} \quad (53)$$

После подстановки получаем

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\gamma)} \quad (54)$$

Глава 2. Проникновение оптических полей в металл

2.1. Вещественная и мнимая части диэлектрической проницаемости металлов.

Смысл полученного выше выражения для зависящей от частоты диэлектрической проницаемости Друде-металла становится более ясным, если в ней отделить вещественную и мнимую части

$$\varepsilon(\omega) = \left(1 - \frac{\omega_{pl}^2}{\omega^2 + \gamma^2}\right) + i \frac{\omega_{pl}^2 \gamma}{\omega(\omega^2 + \gamma^2)}. \quad (55)$$

Рассмотрим предельные случаи, в которых формула для диэлектрической проницаемости упрощается. Если

$$\omega \gg \frac{1}{\tau}, \quad (56)$$

то мнимая часть диэлектрической проницаемости мала, а зависимость от частоты вещественной части сводится к

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_{pl}^2}{\omega^2}. \quad (57)$$

Если, кроме того, частота больше плазменной, то диэлектрическая проницаемость положительна и меньше единицы. Здесь следует отметить, что такое значение диэлектрической проницаемости характерно для всех веществ на больших частотах. Действительно, для больших частот энергия кванта излучения становится больше энергии связи электронов и при достаточно больших частотах внешнего поля все электроны ведут себя так же, как свободные. Такое поведение диэлектрической проницаемости в далеком ультрафиолете и рентгеновском диапазонах действительно наблюдается и является основой отражательной рентгеновской оптики. Тот факт, что диэлектрическая проницаемость металла оказалась меньше единицы, означает, металл в этом случае представляет собой прозрачную среду, оптическая плотность которой меньше чем оптическая плотность вакуума. Это, в свою очередь означает, что на границе между вакуумом и

металлом возможно полное внутреннее отражение. Коэффициент отражения при этом действительно очень близок к единице, так как мнимая часть диэлектрической проницаемости мала, следовательно, и поглощение мало. Разумеется, при

$$\varepsilon(\omega) < 1 \quad (58)$$

фазовая скорость электромагнитных волн превышает скорость света в пустоте, но это обстоятельство, как известно, не противоречит теории относительности, поскольку перенос энергии происходит не с фазовой, а с групповой скоростью волн, которая в этом случае, остается меньше скорости света в пустоте.

Если частота меньше плазменной, но по-прежнему больше обратного времени релаксации, то диэлектрическая проницаемость, оставаясь вещественной, становится отрицательной. Отрицательные значения диэлектрической проницаемости означают, что волновой вектор волны становится чисто мнимым и распространяющиеся волны в среде на таких частотах оказываются неосуществимыми. Вместо распространения волн в этом случае происходит затухание или, наоборот, рост амплитуды осцилляций по мере продвижения вглубь среды. Важно подчеркнуть, что растущее решение может существовать как наряду с убывающим решением, так и само по себе. Единственный случай, когда растущее решение не может осуществиться, относится к безграничной среде. В этом случае ограниченность запаса энергии не позволяет растущему решению заполнить все пространство. Если же среда с отрицательной вещественной частью диэлектрической проницаемости образует ограниченный слой, то в нем могут существовать как убывающие, так и нарастающие поля.

Следует также отметить особый случай, когда диэлектрическая проницаемость среды равна нулю. Эта ситуация соответствует совпадению частоты поля с плазменной частотой. Возбуждение на плазменной частоте называется объемным плазмоном. Обращение в нуль диэлектрической проницаемости соответствует ситуации, когда электрическое поле в среде существует в отсутствие каких-либо внешних зарядов. Таким образом, собственные колебания зарядов в среде происходят на плазменной частоте, причем напряженность электрического поля параллельна направлению распространения волны, то есть плазменные волны – продольные.

2.2. Волновое уравнение. Дисперсионное уравнение.

Если диэлектрическая проницаемость не равно нулю, то в среде распространяются поперечные волны, удовлетворяющие волновому уравнению

$$\Delta \vec{E} = \frac{\varepsilon}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} \quad (59)$$

Под плоской монохроматической волной понимается электромагнитное возмущение, которое описывается вещественной частью комплексного выражения

$$\vec{E} = E_0 e^{-i\omega t + i\vec{k}\vec{r}} \quad (60)$$

Вычислив производные, входящие в волновое уравнение, получим дисперсионное соотношение

$$k_x^2 + k_y^2 + k_z^2 = \varepsilon \frac{\omega^2}{c^2} \quad (61)$$

Для Друде-металла

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_{pl}^2}{\omega(\omega + i\gamma)} \quad (62)$$

и если можно пренебречь затуханием,

$$\omega \gg \gamma, \quad (63)$$

оно приобретает вид

$$(kc)^2 = \left(-\frac{\omega_{pl}^2}{\omega^2} + 1 \right) \omega^2 = -\omega_{pl}^2 + \omega^2 \quad (64)$$

Таким образом,

$$k = \pm \frac{1}{c} \sqrt{\omega^2 - \omega_{pl}^2} \quad (65)$$

Если

$$\omega > \omega_{pl}, \quad (66)$$

то волновой вектор вещественный и волны распространяются без затухания, то есть на частотах, превышающих плазменную частоту, Друде-металл представляет собой прозрачную среду.

Если же частота меньше плазменной частоты, то под корнем оказывается отрицательное выражение и волновой вектор становится чисто мнимым.

$$k = \pm \frac{i}{c} \sqrt{\omega_{pl}^2 - \omega^2}, \quad (67)$$

Это приводит к тому, что на частотах, меньших плазменной частоты, электромагнитные возмущения в Друде-металле не распространяются в виде волн, а экспоненциально затухают, или нарастают.

2.3. Полное внутреннее отражение.

Следует отметить, что невозможность распространения волн в среде может быть связана не только с тем, что диэлектрическая проницаемость среды отрицательна. Согласно уравнению (61) одна из компонент волнового вектора может оказаться мнимой просто потому, что другая, вещественная, компонента волнового вектора слишком велика. Именно такая ситуация складывается при полном внутреннем отражении.

На резкой границе раздела двух сред должны выполняться граничные условия для некоторых компонент напряженности электрического поля и индукции магнитного поля. В частности, должны быть равны проекции вектора напряженности электрического поля на плоскость, разделяющую две среды. Аналогичное условие должно соблюдаться и для компонент индукции магнитного поля по обеим сторонам от границы раздела. Кроме того, обеим сторонам от границы раздела должны быть одинаковыми нормальные к границе раздела компоненты вектора электрической индукции.

Разумеется, такое совпадение переменных во времени полей возможно только при том условии, что частоты их изменения одинаковы.

Таким образом, граничные условия для полей накладывают также ограничение и на частоты их изменения.

$$\omega_1 = \omega_2 = \omega \quad (68)$$

Поскольку поля изменяются вдоль поверхности раздела, их совпадение во всех точках границы возможно только в том случае, если они изменяются вдоль границы совершенно одинаковым образом. Это означает, что проекции волновых векторов всех волн: падающей, отраженной и прошедшей на плоскость раздела должны быть одинаковы.

При полном внутреннем отражении падающая волна распространяется в среде с большой диэлектрической проницаемостью. Если угол падения велик, то и компонента волнового вектора падающей волны, параллельная границе раздела будет велика.

$$k_{\parallel} = k \sin \theta = \frac{\omega}{c} \sqrt{\epsilon} \sin \theta \quad (69)$$

В то же время во второй среде, которую будем считать просто вакуумом с показателем преломления, равным единице, должно выполняться дисперсионное соотношение

$$k_{\parallel}^2 + k_{\perp}^2 = \frac{\omega^2}{c^2}, \quad (70)$$

в котором компонента волнового вектора параллельная поверхности раздела должна быть точно такой же, как и в падающей волне. Поэтому квадрат нормальной компоненты волнового вектора во второй среде будет отрицательным, если окажется, что

$$\sin \theta > \frac{1}{n} \quad (71)$$

так как из (69) и (70) следует, что

$$k_{\perp}^2 = \frac{\omega^2}{c^2} - k_{\parallel}^2 = \frac{\omega^2}{c^2} - \frac{\omega^2}{c^2} \epsilon \sin^2 \theta = \frac{\omega^2}{c^2} (1 - \epsilon \sin^2 \theta) \quad (72)$$

то есть

$$k_{\perp} = \frac{\omega}{c} \sqrt{1 - \varepsilon \sin^2 \theta} \quad (73)$$

При условии (71) получается, что нормальная компонента волнового вектора во второй среде чисто мнимая

$$k_{\perp} = \frac{\omega}{c} i \sqrt{\varepsilon \sin^2 \theta - 1} \quad (74)$$

и вместо волнового процесса во второй среде могут наблюдаться только затухающие или нарастающие по мере удаления от границы колебания

$$E = E_0 e^{-i\omega t + i k_{\parallel} r_{\parallel} \pm \frac{\omega}{c} \sqrt{\varepsilon \sin^2 \theta - 1} r_{\perp}} \quad (74)$$

совершенно аналогично тому, что происходит в среде с отрицательной диэлектрической проницаемостью.

2.4. Скалярный потенциал. Вычисление напряженности поля точечного заряда через потенциал.

Поскольку электростатическое поле потенциально, а градиент ротора любой не имеющей сингулярностей функции равен нулю, то в соответствии с уравнением Максвелла

$$\text{rot} \vec{E} = 0 \quad (75)$$

напряженность может быть представлена в следующем виде:

$$\vec{E} = -\frac{d\varphi}{d\vec{r}} = -\text{grad}\varphi. \quad (76)$$

Функция φ называется потенциалом. В области пространства, где напряженность электрического поля равна нулю, потенциал не меняется:

$$\varphi(\vec{r}) = \text{const.} \quad (77)$$

Если поле однородно, т.е.

$$\vec{E} = E\vec{e}_x = \text{const}, \quad (78)$$

то потенциал изменяется линейно вдоль направления вектора напряженности

$$\varphi(x) = -Ex + C, \quad (79)$$

где константа C определяется из условия нормировки. Как следует из (78), модуль тангенса угла наклона линейной зависимости $\varphi(x)$ равен напряженности поля:

$$\left| \frac{\partial \varphi(x)}{\partial x} \right| = E. \quad (80)$$

В общем случае модуль тангенса угла наклона функции изменения потенциала в каком-либо направлении в некоторой точке определяет соответствующую компоненту вектора напряженности электрического поля в этой точке:

$$\left| \frac{\partial \varphi(x)}{\partial x} \right| = E_x \quad (81)$$

$$\left| \frac{\partial \varphi(y)}{\partial y} \right| = E_y \quad (82)$$

$$\left| \frac{\partial \varphi(z)}{\partial z} \right| = E_z \quad (83)$$

Вектор напряженности направлен против градиента потенциала:

$$\vec{E} \updownarrow \text{grad}\varphi \quad (84)$$

т.е. вектор $\vec{E}$ направлен в сторону максимального уменьшения потенциала.

Вычислим напряженность поля точечного заряда с координатами $\{x, y, z\}$:

$$E_x = -\frac{\partial}{\partial x} \frac{q}{r} = -q \frac{\partial}{\partial x \sqrt{x^2+y^2+z^2}} = -q \frac{\partial}{\partial x} (x^2+y^2+z^2)^{-\frac{1}{2}} \\ = -\frac{q}{2} (x^2+y^2+z^2)^{-\frac{3}{2}} 2x = -q \frac{x}{r^3} \quad (85)$$

Аналогично

$$E_y = \frac{q y}{r^3}, \quad E_z = \frac{q z}{r^3}. \quad (86)$$

Тогда:

$$\vec{E} = \frac{q}{r^3} (x\vec{i} + y\vec{j} + z\vec{k}) = \frac{q}{r^3} \vec{r}. \quad (87)$$

2.5. Электрический диполь. Потенциал диполя. Диполь-дипольное взаимодействие.

Понятие дипольного момента используется при описании электрического взаимодействия нейтральных частиц и молекул друг с другом или с заряженными ионами (диполь-дипольное и ион-дипольное взаимодействие, соответственно). Оно потребуется нам при рассмотрении поведения плазменных наночастиц во внешнем однородном электрическом поле.

Система зарядов, имеющая суммарный заряд, равный нулю

$$Q = \sum q_i = 0 \quad (88)$$

создает электрическое поле, которое на больших расстояниях убывает быстрее, чем по закону Кулона $\sim 1/r^2$. Такая система характеризуется уже не зарядом, а дипольным (или квадрупольным, или мультипольным) моментом.

Дипольный момент зарядов $dq(\vec{r}_i)$, непрерывно распределенных в объеме V с плотностью $\rho(\vec{r}_i)$, равен

$$\rho = \iiint \vec{r}_i dq(\vec{r}_i) \quad (89)$$

при равном нулю суммарном заряде

$$\iiint dq(\vec{r}_i) = 0. \quad (90)$$

Дипольный момент системы точечных зарядов q_i , для которых суммарный заряд равен нулю $\sum q_i = 0$, выражается соотношением

$$\vec{p} = \sum_i \vec{r}_i q_i, \quad (91)$$

где $\vec{r}_i$ - радиус-вектор заряда q_i .

Дипольный момент системы, состоящий из двух точечных зарядов $(+q$ и $-q)$ равен

$$\vec{p} = (q\vec{r}_+ - q\vec{r}_-) = q\vec{l}, \quad (92)$$

где вектор $\vec{l}$ направлен от отрицательного заряда $-q$ к положительному $+q$.

Диполь, для которого

$$\vec{l} \rightarrow 0, q \rightarrow \infty, \vec{p} = q\vec{l} = \text{const}, \quad (93)$$

называется точечным диполем. Реальную систему зарядов $(+q, -q)$ можно считать точечным диполем на расстояниях

$$r \gg l. \quad (94)$$

Получим выражения для потенциала и напряженности электрического поля, создаваемого точечным диполем.

Характеристики поля дипольного момента можно определить, используя принцип суперпозиции полей всех точечных зарядов, входящих в систему.

Рассмотрим точечный диполь, состоящий из двух точечных зарядов. Потенциал поля диполя равен сумме потенциалов двух точечных зарядов:

$$\varphi = \varphi_+ + \varphi_- = \left[\frac{q}{r} + \frac{-q}{|\vec{r} + \vec{l}|} \right] = \frac{q}{r} \left[1 - \frac{1}{|\vec{r}/r + \vec{l}/r|} \right]. \quad (95)$$

Преобразуем второе слагаемое в скобках:

$$\left(\vec{r}/r + \vec{l}/r \right)^{-1} = \left(\left(\vec{r}/r + \vec{l}/r \right)^2 \right)^{-\frac{1}{2}} = \left(1 + 2 \frac{(\vec{r}\vec{l})}{r^2} + \frac{l^2}{r^2} \right)^{-\frac{1}{2}}. \quad (96)$$

Для точечного диполя ($r \gg l$), выражение упрощается

$$\left(1 + 2 \frac{(\vec{r}\vec{l})}{r^2} + \frac{l^2}{r^2} \right)^{-\frac{1}{2}} \approx 1 - \frac{(\vec{r}\vec{l})}{r^2}. \quad (97)$$

Учитывая, что $\vec{p} = q\vec{l}$, для потенциала точечного диполя получаем

$$\varphi = \frac{(\vec{p}\vec{r})}{r^3}. \quad (98)$$

Потенциал точечного диполя определен во всем пространстве, кроме точки локализации диполя.

Напряженность поля точечного диполя согласно

$$\vec{E} = -grad\varphi \quad (99)$$

равна

$$\vec{E} = -grad \left(\frac{(\vec{p}\vec{r})}{r^3} \right). \quad (100)$$

Вычислим x -компоненту градиента

$$\frac{\partial}{\partial x} \frac{(\vec{p}\vec{r})}{r^3} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{p_x x + p_y y + p_z z}{(x^2 + y^2 + z^2)^{3/2}} \right). \quad (101)$$

Учитывая, что $\vec{p}$ не зависит от x , после дифференцирования получаем

$$\frac{\partial}{\partial y} \frac{(\vec{p}\vec{r})}{r^3} = \frac{p_y r^2 - 3(\vec{p}\vec{r})y}{r^5}, \quad (102)$$

Аналогично, для y - и z -компонент получаем

$$\frac{\partial}{\partial y} \frac{(\vec{p}\vec{r})}{r^3} = \frac{p_y r^2 - 3(\vec{p}\vec{r})y}{r^5}, \quad (103)$$

$$\frac{\partial}{\partial z} \frac{(\vec{p}\vec{r})}{r^3} = \frac{p_z r^2 - 3(\vec{p}\vec{r})z}{r^5}. \quad (104)$$

Таким образом, вектор напряженности поля точечного диполя выражается следующим соотношением:

$$\vec{E} = \frac{3(\vec{p}\vec{r})\vec{r} - \vec{p}r^2}{r^5}. \quad (105)$$

Поле точечного диполя является центрально несимметричным. Наряду с вкладом, направленным вдоль радиус-вектора

$$\vec{E}_r = \frac{3(\vec{p}\vec{r})\vec{r}}{r^5} \quad (106)$$

оно содержит также вклад вдоль вектора дипольного момента $\vec{p}$

$$\vec{E}_p = \frac{-\vec{p}r^2}{r^5}. \quad (107)$$

В полярных координатах, если угол θ отсчитывать от направления дипольного момента, компоненты вектора напряженности поля точечного диполя записываются в виде

$$E_r = \frac{3(\vec{p}\vec{r})}{r^4} - E_p \cos\theta = \frac{2p}{r^3} \cos\theta, \quad (108)$$

$$E_\theta = E_p \sin\theta = \frac{p}{r^3} \sin\theta. \quad (109)$$

Таким образом, вектор напряженности в полярных координатах имеет вид

$$\vec{E} = \frac{p}{r^3} (2\cos\theta\vec{e}_r + \sin\theta\vec{e}_\theta), \quad (110)$$

а модуль напряженности электрического поля диполя равен

$$E = \frac{p}{r^3} (3\cos^2\theta + 1), \quad (111)$$

где $\vec{p}$ - дипольный момент; $\vec{r}$ - радиус-вектор из точки локализации диполя в точку наблюдения.

Взаимодействие между электрическими диполями - диполь-дипольное взаимодействие - играет большую роль во многих естественных процессах. Для нас будет важным взаимодействие между диполями, которые возникают при плазменных колебаниях в близких друг к другу металлических наночастицах.

Каждый электрический диполь создаёт в окружающем пространстве электрическое поле, действующее на другой диполь. Напряжённость поля электрического диполя

$$\vec{E} = \frac{3(\vec{p}\vec{r})\vec{r} - \vec{p}r^2}{r^5}. \quad (112)$$

Найдем потенциальную энергию диполя в однородном электрическом поле

$$W = q(\varphi(\vec{r}) - \varphi(\vec{r} - \vec{l})) = (\text{grad}\varphi)q\vec{l} = -\vec{E}\vec{p} \quad (113)$$

Энергия диполь-дипольного взаимодействия $W_{1,2}$ двух диполей с моментами $\vec{p}_1$ и $\vec{p}_2$, находящихся в точках $\vec{r}_1$ и $\vec{r}_2$ равна

$$\begin{aligned} W_{1,2} &= -\left(\frac{3(\vec{p}_1\vec{r}_{1,2})\vec{r}_{1,2}}{r^5} - \frac{\vec{p}_1}{r^3}\right)\vec{p}_2 = -\frac{3(\vec{p}_1\vec{r}_{1,2})(\vec{p}_2\vec{r}_{1,2})}{r^5} + \frac{\vec{p}_1\vec{p}_2}{r^3} : \\ &= \vec{p}_1\vec{p}_2(\cos\theta_{1,2} - 3\cos\theta_1\cos\theta_2)/r_{1,2}^3 \end{aligned} \quad (114)$$

где $\vec{r}_{1,2} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2$, $\theta_{1,2}$ - угол между векторами $\vec{p}_1$ и $\vec{p}_2$, θ_1 и θ_2 - углы между векторами $\vec{p}_1$ и $\vec{p}_2$ и вектором $\vec{r}_{1,2}$; $W_{1,2}$ - энергия диполя $\vec{p}_2$ в поле диполя $\vec{p}_1$.

Полная энергия диполь-дипольного взаимодействия для системы диполей является суммой энергий всех парных дипольных взаимодействий.

Энергия диполь-дипольного взаимодействия зависит от взаимного расположения диполей. Например, для пары диполей с одинаковыми дипольными моментами $\vec{p}$ при «горизонтальной» ориентации дипольных моментов (рис.) эта энергия минимальна ($W = -2p^2/r^3$), когда дипольные моменты параллельны; при «вертикальной» ориентации дипольных моментов (рис.) энергия диполь-дипольного взаимодействия минимальна ($W = -p^2/r^3$), когда дипольные моменты антипараллельны.

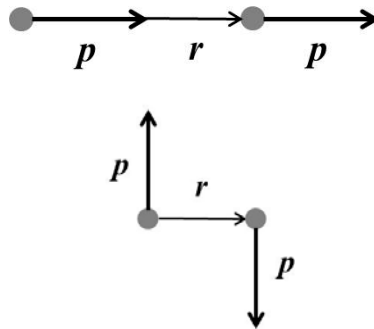


Рис. 1. Энергия взаимодействия диполей зависит как от углов между каждым из них и линией соединяющей их центры, так и от угла между самими дипольными моментами

2.6. Заряд вблизи поверхности проводника. Метод зеркальных изображений. Сила притяжения заряда к поверхности незаряженного проводника.

Как было показано выше при рассмотрении диэлектрической проницаемости Друде-металла, при уменьшении частоты мнимая часть диэлектрической проницаемости стремится к бесконечности. Поэтому внутри металла поле должно быть равно нулю при любом внешнем воздействии на низкой частоте. Это условие хорошо известно также из электростатики.

Разумеется, причиной исчезновения поля в проводнике является появление на его поверхности индуцированных зарядов, распределенных на его поверхности таким образом, что их поле полностью компенсирует поле внешних зарядов внутри металла. Основной вопрос, который должен

быть при этом выяснен, это то, какое поле создают эти дополнительные заряды вне проводника. В данном случае ответ на этот вопрос может быть получен элементарным рассуждением.

На рис.2 представлено расположение положительного точечного заряда перед металлической поверхностью, занимающей левое полупространство. Под действием притяжения к положительному точечному заряду электроны металла собираются на поверхности и создают на ней распределенный положительный заряд. Поле этого распределенного заряда, складываясь с полем внешнего точечного заряда, полностью компенсирует поле внутри металла. Отсюда непосредственно следует, что поле распределенного по поверхности металла заряда внутри металла создают точно такое же поле, какое создавал бы точечный отрицательный заряд равный по модулю и помещенный в ту же самую точку, что реальный положительный заряд. Действительно, вместе эти два заряда полностью компенсировали бы друг друга.

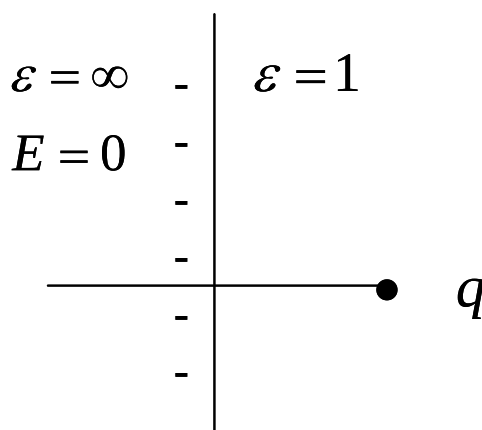


Рис. 2. Точечный положительный заряд перед плоской поверхностью металла. На поверхности металла с некоторой плотностью распределился отрицательный заряд. Поле этого распределенного отрицательного заряда, складывается с полем точечного положительного заряда. В результате напряженность электрического поля в металле равна нулю.

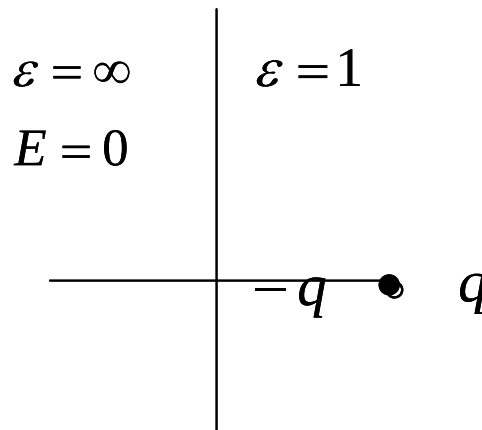


Рис. 3. Поле, созданное отрицательным точечным зарядом, помещенным в ту же точку, что и исходный положительный, в точности равно полю распределенного по поверхности отрицательного заряда, так как складываясь с полем положительного заряда оно полностью его компенсирует внутри металла.

Теперь остается только принять во внимание, что напряженность электрического поля, которое создается зарядом, распределенным по плоской поверхности симметрично относительно этой плоскости. Это означает, что поле этого распределенного заряда в правой полуплоскости совпадает полем отрицательного заряда, помещенного в точку, зеркально симметричную относительно поверхности металла, как это изображено на рис. 4. Следует подчеркнуть, что этим роль фиктивного отрицательного точечного заряда исчерпывается. Его поле используется для замены поля распределенного поверхностного заряда только в правом полупространстве. Поле поверхностного заряда в левом полупространстве правильно описывается другим фиктивным зарядом, изображенным на рис. 3.

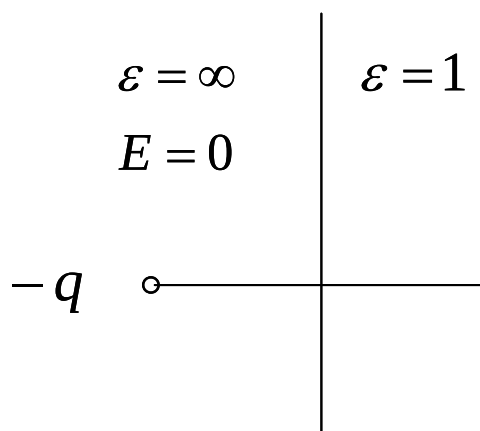


Рис. 4. Поле, созданное отрицательным точечным зарядом, помещенным в зеркально симметричную точку, в правом полупространстве (в вакууме)

совпадает с полем, создаваемым зарядом, распределенным по поверхности металла.

Проведенное рассмотрение может быть обобщено и использовано для расчета полей в более сложных случаях. Обычно этот метод излагается более формально следующим образом. Поскольку решение электростатических задач однозначно задается граничными условиями, то достаточно угадать расположение фиктивных зарядов, при котором заданные граничные условия выполняются. В данном случае таким граничным условием является равенство нулю электростатического потенциала на всей поверхности металла. Помещая фиктивный отрицательный заряд в зеркально симметричную точку, и считая, что по модулю этот отрицательный заряд равен исходному, в силу симметрии получаем, что потенциал на всей поверхности металла равен нулю, как это изображено на рис. 5.

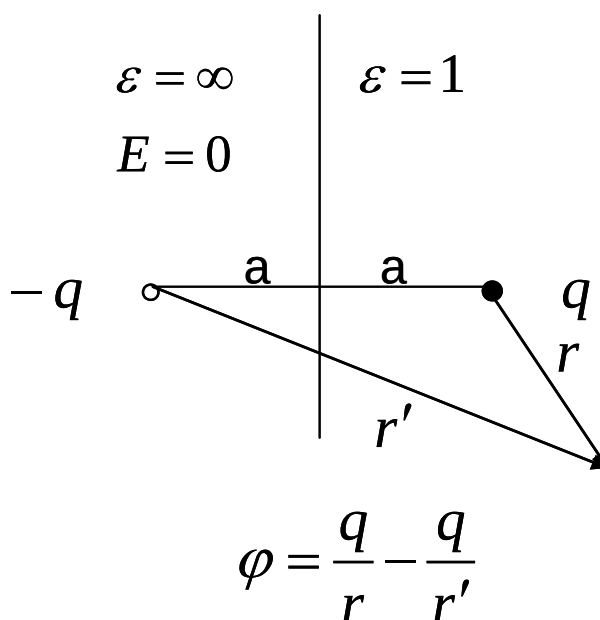


Рис. 5. Потенциал в правом полупространстве правильно передается простой суммой потенциалов исходного положительного точечного заряда и фиктивного отрицательного заряда, помещенного в зеркально симметричную точку. В левом полупространстве этот потенциал использовать нельзя.

В приведенной формулировке метод называют методом изображений, сила, с которой заряд притягивается к поверхности металла, на которой распределен им же индуцированный заряд противоположного знака, называется силой изображения. Она равна

$$F = \frac{q^2}{4a^2}, \quad (115)$$

где a , согласно рис. 5. – расстояние от заряда до металлической поверхности.

2.7. Взаимодействие диполя с поверхностью незаряженного проводника.

Определим энергию притяжения электрического диполя к плоской поверхности проводника. В этом случае достаточно воспользоваться уже полученными ранее результатами о взаимодействии точечного заряда с поверхностью металла и рассмотреть диполь как предельный случай двух разноименных зарядов. Тогда, в зависимости от ориентации диполя относительно поверхности, диполь изображения может быть ориентирован различным образом по отношению к исходному диполью. Мы рассмотрим один частный случай, когда исходный диполь перпендикулярен к поверхности металла. При этом диполь изображения оказывается параллельным и направленным в ту же сторону, что и исходный диполь. Более подробно это показано на рис. 6.

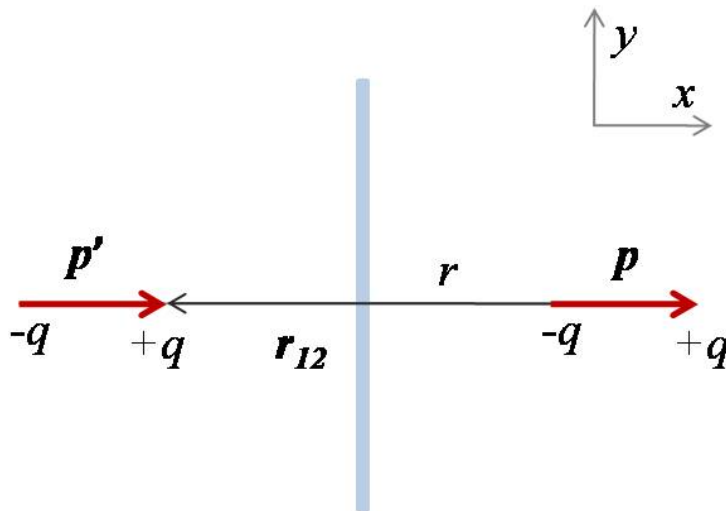


Рис. 6. Диполь перед плоской поверхностью металла. Дипольный момент перпендикулярен поверхности металла.

Пусть ось x перпендикулярна к поверхности проводника. Диполь $\vec{p}$ расположен в плоскости x, y . Расстояние между поверхностью проводника

и диполем определяется радиус вектором $\vec{r}$. Энергия притяжения диполя вычисляется как энергия взаимодействия диполя $\vec{p}$ с его изображением $\vec{p}'$. Расстояние между диполями определяется вектором $\vec{r}_{12}$. Как видно из рис. 6

$$\vec{p}' = \vec{p}. \quad (116)$$

Воспользуемся теперь выражением для энергии диполь-дипольного взаимодействия имеет вид

$$W = - \left(\frac{3(\vec{p}\vec{r}_{12})\vec{r}_{12}}{r_{12}^5} - \frac{\vec{p}}{r_{12}^3} \right) \vec{p}' : \quad (117)$$

Подставив конкретные значения согласно рис. 6, получим окончательно

$$- \left(\frac{3p \cos(180^\circ)(2r)^2}{(2r)^5} - \frac{p}{(2r)^3} \right) p == - \frac{p^2}{4r^3}. \quad (118)$$

2.8. Заряд вблизи поверхности диэлектрика. Поле зарядов, индуцированных на поверхности диэлектрика. Расчет потенциалов внутри и вне диэлектрика.

Метод изображений, подробно разобранный в параграфе 2.6 можно применить не только к плоской поверхности металла, но и к плоской поверхности диэлектрика. На рисунке изображен заряд, находящийся в среде 1 перед плоской границей раздела со средой 2.

Из-за того, что диэлектрические проницаемости сред различны, на границе раздела возникает поверхностный заряд. Поле этого поверхностного заряда в правом полупространстве можно представить в виде поля точечного заряда, помещенного в зеркально симметричную точку. Таким образом, поле в правом полупространстве представим в виде суммы поля реального заряда и фиктивного

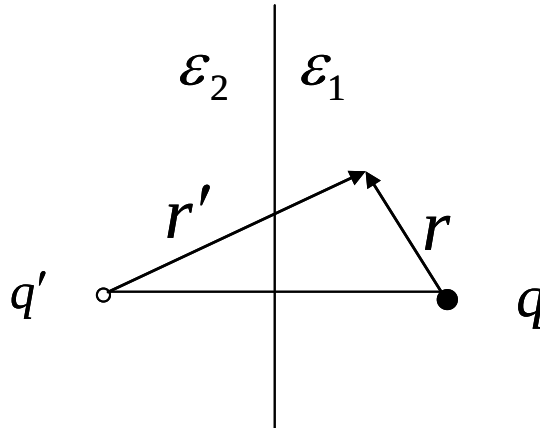


Рис. 7. Реальный заряд расположен в среде 1. Фиктивный заряд, расположенный по другую сторону от границы раздела сред создает в правом полупространстве такое же поле, как и реальные заряды, индуцированные реальным зарядом на границе раздела сред с разными диэлектрическими проницаемостями.

$$\varphi_1 = \frac{q}{\epsilon_1 r} + \frac{q'}{\epsilon_1 r'} \quad (119)$$

В среде 2 (рис. 7) суммарное поле реального заряда и поверхностных зарядов, распределенных по границе раздела сред, можно представить как поле одного точечного заряда, расположенного на том же месте, что и реальный, но величина его не должна совпадать с величиной реального заряда.

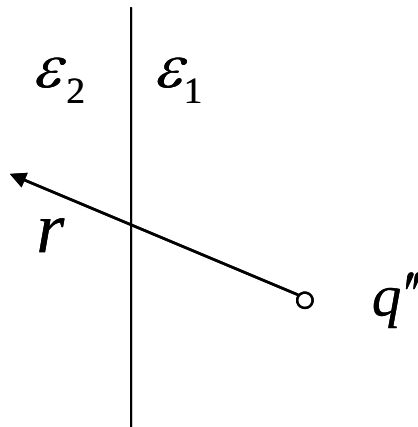


Рис. 8. Изменив величину реального заряда можно правильно описать суммарное поле во второй среде с учетом поверхностных зарядов на границе раздела сред.

Таким образом, для поля в левом полупространстве получаем выражение

$$\varphi_2 = \frac{q''}{\varepsilon_2 r} \quad (120)$$

Поскольку оба выражения для потенциала справедливы каждое в своем полупространстве вплоть до границы раздела, их можно использовать и на самой границе раздела, на которой должны быть выполнены граничные условия. Прежде всего, сам потенциал должен быть непрерывным. В любой точке на границе раздела расстояние до реального и до фиктивного заряда равны друг другу. Поэтому условия, наложенные на величины фиктивных зарядов, приводят выполнению граничных условий сразу во всех точках границы. Кроме равенства потенциалов, на границе раздела сред должны быть равны и нормальные компоненты вектора электрической индукции, вычисленные по обе стороны от границы по разным формулам.

$$r = r' \quad \varphi_1 = \varphi_2 \Rightarrow \frac{q + q'}{\varepsilon_1} = \frac{q''}{\varepsilon_2} \quad (121)$$

$$\varepsilon_1 \frac{\partial \varphi_1}{\partial n} = \varepsilon_2 \frac{\partial \varphi_2}{\partial n} \Rightarrow q - q' = q''$$

Вместе эти два условия полностью определяют величины фиктивных зарядов

$$q' = q \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2} \quad (122)$$

$$q'' = q \frac{2\varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}$$

а следовательно, и потенциалы в каждом полупространстве

$$\varphi_1 = \frac{q}{\varepsilon_1 r} + \frac{q'}{\varepsilon_1 r'} = \frac{q}{\varepsilon_1 r} + \frac{q}{\varepsilon_1 r'} \cdot \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}$$

$$\varphi_2 = \frac{q''}{\varepsilon_2 r} = \frac{2q}{(\varepsilon_1 + \varepsilon_2)r}$$
(123)

Полученный результат представляет исключительный интерес для физики металлов, поскольку вещественная часть диэлектрической проницаемости Друде-металла может принимать отрицательные значения. Тогда на некоторых частотах может оказаться, что сумма диэлектрических проницаемостей металла и контактирующей с ним среды очень мала, или формально, без учета мнимой части диэлектрической проницаемости, обращается в ноль. Это означает, что на данной частоте на границе раздела между металлом и диэлектриком могут существовать поля в отсутствие внешних источников

$$\varepsilon_1 + \varepsilon_2 = 0 \quad \Rightarrow \quad \varphi \neq 0 \quad q = 0$$
(124)

2.9. Поверхностный плазмон. Частота поверхностного плазмона в модели Друде-Лоренца.

В условиях, найденных в предыдущем разделе, на границе металла и диэлектрика возникают собственные коллективные электронные возбуждения, которые принято называть поверхностным плазмоном. Найдем частоту поверхностного плазмона на плоской границе раздела между Друде-металлом и вакуумом

$$\varepsilon_1 = 1$$

$$\varepsilon_2 = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\gamma)}$$

$$\varepsilon_1 + \varepsilon_2 = 0 \Leftrightarrow \omega_{sp} = -i\frac{\gamma}{2} \pm \sqrt{\frac{\omega_p^2}{2} - \frac{\gamma^2}{4}} \quad (125)$$

$$\gamma \ll \omega_p \Rightarrow \omega_{sp} = \frac{\omega_p}{\sqrt{2}} - i\frac{\gamma}{2}$$

Из приведенных выкладок ясно, что поверхностный плазмон тесно связан с процессами, ответственными за возникновение объемного плазмона, однако его частота в корень из двух раз меньше плазменной частоты. При учете релаксационных членов поверхностный плазмон затухает.

2.10. Диэлектрический шар в однородном электрическом поле.

Этот параграф посвящен центральной проблеме физики металлических наночастиц – условиям существования в них коллективных электронных возбуждений. Ранее уже были рассмотрены коллективные электронные возбуждения, существующие в объеме металла и на его поверхности. Теперь будут рассмотрены коллективные электронные возбуждения в изолированной наночастице. Рассмотрение может быть упрощено при учете того обстоятельства, что размер частицы много меньше длины волны свободных электромагнитных волн на тех частотах, на которых, как будет показано ниже, существуют локализованные в наночастице возбуждения плазмонного типа. Поэтому рассмотрение может быть проведено только для наночастиц, помещенных в однородное электрическое поле. Тем самым изменением поля на протяжении частицы пренебрегается в согласии с тем, что их размер меньше характерного масштаба изменения полей в свободном пространстве.

Еще одно важное упрощение можно получить, если рассматривать только частицы определенной формы. Прежде всего будут рассмотрены шарообразные частицы. При помещении такой частицы в однородное внешнее поле, поле внутри нее тоже оказывается однородным, как это показано на рис.9. Следует подчеркнуть, что однородным является именно приложенное к шару извне поле. После же того как шар в это поле внесен и на его поверхности индуцировались заряды, поле вне шара складывается

из внешнего поля и поля этих индуцированных зарядов, то есть поле вне шара неоднородно.

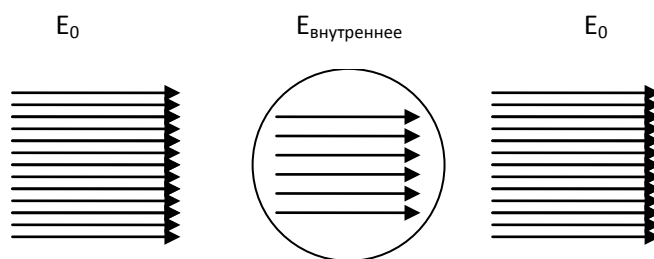


Рис. 9. При помещении диэлектрического шара в однородное внешнее поле, поле внутри него тоже однородно, хотя и имеет другую величину из-за влияния поверхностных зарядов

Рассмотрим диэлектрический шар во внешнем поле $\vec{E}_0$. Обозначим диэлектрическую проницаемость шара посредством ε , а диэлектрическую проницаемость внешней среды, в которую он помещен $\varepsilon_{\text{среды}}$.

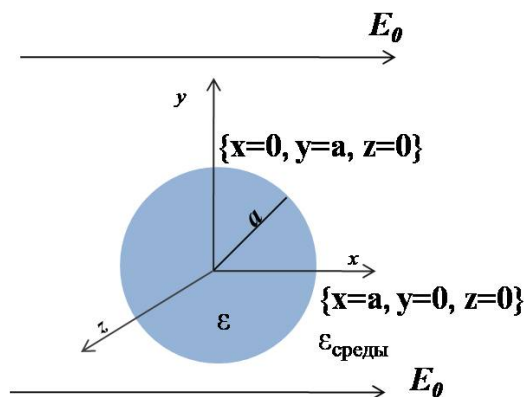


Рис. 10. Схема для расчета поляризации шара в однородном внешнем поле

Внутри шара поле однородно. Поле вне шара можно заменить на поле диполя, который помещен в центре шара.

Направим ось x вдоль направления вектора напряженности внешнего поля $\vec{E}_0$. Тогда, так как

$$\vec{E} = -\text{grad}\varphi \quad (126)$$

потенциал поля $\vec{E}_0$ представляется в виде

$$\varphi_0 = -E_0 x. \quad (127)$$

Потенциал поля внутри шара

$$\varphi_{\text{внутри}} = -E_{\text{внутри}} x. \quad (128)$$

Потенциал поля снаружи определяется выражением

$$\varphi_{\text{снаружи}} = \varphi_0 + \varphi_{\text{диполя}}, \quad (129)$$

где потенциал поля диполя

$$\varphi_{\text{диполя}} = \frac{px}{r^3}. \quad (130)$$

Выпишем условия, которые должны удовлетворяться на границе шара. Совпадать должны касательные компоненты вектора напряженности электрического поля

$$E_{\tau}, \quad (131)$$

и нормальные компоненты вектора электрической индукции

$$D_n. \quad (132)$$

Первое условие выполнится, если потребовать непрерывности потенциала на поверхности шара

$$\varphi_{\text{снаружи}} = \varphi_0 + \varphi_{\text{диполя}}. \quad (133)$$

Это условие сводится к следующему

$$-E_0 x|_{\text{на пов-ти сферы}} + \frac{px}{r^3}|_{\text{на пов-ти сферы}} = -E_{\text{внутри}} x|_{\text{на пов-ти сферы}}; \quad (134)$$

Поскольку x входит во все члены уравнения одинаково, а r на поверхности шара постоянно, уравнение (134) показывает, что при определенных соотношениях между величинами внешнего поля, внутреннего поля и дипольного момента граничные условия либо выполняются сразу во всех точках сферы, либо не выполняются нигде. Поэтому дальнейшее рассмотрение может быть сведено к определению условий сшивания только в двух точках, наиболее удобных для составления уравнений.

Рассмотрим касательные компоненты вектора напряженности поля в точке $x=0, y=a$

В данном случае внутренняя касательная компонента это $E_{\text{внутри}}$, а наружная касательная компонента:

$$E_{\text{нар}} = E_0 + E_{\text{диполя}}, \quad (135)$$

где

$$\vec{E}_{\text{диполя}} = \frac{3(\vec{p}\vec{r})\vec{r}}{r^5} - \frac{\vec{p}}{r^3}. \quad (136)$$

В точке

$$\{x = 0, y = a, z = 0\}. \quad (137)$$

имеем

$$\vec{E}_{\text{диполя}} = -\frac{\vec{p}}{a^3}. \quad (138)$$

Следовательно,

$$E_{\text{нар}} = E_0 - \frac{p}{a^3}. \quad (139)$$

Таким образом, получаем

$$E_{\text{внутри}}|_{y=a} = E_0|_{y=a} - \frac{p}{a^3}|_{y=a} \quad (140)$$

На полюсе

$$\{x = a, y = 0, z = 0\} \quad (141)$$

выполняются условия

$$\begin{aligned} D_{n1} &= D_{n2}, \\ D_{\text{внутри}} &= D_{\text{снаружи}}, \\ D_{\text{внутри}} &= \varepsilon E_{\text{внутри}} \\ D_{\text{снаружи}} &= \varepsilon_{\text{среды}}(E_0 + E_{\text{диполя}}), \end{aligned} \quad (142)$$

где

$$\vec{E}_{\text{диполя}} = \frac{3(\vec{p}\vec{r})\vec{r}}{r^5} - \frac{\vec{p}}{r^3}. \quad (143)$$

В рассматриваемой точке

$$E_{\text{диполя}} = \frac{3pa}{a^5} - \frac{p}{a^3} = \frac{2p}{a^3}. \quad (144)$$

Следовательно,

$$E_{\text{нар}} = E_0 + \frac{2p}{a^3}, \quad (145)$$

$$D_{\text{снаружи}} = \varepsilon_{\text{среды}} \left(E_0 + \frac{2p}{a^3} \right). \quad (146)$$

то есть

$$\varepsilon E_{\text{внутри}} \Big|_{x=a} = \varepsilon_{\text{среды}} \left(E_0 + \frac{2p}{a^3} \right) \Big|_{x=a} \quad (147)$$

Таким образом, получаем систему из двух уравнений

$$\begin{cases} E_{\text{внутри}} \Big|_{y=a} = E_0 \Big|_{y=a} - \frac{p}{a^3} \Big|_{y=a} \\ \varepsilon E_{\text{внутри}} \Big|_{x=a} = \varepsilon_{\text{среды}} \left(E_0 + \frac{2p}{a^3} \right) \Big|_{x=a} \end{cases} \quad (148)$$

Исключая внутреннее поле находим уравнение для дипольного момента

$$\varepsilon \left(E_0 - \frac{p}{a^3} \right) = \varepsilon_{\text{среды}} \left(E_0 + \frac{2p}{a^3} \right) \quad (149)$$

Решая его, получим дипольный момент шара, который определяет поле, которое поляризованный шар создает вне себя

$$p = \frac{(\varepsilon - \varepsilon_{\text{среды}})}{(\varepsilon + 2\varepsilon_{\text{среды}})} a^3 E_0. \quad (150)$$

и напряженность поля внутри шара

$$E_{\text{внутри}} = E_0 - \frac{(\varepsilon - \varepsilon_{\text{среды}})}{(\varepsilon + 2\varepsilon_{\text{среды}})} E_0 = \frac{3\varepsilon_{\text{среды}}}{\varepsilon + 2\varepsilon_{\text{среды}}} E_0. \quad (151)$$

Это соотношение служит основой всех применений локализованных коллективных электронных возбуждений, поскольку демонстрирует возможность усиления поля внутри металлической наночастицы при условии, что вещественная часть диэлектрической проницаемости металла

отрицательна и близка по модулю к удвоенной диэлектрической проницаемости окружающей наночастицу среды. Если сумма диэлектрической проницаемости металла и удвоенной диэлектрической проницаемости среды очень мала, или, формально, без учета мнимой части диэлектрической проницаемости, обращается в ноль, то на соответствующей этому условию частоте в металлической наночастице могут существовать собственные колебания электронной плотности в отсутствие внешних источников.

2.11. Локализованный плазмон.

В условиях, найденных в предыдущем разделе, в металлической наночастице возникают собственные коллективные электронные возбуждения, которые принято называть локализованным плазмоном. Следует отметить, что в литературе, особенно, старой локализованные плазмоны нередко называли поверхностными плазмонами, тем самым не делая разницы между коллективными электронными возбуждениями на плоской металлической поверхности и в металлических наночастицах. Из проведенного выше рассмотрения очевидно, что условия возникновения поверхностного и локализованного плазмонов совершенно различны. Найдем частоту локализованного плазмона в металлической наночастице при условии, что диэлектрическая проницаемость металла хорошо описывается моделью Друде, а диэлектрическую проницаемость окружающей среды примем равной единице.

$$\varepsilon_2 = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\gamma)}$$

$$\varepsilon_2 + 2 = 0 \quad \Leftrightarrow \quad \omega_{lp} = -i\frac{\gamma}{2} \pm \sqrt{\frac{\omega_p^2}{3} - \frac{\gamma^2}{4}} \quad (152)$$

$$\gamma \ll \omega_p \quad \Rightarrow \quad \omega_{lp} = \frac{\omega_p}{\sqrt{3}} - i\frac{\gamma}{2}$$

Из приведенных выкладок ясно, что локализованный плазмон тесно связан с процессами, ответственными за возникновение объемного и

поверхностного плазмонов, однако его частота в корень из трех раз меньше плазменной частоты, то есть существенно отличается и от частоты объемного плазмона и от частоты поверхностного плазмона. При учете релаксационных членов объемный плазмон затухает.

2.12. Сферическая полость в диэлектрической среде.

Коллективные электронные возбуждения, существующие в полости, окруженной металлом может быть рассмотрены на основе уже полученных формул.

Для поля внутри сферической полости имеем

$$E_{\text{внутри}} = \frac{3\varepsilon_{\text{среды}}}{1 + 2\varepsilon_{\text{среды}}} E_0. \quad (153)$$

причем теперь полагаем диэлектрическую проницаемость шара равной единице, а для диэлектрической проницаемости среды используем формулу Друде. Тогда резонансное условие

$$1 + 2\varepsilon_{\text{среды}} = 0, \quad (154)$$

Сводится к равенству

$$\frac{2\omega_p^2}{\omega^2} = 3. \quad (155)$$

Следовательно, частота плазмона, локализованного в полости, отличается от частот всех рассмотренных до сих пор коллективных электронных возбуждений. Она меньше плазменной частоты в корень из полутора

$$\omega = \sqrt{\frac{2}{3}} \omega_p. \quad (156)$$

В заключение этого раздела приедем сводку рассмотренных нами коллективных электронных возбуждений в металлах. Локализованный

плазмон, основное коллективное электронное возбуждение в металлических наноструктурах, входит в семейство коллективных резонансов, частоты которых зависят от размерности среды, в которой они возбуждаются. Конкретные выражения для резонансных частот получаются только при условии, что известна частотная дисперсия показателя преломления. Мы, как и в большей части этого курса, примем модель Друде. Тогда наибольшей частотой обладает объемный плазмон. Его частота равна плазменной частоте. Частота поверхностного плазмона в корень из двух меньше плазменной частоты. Частота плазмона, локализованного в шаре меньше плазменной частоты в корень из трех. Разумеется, в силу симметрии, частота плазмона локализованного в шаре, не зависит от направления коллективных колебаний электронов, а следовательно, и от направления вектора напряженности электрического поля.

В следующем разделе мы увидим, что частота плазмона, локализованного в металлической наночастице, зависит от ее формы. При этом диапазон частот локализованных плазмонов в частицах разных форм существенно расширяется. Кроме того, появляется зависимость от ориентации колебаний.

РАЗМЕРНОСТЬ	ЧАСТОТА
Объемный	ω_p
Поверхностный	$\frac{\omega_p}{\sqrt{2}}$
Локализованный (в шаре)	$\frac{\omega_p}{\sqrt{3}}$

Глава 3. Плазмонные наночастицы

3.1. Проводящий эллипсоид в однородном внешнем поле. Геометрический фактор.

Гладкой частицей наиболее общего вида, имеющей регулярную форму, является эллипсоид с полуосями $a > b > c$, поверхность которого задается уравнением

$$\frac{x^2}{a^2} + \frac{y^2}{b^2} + \frac{z^2}{c^2} = 1 \quad (156)$$

Задачу об определении поля заряженного проводящего эллипсоида, естественно рассматривать в эллипсоидальных координатах (ξ, η, ζ) , определяемых соотношениями

$$\begin{aligned} \frac{x^2}{a^2 + \xi} + \frac{y^2}{b^2 + \xi} + \frac{z^2}{c^2 + \xi} &= 1, & -c^2 < \xi < \infty; \\ \frac{x^2}{a^2 + \eta} + \frac{y^2}{b^2 + \eta} + \frac{z^2}{c^2 + \eta} &= 1, & -b^2 < \eta < -c^2; \\ \frac{x^2}{a^2 + \zeta} + \frac{y^2}{b^2 + \zeta} + \frac{z^2}{c^2 + \zeta} &= 1, & -a^2 < \zeta < -b^2. \end{aligned} \quad (157)$$

Поверхности $\xi = \text{const}$ являются конфокальными эллипсоидами, а один эллипсоид $\xi=0$ совпадает с границей частицы. Поверхности $\eta = \text{const}$ – это однополосные гиперboloиды, а поверхности $\zeta = \text{const}$ – двухполостные гиперboloиды. Каждой точке (x, y, z) отвечает одно семейство эллипсоидальных координат (ξ, η, ζ) ; обратное неверно. Координаты (ξ, η, ζ) определяют восемь точек, симметрично расположенных в каждом из октантов, на которые пространство делится осями x, y, z прямоугольной системы координат:

$$\begin{aligned}
x^2 &= \frac{(a^2 + \xi)(a^2 + \eta)(a^2 + \zeta)}{(b^2 - a^2)(c^2 - a^2)}, \\
y^2 &= \frac{(b^2 + \xi)(b^2 + \eta)(b^2 + \zeta)}{(a^2 - b^2)(c^2 - b^2)}, \\
z^2 &= \frac{(c^2 + \xi)(c^2 + \eta)(c^2 + \zeta)}{(a^2 - c^2)(b^2 - c^2)}.
\end{aligned} \tag{158}$$

Элемент длины в эллипсоидальных координатах имеет вид

$$dl^2 = h_1^2 d\xi^2 + h_2^2 d\eta^2 + h_3^2 d\zeta^2, \tag{159}$$

где

$$h_1 = \frac{\sqrt{(\xi - \eta)(\xi - \zeta)}}{2R_\xi}, \tag{160}$$

$$h_2 = \frac{\sqrt{(\eta - \zeta)(\eta - \xi)}}{2R_\eta} \tag{161}$$

$$h_3 = \frac{\sqrt{(\zeta - \xi)(\zeta - \eta)}}{2R_\zeta}, \tag{162}$$

и, кроме того, введены обозначения

$$R_\xi = \sqrt{(\xi + a^2)(\xi + b^2)(\xi + c^2)}, \tag{163}$$

$$R_\eta = \sqrt{(\eta + a^2)(\eta + b^2)(\eta + c^2)}, \tag{164}$$

$$R_{\zeta} = \sqrt{(\zeta + a^2)(\zeta + b^2)(\zeta + c^2)}. \quad (165)$$

Оператор Лапласа в этих координатах записывается как

$$\Delta\varphi = \frac{4}{(\xi - \eta)(\zeta - \xi)(\eta - \zeta)} \left[(\eta - \zeta)R_{\xi} \frac{\partial}{\partial \xi} \left(R_{\xi} \frac{\partial \varphi}{\partial \xi} \right) + (\zeta - \xi)R_{\eta} \frac{\partial}{\partial \eta} \left(R_{\eta} \frac{\partial \varphi}{\partial \eta} \right) + (\xi - \eta)R_{\zeta} \frac{\partial}{\partial \zeta} \left(R_{\zeta} \frac{\partial \varphi}{\partial \zeta} \right) \right] \quad (166)$$

и с ним необходимо решить уравнение

$$\Delta\varphi = 0 \quad (167)$$

Эллипсоид, поверхность которого задана уравнением (156) в эллипсоидальных координатах соответствует координатной плоскости $\xi=0$.

Если искать потенциал поля в виде функции только от ξ , то автоматически будут эквипотенциальными все эллипсоидальные поверхности $\xi = \text{const}$, в том числе поверхность проводника. Уравнение Лапласа сводится тогда к уравнению

$$\frac{d}{d\xi} \left(R_{\xi} \frac{d\varphi}{d\xi} \right) = 0, \quad (168)$$

откуда

$$\varphi(\xi) = A \int_{\xi}^{\infty} \frac{d\xi}{R_{\xi}}. \quad (169)$$

Верхний предел интегрирования выбран таким образом, чтобы обеспечить исчезновения поля на бесконечности. Постоянную A проще всего определить из условия, что на больших расстояниях r поле должно стремиться к кулоновскому: $\varphi \approx q/r$, где q – полный заряд проводника.

Стремлению $r \rightarrow \infty$ соответствует $\xi \rightarrow \infty$; при этом $r^2 \approx \xi$, что следует из первого уравнения системы (157). С другой стороны, для больших ξ имеем $R_\xi \approx \xi^{3/2}$ и $\varphi \approx 2A/\sqrt{\xi} = 2A/r$. Следовательно, $2A = q$. Таким образом, получаем

$$\varphi(\xi) = \frac{q}{2} \int_{\xi}^{\infty} \frac{d\xi}{R_\xi}. \quad (170)$$

Стоящий здесь интеграл – это эллиптический интеграл первого рода.

Поверхности проводника соответствует значение $\xi=0$, поэтому для емкости эллипсоида (для изолированного проводника под емкостью понимается отношение заряда к потенциалу относительно бесконечно удаленной точки) имеем

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{2} \int_0^{\infty} \frac{d\xi}{R_\xi}. \quad (171)$$

Распределение плотности заряда по поверхности эллипсоида определяется нормальной производной потенциала

$$\sigma = -\frac{1}{4\pi} \frac{\partial \varphi}{\partial n} \Big|_{\xi=0} = -\frac{1}{4\pi} \left(\frac{1}{h_1} \frac{d\varphi}{d\xi} \right)_{\xi=0} = \frac{q}{4\pi\sqrt{\eta\zeta}}. \quad (172)$$

С учетом уравнений (158) находим ($\xi=0$)

$$\frac{x^2}{a^4} + \frac{y^2}{b^4} + \frac{z^2}{c^4} = \frac{\eta\zeta}{a^2 b^2 c^2}, \quad (173)$$

Из этого выражения следует, что чем длиннее полуось эллипсоида, тем больше поверхностная плотность заряда, распределенного у соответствующей ей вершины, по сравнению с другими полуосями. Это обстоятельства существенно, так как означает концентрацию заряда у самой острой вершины.

Рассмотрим теперь незаряженный проводящий эллипсоид, находящийся во внешнем однородном электрическом поле $\vec{E}_0$. Без ограничения общности достаточно рассмотреть внешнее поле $\vec{E}_0$, направленное вдоль одной из осей эллипсоида. Поляризацию эллипсоида в поле произвольной ориентации можно рассмотреть как суммы поляризаций, возникающих в полях, равных соответствующим компонентам вектора напряженности внешнего электрического поля.

Потенциал однородного поля $\vec{E}_0$, направленного вдоль оси x (ось a эллипсоида), в эллипсоидальных координатах имеет вид

$$\varphi_0 = -E_0 x = -E_0 \left[\frac{(a^2 + \xi)(a^2 + \eta)(a^2 + \zeta)}{(b^2 - a^2)(c^2 - a^2)} \right]^{1/2}. \quad (174)$$

Представим потенциал поля вне эллипсоида в виде $\varphi = \varphi_0 + \varphi'$, где φ' определяет искомое искажение внешнего поля эллипсоидом, и будем искать φ' в виде

$$\varphi' = \varphi_0 F(\xi). \quad (175)$$

В функции φ' зависящие от η и ζ множители совпадают с таковыми в φ_0 . Такой вид функции удовлетворяет граничному условию при $\xi=0$ и произвольных η, ζ (на поверхности эллипсоида). Подставив выражение для φ' в уравнение Лапласа, получим для $F(\xi)$ уравнение

$$\frac{d^2 F}{d\xi^2} + \frac{dF}{d\xi} \frac{d}{d\xi} \ln[R_\xi(\xi + a^2)] = 0. \quad (176)$$

Одно из решений этого уравнения есть $F = \text{const}$, а другое имеет вид

$$F(\xi) = A \int_{\xi}^{\infty} \frac{d\xi}{(\xi + a^2)R_\xi}. \quad (177)$$

Верхний предел интегрирования выбран так, чтобы на бесконечности ($\xi \rightarrow \infty$) потенциал φ' стремился к нулю. Стоящий здесь интеграл – это эллиптический второго рода.

На поверхности эллипсоида должно быть $\varphi = const$. Чтобы это условие могло выполняться при $\xi=0$ и произвольных η, ζ надо положить $\varphi = 0$. Выбирая соответствующим образом коэффициент A в $F(\xi)$ (так, чтобы было $F(0) = -1$), получим следующее выражение для потенциала вне эллипсоида:

$$\varphi = \varphi_0 \left\{ 1 - \int_{\xi}^{\infty} \frac{d\xi}{(\xi + a^2)R_{\xi}} \bigg/ \int_0^{\infty} \frac{d\xi}{(\xi + a^2)R_{\xi}} \right\}. \quad (178)$$

Найдем вид потенциала φ' на больших расстояниях r от эллипсоида. Большим r соответствует большие значения координаты ξ , причем $r^2 \approx \xi$. Поэтому

$$\int_{\xi}^{\infty} \frac{d\xi}{(\xi + a^2)R_{\xi}} \approx \int_{r^2}^{\infty} \frac{d\xi}{\xi^{5/2}} = \frac{2}{3r^3}. \quad (179)$$

для потенциала φ' получаем

$$\varphi' = \frac{E_0 x}{r^3} \frac{V}{4\pi L_a}, \quad (180)$$

где

$$V = 4\pi abc/3 \quad (181)$$

- объем эллипсоида, а величина L_a , как и аналогичные величины L_b и L_c , определяются формулами:

$$L_a = \frac{abc}{2} \int_0^{\infty} \frac{d\xi}{(\xi + a^2)R_{\xi}}, \quad (182)$$

$$L_b = \frac{abc}{2} \int_0^\infty \frac{d\eta}{(\eta + a^2)R_\xi}, \quad (183)$$

$$L_c = \frac{abc}{2} \int_0^\infty \frac{d\zeta}{(\zeta + a^2)R_\xi}. \quad (184)$$

Выражение для φ' имеет вид потенциала поля электрического диполя:

$$\varphi' = p_x \frac{x}{r^3}. \quad (185)$$

$$p_x = E_{0x} \frac{V}{4\pi L_a} \quad (186)$$

Аналогичными выражениями определяются дипольные моменты при поле $\vec{E}_0$ вдоль оси y или z .

Положительные постоянные L_a , L_b и L_c зависят только от формы эллипсоида и называются коэффициентами деполяризации или геометрическими факторами.

В общем случае произвольных значений a, b, c из определений L_a, L_b, L_c следует, прежде всего, что

$$L_a < L_b < L_c. \quad (187)$$

Это соотношение будет использовано в дальнейшем для оценок коэффициентов деполяризации. Важную роль в оценках играет также правило сумм, которое можно получить, сложив интегралы L_a, L_b, L_c .

Вводя в качестве переменной интегрирования

$$u = R_{\xi, \eta, \zeta}^2, \quad (188)$$

найдем

$$L_a + L_b + L_c = \frac{abc}{2} \int_{(abc)^2}^{\infty} \frac{du}{u^{3/2}}, \quad (189)$$

откуда

$$L_a + L_b + L_c = 1. \quad (190)$$

Полученное правило сумм, согласно которому сумма трех коэффициентов деполяризации равна 1, имеет важное прикладное значение, поскольку позволяет оценить факторы деполяризации, не производя почти никаких вычислений. С учетом уравнения (187) можно оценить факторы деполяризации, считая их просто обратно пропорциональными длинам полуосей эллипсоида. Это приближение дает вполне удовлетворительную точность в большинстве случаев.

3.2. Диэлектрический эллипсоид в однородном внешнем поле.

Наведенный дипольный момент и поле внутри эллипсоида.

Эллипсоид с произвольным соотношением осей a , b , c и диэлектрической проницаемостью ϵ , помещенный во внешнее однородное поле, как и шар, рассмотренный ранее, создает внутри себя однородное поле. Это следует из условий конечности поля внутри эллипсоида, которые представлены ниже.

Потенциал поля вне эллипсоида имеет вид

$$\varphi'_{\text{вне}} = \varphi_0 F(\xi) \quad (191)$$

с функцией $F(\xi)$, равной

$$F(\xi) = A \int_{\xi}^{\infty} \frac{d\xi}{(\xi + a^2)R_{\xi}}. \quad (192)$$

В потенциал же поля внутри эллипсоида $\varphi_{\text{внутри}}$ функция такого вида войти не может, так как она не удовлетворяет условию конечности поля во

всем объеме внутри эллипсоида. Рассмотрим поверхность $\xi = -c^2$, представляющую собой часть плоскости x, y , ограниченную эллипсом с полуосями $(a^2 - c^2)^{1/2}$ и $(b^2 - c^2)^{1/2}$, лежащим внутри объема эллипсоида. При $\xi \rightarrow -c^2$ интеграл (192) ведет себя как $\sqrt{\xi + c^2}$. Напряженность поля, т.е. градиент потенциала, ведет себя, следовательно, как $(\xi + c^2)^{-1/2}$ и обращается в бесконечность при $\xi = -c^2$. Таким образом, для поля внутри эллипсоида пригодно лишь решение $F(\xi) = \text{const}$, т.е. $\varphi_{\text{внутри}}$ надо искать в виде

$$\varphi_{\text{внутри}} = B\varphi_0. \quad (193)$$

Следовательно, потенциал $\varphi_{\text{внутри}}$ отличается от потенциала однородного поля φ_0 только постоянным множителем, что и означает, что поле внутри эллипсоида будет однородным.

Пусть эллипсоид находится в пустоте, т.е.

$$\varepsilon_{\text{среды}} = 1. \quad (194)$$

Тогда между векторами $E_{\text{внутри}}$, $D_{\text{внутри}}$, E_0 (все направлены вдоль оси x) должна существовать линейная связь вида

$$aE_{\text{внутри}} + bD_{\text{внутри}} = E_{0x}, \quad (195)$$

где a, b зависят не от диэлектрической проницаемости $\varepsilon_{\text{среды}}$ эллипсоида, а только от его формы. Наличие такой связи следует из вида граничных условий. Тогда для определения констант a и b достаточно рассмотреть частные случаи. В частном случае, когда $\varepsilon = 1$ было бы просто $\vec{E} = \vec{D} = \vec{E}_0$, следовательно, $a+b=1$. Другой частный случай - проводящий эллипсоид. В проводнике $\vec{E}_{\text{внутри}} = 0$, а индукция $\vec{D}_{\text{внутри}}$ не имеет непосредственного физического смысла, но может рассматриваться как формальная величина, связанная с полным дипольным моментом эллипсоида соотношением

$$\vec{D}_{\text{внутри}} = 4\pi\vec{P} = \frac{4\pi}{V}\vec{P}_0. \quad (196)$$

Так как дипольный момент эллипсоида

$$P_{0x} = E_{0x} \frac{V}{4\pi L_a} \quad (197)$$

то

$$D_{\text{внутрих}} = E_{0x}/L_a, \quad (198)$$

т.е. коэффициент $b = L_a$, следовательно, $a = 1 - L_a$.

Таким образом,

$$(1 - L_a)E_{\text{внутрих}} + L_a D_{\text{внутрих}} = E_{0x}, \quad (199)$$

$$E_{\text{внутрих}} = E_{0x} - 4\pi L_a P_x.$$

Величину $4\pi L_a P_x$ называют деполяризующим полем. Такие же соотношения (с коэффициентами L_b, L_c) справедливы для полей вдоль осей y, z .

Учитывая, что

$$D_{\text{внутрих}} = \varepsilon E_{\text{внутрих}} \quad (200)$$

для напряженности поля внутри эллипсоида получаем:

$$E_{\text{внутрих}} = \frac{E_{0x}}{1 + (\varepsilon - 1)L_a}, \quad (201)$$

а дипольный момент эллипсоида

$$P_{0x} = VP_x = \frac{1}{4\pi} (\varepsilon - 1) V E_{\text{внутрих}} = \frac{abc}{3} \frac{\varepsilon - 1}{1 + (\varepsilon - 1)L_a} E_{0x}. \quad (202)$$

Переход к случаю диэлектрической проницаемости среды, отличной от 1, совершается просто путем замены ε на $\varepsilon/\varepsilon_{\text{среды}}$:

$$E_{\text{внутри}} = \frac{E_{0x}}{1 + (\varepsilon/\varepsilon_{\text{среды}} - 1)L_a}. \quad (203)$$

Эта формула может быть применима, в частности, к полю внутри эллипсоидального отверстия в неограниченной диэлектрической среде: для этого надо положить $\varepsilon = 1$.

3.3. Частоты плазменных резонансов в эллипсоидальных частицах с диэлектрической проницаемостью Друде-Лоренца. Предельные случаи.

Аналогично случаю шарообразной частицы особое значение имеют те частоты, на которых в ноль обращается знаменатель в формуле (202), так как на этих частотах возможны коллективные электронные колебания в отсутствие внешнего поля. Для Друде-металла условие

$$1 + (\varepsilon - 1)L_a = 0 \quad (204)$$

приводит к резонансной частоте

$$\omega = \omega_p \sqrt{L_a}. \quad (204)$$

Как было указано выше, факторы деполяризации приблизительно обратно пропорциональны длинам полуосей эллипсоида. С другой стороны, в ряде предельных случаев, когда некоторые из полуосей равны другу, эти соотношения позволяют вычислить факторы деполяризации точно. Так для шара, у которого все три фактора деполяризации должны быть равны друг другу, из правила сумм (190) сразу находим, что все они равны одной трети. Этот результат уже был получен нами при непосредственном рассмотрении поляризации шара в однородном внешнем поле.

Два других предельных случая, относящихся к сфероидам, дают новую информацию о собственных колебаниях электронной плотности в металлических наночастицах. Сильно вытянутый сфероид постепенно приближается по форме круговому цилиндру, у которого один из факторов деполяризации, соответствующий колебаниям вдоль длинной оси, стремится к нулю. Поскольку два других фактора деполяризации должны быть равны друг другу, а их сумма равна единице, то оба эти фактора деполяризации равны половине. Наконец, сильно сплюснутый сфероид

приближается по форме в тонкой круговой пластинке, у которой один фактор деполяризации стремится к единице, а два других – к нулю.

На рис. 11 представлена зависимость резонансного значения диэлектрической проницаемости металла от фактора деполяризации.

Поскольку одна частица может обладать несколькими факторами деполяризации в зависимости от направления вектора напряженности электрического поля, около каждой частицы указана также и поляризация, которой соответствует данный фактор деполяризации. При этом частица одной и той же формы появляется в разных частях этого рисунка. По оси ординат отложено отношение диэлектрической проницаемости частицы к диэлектрической проницаемости окружающей ее среды в соответствии с формулой (203).

Разобранные выше предельные случаи приводят для наночастиц из металла со свойствами, близкими к модели Друде, к следующим значениям резонансных частот

$$L_a = L_b = 0 \quad L_c = 1 \quad \omega = \omega_p - \text{тонкая круглая пластинка};$$

$$L_a = 0 \quad L_b = L_c = 1/2 \quad \omega = \frac{\omega_p}{\sqrt{2}} - \text{длинный круговой цилиндр};$$

$$L_a = L_b = L_c = 1/3 \quad \omega = \frac{\omega_p}{\sqrt{3}} - \text{шар}.$$

На рисунке показаны также и промежуточные формы, для которых факторы деполяризации рассчитываются по приведенным выше формулам без каких-либо упрощений.

Пунктирные линии соединяют точки, относящиеся к частицам одной и той же формы при различных ориентациях колебаний.

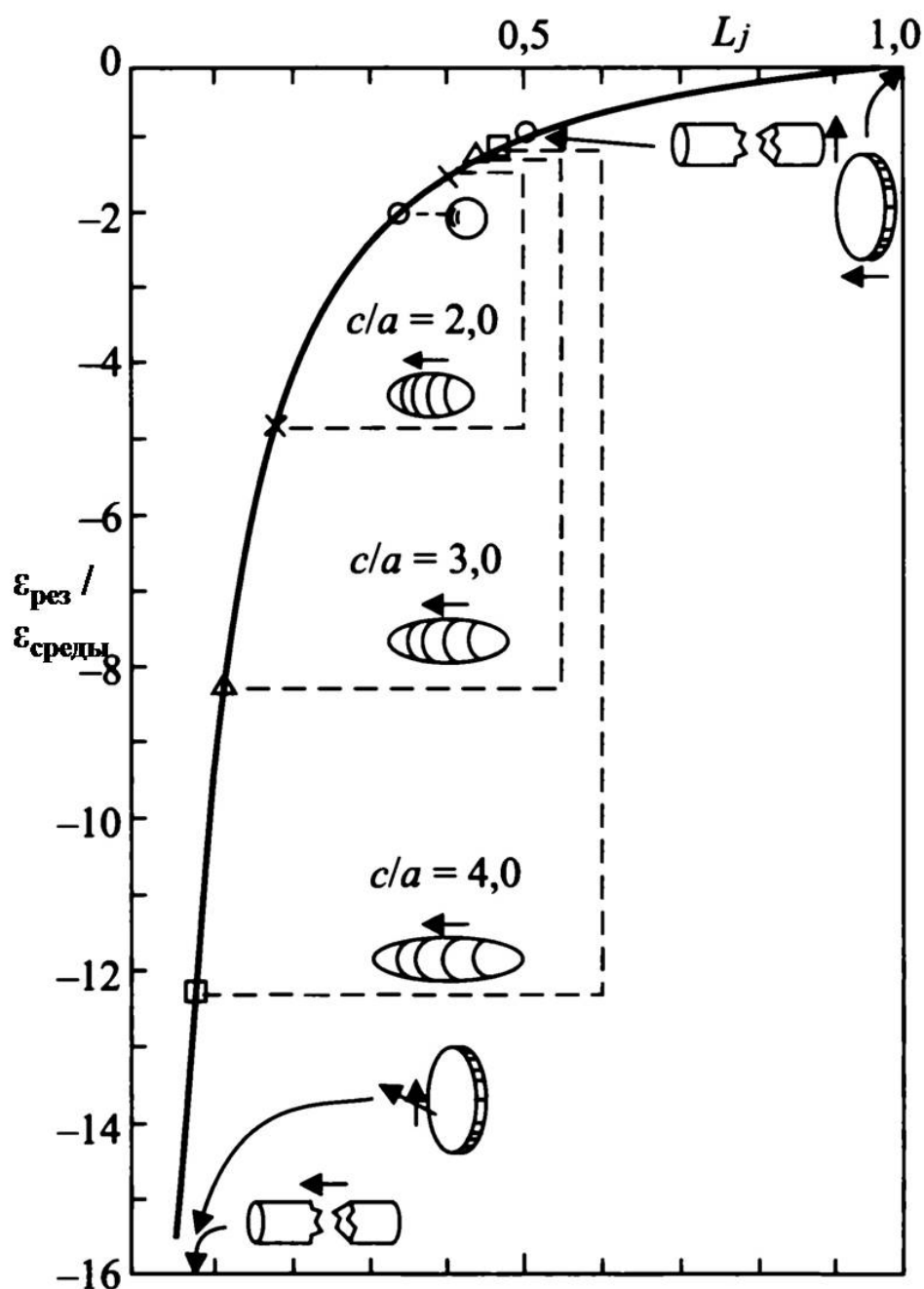


Рис. 11. Зависимость резонансного значения диэлектрической проницаемости металла от формы наночастицы. Формы наночастиц и направления вектора напряженности электрического поля упорядочены в соответствии с факторами деполяризации.

3.4. Собственные колебания плазмонного типа в системе из двух частиц.

Наночастицы редко бывают изолированными. Если наночастицы находятся на близком расстоянии друг от друга, то они влияют друг на друга, и в результате этого влияния их резонансные свойства изменяются.

Простейшим вариантом такого взаимного влияния является взаимодействие двух наночастиц. Мы рассмотрим относительно простую

теорию, в которой, благодаря тому, что расстояние между частицами заметно превышает их радиус, взаимодействие можно учесть как небольшую поправку к свойствам изолированных частиц.

Для расчета собственных колебаний в системе из двух частиц применим тот же метод, который был использован при расчете собственных колебаний в изолированных частицах. Сначала будет произведен расчет поляризации системы частиц во внешнем однородном поле, а затем, определены условия, при которых найденная поляризация может существовать в отсутствие внешнего поля.

Найдем дипольный момент, наведенный однородным полем $\vec{E}_0$ в системе из двух шарообразных частиц с радиусами a_1, a_2 и диэлектрической проницаемостью ε . Пусть расстояние между частицами - ρ .

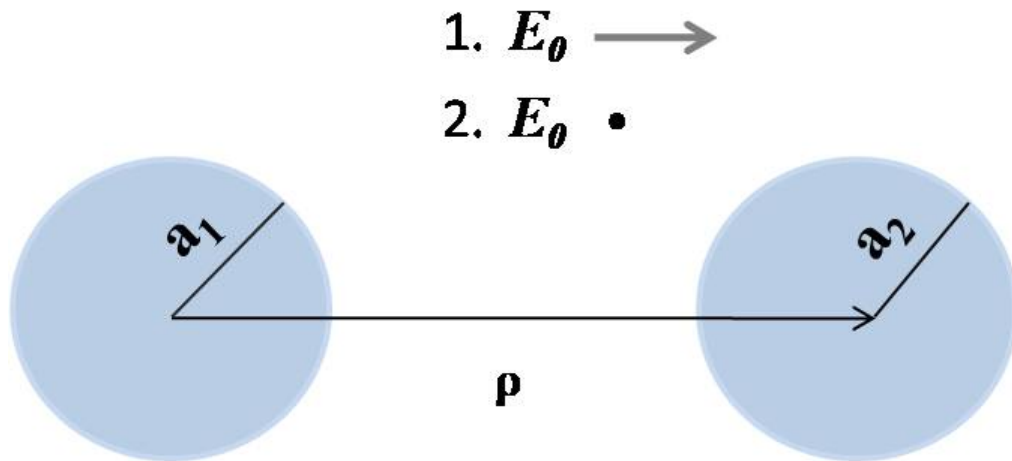


Рис. 12. Взаимное расположение двух наночастиц во внешнем однородном поле

Поскольку мы рассматриваем только тот случай, когда расстояние между частицами заметно больше их радиусов, примем, что поле одного шара однородно на протяжении второго шара. Это приближение верно при условии, что

$$a_1/\rho, a_2/\rho \ll 1. \quad (205)$$

Дипольный момент второй частицы равен

$$\vec{p}_2 = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} a_2^3 \vec{E}_1, \quad (206)$$

где $\vec{E}_1$ – поле в центре второй частицы с учетом поля, созданного первой частицей.

Дипольный момент первой частицы

$$\vec{p}_1 = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} a_1^3 \vec{E}_2, \quad (207)$$

где $\vec{E}_2$ – поле в центре первой частицы с учетом поля, созданного второй частицей.

Поле внутри второй частицы выражается

$$\vec{E}_2 = \vec{E}_0 + \vec{E}_{\text{дип.1}}, \quad (208)$$

где

$$\vec{E}_{\text{дип.1}} = \frac{3\vec{\rho}(\vec{\rho}\vec{p}_1)}{\rho^5} - \frac{\vec{p}_1}{\rho^3} \quad (209)$$

- вектор напряженности поля точечного диполя $\vec{p}_1$.

Поле внутри первой частицы выражается

$$\vec{E}_1 = \vec{E}_0 + \vec{E}_{\text{дип.2}}, \quad (210)$$

где

$$\vec{E}_{\text{дип.2}} = \frac{3\vec{\rho}(\vec{\rho}\vec{p}_2)}{\rho^5} - \frac{\vec{p}_2}{\rho^3} \quad (211)$$

- вектор напряженности поля точечного диполя $\vec{p}_2$.

Рассмотрим сначала случай, когда вектор напряженности внешнего поля ориентирован параллельно оси, соединяющей частицы.

$$\vec{E}_0 \parallel \vec{\rho} \\ E_1 = E_0 + \frac{2p_2}{\rho^3}. \quad (212)$$

$$E_2 = E_0 + \frac{2p_1}{\rho^3},$$

Подставляя выражения для E_1 , находим p_2

$$\begin{aligned} p_2 &= \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} a_2^3 (E_0 + \frac{2p_2}{\rho^3}) \\ p_2 &= \frac{\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} a_2^3}{\left(1 - \frac{2}{\rho^3} \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} a_2^3\right)} E_0 \\ E_1 &= \frac{1}{1 - \frac{2}{\rho^3} \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} a_2^3} E_0 \end{aligned} \quad (213)$$

Аналогичное выражение получаем для напряженности электрического поля внутри 2-ой частицы

$$E_2 = \frac{1}{1 - \frac{2}{\rho^3} \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} a_1^3} E_0 \quad (214)$$

В частицах возникают собственные колебания плазмонного типа, когда для первой частицы выполняется соотношение

$$1 - \frac{2}{\rho^3} \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} a_2^3 = 0 \quad (215)$$

и когда для второй частицы выполняется соотношение

$$1 - \frac{2}{\rho^3} \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} a_1^3 = 0 \quad (216)$$

С учетом того, что расстояние между частицами превышает их радиусы, видим, что резонансное условие изменилось на небольшую величину, а именно

$$\varepsilon + 2 = \frac{2a_2^3}{\rho^3}(\varepsilon - 1) \quad (217)$$

При этом в правую часть (217) можно с той же точностью подставить значение $\varepsilon \approx -2$. Тогда резонансное значение диэлектрической проницаемости для пары частиц с учетом их взаимного влияния получим в виде

$$\varepsilon = -\frac{6a_2^3}{\rho^3} - 2 \quad (218)$$

Теперь можно найти и резонансные частоты пары частиц при условии, что их диэлектрические проницаемости описываются моделью Друде

$$\begin{aligned} \omega_{\text{рез1.}\parallel} &= \frac{\omega_p}{\sqrt{3 + \frac{6a_2^3}{\rho^3}}}, \\ \omega_{\text{рез2.}\parallel} &= \frac{\omega_p}{\sqrt{3 + \frac{6a_1^3}{\rho^3}}} \end{aligned} \quad (219)$$

Рассмотрим теперь другие резонансы в паре частиц. Пусть вектор напряженности внешнего поля ориентирован перпендикулярно оси, соединяющей частицы

$$\begin{aligned} \vec{E}_0 &\perp \vec{\rho} \\ E_2 &= E_0 - \frac{p_1}{\rho^3}, \end{aligned} \quad (220)$$

$$E_1 = E_0 - \frac{p_2}{\rho^3}.$$

Подставляя выражения для E_1 , находим p_2

$$\begin{aligned} p_2 &= \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} a_2^3 (E_0 - \frac{p_2}{\rho^3}) \\ p_2 &= \frac{\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} a_2^3}{\left(1 + \frac{1}{\rho^3} \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} a_2^3\right)} E_0 \\ E_1 &= \frac{1}{1 + \frac{1}{\rho^3} \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} a_2^3} E_0 \end{aligned} \quad (221)$$

Аналогичное выражение получаем для напряженности электрического поля внутри 2-ой частицы

$$E_2 = \frac{1}{1 + \frac{1}{\rho^3} \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} a_1^3} E_0 \quad (222)$$

Решая уравнение, соответствующее обращению в ноль знаменателей в формулах (221) и (222) можно найти поправки к собственным частотам плазменных колебаний для первой и для второй частицы

$$\begin{aligned} 1 + \frac{1}{\rho^3} \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} a_2^3 &= 0 \\ 1 + \frac{1}{\rho^3} \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} a_1^3 &= 0 \end{aligned} \quad (223)$$

Соответствующим образом изменяются и резонансные условия на диэлектрическую проницаемость

$$\varepsilon + 2 = -\frac{a_2^3}{\rho^3}(\varepsilon - 1) \quad (224)$$

Подставив в правую часть невозмущенное решение, получим исправленное значение резонансной диэлектрической проницаемости.

$$\varepsilon = \frac{3a_2^3}{\rho^3} - 2 \quad (225)$$

Для металлических наночастиц с диэлектрической проницаемостью, хорошо описываемой моделью Друде, получим следующие резонансные частоты

$$\begin{aligned} \omega_{\text{рез.11}} &= \frac{\omega_p}{\sqrt{3 - \frac{3a_2^3}{\rho^3}}}, \\ \omega_{\text{рез.21}} &= \frac{\omega_p}{\sqrt{3 - \frac{3a_1^3}{\rho^3}}} \end{aligned} \quad (226)$$

3.5. Расщепление плазмонного резонанса сферической частицы в присутствии второй частицы.

Как было показано в предыдущем параграфе, близость второй наночастицы сказывается на частоте локализованного плазмонного резонанса. Несмотря на то, что количественно был исследован только случай относительно небольших сдвигов частоты, обнаружился новый принципиальный момент, связанный с тем, что колебания в разных направлениях испытывают сдвиги разного знака и разной величины. В результате вырождение по частоте снимается. Если в изолированной шарообразной частице колебания по всем трем осям происходили с одинаковой частотой, то есть, были вырождены, в системе из двух частиц вырождение колебаний частично снимается.

Резонансная частота системы, состоящей из двух сферических частиц, уменьшается по отношению к резонансной частоте одной изолированной сферической частицы, когда вектор напряженности

внешнего поля ориентирован параллельно оси, соединяющей частицы, и увеличивается, когда вектор напряженности внешнего поля ориентирован перпендикулярно оси, соединяющей частицы. В этом отношении резонансные частоты пары частиц подобны резонансным частотам вытянутого сфероида, у которого колебания вдоль длинной оси происходят с меньшей частотой, чем вдоль коротких осей. При этом, как и у сфероида, эта пара колебаний, перпендикулярных к оси, соединяющей две частицы, остается двукратно вырожденной.

3.6. Распределение заряда при колебаниях пары частиц.

На рис. 13 изображено распределение заряда в паре наночастиц, совершающих связанные плазмонные колебания. Помимо самого распределения заряда, условно показано притяжение между разноименными зарядами, позволяющее качественно оценить увеличение возвращающей силы при поперечных колебаниях (в) и ее уменьшение при продольных колебаниях (б) по сравнению со случаем изолированной частицы (а).

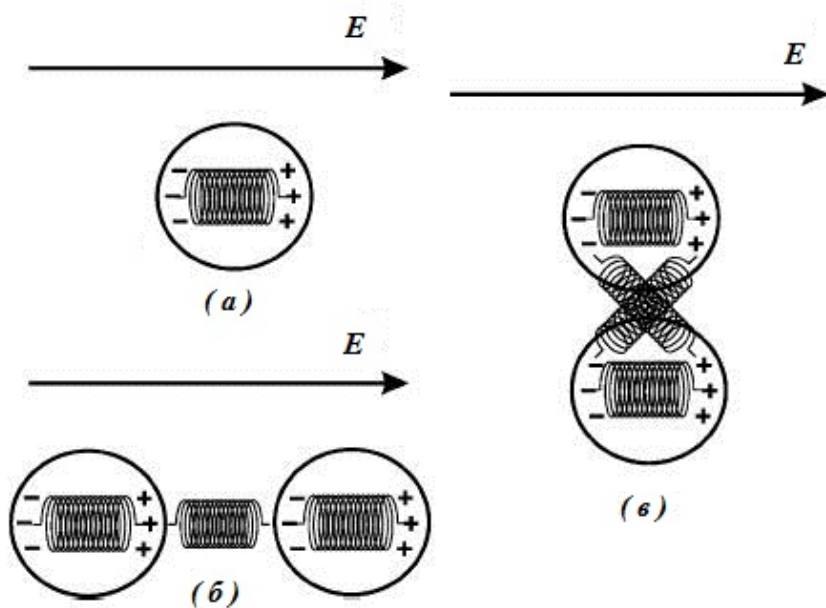


Рис. 13. Распределение заряда при связанных плазмонных колебаниях пары частиц

Глава 4. Проявления и применения плазмонных резонансов

4.1. Пропускание, оптическая плотность и экстинкция

В предыдущих главах были рассмотрены физические свойства металлических наночастиц, которые могут проявиться в оптических свойствах их ансамблей. Главным экспериментально измеримым свойством ансамбля металлических наночастиц является ослабление им потока падающего на него оптического излучения.

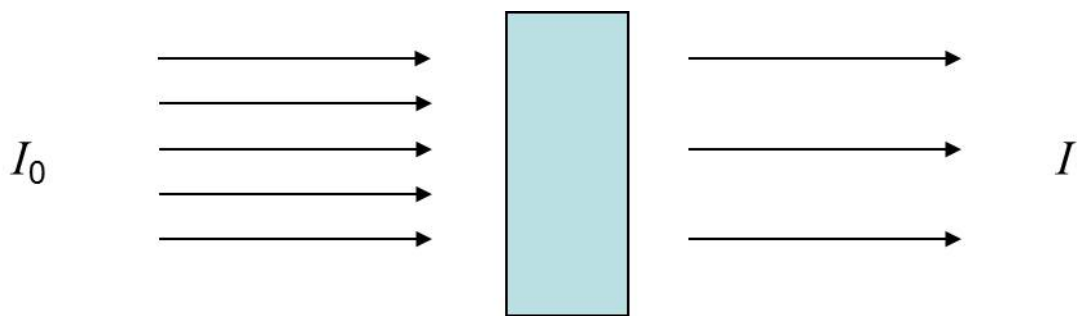


Рис. 14. Ослабление света слоем, содержащим металлические наночастицы

На рис. 14 показана схема обычного эксперимента по ослаблению света слоем наночастиц. Для количественной характеристики ослабления используются следующие величины.

1. Пропускание света T измеряется отношением интенсивности прошедшего излучения I к интенсивности падающего на слой излучения I_0

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (227)$$

2. Экстинкция характеризует долю падающего излучения, которая не дошла до приемника прошедшего излучения.

$$1 - T \quad (228)$$

Не следует смешивать экстинкцию с поглощением, так как поглощение – это не единственная причина ослабления света. Часть света может быть рассеяна в разные стороны, а не поглощена в слое. Эта часть не дойдет до приемника прошедшего излучения и не будет им

зарегистрирована. Таким образом, в эксперименте, как правило, измеряется именно экстинкция, а не поглощение, хотя в некоторых случаях есть основания полагать, что рассеяние мало и тогда измеренная экстинкция может быть интерпретирована как поглощение.

3. Довольно часто результаты измерений представляются в виде оптической плотности, которая равна десятичному логарифму отношения интенсивности падающего излучения к интенсивности прошедшего излучения.

$$A = \lg \frac{I_0}{I} \quad (229)$$

Таким образом, оптическая плотность, равная единице, соответствует ослаблению света в 10 раз.

4.2. Индикатриса рассеяния (фазовая функция)

Для того, чтобы подойти к расчету поведения ансамбля частиц, прежде всего, необходимо охарактеризовать рассеяние и поглощение отдельной частицей. Схема эксперимента в этом случае представлена на рис. 15

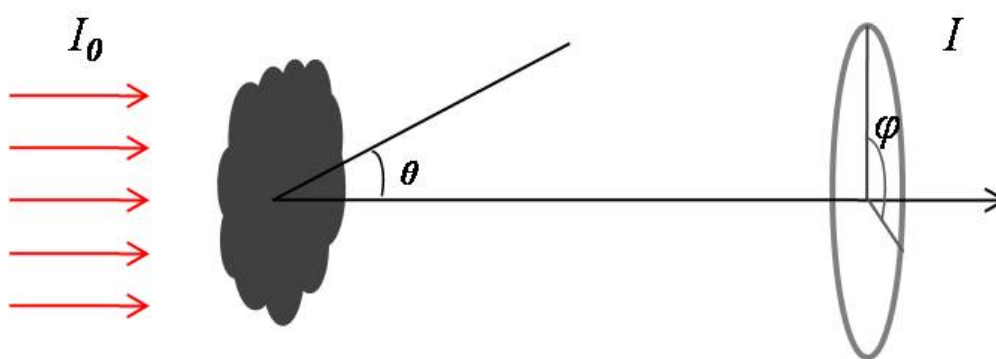


Рис. 15. Рассеяние света отдельной частицей

Рассеяние характеризуют интенсивностью света, рассеянного под различными углами по отношению к направлению падающего излучения. В общем случае, интенсивность рассеянного света зависит как от полярного угла θ , так и от азимутального угла ϕ , как это представлено на рис. 15. В указанной постановке опыта интенсивность, регистрируемая приемником с заданной площадью сбора излучения, будет обратно пропорциональна расстоянию от рассеивающей частицы до приемника.

Обычно эту тривиальную зависимость исключают и определяют индикатрису рассеяния, зависящую только от указанных выше углов

$$I(\theta, \varphi) = I_0 \frac{F(\theta, \varphi)}{k^2 r^2}, \quad k = \frac{2\pi}{\lambda} \quad (230)$$

Модуль волнового вектора введен в формулу (230) с тем, чтобы индикатриса рассеяния была безразмерной величиной.

У входящей в формулу (230) индикатрисы рассеяния $F(\theta, \varphi)$ есть также другие названия – диаграмма рассеяния и фазовая функция.

4.3. Сечение рассеяния и поглощения. Сечение экстинкции.

Воспользуемся введенными выше величинами для того, чтобы рассчитать весь рассеянный свет. Для этого возьмем интеграл от интенсивности рассеянного излучения по поверхности очень большой сферы:

$$\int I dS = \int \frac{I_0 F(\theta, \varphi)}{k^2 R^2} R d\theta R \sin\theta d\varphi = \frac{I_0 F(\theta, \varphi)}{k^2} d\theta \sin\theta d\varphi \quad (231)$$

Здесь

$$dS = R d\theta R \sin\theta d\varphi = R^2 d\theta \sin\theta d\varphi \quad (232)$$

- это элемент поверхности сферы,

$$d\Omega = d\theta \sin\theta d\varphi \quad (233)$$

- это элемент телесного угла.

Сечением рассеяния $C_{\text{расс}}$ называется отношение интеграла от рассеянного света к интенсивности падающего света.

$$C_{\text{расс}} = \frac{\int I dS}{I_0} = \frac{1}{k^2} \int F(\theta, \varphi) d\Omega \quad (234)$$

Сечение рассеяния имеет размерность площади. Его смысл состоит в том, что из падающего потока рассеивается та часть, которая падает на площадь, равную сечению рассеяния.

4.4. Амплитуда рассеяния. Оптическая теорема.

Не все процессы, идущие в металлической наночастице сводятся к переизлучению падающей на нее энергии. Часть падающей энергии может быть поглощена самой частицей. С учетом поглощения получается сечение экстинкции или, просто, сечение ослабления

$$C_{\text{экт(осл)}} = C_{\text{расс}} + C_{\text{погл}} \quad (235)$$

Рассмотрим процесс рассеяния более подробно.

Пусть выбранная частица произвольного вида и строения освещается плоской скалярной волной бесконечной протяженности и распространяющейся вдоль направления z . Амплитуду волны примем равной единице.

$$E_0 = \exp(ikz - i\omega t) \quad (236)$$

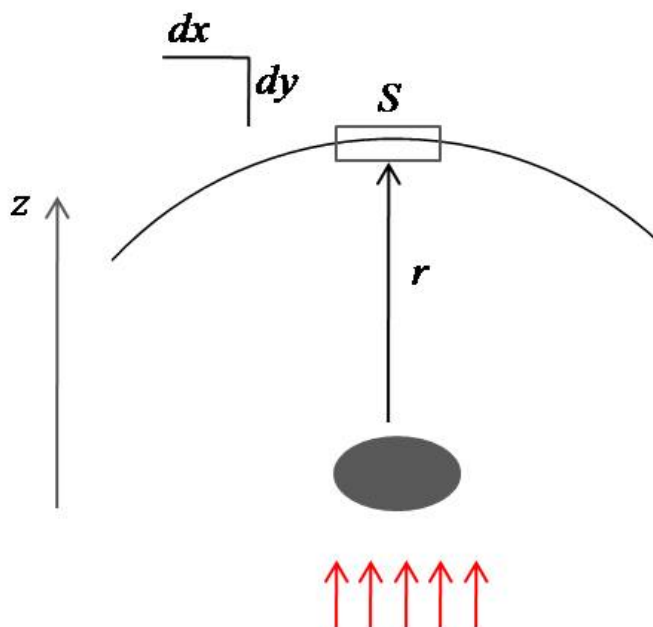


Рис. 16. Рассеяние света произвольным объектом

Поместим начало координат где-нибудь внутри частицы. Рассеянная волна на большом расстоянии является сферически расходящейся волной с амплитудой, обратно пропорциональной расстоянию r . Поэтому ее можно записать в виде

$$E_{\text{расс}} = \frac{S(\theta, \varphi)}{ikr} e^{ikr - i\omega t}, \quad (237)$$

где r – расстояние до точки наблюдения. Множитель i добавляют в знаменатель для удобства в дальнейшем, а множитель k для того, чтобы сделать $S(\theta, \varphi)$ безразмерной. $S(\theta, \varphi)$ – амплитудная функция рассеивающей частицы. Объединив два предыдущих выражения, имеем:

$$E_{\text{расс}} = E_0 \frac{S(\theta, \varphi)}{ikr} e^{ikr - ikz} \quad (238)$$

$$E_{\text{полн}} = E_0 + E_{\text{расс}} = E_0 \left(1 + \frac{S(\theta, \varphi)}{ikr} e^{ikr - ikz} \right)$$

В дальнейшем особую роль будет играть амплитуда рассеяния вперед, то есть по направлению z

$$S(\theta = 0, \varphi) = S(0). \quad (239)$$

Интенсивность света, падающего на любую точку плоскости приемника, пропорциональна квадрату модуля $E_{\text{полн}}$. В частности, для прошедшего света получаем

$$E_{\text{полн}}^2 = |E_0 + E_{\text{расс}}|^2 = E_0^2 \left| 1 + \frac{S(0)}{ikr} e^{ikr - ikz} \right|^2 \quad (240)$$

Учтем, что рассеянное поле относительно мало и, следовательно, под знаком квадрата модуля к единице добавляется малая величина. В этом случае вычисление можно упростить согласно следующей формуле, справедливой для любой комплексной величины a много меньшей единицы

$$|1 + a|^2 = (1 + a)(1 + a^*) = 1 + a + a^* + |a|^2 \quad (241)$$

$$= 1 + 2Re(a) + |a|^2 \approx 1 + 2Re(a)$$

Интегрируя это выражение по всей площади приемника, найдем полную регистрируемую интенсивность:

$$\begin{aligned} \iint E_{\text{полн}} dx dy &= \iint E_0^2 dx dy + \iint 2 E_0^2(0) Re \frac{e^{ikr-ikz}}{ikr} = \\ &= E_0^2 \left(\int_0^{\pi R^2} dS + 2S(0) \int_0^{\pi R^2} \frac{\sin(kr - kz)}{kr} dS \right) \end{aligned} \quad (242)$$

Здесь принято, что приемник представляет собой круг радиусом R .

Учтем теперь также и то обстоятельство, что размеры приемника малы по сравнению с расстоянием между рассеивающей частицей и приемником, то есть при интегрировании по площади приемника координата z всегда много больше двух других координат

$$|x| \ll z, |y| \ll z. \quad (243)$$

Тогда для модуля радиус-вектора можно использовать следующее приближение

$$r \approx z + \frac{x^2 + y^2}{2z} \quad (244)$$

и экспоненциальная функция под знаком интеграла упростится

$$|E_0 + E_{\text{расс}}|^2 = E_0^2 \left\{ 1 + 2Re \frac{S(0)}{ikz} e^{\frac{ik}{2z}(x^2+y^2)} \right\} \quad (245)$$

Полная интенсивность тогда может быть найдена в результате следующего интегрирования

$$\iint E_{\text{полн}} dx dy = \iint E_0^2 \left\{ 1 + 2Re \frac{S(0)}{ikz} e^{\frac{ik}{2z}(x^2+y^2)} \right\} dx dy \quad (246)$$

Двойной интеграл по $dx dy$, с помощью которого определяется $C_{\text{экт(осл)}}$, содержит два интеграла Френеля, из которых каждый дает множитель

$$\sqrt{2\pi z / ik} \quad (247)$$

если пределы становятся бесконечными. В результате получаем

$$C_{\text{экт(осл)}} = \frac{4\pi}{k^2} \text{Re}\{S(0)\} \quad (248)$$

На первый взгляд требование, чтобы размеры приемника считались бесконечными, противоречит сделанному выше приближению, в котором размеры приемника считались малыми. На самом деле противоречия тут нет, так размеры приемника должны быть малы по сравнению с расстоянием до рассеивающего объекта z , в то время как большими они должны быть по сравнению с другим параметром, который будет определен ниже.

Оценим, при каких размерах приемника справедлива сделанная выше замена этих размеров на бесконечность в интеграле (246). Замена справедлива, если подынтегральная функция мала на верхнем пределе. В данном случае необходимо потребовать, чтобы велик был показатель экспоненты. Это действительно будет так, если размеры приемника больше, чем

$$\sqrt{z\lambda} \quad (249)$$

Поскольку длина волны в оптическом диапазоне порядка одного микрометра и меньше, а расстояние от приемника до объекта рассеяния порядка одного метра и больше, то указанный в (249) параметр много меньше, чем z , так что размер приемника может удовлетворять одновременно обоим требованиям. Например, для длины волны 0,5 мкм и расстояния 2 м размеры приемника должны быть больше одного миллиметра, чтобы в интегрирование в (246) можно было распространить до бесконечности и меньше одного сантиметра, чтобы было справедливо разложение (244). При большем расстоянии между рассеивающим объектом и приемником рассмотренные ограничения ослабляются.

Связь между сечением экстинкции и амплитудой рассеяния вперед, выраженная уравнением (248) носит название оптической теоремы. Эта

связь имеет общий характер и выполняется в самых разнообразных ситуациях, связанных с рассеянием волн, в том числе, в квантовой механике при рассмотрении рассеяния частиц. Оптическая теорема показывает, что причиной ослабления прошедшего излучения по сравнению с падающим является интерференция падающей волны с волной, рассеянной на нулевой угол, то есть вперед.

Рассмотрим теперь ослабление излучения в среде, содержащей множество рассеивающих наночастиц. Плоскопараллельный слой, содержащий множество одинаковых и одинаково ориентированных рассеивающих частиц, каждая из которых описывается амплитудной функцией $S(\theta, \varphi)$, освещается снизу. Пусть слой имеет толщину l и пусть на единицу объема приходится N частиц. Поле в точке A обусловлено рассеянием на всех частицах слоя, но волна в точке A , направленная вперед, подвергается когерентному влиянию только со стороны частиц в «активном объеме», который совпадает с несколькими центральными зонами Френеля, видимыми из точки A .

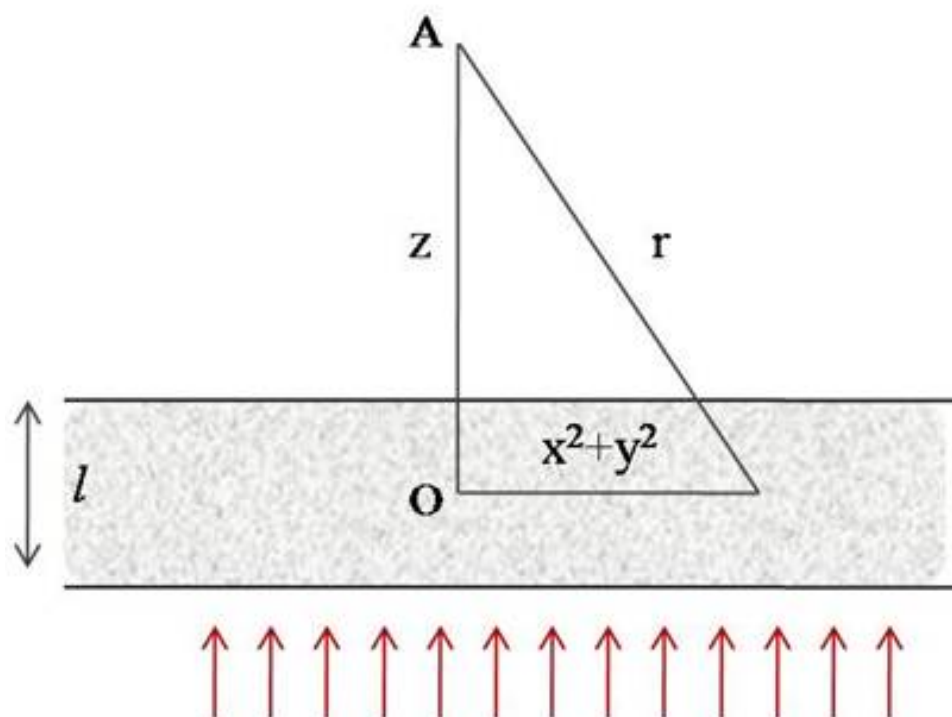


Рис. 17. Прохождение света через слой, содержащий металлические наночастицы

При достаточно большом расстоянии $AO=z$ вклад дают только малые углы. Полная амплитуда в точке A тогда будет:

$$E_{\text{полн}} = E_0 \left\{ 1 + S(0) \sum \frac{1}{ikr} e^{\frac{-ik}{2r}(x^2+y^2)} \right\}, \quad (250)$$

где суммирование распространяется на все частицы в «активном объеме». Если в слое равномерно распределено большое число одинаковых частиц с плотностью N , то суммирование по частицам можно заменить интегрированием по объему, в котором они находятся, по следующей формуле

$$\sum \rightarrow \int N dx dy dz. \quad (251)$$

Тогда, заменяя суммирование интегрированием в (250) получим:

$$E_{\text{полн}} = E_0 \left\{ 1 - \frac{2\pi}{k^2} N i S(0) \right\}. \quad (252)$$

Этот результат формально можно представить как влияния комплексного показателя преломления среды в целом. Если рассматриваемый слой заменить слоем из однородного вещества с комплексным показателем преломления $\tilde{m}$, близким к 1, то после прохождения слоя амплитуда волны умножится на

$$e^{-ikl(\tilde{m}-1)} = 1 - ikl(\tilde{m} - 1). \quad (253)$$

Сравнивая (252) и (253), получим

$$ikl(\tilde{m} - 1) = \frac{2\pi}{k^2} N i S(0) \quad (254)$$

Следовательно, формальный показатель преломления $\tilde{m}$ имеет значение

$$\tilde{m} = 1 - \frac{i2\pi}{k^3} N S(0). \quad (255)$$

Таким образом, амплитуда рассеяния вперед определяет не только полное сечение экстинкции одной частицы, но и эффективный показатель преломления среды, составленной из таких частиц.

4.5. Сечение поглощения для эллипсоидальной частицы с диэлектрической проницаемостью Друде-Лоренца.

Общее выражение для плотности мощности поглощенной в среде хорошо известно. Это средняя работа, совершаемая электрическим полем в единицу времени над зарядами, находящимися в единице объема среды. Вводя плотность электрического тока, получим стандартное выражение

$$\langle \vec{j} \cdot \vec{E} \rangle, \quad (256)$$

где угловые скобки обозначают усреднение по времени.

Для расчета мощности поглощения наночастицей это выражение надо проинтегрировать по ее объему. Результат удобно представить в следующем виде

$$Q = - \left\langle \vec{d} \cdot \frac{d\vec{E}}{dt} \right\rangle, \quad (257)$$

где d – дипольный момент, индуцированный в наночастице внешним переменным полем.

Поскольку переменные поля представляются их комплексными выражениями, результат усреднения имеет вид

$$Q = -\frac{1}{2} \operatorname{Re} \left(\vec{d} \cdot \frac{d\vec{E}^*}{dt} \right) = \frac{\omega}{2} \operatorname{Im}(\alpha) |\vec{E}|^2 \quad (258)$$

Принимая во внимание, что плотность потока энергии в падающей волне равна

$$\frac{c}{8\pi} |\vec{E}|^2, \quad (259)$$

находим сечение поглощения в виде

$$\sigma_{\text{поглощения}} = \frac{4\pi\omega}{c} \operatorname{Im}(\alpha) \quad (260)$$

Сечение рассеяния также можно рассчитать, если известна поляризуемость наночастицы. В отличие от сечения поглощения, которое определяется мнимой частью поляризуемости, сечение рассеяния пропорционально квадрату модуля поляризуемости

$$\sigma_{\text{рассеяния}} = \frac{8\pi|\alpha|^2 \omega^4}{3c^4} \quad (261)$$

Дипольный момент и поляризуемость эллипсоидальной частицы были рассчитаны ранее. Согласно выражению

$$d = \alpha E_0 = abcE_0 \frac{\varepsilon_2 - 1}{3(1 + (\varepsilon_2 - 1)L_a)} \quad (262)$$

обе величины пропорциональны объему наночастицы. Вследствие этого сечение поглощения оказывается пропорционально объему частицы, а сечение рассеяния - квадрату объема. Поэтому малые частицы поглощают значительно больше, чем рассеивают. В этом случае сечение экстинкции приблизительно равно сечению поглощения.

Используя для диэлектрической проницаемости материала наночастицы модель Друде

$$\varepsilon_2 = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\gamma)}, \quad (263)$$

найдем сечение поглощения эллипсоидальной наночастицей в вакууме

$$\begin{aligned} \sigma_{\text{поглощения}} &= \frac{V\omega_p^2\gamma}{c} \frac{\omega^2}{(\omega^2 - \omega_p^2 L)^2 + \gamma^2 \omega^2} = \\ &= \frac{V\omega_p^2\gamma}{c} \frac{1}{\left(\omega - \frac{\omega_p^2 L}{\omega}\right)^2 + \gamma^2} \Rightarrow \omega_{sp} = \omega_p \sqrt{L} \end{aligned} \quad (264)$$

В полном согласии с ожиданиями, сечение поглощения резонансно увеличивается при приближении частоты внешнего поля к частоте плазмона, локализованного в наночастице. Локализованный плазмон ведет себя в отношении реакции на внешнее возмущение как обычный осциллятор.

Интересно отметить, что затухание, входящее в модель Друде, не приводит к смещению частоты, на которой достигается максимум сечения поглощения, в то время как вещественная часть частоты собственных колебаний испытывает небольшое уменьшение, пропорциональное квадрату скорости релаксации. Такая зависимость резонансных частот от затухания также характерная для любого осциллятора.

Важно также отметить, что величина сечения поглощения в максимуме не зависит от формы частицы, а полностью определяется ее объемом и параметрами модели Друде – плазменной частотой и скоростью релаксации. Это означает, в частности, что максимальное сечение поглощения не зависит от того вдоль какой полуоси эллипсоида поляризовано внешнее поле. Разумеется, от ориентации зависит частота, на которой это максимальное значение достигается.

Аналогичным образом, сечение поглощения не будет изменяться, если, оставляя объем металлической наночастицы неизменным, изменять ее форму, например, вытянутость сфероида, и одновременно подстраивать частоту внешнего поля с тем, чтобы она оставалась в резонансе с частотой собственных коллективных электронных возбуждений наночастицы.

При помещении эллипсоидальной наночастицы в среду с диэлектрической проницаемостью отличной от единицы часть этих свойств утрачивается. Резонансная зависимость сечения поглощения от частоты внешнего поля сохраняется и в этом случае

$$\sigma_{\text{поглощения}} = \frac{V\omega_p^2\gamma}{c} f(\varepsilon_1, L) \frac{\omega^2}{(\omega^2 - \omega_{sp}^2)^2 + \gamma^2\omega^2}$$

$$\omega_{sp} = \omega_p \sqrt{\frac{L}{\varepsilon_1 - L(\varepsilon_1 - 1)}}$$

$$f(\varepsilon_1, L) = \frac{\varepsilon_1^{3/2}}{[\varepsilon_1 - L(\varepsilon_1 - 1)]^2} \quad (265)$$

однако максимальное значение сечения поглощения зависит от частоты, на которой достигается резонанс.

Для иллюстрации оптических свойств металлических наноструктур рассмотрим некоторые примеры. Примеры будут основаны как на диэлектрических постоянных реальных металлов, так и на идеализированной диэлектрической постоянной гипотетического металла, полностью подчиняющегося модели Друде. Конкретный численный пример будет относиться к Друде-металлу с плазменной частотой $7,36 \cdot 10^{15} \text{ с}^{-1}$ и скоростью релаксации $0,147 \cdot 10^{15} \text{ с}^{-1}$. Как и во всем предыдущем рассмотрении, здесь приведены именно круговые частоты (ω), которые принято измерять в обратных секундах. Численные значения циклических частот (ν) в 2π раз меньше, чем круговых. Циклические частоты принято измерять в Гц.

Указанные выше численные значения параметров модели Друде подобраны таким образом, чтобы, как это будет видно из дальнейшего, частота плазмона, локализованного в наночастице из металла с такими параметрами, совпадала с частотой оптического излучения на длине волны 600 нм при условии, что показатель преломления окружающей частицу среды равен 1,5. На рис. 19 приведена зависимость вещественной части диэлектрической проницаемости от частоты. Видно, что вещественная часть диэлектрической проницаемости отрицательна для всех частот, меньших плазменной частоты. На плазменной частоте она обращается в ноль и затем медленно нарастает, стремясь при больших частотах к единице.

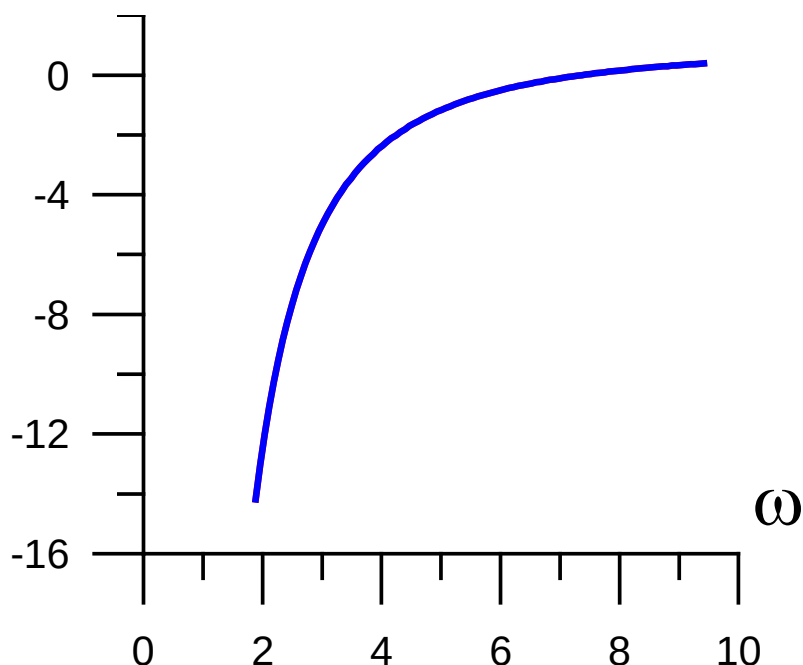


Рис. 19. Зависимость вещественной части диэлектрической проницаемости Друде-металла от частоты. Диэлектрическая проницаемость безразмерна, а частота отложена в единицах, соответствующих 10^{15} с^{-1} .

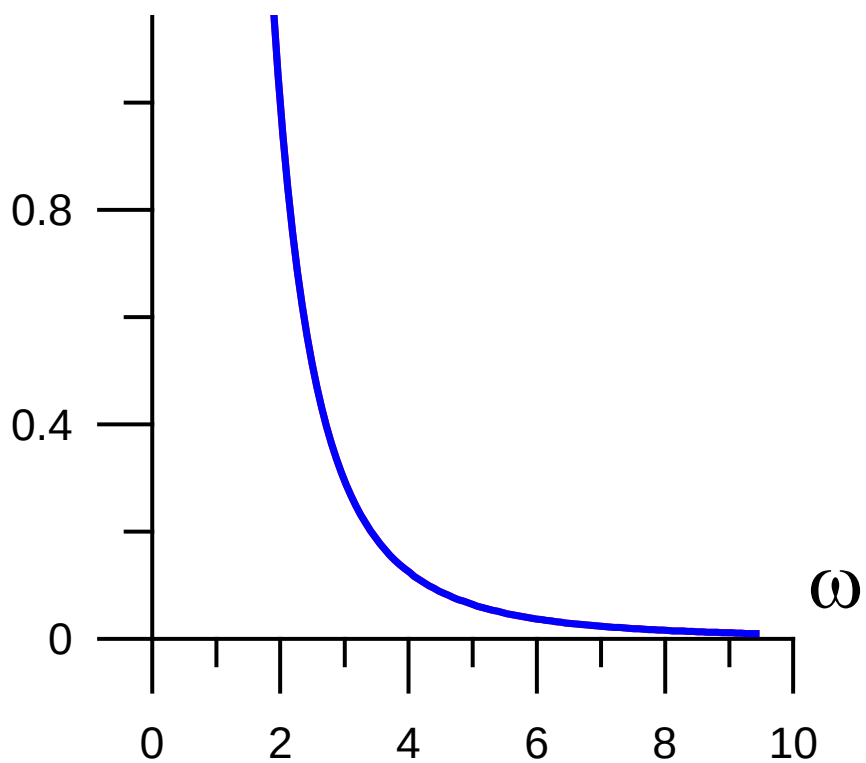
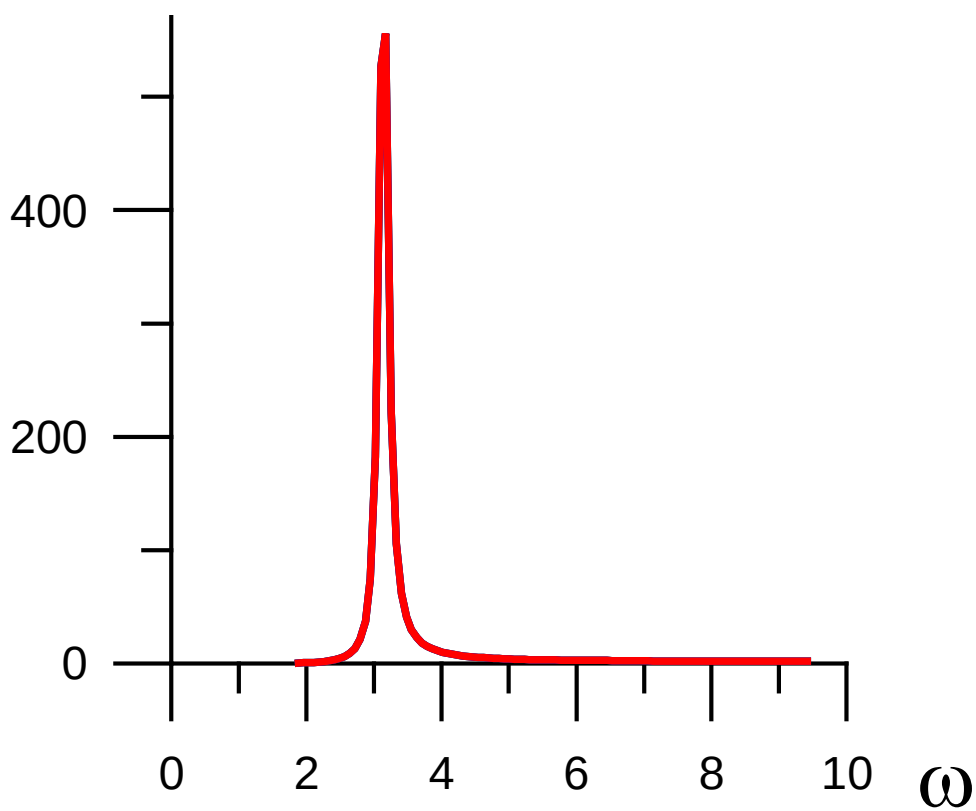
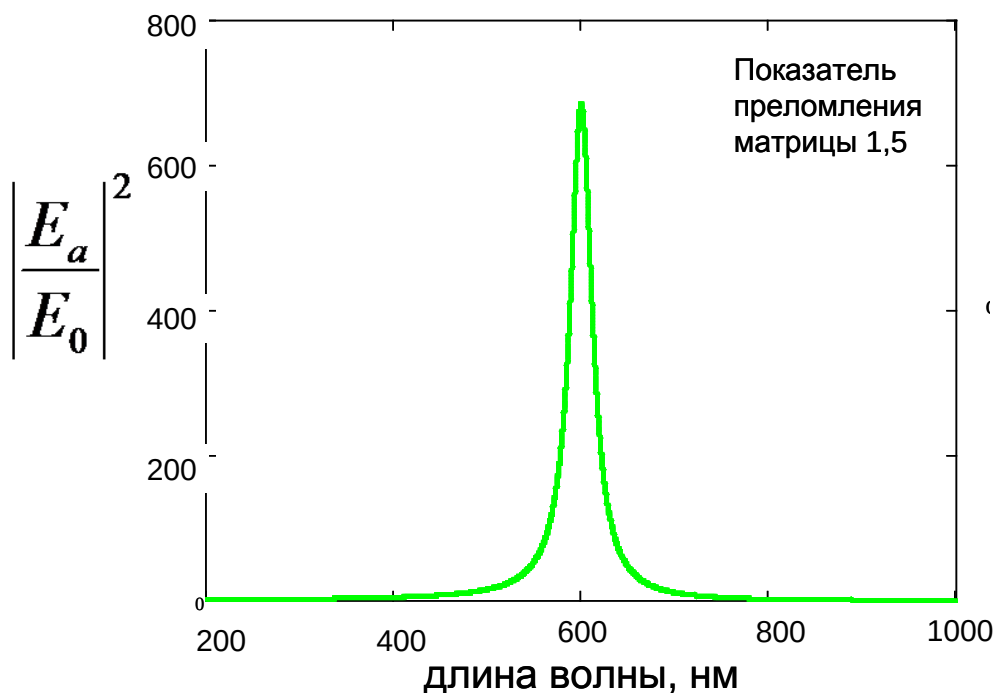


Рис. 20. Зависимость мнимой части диэлектрической проницаемости Друде-металла от частоты. Диэлектрическая проницаемость безразмерна, а частота отложена в единицах, соответствующих 10^{15} с^{-1} .



(a)



(б)

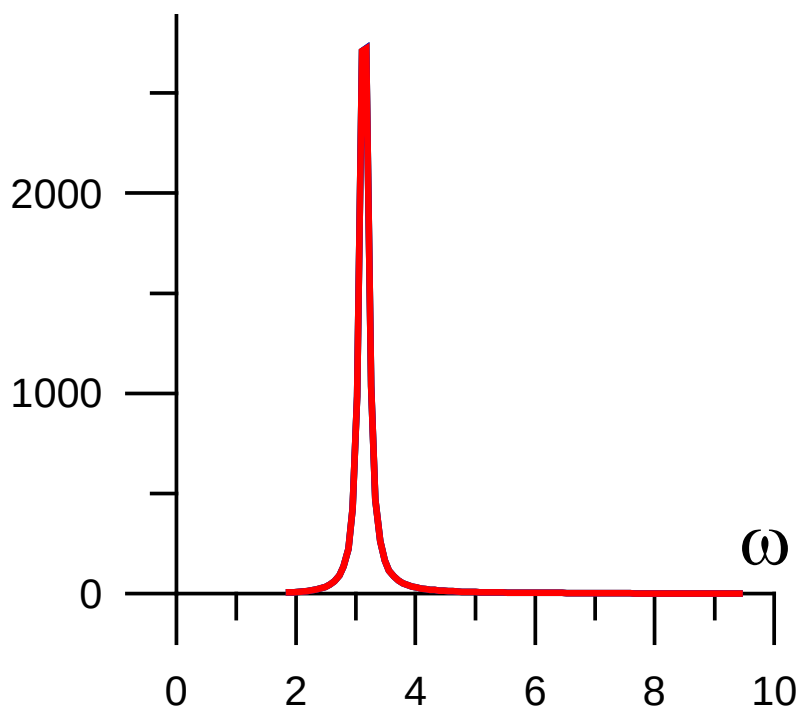
Рис. 21. (а) - коэффициент увеличения плотности энергии электрического поля внутри частицы по сравнению с аналогичной величиной в падающей электромагнитной волне для шара, радиус которого много меньше длины волны в зависимости от частоты. Диэлектрическая проницаемость соответствует модели Друде. Коэффициент безразмерен, а частота отложена в единицах, соответствующих 10^{15} с^{-1} ; (б) – то же в зависимости от длины волны

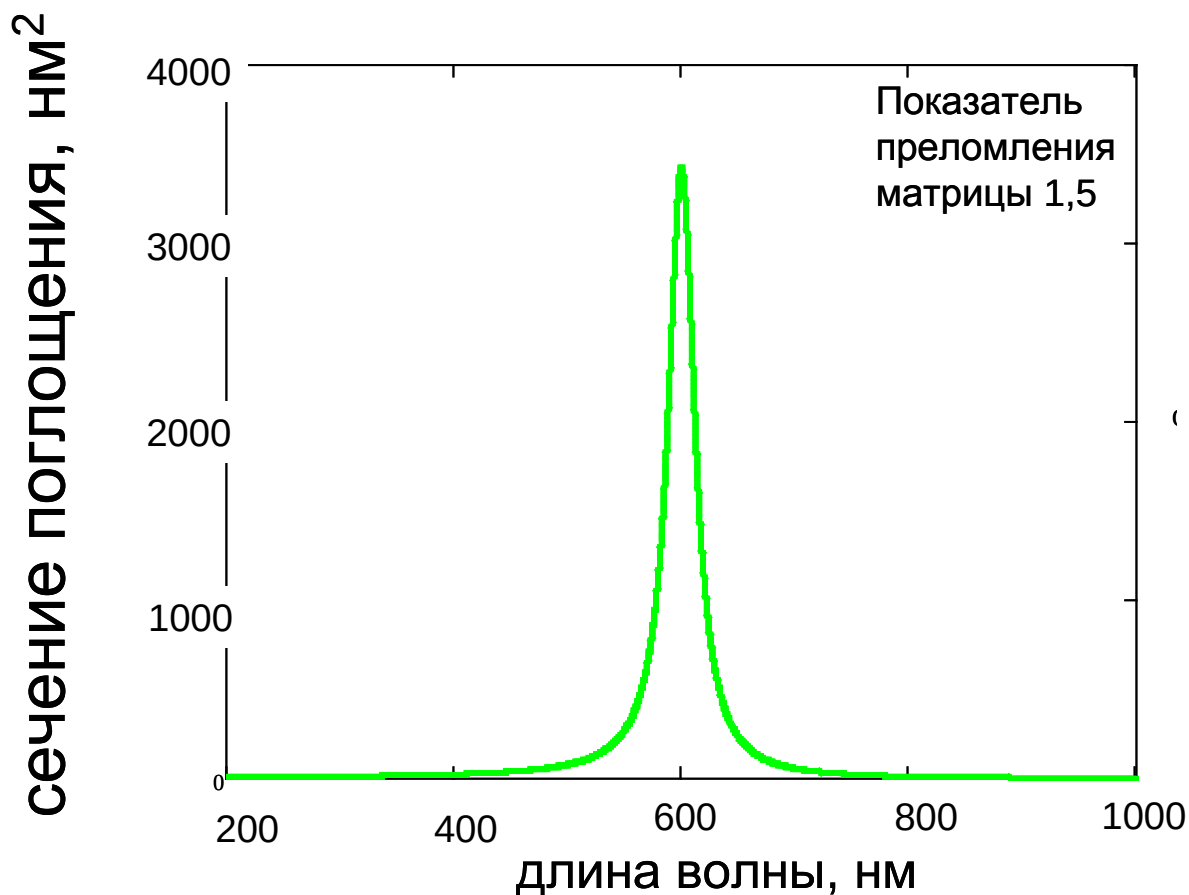
На рис. 20 приведена зависимость мнимой части диэлектрической проницаемости от частоты. Она положительна при всех частотах, как это и должно быть для равновесного вещества, в котором все возмущения со временем затухают, а не усиливаются. Никаких характерных особенностей на плазменной частоте мнимая часть диэлектрической проницаемости не имеет. Важно, однако, подчеркнуть, что она заметно меньше единицы, и это является условием проявления плазменных резонансов.

На рис. 21 представлена зависимость коэффициента усиления плотности энергии электрического поля внутри шара по сравнению с аналогичной величиной в падающей электромагнитной волне. Радиус шара не имеет значения, необходимо только, чтобы он был меньше длины волны электромагнитного излучения, соответствующего данным частотам. Очевидно, что при совпадении частоты поля с частотой локализованного в шаре плазмона плотность энергии электрического поля в нем многократно возрастает. Частота локализованного плазмона в корень из трех меньше плазменной частоты, заложенной в диэлектрическую постоянную

модельного Друде-металла. Кратность усиления поля определяется величиной мнимой части диэлектрической постоянной.

На рис. 22 представлена зависимость от частоты сечения поглощения шара из Друде-металла радиусом 10 нм. Из графика видно, сечение резонансно возрастает при приближении частоты падающего излучения к частоте локализованного в шаре плазмона.



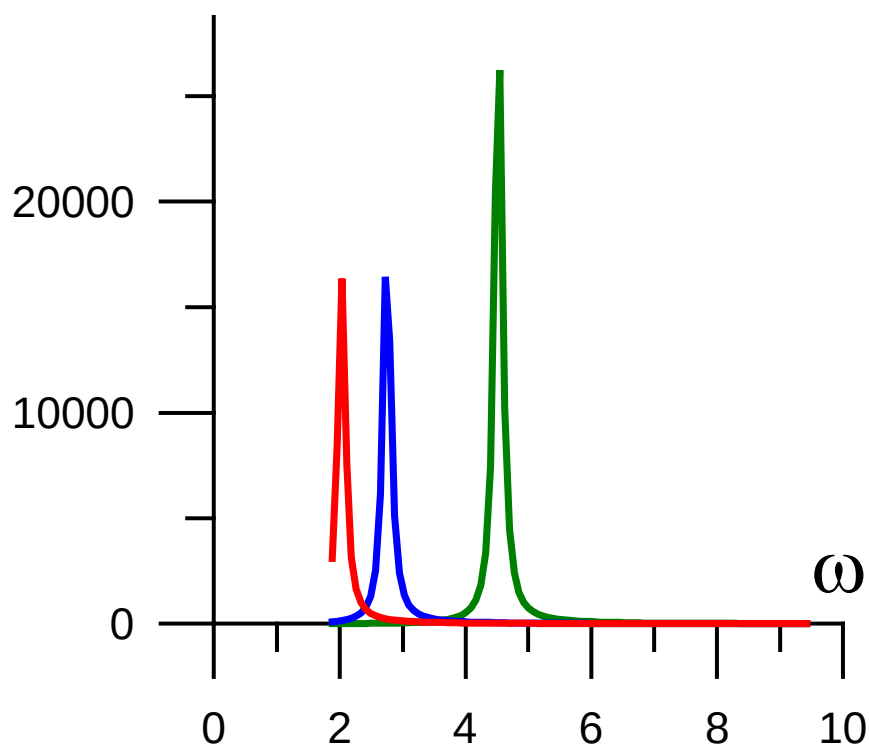


(б)

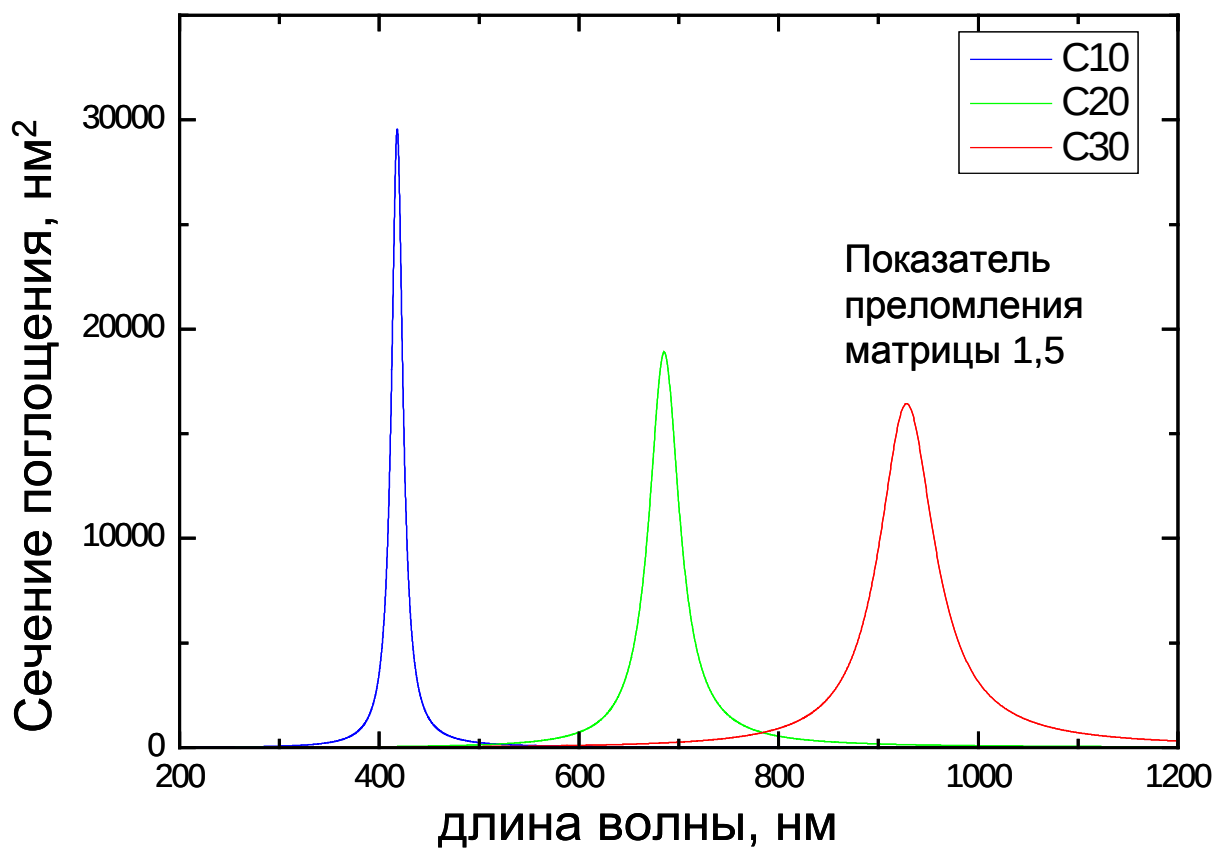
Рис. 22. (а) - зависимость сечения поглощения шара из Друде-металла от частоты. Радиус шара 10 нм. Сечение представлено в нм^2 , а частота отложена в единицах, соответствующих 10^{15} с^{-1} ; (б) то же в зависимости от длины волны.

Ширина резонанса определяется релаксационной константой, заложенной в диэлектрическую постоянную модельного Друде-металла. Видно также, что сечение поглощения в максимуме многократно превышает геометрическое поперечное сечение шара, которое равно в данном случае 314 нм^2 . Увеличение сечения поглощения связано с возбуждением плазмона и позволяет металлической наночастице выполнять роль антенны, собирающей энергию падающего излучения с площади, значительно превышающей ее геометрические размеры.

На рис. 23 представлена зависимость сечения поглощения эллипсоида с полуосями 10, 20 и 30 нм. Из рисунка видно, что плазмонный резонанс, который в шарообразной частице был трехкратно вырожден, расщепился на три отдельных резонанса, которые могут быть возбуждены только при соответствующей поляризации падающего излучения.



(a)



(б)

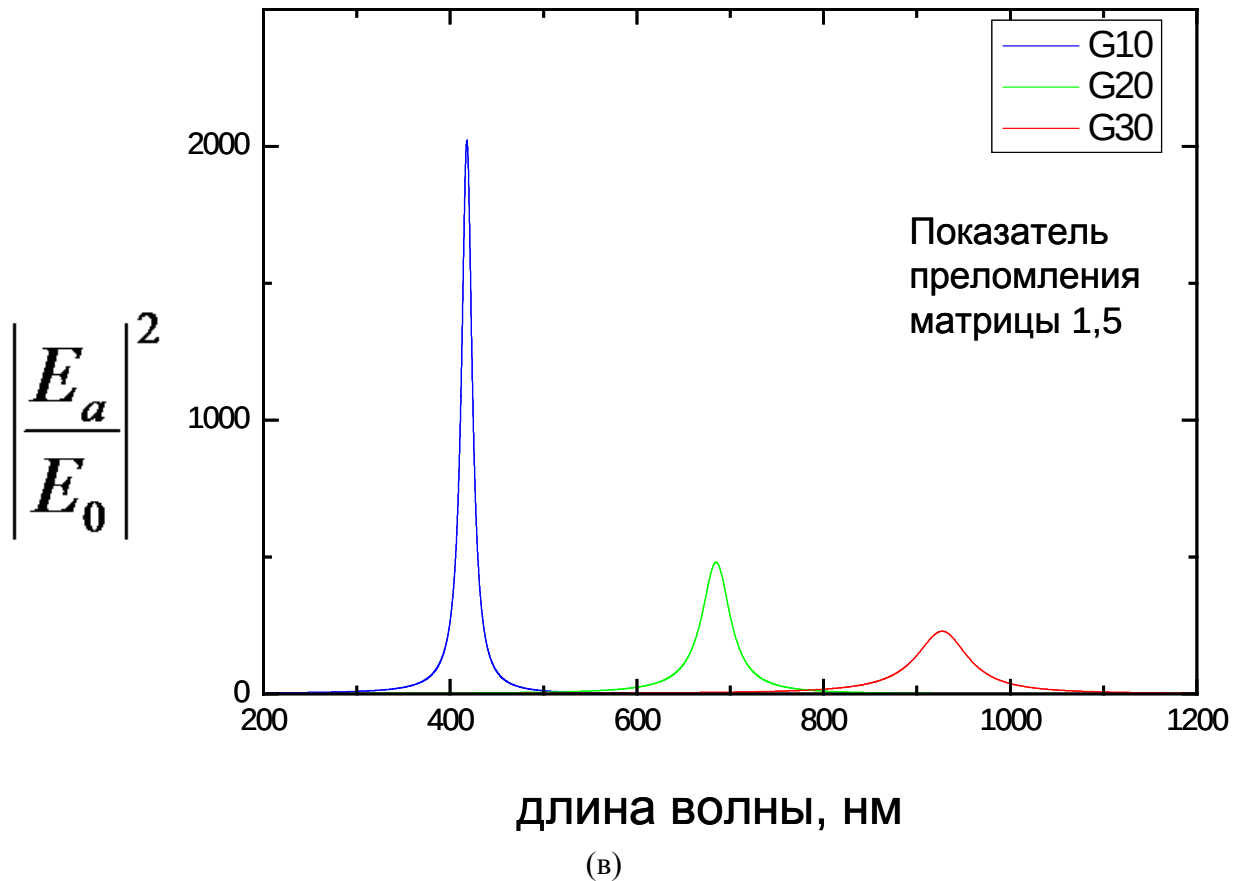


Рис. 23. (а) - зависимость сечения поглощения эллипсоида с полуосями 10, 20 и 30 нм из Друде-металла от частоты. Сечение представлено в нм^2 , а частота отложена в единицах, соответствующих 10^{15} с^{-1} ; (б) то же, но в зависимости от длины волны излучения; (в) – усиление внутреннего поля.

4.6. Отсутствие отраженной волны при падении света на границу раздела двух сред под углом Брюстера

Хорошо известно, что выполнение граничных условий на границе раздела двух сред с разными показателями преломления приводит к появлению отраженной волны. Действительно, если бы отраженной волны не было, то на амплитуду прошедшей волны было бы наложено сразу два независимых условия, в соответствии с тем, что на границе раздела должны быть непрерывны касательные к ней компоненты, как вектора напряженности электрического поля, так и вектора индукции магнитного поля. В общем случае у системы из двух уравнений с одной неизвестной решений не существует. Поэтому переход излучения из одной среды в другую обычно сопровождается появлением в первой среде еще и отраженной волны. Появление отраженной волны приводит к тому, что в

системе появляется вторая неизвестная – амплитуда отраженной волны, что и позволяет удовлетворить двум граничным условиям одновременно.

На рис. 24 схематически показано необходимость появления отраженной волны при прохождении света из одной среды в другую.

Это не означает, однако, что не существует таких условий, при которых отраженная волна отсутствует. И такие условия известны. При отражении света, поляризованного в плоскости падения, под углом Брюстера коэффициент отражения равен нулю.

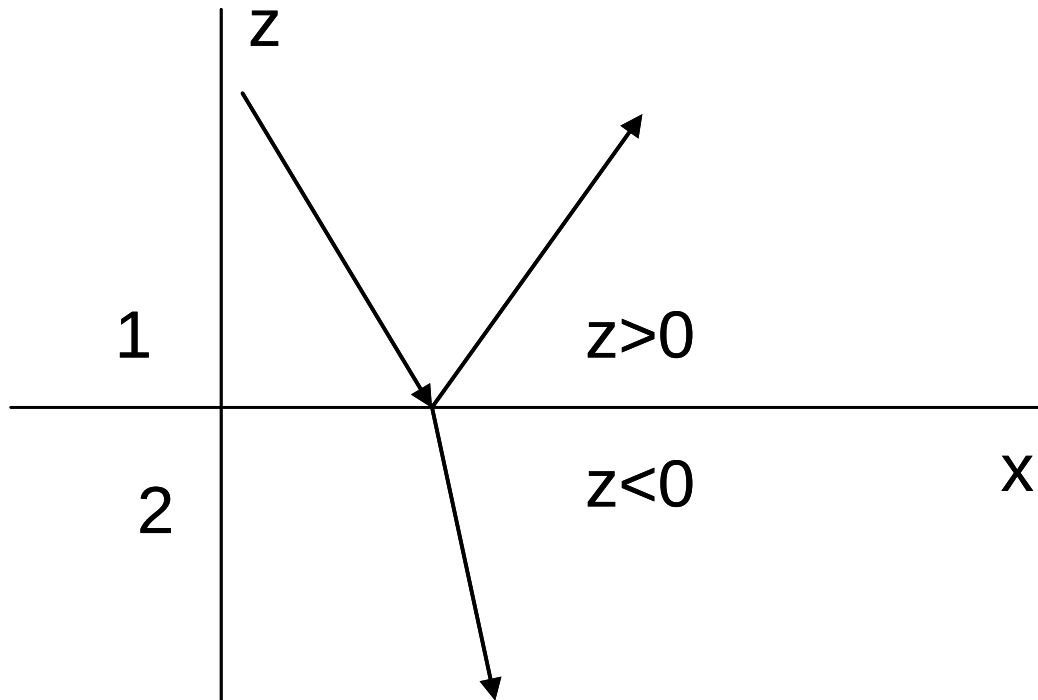


Рис. 24. Прохождение света из одной среды в другую, как правило, сопровождается появлением в первой среде отраженной волны.

Таким образом, при этом исключительном угле оба граничных условия удовлетворяются при наличии только одной, проходящей волны. Величина угла находится из условия, что коэффициенты обоих уравнений, которым надо удовлетворить, пропорциональны друг другу.

$$\begin{aligned}
 1) \quad E_x^{(1)} = E_x^{(2)}; \quad 2) \quad B_y^{(1)} = B_y^{(2)} \quad \Rightarrow \quad \frac{k_z^{(1)}}{\varepsilon^{(1)}} = \frac{k_z^{(2)}}{\varepsilon^{(2)}} \\
 k_x^2 + \left(k_z^{(1)}\right)^2 = \varepsilon^{(1)} \left(\frac{\omega}{c}\right)^2; \quad k_x^2 + \left(k_z^{(2)}\right)^2 = \varepsilon^{(2)} \left(\frac{\omega}{c}\right)^2
 \end{aligned}
 \tag{266}$$

Раскрывая записанные равенства, находим угол Брюстера

$$\frac{(k_z^{(1)})^2}{(\varepsilon^{(1)})^2} = \frac{(k_z^{(2)})^2}{(\varepsilon^{(2)})^2} \Rightarrow (\varepsilon^{(1)})^2 \left[\varepsilon^{(2)} \left(\frac{\omega}{c} \right)^2 - k_x^2 \right] = (\varepsilon^{(2)})^2 \left[\varepsilon^{(1)} \left(\frac{\omega}{c} \right)^2 - k_x^2 \right]$$

$$k_x^2 = \left(\frac{\omega}{c} \right)^2 \frac{\varepsilon^{(1)} \varepsilon^{(2)}}{\varepsilon^{(1)} + \varepsilon^{(2)}}; \quad (k_z^{(1)})^2 = \left(\frac{\omega}{c} \right)^2 \frac{\varepsilon^{(1)}}{\varepsilon^{(1)} + \varepsilon^{(2)}} \quad (267)$$

$$\operatorname{tg}(\varphi) = \frac{k_x}{k_z} = \sqrt{\frac{\varepsilon^{(2)}}{\varepsilon^{(1)}}}$$

На рис. 25 схематически показано отсутствие отраженной волны при падении света поляризованного в плоскости падения, на границу раздела сред под углом Брюстера

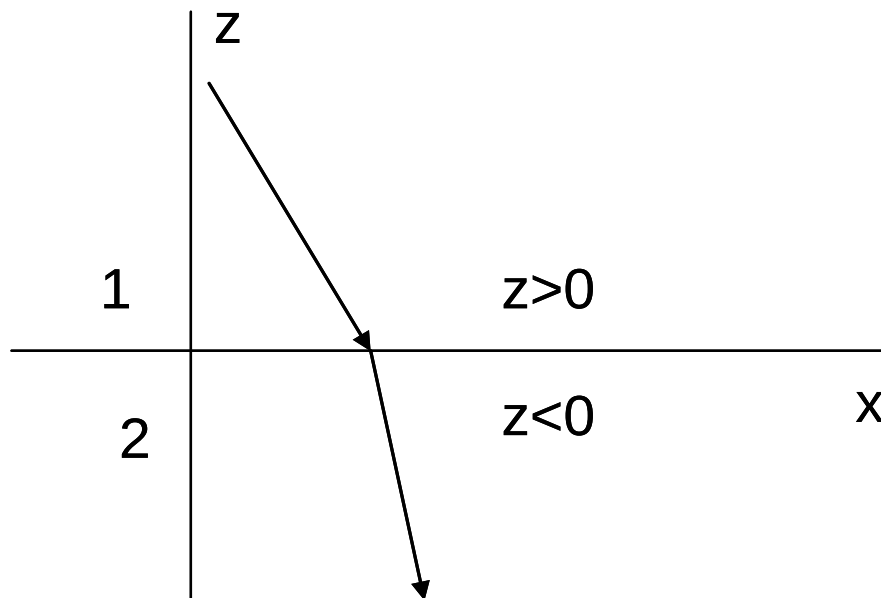


Рис. 25. При падении света, поляризованного в плоскости падения, на границу раздела сред под углом Брюстера отраженная волна отсутствует.

Таким образом, угол Брюстера исключителен в том отношении, что при падении света под таким углом граничные условия удовлетворяются одной только проходящей волной.

4.7. Поверхностный плазмон на плоской поверхности металла.

Возбуждение поверхностного плазмона на плоской границе металла и диэлектрического материала с положительной диэлектрической

проницаемостью аналогично ситуации с отражением света под углом Брюстера в том отношении, что при возбуждении поверхностного плазмона в каждой сред возбуждается только одна мода электромагнитного поля, а именно та, которая затухает в обе стороны от границы раздела.

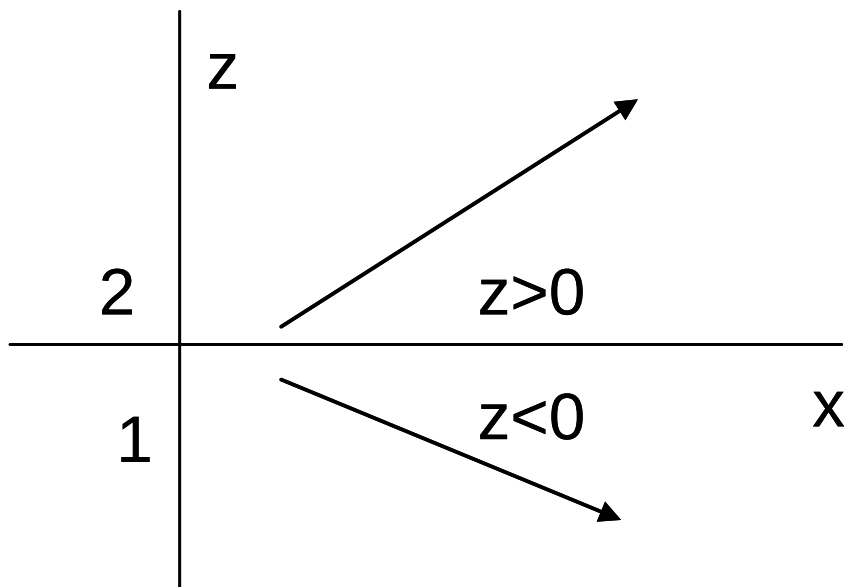


Рис. 26. Подобно тому, как при угле Брюстера существуют только две распространяющиеся волны: падающая и прошедшая, на поверхности металла могут сосуществовать две р-поляризованные волны, затухающие как в металл, так и в диэлектрик.

На рис. 26 схематически показано, что при возбуждении поверхностного плазмона коллективные электронные возбуждения затухают в обе стороны от границы.

По аналогии с рассмотрением, проведенным для угла Брюстера, в случае поверхностного плазмона получаем следующие соотношения для проекций волновых векторов в металле с отрицательной диэлектрической проницаемостью и в диэлектрике с положительной диэлектрической проницаемостью

$$\begin{aligned} \varepsilon^{(1)} < 0; \quad \varepsilon^{(2)} > 0; \quad |\varepsilon^{(1)}| > \varepsilon^{(2)} \Rightarrow k_x = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{|\varepsilon^{(1)}| \varepsilon^{(2)}}{|\varepsilon^{(1)}| - \varepsilon^{(2)}}} \\ k_z^{(1)} = i \frac{\omega}{c} \frac{|\varepsilon^{(1)}|}{\sqrt{|\varepsilon^{(1)}| - \varepsilon^{(2)}}} \\ k_z^{(2)} = -i \frac{\omega}{c} \frac{\varepsilon^{(2)}}{\sqrt{|\varepsilon^{(1)}| - \varepsilon^{(2)}}} \end{aligned} \quad (268)$$

Разумеется, проекция волнового вектора на плоскость раздела, как и частота, имеет общее значение в обеих средах, так как иначе выполнение граничных условий во всех точках границы одновременно невозможно.

Вещественное значение проекции волнового вектора на плоскость раздела означает, что волна распространяется вдоль границы раздела. Чисто мнимые поперечные компоненты волновых имеют разные знаки по обе стороны от границы раздела, обеспечивая затухание амплитуды коллективных электронных колебаний при удалении от границы.

4.8. Возбуждение поверхностных плазмонов. Конфигурации Отто и Кречмана.

Как было показано выше, поверхностный плазмон возникает при одновременном выполнении двух условий. Во-первых, одна из сред должна обладать отрицательной диэлектрической проницаемостью, с тем, чтобы в ее объеме невозможно было распространение электромагнитных волн. Во-вторых, проекция волнового вектора на плоскость раздела должна превышать модуль волнового вектора во второй среде. Это, кажущееся на первый взгляд абсурдным, требование на самом деле всегда выполняется при полном внутреннем отражении, так как квадрат проекции волнового вектора на направление, перпендикулярное к границе раздела, отрицателен. Таким образом, возбуждение поверхностного плазмона на плоской границе раздела возможно только в условиях полного внутреннего отражения. Для реализации этих условий было предложено две конфигурации, носящие имена предложивших их ученых, Отто и Кречмана. Обе конфигурации показаны на рис. 27.

В обеих конфигурациях используется стеклянная призма. Как показано на рис. 27, свет, проникший в призму, снижает свою фазовую скорость,

поскольку показатель преломления стекла больше единицы. В результате, его длина волны сокращается (частота, естественно, не изменяется), а модуль волнового вектора увеличивается.

При падении прошедшего в призму излучения на ее гипотенузную грань под углом, большим угла полного внутреннего отражения, проекция волнового вектора на плоскость раздела тоже оказывается больше модуля волнового вектора излучения в воздухе. Таким образом, остается только приблизить к гипотенузной грани призмы металлическую поверхность, чтобы создались условия для возбуждения поверхностного плазмона.

В конфигурации Отто для эффективного возбуждения плазмона поверхность металла необходимо удерживать вблизи гипотенузной грани призмы на фиксированном малом расстоянии. Это затруднение обойдено в конфигурации Кречмана. Здесь вместо поверхности сплошного металла использован его тонкий слой, нанесенный непосредственно на призму. Разумеется, и в этом случае поверхностный плазмон возбуждается на границе металла с воздухом, а не на границе металла со стеклом, поскольку в стекле все волны остаются распространяющимися, а не затухающими.

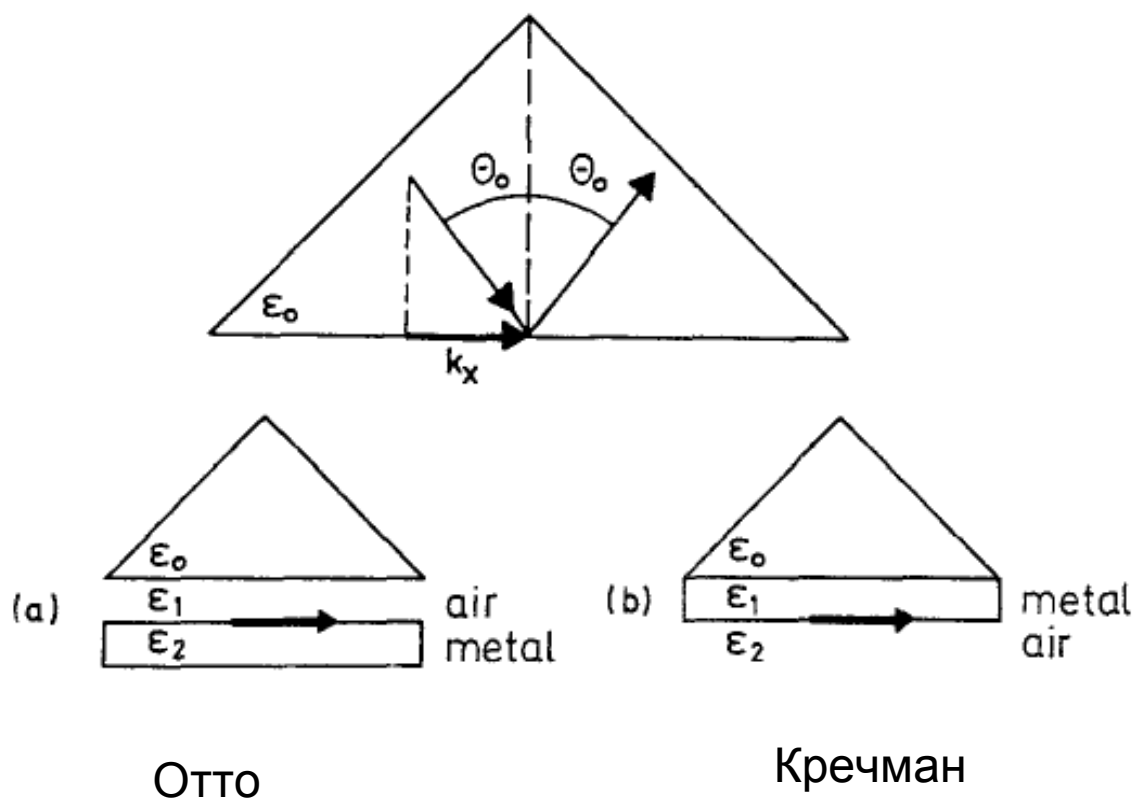


Рис. 27. Возбуждение поверхностных плазмонов светом

Конфигурация Кречмана нашла широкое применение в биосенсорах. Это применение основано на резком падении коэффициента отражения при возбуждении поверхностного плазмона. Как показано на рис. 28, при углах, больших угла полного внутреннего отражения, коэффициент отражения очень близок к единице.

Однако при еще больших углах падения, в примере, приведенном на рисунке, в районе 42,5 градуса, начинается эффективное возбуждение поверхностного плазмона. В этом случае структура поля в металлическом слое полностью изменяется. Вместо экспоненциального уменьшения амплитуды коллективных электронных осцилляций в направлении от призмы к воздуху, происходит экспоненциальное нарастание этой амплитуды. В точном резонансе максимум амплитуды перемещается на поверхность раздела металл-воздух.

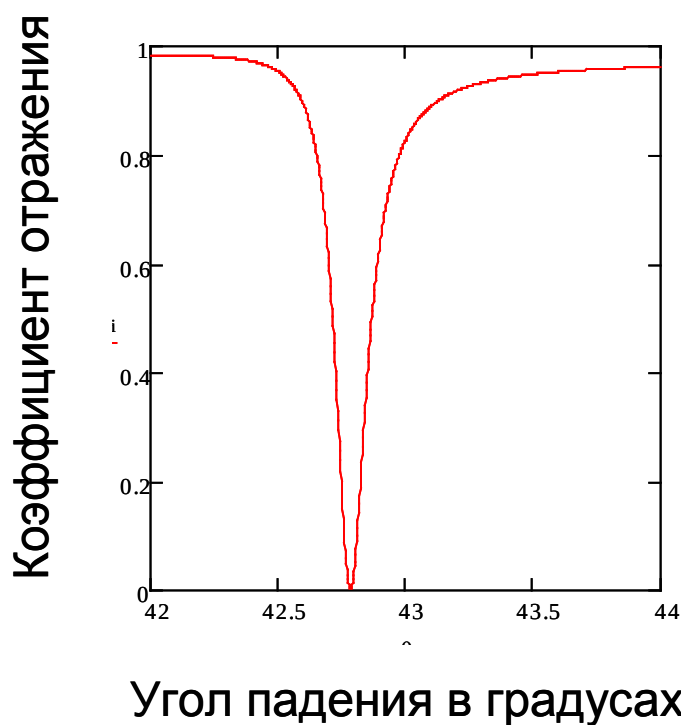


Рис. 28. Зависимость коэффициента отражения от угла падения в конфигурации Кречмана, используемой в биосенсорах.

Несмотря на то, что в воздухе по-прежнему возбуждается только эванесцентная волна, и никакого переноса энергии через границу металл-воздух не происходит, полное внутренне отражение нарушается, так как энергия падающего излучения поглощается в тонком металлическом слое.

Насколько сильно будет нарушено полное внутреннее отражение, зависит от толщины металлического слоя. Оптимальный выбор толщины соответствует нескольким десяткам нанометров. При этом отражение при определенном угле может обратиться в ноль.

При больших углах условия эффективного возбуждения поверхностного плазмона нарушаются, амплитуда коллективных электронных осцилляций в металлическом слое падает и полное внутреннее отражение восстанавливается. Ширина провала зависит от мнимой части диэлектрической проницаемости металла, или, в модели Друде, от скорости релаксации. Наноразмерные пленки из серебра и золота, у которых скорости релаксации малы, позволяют наблюдать очень узкие провалы. В биосенсорах используется зависимость угла, при котором наблюдается провал в коэффициенте отражения, диэлектрической проницаемости среды, с которой контактирует металлический слой.

На рисунке показана схема биосенсора, основанного на возбуждении плазмонного резонанса в конфигурации Кречмана.

В биологических применениях с поверхностью металлической пленки, как правило, контактирует водный раствор (1), поэтому предпочтительно использовать золотые пленки (3), наиболее устойчивые в химическом отношении.

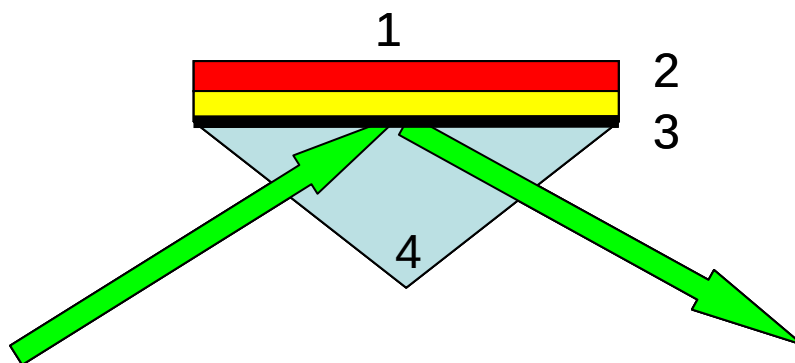


Рис. 29. Схема биологического сенсора. 1 – раствор, 2 - слой адсорбированных молекул, 3 - слой золота или серебра, 4 - стеклянная призма.

Толщина золотой пленки выбирается такой, чтобы провал в коэффициенте отражения при резонансном угле доходил до нуля. При отсутствии в растворе биологических молекул резонансный угол, при котором резко падает коэффициент отражения, определяется показателем преломления чистой воды, который равен 1,33. При прокачке через сенсор раствора органических молекул часть из них адсорбируется на металлической поверхности. Поскольку показатель преломления слоя

молекул больше, чем у воды, резонансный угол изменяется. Благодаря узости провала этот метод очень чувствителен и может быть использован для регистрации очень тонких слоев адсорбированных молекул.

К сожалению, разница в показателях преломления различных органических молекул очень мала и не может быть использована для их идентификации. Практически все органические молекулы обладают показателем преломления, близким к 1,4. Разница между показателем преломления слоя органических молекул, адсорбированных молекул и показателем преломления воды достаточно велика, чтобы по сдвигу резонансного значения угла зафиксировать адсорбцию очень тонких слоев органических молекул, однако определить, какие именно молекулы адсорбировались, таким образом невозможно. Кроме того, сама адсорбция органических молекул к золоту, обусловленная, в основном, Ван-дер-Ваальсовым взаимодействием невелика. Поэтому поверхность золотой пленки подвергается химической модификации. На ее поверхности с помощью ковалентной химической связи закрепляются молекулы, которые могут селективно связывать те молекулы, для определения которых предназначен сенсор.

Глава 5. Получение и фотоиндуцированная модификация плазмонных наноструктур

5.1. Щелочные металлы

Хорошими плазмонными свойствами обладают все щелочные металлы. Вещественная и мнимая части диэлектрической постоянной натрия приведены на рис. 30 и рис. 31.

На рисунках 32 и 33 для сравнения приведены в том же масштабе вещественная и мнимая части диэлектрической проницаемости идеального Друде-металла, использованного в качестве примера выше. Видно, что зависимость от частоты диэлектрической постоянной натрия очень близка к идеальной зависимости для Друде-металла. Небольшое увеличение мнимой части диэлектрической проницаемости в области 400 нм, связанное с влиянием межзонного поглощения, не отражается на плазмонных свойствах наночастиц натрия.

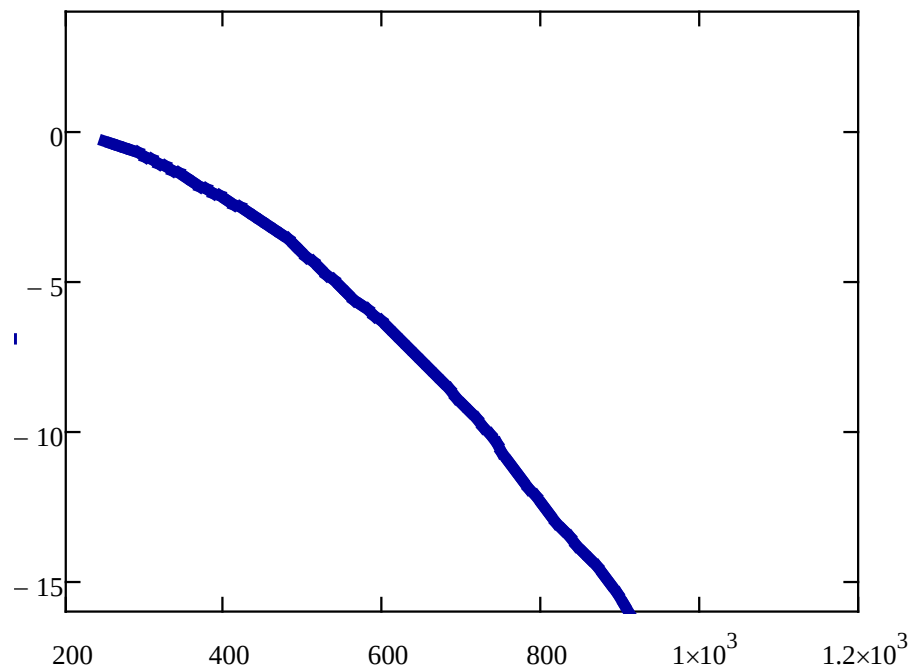


Рис. 30. Зависимость вещественной части диэлектрической постоянной натрия от длины волны. Диэлектрическая проницаемость безразмерна, длина волны отложена в нанометрах

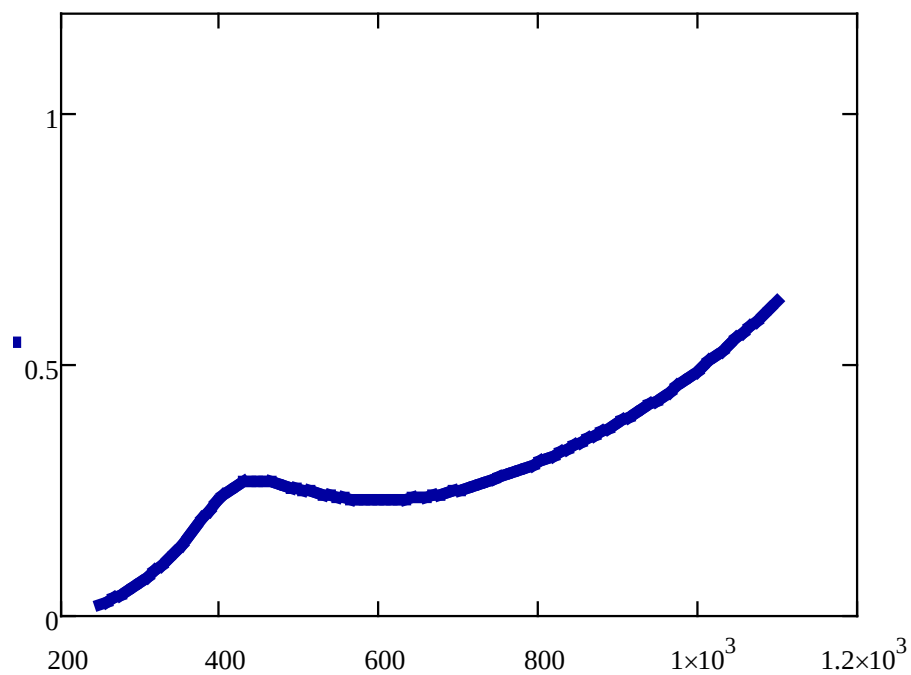


Рис. 31. Зависимость мнимой части диэлектрической постоянной натрия от длины волны. Диэлектрическая проницаемость безразмерна, длина волны отложена в нанометрах

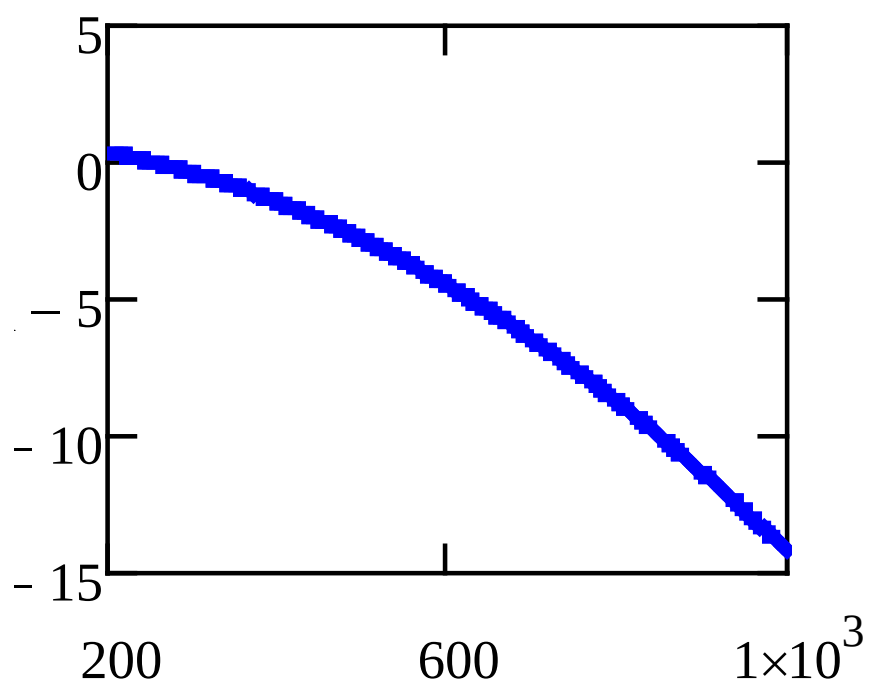


Рис. 32. Зависимость вещественной части диэлектрической идеального Друде-металла от длины волны. Диэлектрическая проницаемость безразмерна, длина волны отложена в нанометрах

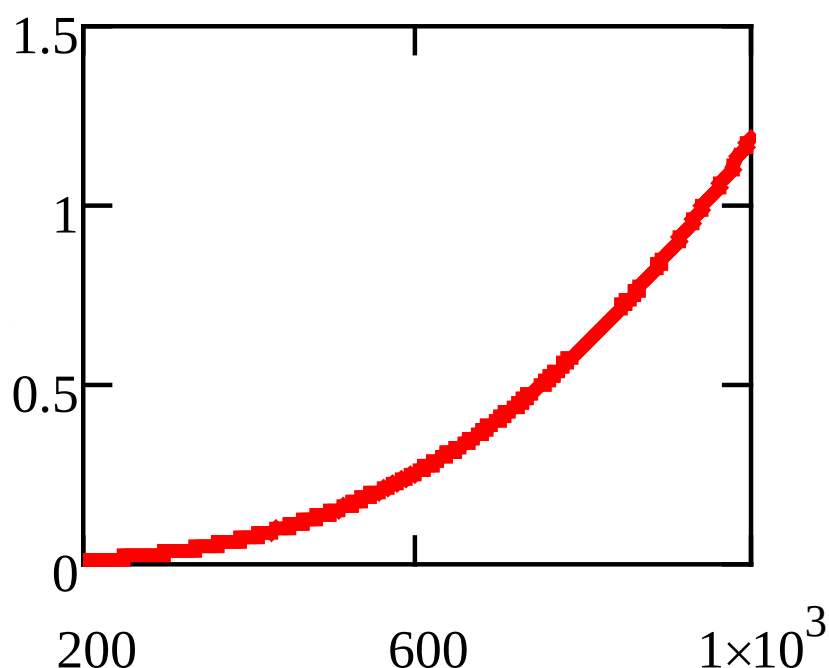


Рис. 33. Зависимость мнимой части диэлектрической постоянной натрия от длины волны. Диэлектрическая проницаемость безразмерна, длина волны отложена в нанометрах

Гранулированные металлические пленки, образованные наночастицами щелочных металлов, легко получают в условиях вакуума и проявляют отчетливые плазмонные резонансы.

На рисунке 34 приведен спектр экстинкции натриевой пленки на подложке из сапфира. Пленка получена в отпаянной вакуумированной стеклянной кювете путем испарения натрия на сапфировое окно кюветы.

Отчетливо виден мощный резонанс в области 800 нм, обусловленный усиленным плазмонным поглощением в металлических наночастицах. Большая ширина плазмонного резонанса обусловлена тем, что при самоорганизации металлического осадка на сапфировой подложке образуются частицы различных размеров и форм. В то время как размер частиц, при условии, что они остаются малыми по сравнению с длиной волны излучения, слабо сказывается на частоте плазмонного резонанса, положение плазмонного резонанса критическим образом зависит от формы частиц. Исходя из вида спектра экстинкции, приведенного на рис. 34, можно заключить, что на поверхности сапфира образуются наночастицы натрия, различной степени сжатия в направлении нормали к поверхности подложки. Согласно проведенному выше анализу спектров плазмонного

поглощения металлических наночастиц сфероидальной формы, это приводит к разбросу резонансных частот плазмонных возбуждений в таких частицах.

Таким образом, основным механизмом уширения спектров плазмонного поглощения в самоорганизованных гранулированных металлических пленках является неоднородное уширение, связанной с разбросом резонансных частот плазмонных возбуждений.

Гранулированные пленки из щелочных металлов служат прекрасным объектом исследования, так как сочетают ярко выраженные плазмонные свойства с восприимчивостью к различным световым воздействиям.

К сожалению, они не нашли пока практического применения, из-за их высокой реакционной способности.

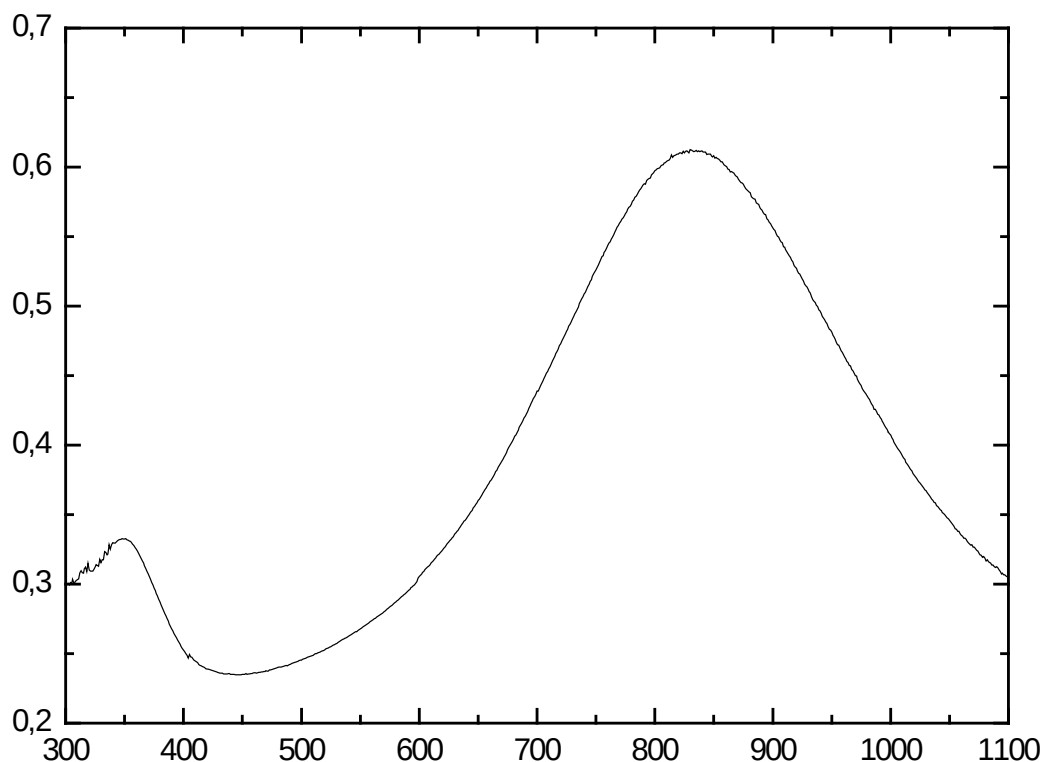


Рис. 34. Спектр экстинкции гранулированной пленки натрия, состоящей из наночастиц различных форм и размеров на сапфировой подложке. По вертикальной оси отложена оптическая плотность, а по горизонтальной оси длина волны в нанометрах

5.2. Благородные металлы

Из металлов, которые могут быть использованы на практике, наиболее привлекательными свойствами обладают серебро и золото и, до некоторой степени, медь. Золото наиболее устойчиво к внешним воздействиям и, кроме того, оно биологически совместимо. Поэтому оно широко используется в качестве плазмонного материала, несмотря на то, что его плазмонные свойства несколько хуже, чем у серебра из-за влияния межзонных переходов, которые в серебре расположены при более высоких частотах и, поэтому, меньше влияют на его плазмонные характеристики.

Для получения гранулированной пленки серебра, состоящей из отдельных наночастиц, диэлектрическая подложка помещается в вакуумную камеру, а серебро нагревается в специальном тигле, испаряется и затем конденсируется на подложке.

Общий вид вакуумной камеры высоковакуумной установки и упрощенная схема ее внутреннего устройства показаны на рис. 35 и 36, соответственно.

Рост тонких пленок обычно происходит по одному из трех сценариев, названных по именам исследователей, которые их предложили.

1. Если рост пленки происходит послойно, то есть сперва образуется монослой адсорбированных частиц, который затем покрывается следующим слоем толщиной в один атом, то говорят о послойном или двумерном росте по механизму Франка – ван дер Мерве.



Рис. 35. Общий вид установки для нанесения тонких пленок методом физического напыления в вакууме. Криогенный насос обеспечивает создание безмасляного вакуума на уровне 10^{-7} торр. Конструкция вакуумной камеры включает два кварцевых окна, позволяющих облучать подложку в процессе нанесения слоев

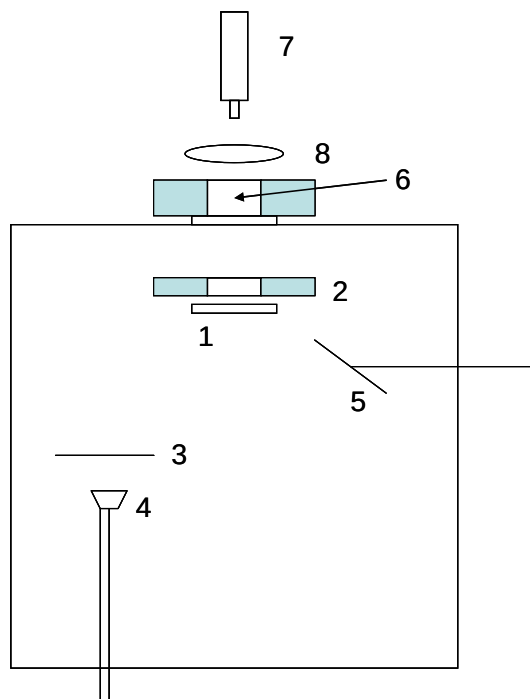


Рис. 36. Схема установки для нанесения тонких пленок методом физического напыления в вакууме. 1 – образец, 2 – нагреватель образца, 3

– заслонка, 4 – тигель, 5 – кварцевые микровесы, 6 – кварцевое окно, 7 – непрерывный полупроводниковый лазер, 8 - фокусирующая линза

2. В противоположность этому, механизм Фольмера – Вебера предполагает возникновение и рост трехмерных металлических островков, в то время как часть поверхности подложки остается свободной от адсорбированных атомов

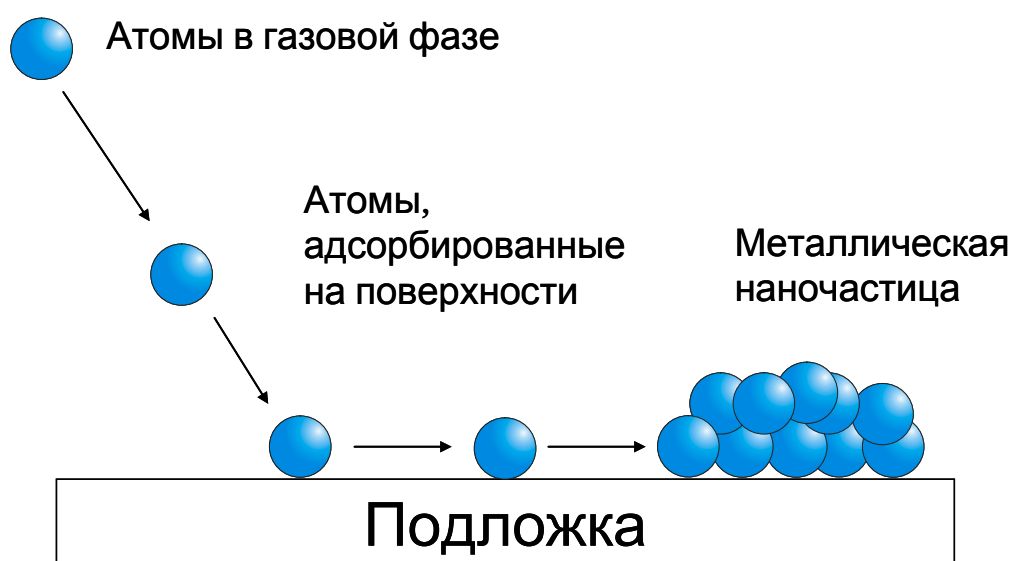


Рис. 37. Рост металлической наноструктуры по механизму Фольмера-Вебера

3. Механизм Странского – Крастанова представляет собой промежуточный случай, когда сильное взаимодействие с подложкой первых из осажденных атомов приводит к образованию монослоя, но в дальнейшем поверх монослоя растет пленка из трехмерных островков.

Для получения гранулированных металлических пленок, состоящих из наночастиц, обладающих плазмонными резонансами, наиболее подходящим механизмом роста является механизм Фольмера-Вебера. Сначала отдельные атомы серебра адсорбируются на поверхности сапфира, захватываются поверхностным потенциалом притяжения и начинают диффундировать по поверхности. Часть этих атомов достигает на поверхности особых центров с более сильным притяжением и закрепляется на них, а другие присоединяются к уже закрепленным атомам.

Таким образом, начинается рост металлических наночастиц. Размер и форма образующихся металлических наночастиц определяется длительностью и скоростью напыления. Рост металлических наночастиц по механизму Фолмера-Вебера схематически изображен на рис. 37.

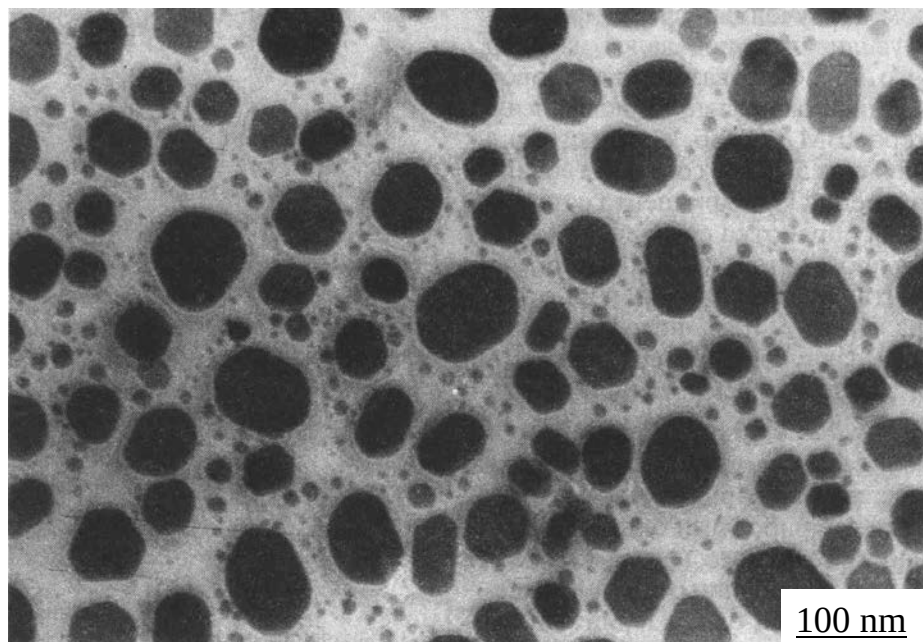


Рис. 38. Изображение наночастиц индия (In), полученное в просвечивающем электронном микроскопе.

Размеры образующихся металлических наноструктур слишком малы для того, чтобы их можно было исследовать с помощью обычного оптического микроскопа. Поэтому для изображения таких структур применяются другие методы, в частности, сканирующая и просвечивающая электронная микроскопия, а также атомно-силовая микроскопия. На рис. 38 приведен пример изображения гранулированной пленки индия. Изображение получено в просвечивающем электронном микроскопе.

Из рисунка видно, пленка состоит из отдельных наночастиц, различных размеров и форм. Изображения, полученные в просвечивающем электронном микроскопе, позволяют судить только о проекции формы частицы на плоскость подложки, но сами изображения получаются достаточно четкими и информативными. Следует отметить, что приготовление образцов для просвечивающей электронной микроскопии очень трудоемкий процесс, включающий в себя перенос частиц с

подложки, на которой они образовались, на специальные углеродные пленки прозрачные для электронного пучка.

Сканирующая электронная микроскопия также обладает достаточным пространственным разрешением для изображения металлических наноструктур. Поскольку в сканирующем электронном микроскопе электронный пучок отражается от поверхности образца, а не проходит сквозь него, гранулированная металлическая пленка может быть исследована без отрыва ее от подложки, на которой она была образована. Основной проблемой при исследовании металлических наноструктур на диэлектрических подложках методом сканирующей электронной микроскопии является зарядка образца, возникающая из-за его низкой проводимости. Эта трудность, однако, может быть преодолена путем подбора параметров электронного пучка.

Другой способ уменьшить зарядку поверхности состоит в предварительном нанесении на подложку прозрачного проводящего слоя. Как было показано выше, наличие свободных электронов, необходимое для того, чтобы материал обладал проводимостью на постоянном токе, само по себе не приводит непременно к непрозрачности материала в оптическом диапазоне частот. Если концентрация свободных электронов мала, то малой будет и плазменная частота, а при частотах выше плазменной, как было показано ранее, материал становится прозрачным. В технологическом отношении особенно привлекательными оказались пленки из двойного оксида индия и олова, которые нашли широкое применение при создании прозрачных проводящих слоев.

Несмотря на то, что точных оценок высоты наноструктур сканирующая электронная микроскопия не дает, само изображение создает отчетливый трехмерный эффект. Это связано с тем, что рассеяние электронов существенно зависит от ориентации поверхности частицы по отношению к направлению их движения. Пример изображения гранулированной серебряной пленки в сканирующем электронном микроскопе приведен на рис.39.

Атомно-силовая микроскопия также позволяет получать изображения металлических наноструктур на диэлектрических подложках. Поскольку атомно-силовая микроскопия не использует заряженных частиц, создание проводящих слоев не требуется, и металлические наноструктуры могут быть исследованы непосредственно на тех диэлектрических подложках, на которых они были получены. Достоинством атомно-силовой микроскопии как метода исследования гранулированных металлических пленок является возможность получения достоверной информации об их размерах в направлении нормали к поверхности подложки. В то же время разрешение в направлении,

параллельном поверхности подложки, которое определяется радиусом закругления зонда, оказывается недостаточным и отдельные наночастицы на таких изображениях выглядят слипшимися. Пример изображения гранулированной серебряной пленки на кварце, полученного в атомно-силовом микроскопе, приведен на рис. 40.

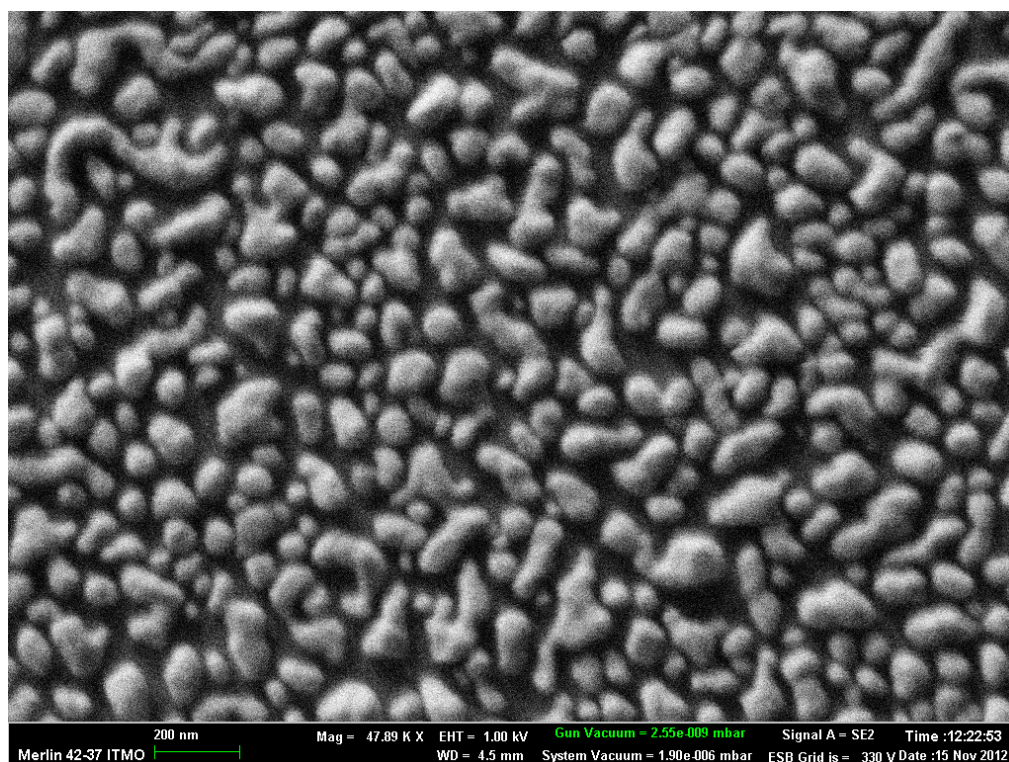


Рис. 39. Изображение гранулированной серебряной пленки, полученное с помощью сканирующего электронного микроскопа.

На рис. 41 приведен спектр гранулированной серебряной пленки, полученной в результате вакуумного осаждения проводящей подложке из сложного оксида индия и олова. После термического напыления пленки в вакууме она была прогрета при 200 градусах Цельсия в течение 2 часов.

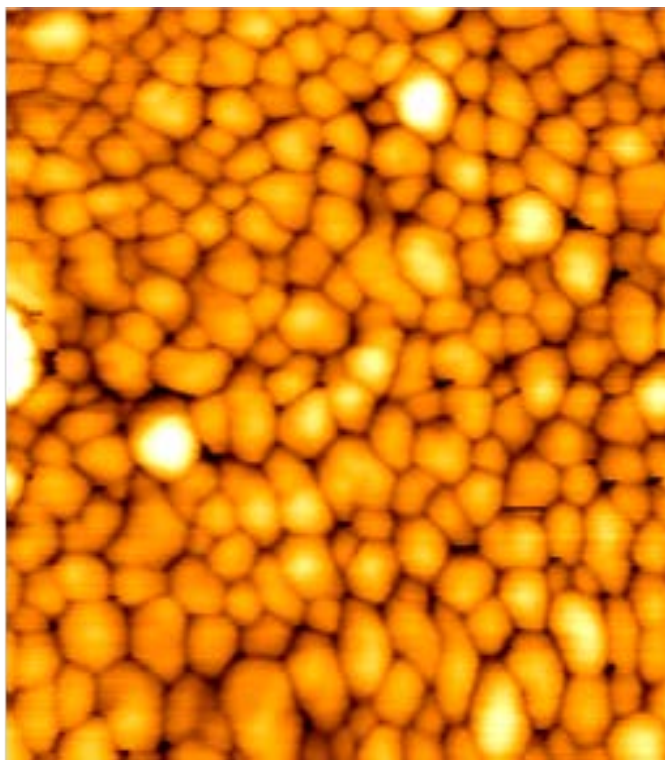


Рис. 40. Изображение гранулированной серебряной пленки на кварце, полученное в атомно-силовом микроскопе. Полная длина развертки составляет 500 нм.

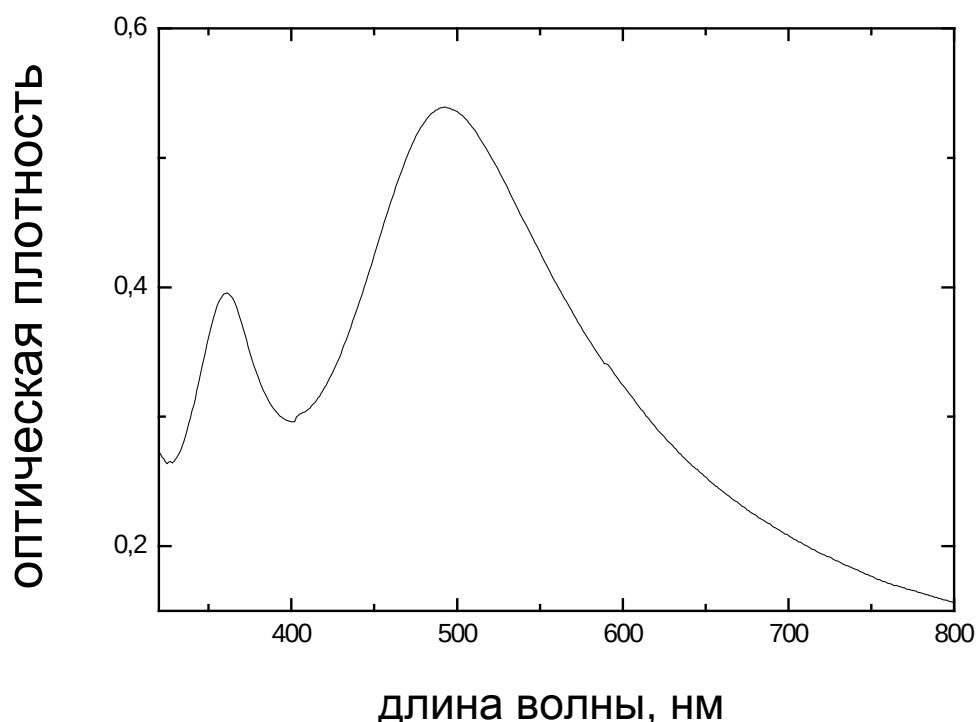


Рис. 41. Спектр экстинкции гранулированной пленки серебра, состоящей из наночастиц различных форм и размеров на прозрачной проводящей подложке из сложного оксида индия и олова.

Для оценки плазмонных характеристик выбранного металла необходимо знать зависимость его диэлектрической проницаемости от частоты. Такие сведения можно найти в литературе. В ряде случаев приводятся оптические постоянные: показатель преломления n и показатель поглощения k , которые связаны с вещественной ε' и мнимой ε'' частями диэлектрической проницаемости $\varepsilon = \varepsilon' + i\varepsilon''$ по формулам

$$\begin{aligned}\varepsilon' &= n^2 - k^2 \\ \varepsilon'' &= 2nk\end{aligned}\quad (269)$$

К литературным данным следует относиться с определенной осторожностью, поскольку на результаты измерений могут влиять условия, в которых они были проведены. Для серебра наиболее надежными считаются результаты измерений, опубликованные в работе P.B.Jonson, R.W. Christy. Optical Constants of the Nobel Metals // Phys. Rev. B. 1972. V. 6. P. 4370 – 4379. В указанной работе измерения были проведены на пленке серебра, полученной в результате вакуумного напыления при высокой скорости осаждения. Высокая скорость напыления

способствует образованию однородной сплошной пленки и получению надежных данных, относящихся к объемным свойствам металла, в то время как при малой скорости напыления образуется гранулированная пленка, свойства которой, как мы видели, существенно зависят от ее микроструктуры.

Ниже приведены оптические постоянные серебра из указанной выше работы. В первой колонке даны длины волн в нанометрах, во второй колонке – показатель преломления, а в третье – показатель поглощения.

Длина волны	n	k	Длина волны	n	k
151.20	0.99300	0.653	719.34	0.14601	4.66547
162.34	0.93871	0.82054	730.48	0.14788	4.74826
173.48	0.94541	0.96603	741.62	0.14666	4.83375
184.62	0.97974	1.09479	752.76	0.14544	4.91924
195.76	1.04124	1.19986	763.90	0.14422	5.00473
206.90	1.12693	1.27081	775.04	0.14300	5.09022
218.04	1.19247	1.29556	786.18	0.14343	5.17855
229.18	1.23641	1.30947	797.32	0.14386	5.26688
240.32	1.27155	1.33397	808.46	0.14429	5.35521
251.46	1.31314	1.35	819.60	0.14472	5.44354
262.60	1.36557	1.35	830.74	0.14623	5.53065
273.74	1.43001	1.31594	841.88	0.14962	5.6156
284.88	1.48822	1.22709	853.02	0.15302	5.70055
296.02	1.51966	1.06059	864.16	0.15642	5.7855
307.16	1.40316	0.73451	875.30	0.15982	5.87045
318.30	0.90494	0.50909	886.44	0.16336	5.95499
329.44	0.41397	0.77142	897.58	0.16909	6.0335
340.58	0.25522	1.1416	908.72	0.17481	6.112
351.72	0.21645	1.38865	919.86	0.18054	6.19051
362.86	0.19011	1.57959	931.00	0.18626	6.26901
374.00	0.19779	1.66051	942.14	0.19199	6.34752
385.14	0.19363	1.7815	953.28	0.19771	6.42602
396.28	0.17872	1.90784	964.42	0.20173	6.50467
407.42	0.17300	2.03871	975.56	0.20567	6.58333
418.56	0.16823	2.16506	986.70	0.20960	6.66198
429.70	0.15958	2.27967	997.84	0.21353	6.74063
440.84	0.15739	2.38159	1008.98	0.21746	6.81929
451.98	0.14977	2.48903	1020.12	0.22140	6.89794
463.12	0.14138	2.59493	1031.26	0.22533	6.9766
474.26	0.13383	2.69561	1042.40	0.22846	7.05684

485.40 0.13111 2.79107	1053.54 0.23142 7.13742
496.54 0.13000 2.88531	1064.68 0.23438 7.21799
507.68 0.13000 2.98754	1075.82 0.23734 7.29856
518.82 0.12990 3.08723	1086.96 0.24031 7.37913
529.96 0.12941 3.17634	1098.10 0.24327 7.45971
541.10 0.12829 3.26576	1109.24 0.24623 7.54028
552.24 0.12420 3.35668	1120.38 0.24919 7.62085
563.38 0.12011 3.4476	1131.52 0.25400 7.70152
574.52 0.12040 3.53497	1142.66 0.26169 7.78235
585.66 0.12082 3.62225	1153.80 0.26937 7.86317
596.80 0.12314 3.70713	1164.94 0.27706 7.944
607.94 0.12692 3.7902	1176.08 0.28475 8.02482
619.08 0.13069 3.87326	1187.22 0.29244 8.10564
630.22 0.13382 3.9645	1198.36 0.30013 8.18647
641.36 0.13688 4.05647	1209.50 0.30782 8.26729
652.50 0.13995 4.14843	1220.64 0.31550 8.34812
663.64 0.14000 4.2377	1231.78 0.32319 8.42894
674.78 0.14000 4.32693	1242.92 0.37324 8.41264
685.92 0.14000 4.41616	1254.06 0.55412 8.09632
697.06 0.14161 4.50046	1265.20 0.73500 7.78
708.20 0.14381 4.58296	

5.3. Дополнительные причины уширения плазмонных резонансов

Процессы релаксации в объемном материале связаны с теми же процессами, которые определяют сопротивление постоянному току. Кроме того, заметный вклад в оптические постоянные дают межзонные переходы. Их можно включить в базовую модель, если в диэлектрическую постоянную, заданную по модели Друде, ввести зависящее от частоты дополнительное слагаемое. Оптические постоянные реальных металлов, если они корректно измерены, правильно передают процессы, происходящие в массивных образцах металла с учетом, как вклада свободных электронов, так и межзонных переходов.

В то же время, существует ряд специфических процессов, приводящих к дополнительному уширению плазмонных резонансов, которые принципиально не могут быть учтены в оптических постоянных массивного материала. Прежде всего, это радиационное уширение. Для малых металлических частиц оно относительно мало, но по мере роста размеров частицы начинает играть все большую роль, так как его вклад в ширину плазмонного резонанса пропорционален объему наночастицы.

Излучение электромагнитных волн колеблющимся диполем, при возбуждении локализованного в наночастице плазмона сопровождается уменьшение энергии колебаний на величину энергии, уносимой излученными волнами, как это схематически показано на рис. 42.

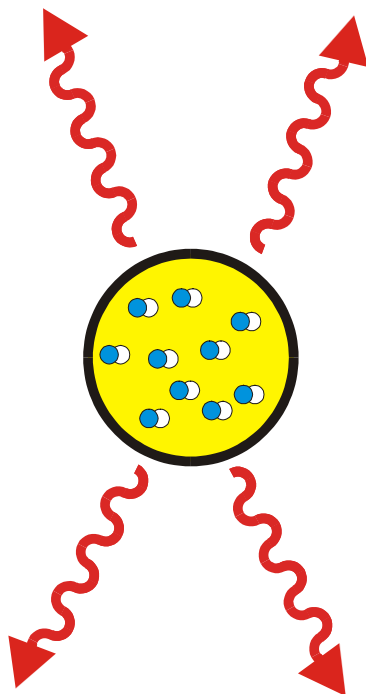


Рис. 42. Коллективное движение электронов в металлической наночастице создают осциллирующий дипольный момент, который излучает электромагнитные волны.

Количественно действие излучения на диполь можно учесть, введя дополнительное электрическое поле, которое описывает реакцию излучения на сам колеблющийся диполь. Это дополнительное поле пропорционально третьей производной от дипольного момента по времени и для гармонически колеблющегося диполя с частотой ω равно

$$E_{rad} = \frac{2}{3} i \left(\frac{\omega}{c} \right)^3 P \quad (270)$$

Складывая это дополнительное поле с внешним полем, получим эффективное поле, действующее на диполь. Тогда уравнение для поляризации примет вид

$$P = \alpha[E + E_{rad}] \quad (271)$$

Решая его, найдем

$$P = \frac{\alpha}{1 - \frac{2}{3}i\left(\frac{\omega}{c}\right)^3 \alpha} E \quad (272)$$

Таким образом, учет излучения диполя приводит к появлению дополнительного затухания плазмонных резонансов, локализованных в металлических наночастицах, которое принципиально не входит в оптические постоянные объемного материала. Поскольку радиационное затухание пропорционально объему наночастиц, его учет становится особенно существенным, если размеры наночастиц превышают 50 нм.

Другой специфический для наночастиц механизм уширения плазмонных резонансов связан с рассеянием электронов на поверхности наночастицы. Он становится особенно существенным, если размеры частицы становятся меньше чем длина свободного пробега электрона в объемном материале. В этом случае размер частицы становится тем максимальным расстоянием, которое электрон может пролететь без рассеяния, что схематически показано на рис. 43.

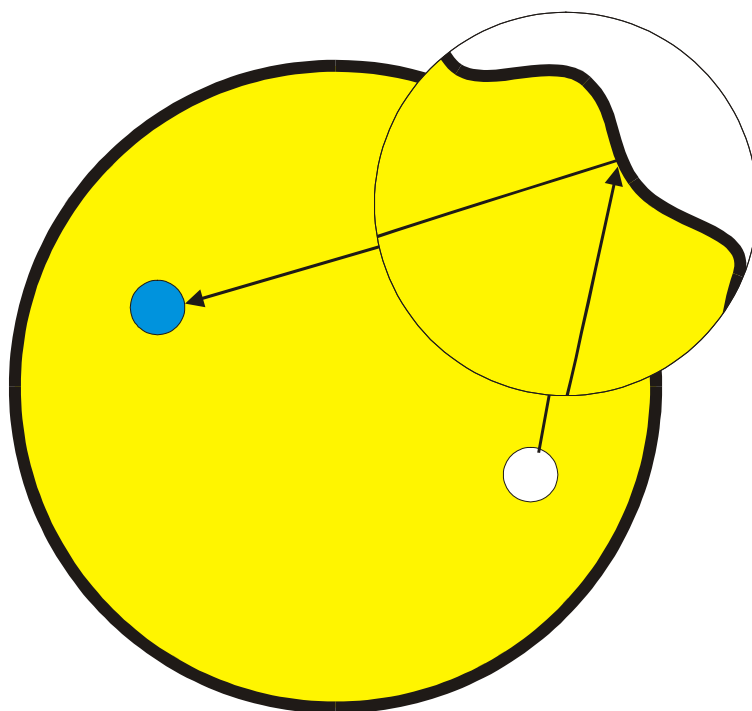


Рис. 43. Рассеяние электронов на поверхности сокращает максимальную эффективную длину свободного пробега до размеров частицы.

Оценить влияние столкновений электронов с поверхностью наночастицы на ширину плазмонного резонанса можно по формуле

$$\Gamma(R) = \Gamma_0 + A \frac{\hbar v_F}{R}, \quad (273)$$

где Γ_0 – ширина плазмонного резонанса без учета столкновений электронов с поверхностью наночастицы, R – характерный размер наночастицы, v_F – скорость электронов на поверхности Ферми, а A – безразмерный коэффициент, по величине близкий к единице. Для величины A существует ряд теоретических оценок, однако они не полностью согласуются друг с другом.

В последнее время были предприняты попытки измерять коэффициент A экспериментально. При этом оказалось, что его величина зависит от окружения наночастицы. Это означает, что при рассеянии электронов на свободной поверхности металла плазмонное возбуждение тушится не полностью, в то время как адсорбция посторонних молекул на поверхности наночастицы, как это показано на рис. 44, ведет к ускорению затухания плазмонных возбуждений. Такое дополнительное затухание

плазмонных резонансов принято называть поверхностным химическим затуханием.

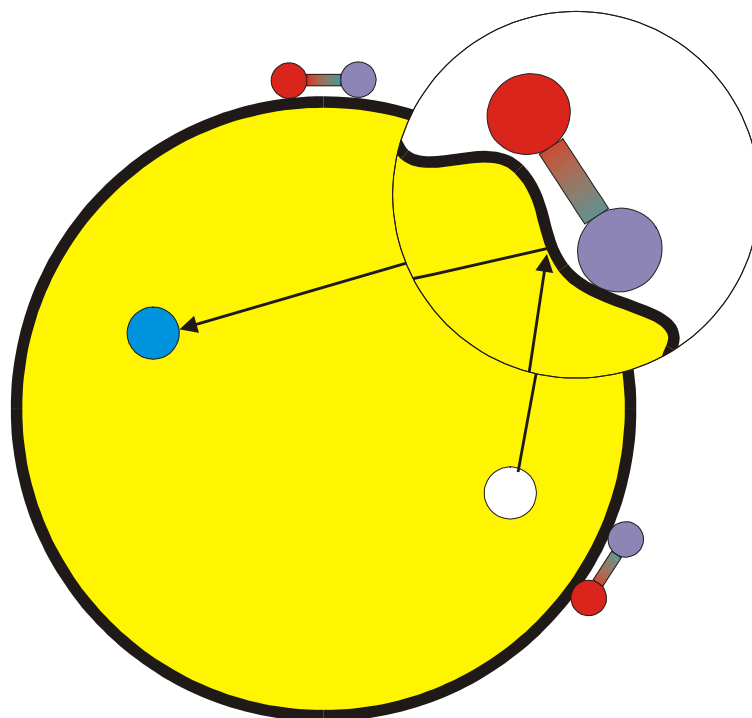


Рис. 44. Рассеяние электронов на поверхности, покрытой посторонними молекулами, приводит к ускоренному затуханию коллективных электронных возбуждений.

5.4. Измерение ширин плазмонных резонансов, скрытых неоднородным уширением

Неоднородный характер уширения плазмонных резонансов не позволяет измерять ширины, а следовательно и скорости затухания индивидуальных плазмонных резонансов, локализованных в металлических наночастицах, непосредственно по их линейным спектрам экстинкции. Существует ряд нелинейно-оптических методов, позволяющих преодолеть это затруднение. В настоящее время к плазмонным резонансам успешно применен метод выжигания постоянных спектральных провалов.

При действии на гранулированную металлическую пленку лазерных импульсов интенсивностью $40\text{--}50 \text{ мДж/см}^2$ наночастицы нагреваются и могут претерпевать частичное испарение, а также изменение формы. На рис. 45 показаны спектры экстинкции серебряной гранулированной пленки до и после лазерного облучения.

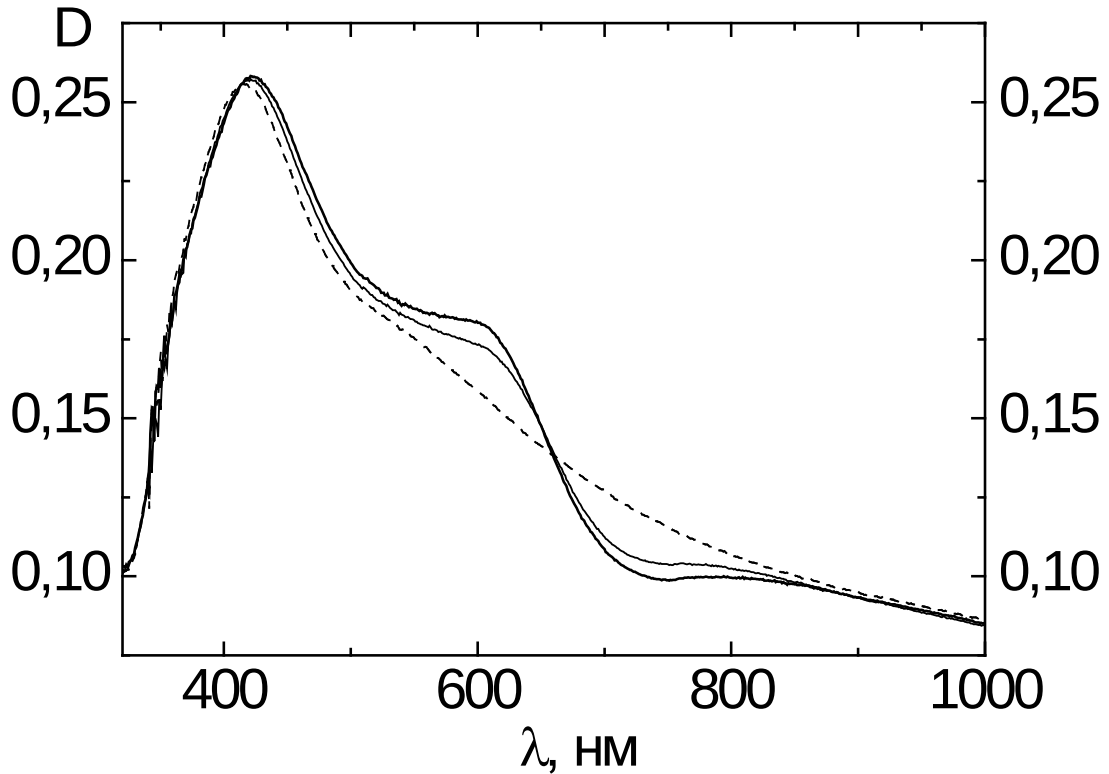


Рис. 45. Спектр экстинкции гранулированной серебряной пленки. Пунктирная кривая – до облучения, сплошные линии – после облучения.

На рис. 46 построена разность оптических плотностей, измеренных до и после облучения.

Для интерпретации полученных спектров можно использовать выведенные ранее выражения для сечения поглощения металлических наночастиц, связанные с возбуждением в них плазмонных резонансов. Если Ω – частота, на которой сечение поглощения металлической наночастицей достигает максимума, то для всех остальных частот ω сечение поглощения выражается формулой

$$\sigma(\omega, \Omega) = \frac{V\omega}{c} \frac{[1 - \varepsilon_1(\Omega)]^2 \varepsilon_2(\omega)}{[\varepsilon_1(\Omega) - \varepsilon_1(\omega)]^2 + \varepsilon_2^2(\omega)} \quad (274)$$

Вблизи резонанса эту формулу можно приближенно заменить лоренцевским контуром с зависящей от резонансной частоты шириной Γ_Ω

$$\sigma(\omega, \Omega) = \sigma^0(\Omega) \frac{(\Gamma_{\Omega} / 2)^2}{(\omega - \Omega)^2 + (\Gamma_{\Omega} / 2)^2} \quad (275)$$

Зависимость затухания от частоты связана, прежде всего, с влиянием межзонных переходов. Через зависящее от частоты затухание можно в некоторых случаях косвенно учесть влияние радиационных поправок к ширине резонанса, а также затухание, связанное с рассеянием на поверхности, в том числе и поверхностное химическое затухание.

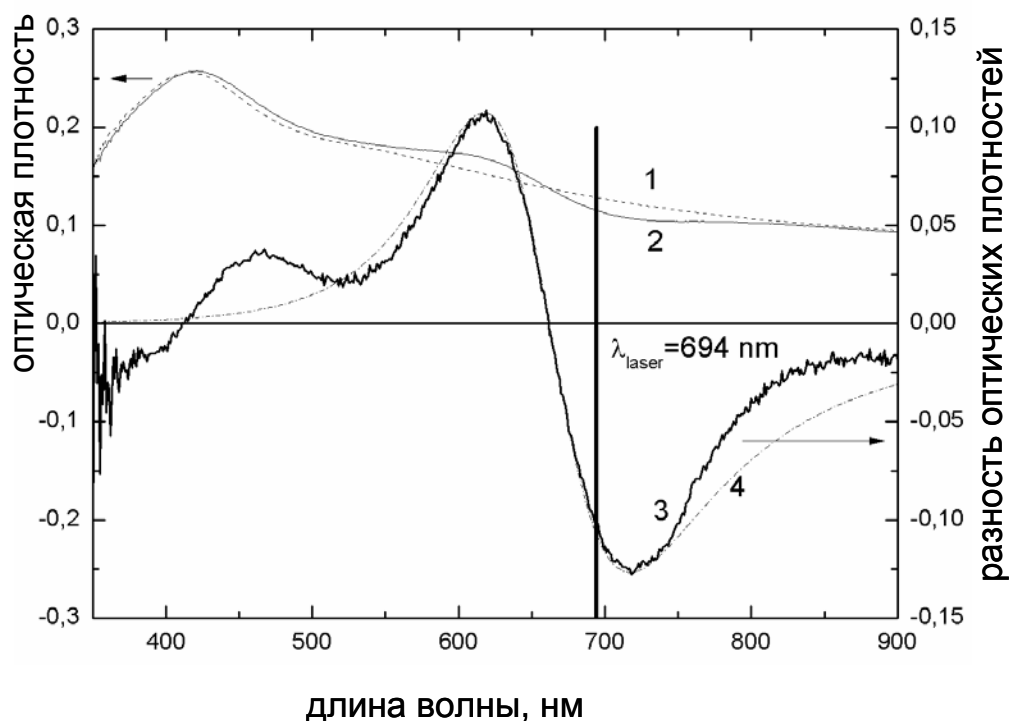


Рис. 46. Спектр экстинкции гранулированной серебряной пленки до (1) и после облучения (2). Разностный спектр представлен кривой (3), а его наилучшее приближение теоретической зависимостью (282) представлено кривой (4).

В результате резонансного воздействия импульсного лазерного излучения наночастицы нагреваются, причем увеличение температуры неодинаково для частиц разной формы, так как сечение поглощения зависит от резонансной частоты плазмонного резонанса, локализованного в наночастице. Изменение температуры $T(\Omega)$ максимально для тех частиц,

резонансные частоты которых Ω близки к частоте действующего лазерного излучения Ω_L , так как для них сечение поглощения $\sigma(\Omega_L, \Omega)$ максимально.

$$\Delta T_1(\Omega) = \frac{I_0 R_\Omega}{k_T} = \frac{F}{\tau} \cdot \frac{\sigma(\Omega_L, \Omega)}{\pi R_\Omega k_T} \quad (276)$$

Здесь I_0 – интенсивность лазерного излучения, R_Ω – радиус частицы, F – энергия лазерного импульса, τ – его длительность, k_T – теплопроводность материала подложки.

В результате термически активированного испарения уменьшается объем наночастиц, что приводит к соответствующему уменьшению сечения поглощения тех частиц, которые подверглись наибольшему нагреву. Изменение сечения поглощения можно выразить следующей формулой

$$\delta \sigma^0(\Omega) = -a(\Omega) \exp[-E_a / k_B T(\Omega)], \quad (277)$$

в которой $a(\Omega)$ некоторый коэффициент пропорциональности, который зависит от частоты слабо, E_a – энергия активации испарения, k_B – постоянная Больцмана.

Параллельно с испарением усиливается поверхностная диффузия, что приводит к изменению формы частицы и соответствующему сдвигу ее резонансной частоты. Как правило, это сдвиг в коротковолновую сторону, так как метастабильные уплотненные частицы, образовавшиеся в процессе напыления гранулированной пленки, стремятся приобрести более округлую форму. Сдвиг резонансной частоты можно выразить аналогичной формулой со своим коэффициентом пропорциональности $b(\Omega)$ и иной энергией активации E_b

$$\delta \Omega = b(\Omega) \exp[-E_b / k_B T(\Omega)], \quad (278)$$

Вводя функцию распределения собственных частот плазмонных резонансов, обусловленную различием форм частиц $f(\Omega)$, можно получить спектр поглощения неоднородно уширенного ансамбля частиц в виде следующего интеграла

$$S_1(\omega) = \int f(\Omega) \sigma(\omega, \Omega) d\Omega \quad (279)$$

Подставляя сюда (275), получим спектр поглощения гранулированной пленки до облучения

$$S_1(\omega) = \int f(\Omega) \sigma^0(\Omega) \frac{(\Gamma_{\text{hom}}(\Omega)/2)^2}{(\omega - \Omega)^2 + (\Gamma_{\text{hom}}(\Omega)/2)^2} d\Omega \quad (280)$$

где $\Gamma_{\text{hom}}(\Omega)$ - однородная ширина отдельного плазмонного резонанса.

Ширина неоднородно уширенного спектра $S_1(\omega)$ определяется функцией распределения по резонансным частотам $f(\Omega)$. Эта ширина много больше, чем $\Gamma_{\text{hom}}(\Omega)$, а сам спектр $S_1(\omega)$ слабо зависит от $\Gamma_{\text{hom}}(\Omega)$ и не пригоден для ее определения.

После облучения в спектре поглощения гранулированной металлической пленки произошли изменения, причем наибольшим изменениям подверглись вклады тех наночастиц, в которых частота плазмона совпадает с частотой лазерного излучения. Спектр поглощения гранулированной металлической пленки после облучения с учетом произошедших изменений имеет вид

$$S_2(\omega) = \int f(\Omega) [\sigma^0(\Omega) + \delta\sigma^0(\Omega)] \frac{(\Gamma_{\text{hom}}(\Omega)/2)^2}{(\omega - \Omega - \delta\Omega)^2 + (\Gamma_{\text{hom}}(\Omega)/2)^2} d\Omega \quad (281)$$

Подставляя (277) и (278) в (281) и учитывая, что увеличение температуры пропорционально сечению поглощения частицей лазерного излучения $\sigma(\Omega_L, \Omega)$, разность между (280) и (281) можно привести к виду

$$\delta S(\omega) = -A \frac{(\gamma_a/2)^2}{(\omega - \Omega_A)^2 + (\gamma_a/2)^2} + B \frac{(\omega - \Omega_B)(\gamma_b/2)^3}{[(\omega - \Omega_B)^2 + (\gamma_b/2)^2]^2} \quad (282)$$

где A и B - некоторые константы, а γ_a и γ_b - величины, отличающиеся от однородной ширины только из-за полевого уширения спектральных провалов

$$\gamma_a = \Gamma_{\text{hom}} \left(1 + \frac{3}{4} \frac{F}{F_0} \right), \quad \gamma_b = \Gamma_{\text{hom}} \left(1 + \frac{3}{2} \frac{F}{F_0} \right) \quad (283)$$

Величина F_0 определяется теплопроводностью подложки.

Разностный спектр содержит два вклада, обусловленных изменением объема и изменением формы наночастиц. Уменьшение объема резонансных наночастиц приводит к появлению провала, симметричного по отношению к частоте действующего излучения. Изменение формы приводит к появлению антисимметричного вклада в разностный спектр.

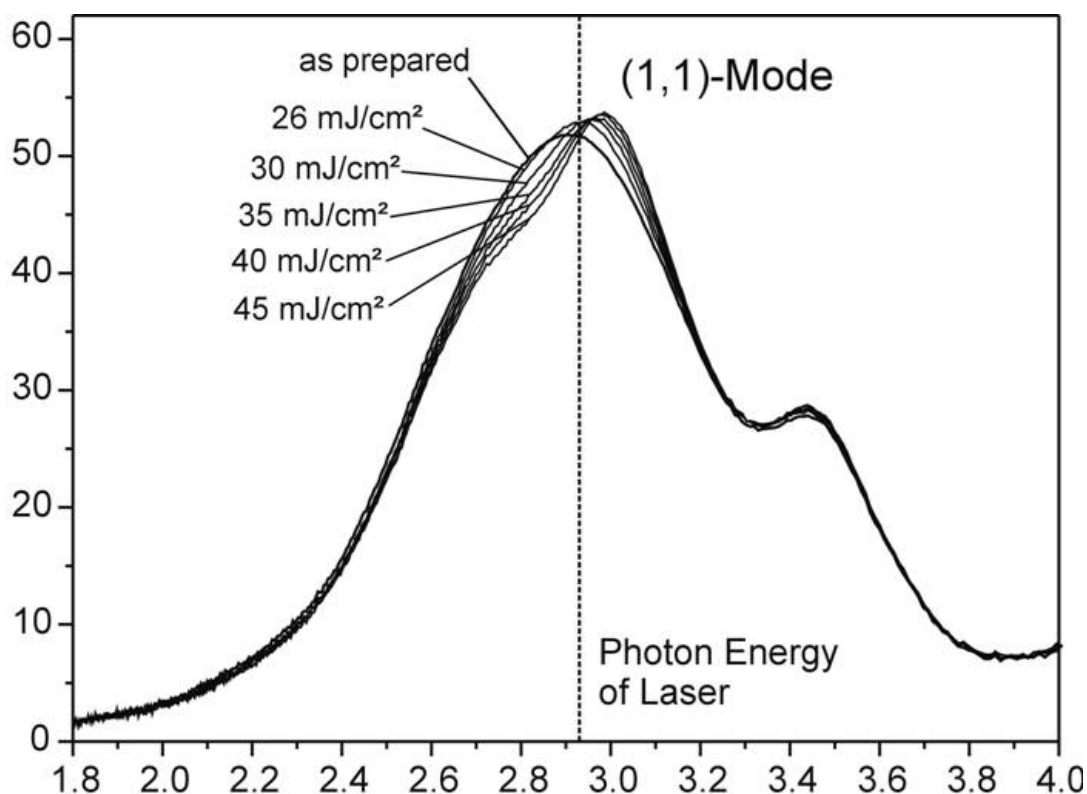


Рис. 48. Спектр поглощения (в процентах) гранулированной серебряной пленки до и после лазерного облучения различной интенсивности. Интенсивность облучения указана около каждого спектра. По горизонтальной оси отложена энергия лазерных фотонов в электронвольтах.

Пример измерения однородной ширины плазмонного резонанса приведен на рис. 48 – 50. На рис. 48 даны спектры поглощения серебряной гранулированной пленки непосредственно после напыления и после воздействия лазерного излучения различной интенсивности. На рис. 49

показано наилучшее приближение разностного спектра теоретической формулой (282) при условии, что γ_a и γ_b не отличаются друг от друга.

Для исключения влияния полевого уширения на оценку однородной ширины плазмонного резонанса выполняется экстраполяция ширин, полученных при разных значениях интенсивности лазерного излучения, к нулевой интенсивности. Результат такой экстраполяции представлен на рис. 51.

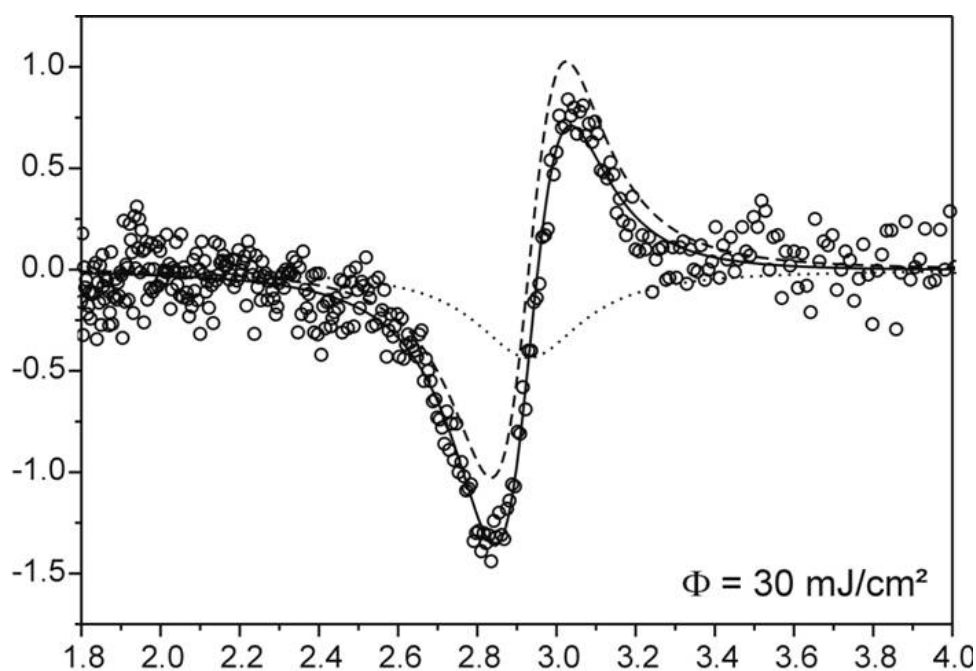


Рис. 49. Разность спектров поглощения гранулированной серебряной пленки до и после лазерного облучения при плотности энергии лазерного облучения 30 мДж/см^2 . Точки – эксперимент. Сплошная кривая наилучшая подгонка теоретической зависимости (282). Пунктирная и штриховая кривые – симметричный и антисимметричный вклады в теоретическую зависимость (282). По горизонтальной оси отложена энергия лазерных фотонов в электронвольтах.

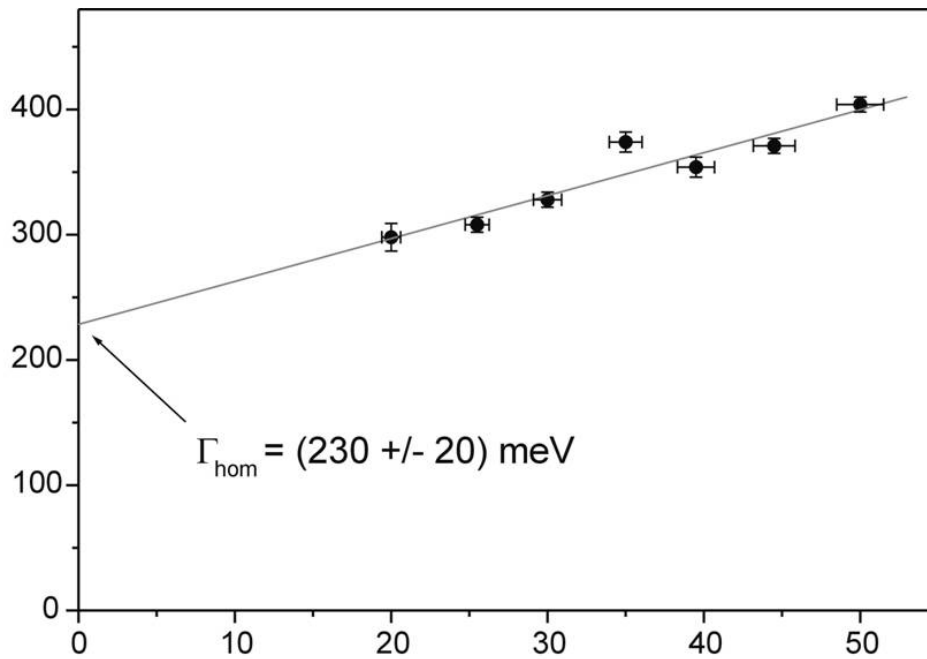


Рис. 50. Экстраполяция измеренных ширин постоянных спектральных провалов к нулевой интенсивности лазерного облучения. Точки – эксперимент. Прямая линия – теоретическая зависимость (283). В результате экстраполяции получена однородная ширина плазмонного резонанса с резонансной частотой, совпадающей с частотой лазера, использованного для прожигания спектральных провалов.

5.5. Проводимость гранулированных металлических пленок

Сопротивление гранулированных металлических пленок определяется их строением. Если между частицами сохраняются перемычки, то сопротивление пленок мало и проявляет все типичные для металлов особенности. Если же пленка состоит из частиц, разделенных промежутками, величина которых превышает несколько нанометров, то сопротивление пленки резко возрастает. Этот процесс можно наблюдать при отжиге серебряной пленки, напыленной в вакууме на диэлектрическую подложку при комнатной температуре. Исходная пленка обладает низким сопротивлением благодаря тому, что при комнатной температуре диффузия атомов подавлена и между образовавшимися при напылении наночастицами сохраняются связи. Уже незначительный нагрев пленки активизирует диффузию атомов и пленка распадается на изолированные частицы. Резкое увеличение сопротивления постоянному току не сопровождается сколько-нибудь заметным изменением оптических спектров, обусловленных возбуждением плазмонных резонансов. Для изменения оптических спектров экстинкции серебряных пленок отжиг должен производиться при температурах в сотни градусов.

Электрические свойства высокоомных гранулированных металлических пленок во многом противоположны свойствам металлов. Их проводимость резко растет с увеличением температуры, а не уменьшается, как у массивного металла. Механизмы проводимости исследованы еще недостаточно, но представляется несомненным, что в них существенную роль играет подложка, поскольку прямое туннелирование между металлическими гранулами с заметной вероятностью возможно только при расстояниях, не превышающих одного-двух нанометров.

5.6. Фотопроводимость и фотоэффект в гранулированных металлических пленках

Освещение заметно увеличивает проводимость высокоомных гранулированных пленок, причем возбуждение плазмонных резонансов непосредственно влияет на фотопроводимость и на фотоэффект.

Фотоэффект в гранулированных пленках отличается от фотоэффекта на сплошной металлической поверхности не только значительным увеличением выхода фотоэлектронов из-за возбуждения плазмонных колебаний, но и иной зависимостью от частоты и поляризации падающего излучения.

При резонансном возбуждении плазмонных колебаний в наночастицах фотопроводимость составленной из них гранулированной пленки также увеличивается. Этот эффект проявляется в согласованном сдвиге максимумов плазмонного поглощения и фототока в пленках различного строения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. В.В. Климов. Наноплазмоника. М.: ФИЗМАТЛИТ. 2009.
2. Е.Ю. Перлин, Т.А. Вартанян, А.В. Федоров. Физика твердого тела. Оптика полупроводников, диэлектриков, металлов. Учебное пособие. ИТМО СПб. 2008
3. Т.А. Вартанян, Е.Н. Калитеевская, Н.Б. Леонов, Т.К. Разумова, А.А. Старовойтов, Н.А. Торопов, В.В. Хромов. Методы измерения оптических свойств наноструктур. Лабораторный практикум. ИТМО СПб. 2011.
4. Е.М. Лифшиц, Л.П. Питаевский. Физическая кинетика. М.: ФИЗМАТЛИТ. 2007.
5. М. Борн, Э. Волф. Основы оптики. М.: Наука. 1973.
6. Ван де Хюлст. Рассеяние света малыми частицами 1961
7. Ю.И. Петров. Кластеры и малые частицы. М.: Наука, 1986. 368 с.
8. С.А. Непийко. Физические свойства малых металлических частиц. Киев, Наукова думка, 1985, 248 с.
9. Оптика наноструктур. Под ред. А.В. Федорова. Изд-во «Недра», СПб, 2005.
10. К. Борен, Д. Хафмен. Поглощение и рассеяние света малыми частицами. М. Мир. 1986.
11. H. Raether. Surface Plasmons on Smooth and Rough Surfaces and on Gratings. Springer-Verlag Berlin Heidelberg 1988.
12. Л.А. Вайнштейн. Электромагнитные волны. Радио и связь. 1988.
13. Дж. Джексон. Классическая электродинамика. М.: Мир. 1965.
14. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Электродинамика сплошных сред. М.: ФИЗМАТЛИТ. 2003.
15. Электронно-библиотечная система. Издательство «Лань» [Электронный ресурс] Бутиков Е. И. Оптика / СПб.: Лань, 2012. – 608 с. Режим доступа:
http://e.lanbook.com/books/element.php?pl1_cid=25&pl1_id=2764, свободный.
16. Электронно-библиотечная система. Издательство «Лань» [Электронный ресурс] Классическая электродинамика. Бредов М.М.,

Румянцев В.В., Топтыгин И.Н. СПб. Лань, 2003, – 400 с. Режим доступа: http://e.lanbook.com/books/element.php?pl1_cid=25&pl1_id=606, свободный.

17. Электронно-библиотечная система. Издательство «Лань»
[Электронный ресурс] Оптоэлектроника и нанофотоника. Игнатов А.Н.,
СПб.: Лань, 2011, – 528 с., Режим доступа:
http://e.lanbook.com/books/element.php?pl1_cid=25&pl1_id=684, свободный.

18. Электронно-библиотечная система. Издательство «Лань»
[Электронный ресурс] Сборник задач по основам электродинамики. Крамм
М. Н., СПб, Лань, 2011, – 256 с., Режим доступа:
http://e.lanbook.com/books/element.php?pl1_cid=25&pl1_id=1541,
свободный.



В 2009 году Университет стал победителем многоэтапного конкурса, в результате которого определены 12 ведущих университетов России, которым присвоена категория «Национальный исследовательский университет». Министерством образования и науки Российской Федерации была утверждена программа его развития на 2009–2018 годы. В 2011 году Университет получил наименование «Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики»

КАФЕДРА ОПТИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ И СОВРЕМЕННОГО ЕСТЕСТВОЗНАНИЯ

Кафедра основана в 2002 году в составе факультета «Фотоники и оптоинформатики», готовящего специалистов для одной из самых инновационных областей современной науки и техники, в которой разрабатываются оптические технологии обработки и передачи информации, строящиеся на основе нанотехнологий и новых оптических материалов, а также информационных технологий. Кафедрой руководит доктор физ.-мат. наук, профессор А.В. Федоров. Кафедра ведет подготовку бакалавров по направлению «200700 Фотоника и оптоинформатика», магистров и аспирантов по специальности «Оптика наноструктур».

Основные цели кафедры – подготовка высококвалифицированных исследователей, способных конкурировать на мировом рынке научных сотрудников, и проведение научных и технологических работ мирового уровня по исследованию и разработке наноматериалов, наноструктур, микро и наносистем с участием студентов и аспирантов.

В настоящее время на кафедре преподают: академик РАН Е.Б. Александров, профессора: А.В. Баранов, Т.А. Вартанян, Н.В. Каманина, Е.А. Коншина, В.Г. Маслов, Е.Ю. Перлин, А.В. Федоров, доценты: Л.П. Амосова, Г.Н. Виноградова, В.Л. Комолов, А.О. Орлова, Е.В. Ващенко, П.С. Парфенов, А.А. Старовойтов.

Тигран Арменакович Вартанян

Основы физики металлических наноструктур

Учебно-методическое пособие

В авторской редакции

Редакционно-издательский отдел НИУ ИТМО

Зав. РИО

Н.Ф. Гусарова

Лицензия ИД № 00408 от 05.11.99

Подписано к печати

Заказ №

Тираж 100

Отпечатано на ризографе

Редакционно-издательский отдел

Санкт-Петербургского национального
исследовательского университета
информационных технологий, механики
и оптики

197101, Санкт-Петербург, Кронверкский пр., 49

