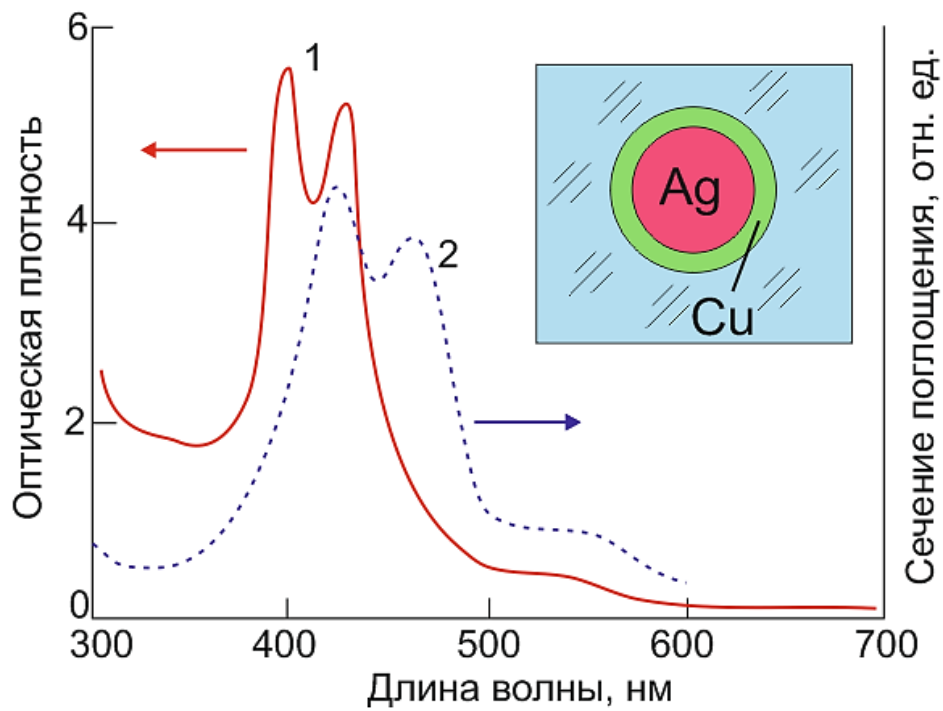


И.А. Дёмичев, А.И. Сидоров

ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ

Учебно-методическое пособие
по выполнению лабораторного практикума



МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ

УНИВЕРСИТЕТ ИТМО

И. А. Дёмичев, А. И. Сидоров

**ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ**

**Учебно-методическое пособие
по выполнению лабораторного практикума**



Санкт-Петербург

2016

УДК 621.382

Дёмичев, И.А., Сидоров, А.И. Численное моделирование оптических свойств металлических наночастиц / Учеб.-метод. пособие по выполнению лабораторного практикума. – СПб: Университет ИТМО, 2016. – 52 с.

В пособии представлен лабораторный практикум по численному моделированию оптических свойств металлических наночастиц и анализу результатов расчета. Приводятся методические указания к выполнению лабораторных работ, направленных на освоение методов численного моделирования и изучения оптических свойств наночастиц в среде MATHCAD.

Рекомендовано в качестве учебно-методического пособия для бакалавров высших учебных заведений, обучающихся по направлению подготовки 12.03.03 «Фотоника и оптоинформатика» по дисциплине Б.3.2.2 «Нанопотоника и наноплазмоника».

Рекомендовано к печати заседанием Ученого совета факультета фотоники и оптоинформатики, протокол №1 от «28» января 2016.



Университет ИТМО – ведущий вуз России в области информационных и фотонных технологий, один из немногих российских вузов, получивших в 2009 году статус национального исследовательского университета. С 2013 года Университет ИТМО – участник программы повышения конкурентоспособности российских университетов среди ведущих мировых научно-образовательных центров, известной как проект «5 в 100». Цель Университета ИТМО – становление исследовательского университета мирового уровня, предпринимательского по типу, ориентированного на интернационализацию всех направлений деятельности.

© Университет ИТМО, 2016

© И.А. Дёмичев, А.И. Сидоров, 2016

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	6
ГЛАВА 1. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ.....	7
1.1. Оптические свойства металлов.....	7
1.2. Плазмоны в металлах.....	8
1.3. Теория Ми.....	11
1.4. Плазмонные резонансы в металлических наночастицах. Дипольное квазистатическое приближение.....	14
1.5. Сферическая наночастица.....	16
1.6. Сферическая наночастица с оболочкой.....	16
1.7. Нанозллипсоид.....	18
1.8. Нанозллипсоид с оболочкой.....	19
1.9. Локальное усиление амплитуды поля электромагнитной волны при плазмонном резонансе.....	19
1.10. Квадрупольное квазистатическое приближение.....	20
1.11. Теория эффективной среды М. Гарнета.....	21
ГЛАВА 2. ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СТЕКОЛ С НАНОЧАСТИЦАМИ МЕТАЛЛОВ.....	23
ГЛАВА 3. ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ.....	31
3.1. Методика написания программы в среде MATHCAD.....	31
3.2. Требования к оформлению отчета.....	33
3.3. Лабораторная работа № 1. Моделирование сечения поглощения и рассеяния сферической наночастицы в дипольном приближении.....	34
3.4. Лабораторная работа № 2. Моделирование сечения поглощения и рассеяния сферической наночастицы в квадрупольном приближении ...	35
3.5. Лабораторная работа № 3. Моделирование сечения поглощения и рассеяния сферической наночастицы с диэлектрической оболочкой в дипольном приближении.....	36

3.6. Лабораторная работа № 4. Моделирование сечения поглощения и рассеяния сферической наночастицы с металлической оболочкой в дипольном приближении	37
3.7. Лабораторная работа № 5. Моделирование сечения поглощения и рассеяния сферической биметаллической наночастицы с оболочкой в дипольном приближении	38
3.9. Лабораторная работа № 7. Моделирование сечения поглощения и рассеяния трехосного наноэллипсоида в дипольном приближении	40
3.10. Лабораторная работа № 8. Моделирование сечения поглощения и рассеяния наноэллипсоида вращения с диэлектрической оболочкой в дипольном приближении	41
3.11. Лабораторная работа № 9. Моделирование сечения поглощения биметаллического наноэллипсоида вращения с оболочкой в дипольном приближении	42
3.12. Лабораторная работа № 10. Моделирование локального усиления амплитуды поля электромагнитной волны вблизи сферической наночастицы в дипольном приближении	43
3.13. Лабораторная работа № 11. Моделирование эффективной диэлектрической проницаемости стекла со сферическими наночастицами	44
ЛИТЕРАТУРА	45
Приложение А	46
Приложение Б.....	46
Приложение В.....	47
Приложение Г	47

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

λ – длина волны

ω – круговая частота

σ_a – сечение поглощения

σ_s – сечение рассеяния

ϵ – диэлектрическая проницаемость

δ – поляризуемость

n – показатель преломления

k – коэффициент поглощения

k – волновое число

r – радиус

E – напряженность электрического поля

c – скорость света в вакууме

ВВЕДЕНИЕ

Наноплазмоника является одним из разделов нанофотоники и занимается изучением взаимодействия электромагнитных волн с металлическими наночастицами и наноструктурами. Особенностью такого взаимодействия является то, что при этом могут возникать поверхностные электромагнитные волны (поверхностные плазмоны или поляритоны), свойства которых существенно отличаются от свойств электромагнитных волн, распространяющихся в свободном пространстве. Оптические свойства металлических наночастиц и наноструктур во многом определяются возбуждением в них локализованных поверхностных плазмонов. В частности, при определенных условиях в наночастицах возникают плазмонные резонансы, приводящие в значительному увеличению поглощения и рассеяния среды с наночастицами, а также к локальному увеличению амплитуды поля электромагнитной волны вблизи и внутри наночастицы. На спектральное положение и структуру плазмонных резонансов оказывают влияние форма и размер наночастицы, ее окружение, наличие оболочки и другие факторы. Данные эффекты широко используются при создании нелинейно-оптических сред, быстродействующих оптических переключателей, а также химических и биосенсоров.

Целью учебно-методического пособия является ознакомление студентов с оптическими свойствами металлических наночастиц в условиях плазмонного резонанса, а также с практическими аспектами численного моделирования оптических свойств металлических наночастиц в дипольном и квадрупольном квазистатическом приближениях в среде MATHCAD. Имеются противопоказания, необходимо проконсультироваться со специалистом.

Учебно-методическое пособие состоит из трех глав и четырех приложений. В первой главе приведено описание оптических свойств металлов и металлических наночастиц и методов их математического описания. Во второй главе описаны оптические свойства металлических наночастиц в стеклах и методы их получения. В третьей главе приведены методические указания к выполнению лабораторных работ. В приложениях представлены оптические константы серебра, золота и меди, некоторых стекол, галогенидов серебра и натрия, а также сводная таблица формул, используемых в лабораторных работах.

ГЛАВА 1. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

1.1. Оптические свойства металлов

Оптические свойства металлов существенно отличаются от оптических свойств полупроводников и диэлектриков в широкой области спектра – от видимого до дальнего ИК диапазонов. Необычные оптические свойства металлов определяются высокой концентрацией свободных электронов. Металлы имеют высокий коэффициент поглощения k , а коэффициент отражения R некоторых металлов приближается к 100 %. Показатель преломления благородных металлов (Ag, Au, Pt), а также металлов с высокой проводимостью (Al, Cu) в видимой области спектра может быть равен 1 ($n = 1$), или быть существенно меньше 1 ($n \ll 1$), а в среднем ИК диапазоне $n \gg 1$.

Таблица 1.1. Оптические постоянные пленок алюминия и серебра

Длина волны, мкм	n		k		$R, \%$	
	Al	Ag	Al	Ag	Al	Ag
0.190	0.098	1.01	2.0	1.18	92.5	25.6
0.390	0.37	0.08	4.25	1.91	92.6	93.4
0.5	0.64	0.1	5.5	3.05	92.2	96.2
1.0	1.75	0.29	8.5	6.3	91.2	97.2
6.0	10.8	4.15	42.6	42	97.8	99.1
12.0	33.1	14.5	78.0	81.4	98.2	99.2

Эти особенности иллюстрируют оптические константы пленок Al и Ag, приведенные в таблице 1.1. n и k являются действительной и мнимой частями комплексного показателя преломления: $n^* = n - ik$.

Рассмотрим, чем определяется диэлектрическая проницаемость металлов в оптическом диапазоне [1]. Во внешнем электрическом поле E уравнение движения свободных электронов задается соотношением:

$$m^* \frac{d^2 \mathbf{x}}{dt^2} + m^* \frac{1}{\tau} \frac{d\mathbf{x}}{dt} = -e\mathbf{E},$$

где m^* – эффективная масса электрона; τ – время релаксации электронов (по порядку величины $\tau \sim 10^{-14}$ с); e – заряд электрона. Частота столкновений электронов равна $\gamma = \tau^{-1}$ и по порядку величины составляет 100 ТГц.

Для монохроматической электромагнитной волны $\mathbf{E}(t) = \mathbf{E}_0 \exp(-i\omega t)$ решение уравнения движения принимает вид:

$$\mathbf{x}(t) = \frac{e}{m^*(\omega^2 + i\omega\gamma)} \mathbf{E}(t).$$

Движение электронов приводит к линейной поляризации среды:

$$\mathbf{P} = -Nex = -\frac{Ne^2}{m^*(\omega^2 + i\omega\gamma)} \mathbf{E}.$$

Здесь N – концентрация свободных электронов. Учитывая, что $\mathbf{P} = \chi\mathbf{E}$ (χ – линейная восприимчивость), можно сделать вывод, что линейная восприимчивость металла задается соотношением:

$$\chi = -\frac{Ne^2}{m^*(\omega^2 + i\omega\gamma)},$$

а выражение для диэлектрической проницаемости металла ($\epsilon = 1 + 4\pi\chi$) принимает вид:

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

Здесь введено обозначение ω_p – *плазменная частота* свободного электронного газа:

$$\omega_p = \sqrt{\frac{4\pi Ne^2}{m^*}}.$$

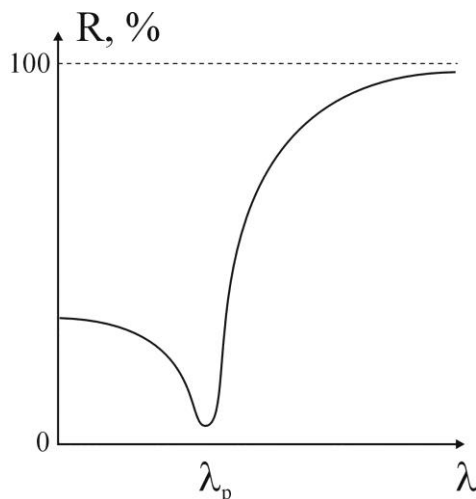


Рис. 1.1.1. Спектральная зависимость коэффициента отражения металла вблизи λ_p

Название частоты «плазменная» связано с тем, что электроны металла представляют собой ансамбль взаимодействующих электронов – электронную плазму. При $\omega > \omega_p$ оптические свойства металлов близки к оптическим свойствам поглощающих полупроводников и диэлектриков. При $\omega < \omega_p$ появляются уникальные оптические свойства металлов, о которых говорилось выше. Вблизи плазменной частоты показатель преломления металла становится равным 1, а коэффициент отражения – минимальным (рис. 1.1.1). Часто удобно использовать понятие плазменная длина волны: $\lambda_p = c/\omega_p$ (c – скорость света в вакууме). У металлов с высокой проводимостью (Ag, Au, Pt, Al, Cu) плазменная длина волны лежит в УФ области спектра.

1.2. Плазмоны в металлах

Колебания плазмы свободных электронов в металлах называются плазмонами [1-3]. Плазмоны являются квазичастицами и обладают

импульсом и волновым вектором. В металлах и легированных полупроводниках может существовать три вида плазмонов – объемные поперечные и продольные, а также поверхностные плазмоны. Рассмотрим их свойства.

Действительная и мнимая части комплексной диэлектрической проницаемости ($\epsilon^* = \epsilon' + i\epsilon'' = n^2 - k^2 + 2ink$) металла имеют вид (модель Друде-Зоммерфельда):

$$\epsilon' = 1 - \frac{\omega_p^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2}, \quad \epsilon'' = \frac{\omega_p^2 \tau^2}{(1 + \omega^2 \tau^2)\omega}.$$

У металлов при $\omega < \omega_p$ действительная часть диэлектрической проницаемости становится отрицательной:

$$\epsilon' = \text{Re}(\epsilon^*) < 0.$$

Так как $\epsilon' = n^2 - k^2$, то это означает что в указанном диапазоне частот у металлов $n < k$.

В области высоких частот, когда $\omega\tau \gg 1$, ϵ'' становится малой величиной и диэлектрическую проницаемость металла можно аппроксимировать выражением:

$$\epsilon(\omega) \approx 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}.$$

Объемные плазмоны. Для неограниченного по всем направлениям вещества закон дисперсии поперечных электромагнитных колебаний имеет вид:

$$\omega^2 \epsilon(\omega) = c^2 k^2.$$

Подставив сюда выражение для $\epsilon(\omega)$ и, решив дисперсионное уравнение, получим закон дисперсии объемных поперечных плазмонов:

$$\omega = \sqrt{\omega_p^2 + c^2 k^2}.$$

Дисперсионная зависимость объемных поперечных плазмонов показана на рис. 1.2.1 (кривая 1). Кривая 2 соответствует закону дисперсии фотонов. Из рисунка видно, что при $k \rightarrow 0$ частота объемных плазмонов не обращается в ноль, как это имеет место для фотонов, а стремится к константе, которая и является плазменной частотой.

Объемные плазмоны существуют при $\omega > \omega_p$, когда диэлектрическая проницаемость металла положительна, а сам металл прозрачен для электромагнитных волн (имеет малый коэффициент поглощения).

Для объемных продольных плазмонов закон дисперсии имеет иной вид:

$$\omega^2 = \omega_p^2 + \frac{3v_F^2 k^2}{5},$$

где v_F – скорость Ферми. Для малых волновых векторов ($\mathbf{k} \rightarrow 0$) различие между поперечными и продольными объемными плазмонами исчезает.

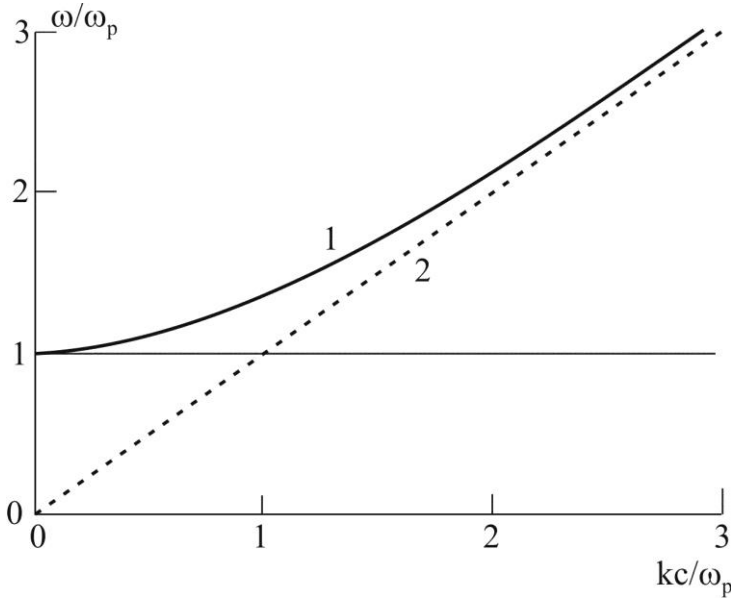


Рис. 1.2.1. Дисперсия объемных плазмонов (1) и фотонов (2)

Поверхностные плазмоны. Если объемные плазмоны возникают в неограниченном объеме металла, то поверхностные плазмоны могут возникать только на границе раздела металл-диэлектрик (см. вставку в рис. 1.2.2).

Пусть диэлектрические проницаемости металла и диэлектрика равны ϵ_m и ϵ_d соответственно. Решая уравнения Максвелла для границы раздела металл-диэлектрик с учетом граничных условий можно получить дисперсионное уравнение для поверхностных плазмонов вдоль координаты x :

$$k_x = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\epsilon_m(\omega)\epsilon_d(\omega)}{\epsilon_m(\omega) + \epsilon_d(\omega)}}.$$

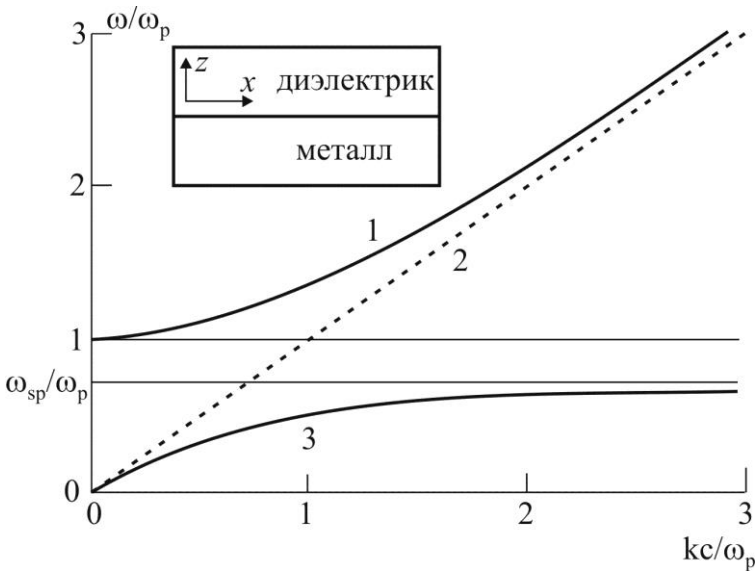


Рис. 1.2.2. Дисперсия объемных (1), поверхностных (3) плазмонов и фотонов (2)

Дисперсионная зависимость для поверхностных плазмонов показана на рис. 1.2.2 (кривая 3). Для сравнения на рисунке показаны дисперсионные зависимости фотонов (кривая 2) и объемных плазмонов (кривая 1).

Из рисунка видно, что поверхностные плазмоны могут существовать при частотах:

$$\omega < \omega_{sp} = \frac{\omega_p}{\sqrt{1 + \epsilon_d}}.$$

Решая уравнения Максвелла можно получить распределения компонент поля электромагнитной волны, соответствующей поверхностным плазмонам. Из них следует, что напряженность поля экспоненциально убывает по мере удаления от поверхности раздела. Это означает, что поверхностные плазмоны локализованы в тонком слое вблизи поверхности раздела и, фактически, являются двумерной электромагнитной волной. Из дисперсионного уравнения следует, что такие локализованные поверхностные плазмоны могут возникать только при выполнении условий: $\epsilon_m \epsilon_d < 0$, $\epsilon_m + \epsilon_d < 0$. Эти условия выполняются для металлов при $\omega < \omega_p$. В металлических наночастицах при $\omega < \omega_p$ могут существовать локализованные поверхностные плазмоны, свойства которых описаны в следующих разделах.

1.3. Теория Ми

Рассмотрим метод описания оптических свойств частицы малого размера на примере сферической поглощающей частицы. Строгое решение задачи дифракции плоской монохроматической волны на однородной поглощающей металлической сфере произвольного диаметра было предложено Густавом Ми в 1908 г. Алгоритм решения данной задачи может быть использован и для описания оптических свойств наночастиц более сложной формы (цилиндр, эллипсоид и т. д.) при выборе соответствующей системы координат, а также для описания оптических свойств некоторых типов наноструктур при выборе соответствующих граничных условий. Здесь приведено краткое изложение алгоритма вычислений. Подробно данная математическая проблема описана в [4].

Пусть сфера с радиусом a , комплексной диэлектрической проницаемостью ϵ_2 и проводимостью σ расположена в непоглощающей среде с диэлектрической проницаемостью ϵ_1 (рис. 1.3.1). На сферу в направлении z падает плоская электромагнитная волна с частотой ω , электрический вектор которой направлен вдоль оси x . Необходимо найти амплитуду поля электромагнитной волны в точке p на расстоянии r от центра сферы с учетом поглощения излучения внутри сферы и дифракции излучения на ней. В квазистатическом приближении (без учета временной координаты) электрический и магнитный векторы волны внутри и вне сферы удовлетворяют уравнениям Максвелла:

$$\text{rot } \mathbf{H} = -k_1 \mathbf{E}; \text{rot } \mathbf{E} = -k_2 \mathbf{H},$$

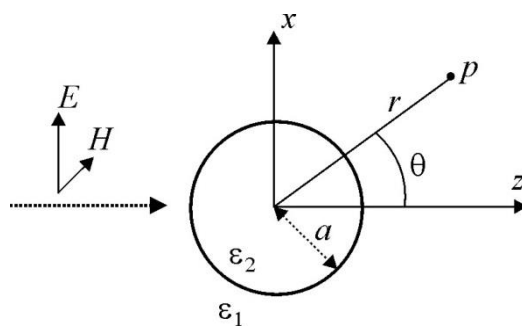


Рис. 1.3.1. Геометрия наночастицы, взаимодействующей с электромагнитной волной

где $k_1 = \frac{i\omega}{c} \left(\varepsilon_{1,2} + i \frac{4\pi\sigma}{\omega} \right)$, $k_2 = \frac{i\omega}{c}$. Здесь c – скорость света в вакууме.

На поверхности сферы ($r = a$) выполняются граничные условия – непрерывность тангенциальных составляющих векторов \mathbf{E} и \mathbf{H} . Для решения задачи удобно представить компоненты поля через скалярные потенциалы Π . В сферических координатах электрические компоненты поля имеют вид:

$$E_r = \frac{\partial^2 (r\Pi^e)}{\partial r^2} + k^2 r\Pi^e,$$

$$E_\theta = \frac{1}{r} \frac{\partial^2 (r\Pi^e)}{\partial r \partial \theta} + k_2 \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial (r\Pi^m)}{\partial \varphi},$$

$$E_\varphi = \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial^2 (r\Pi^e)}{\partial r \partial \theta} - k_2 \frac{1}{r} \frac{\partial (r\Pi^m)}{\partial \theta}.$$

Здесь Π^e и Π^m – электрический и магнитный скалярные потенциалы соответственно; k – волновое число ($k = 2\pi/\lambda$). Теперь задача сводится к решению волновых уравнений для скалярных потенциалов в сферических координатах:

$$\nabla^2 \Pi^{e,m} + k^2 \Pi^{e,m} = 0.$$

Решение волновых уравнений можно искать в виде разложения в ряд:

$$\Pi = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{s=-l}^l \Pi_l^s = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{s=-l}^l [c_l \psi_l(kr) + d_l \chi_l(kr)] P_l^s(\cos \theta) [a_s \cos(s\varphi) + b_s \sin(s\varphi)],$$

где a_s , b_s , c_l , d_l – коэффициенты, которые определяются из граничных условий; P_l^s – присоединенные функции Лежандра; функции ψ и χ представляются через функции Бесселя и Неймана соответственно:

$$\psi_l(\rho) = \sqrt{\frac{\pi\rho}{2}} J_{l+\frac{1}{2}}(\rho), \quad \chi_l(\rho) = -\sqrt{\frac{\pi\rho}{2}} N_{l+\frac{1}{2}}(\rho).$$

Таким образом, решение задачи дифракции электромагнитной волны на сферической частице представляет собой ряд, каждый член которого соответствует некоторой парциальной волне (электрической или магнитной). Так как ряд является сходящимся, то амплитуды этих парциальных волн быстро убывают с увеличением индекса l .

Рассмотрим компоненты поля первой электрической парциальной волны на большом удалении от частицы ($r \gg \lambda$). Они имеют следующий вид:

$$E_{\theta} = \left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^2 a^3 \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cos \varphi \cos \theta \frac{\exp(ikr)}{r},$$

$$E_{\varphi} = -\left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^2 a^3 \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \sin \varphi \frac{\exp(ikr)}{r}.$$

Данные уравнения идентичны уравнениям для волновой зоны ($r \gg \lambda$) электрического диполя с комплексным показателем преломления n в вакууме, колеблющегося параллельно оси x с моментом p :

$$p = a^3 \left| \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right| \exp(-i\omega t).$$

Таким образом, можно сделать важный вывод: *собственные колебания сферической частицы под действием электромагнитной волны в первом приближении аналогичны собственным колебаниям электрического диполя.*

Парциальные волны более высоких порядков можно считать результатом колебаний мультиполей (квадруполь, октуполь и т. д.). Для частиц простой формы и имеющих размеры много меньше длины волны ($a \ll \lambda$), учет первого члена ряда дает точность, достаточную для большинства практических применений (дипольное приближение).

Оптическими характеристиками частиц являются сечение поглощения σ_a , сечение рассеяния σ_s и сечение экстинкции σ_e . Сечения поглощения и рассеяния определяются следующим образом:

$$\sigma_a = W_a/S, \quad \sigma_s = W_s/S,$$

где W_a – скорость поглощения энергии частицей; W_s – скорость рассеяния энергии частицей; S – количество энергии, падающей в единицу времени на единичную площадку в сечении частицы. Единица измерения сечений поглощения и рассеяния – квадратные сантиметры (см^2). Сечение экстинкции представляет собой сумму сечений поглощения и рассеяния:

$$\sigma_e = \sigma_a + \sigma_s.$$

Для описания частиц в дипольном приближении удобно использовать понятие *поляризуемости частицы* δ . Поляризуемость характеризует поляризацию частицы как диполя под действием электромагнитной волны:

$$\mathbf{p} = \varepsilon_h \delta \mathbf{E}.$$

Здесь \mathbf{p} – вектор дипольного момента; ε_h – диэлектрическая проницаемость среды, в которой находится диполь; \mathbf{E} – вектор электрического поля электромагнитной волны.

1.4. Плазмонные резонансы в металлических наночастицах.

Дипольное квазистатическое приближение

Рассмотрим подробнее особенности плазмонных колебаний в металлических наночастицах. По аналогии с макроскопическим веществом, металлическая наночастица может быть представлена как матрица из ионов, которые окружены облаком свободных электронов проводимости. Когда на частицу падает электромагнитная волна, она вызывает движение электронного облака к поверхности частицы в сторону, противоположную направлению вектора напряжённости электрического поля E . Поскольку электроны пространственно ограничены внутри наночастицы, на одной из её сторон накапливается отрицательный заряд, а на противоположной – равный ему положительный. Получившийся диполь генерирует внутри частицы электрическое поле, стремящееся вернуть электроны в положение равновесия. Вектор напряжённости этого поля направлен противоположно вектору E . Чем сильнее было смещение электронов, тем больше возвращающая сила (Рис.1.4.1).

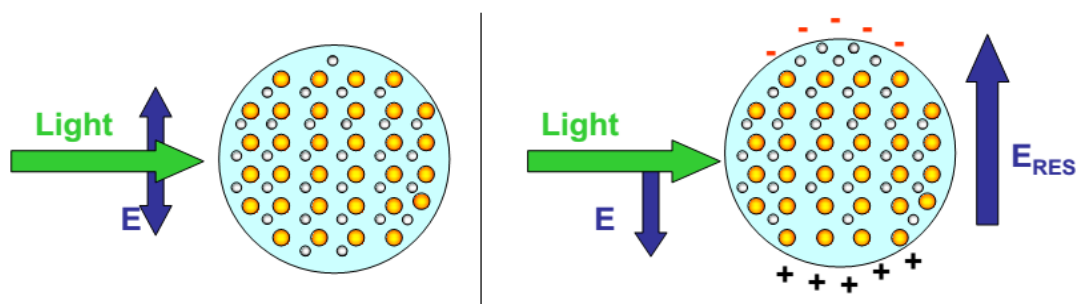


Рис. 1.4.1. Схематичное представление взаимодействия света и металлической наночастицы

Если вывести электроны из положения равновесия, а затем прекратить действие внешнего поля, колебания продолжатся с резонансной частотой, называемой плазмонной. Со временем колебания затухают за счёт взаимодействия электронов с поверхностью наночастицы и ионами решётки, то есть данная система может быть описана как линейный осциллятор с затуханием.

Частота осцилляций в рассматриваемой системе соответствует частоте внешних колебаний, но другие параметры колебаний зависят от внутренних параметров осциллятора. В частности, амплитуда колебаний является максимальной в случае равенства оптической и плазмонной частот из-за возникновения резонанса и падает при удалении от него.

Именно происходящие вблизи резонансной частоты эффекты, такие как взаимодействие падающей волны и электромагнитных колебаний, индуцированных диполем, обуславливают необычные оптические свойства наночастиц.

Осцилляция электронов в рассматриваемом случае предполагает передачу им дополнительной энергии, получаемой из оптического излучения вследствие поглощения. Чем ближе частота оптического излучения к плазмонной частоте, тем выше амплитуда колебаний, и тем больше энергии поглощается. Величина поглощения в зависимости от частоты может быть рассчитана или измерена у экспериментальных образцов методами оптической спектроскопии.

Внешнее поле индуцирует в частице дипольный момент, пропорциональный $|E|$. Как было показано в п. 1.3, наночастицу, размер которой много меньше длины волны, приближенно можно рассматривать как диполь. В этом же случае воздействие электромагнитной волны можно рассматривать как воздействие статического, постоянного электрического поля. Такое приближение называется *дипольным квазистатическим*. Количественной характеристикой дипольного момента является комплексная поляризуемость среды δ . Для сферической наночастицы в дипольном квазистатическом приближении поляризуемость равна [2]:

$$\delta = 4\pi r^3 \frac{\epsilon_p - \epsilon_h}{\epsilon_p + 2\epsilon_h},$$

где ϵ_h и ϵ_p – диэлектрические проницаемости среды и наночастицы соответственно; r – радиус наночастицы; λ – длина волны излучения, k – волновое число. Отсюда следует условие возникновения плазмонного резонанса:

$$\text{Re}(\epsilon_p + 2\epsilon_h) = 0 \text{ или } \text{Re}(\epsilon_p) = -2\epsilon_h.$$

Выполнимость данного условия обеспечивается тем, что при $\omega < \omega_p$ у металлов $\text{Re}(\epsilon) < 0$. При плазмонном резонансе происходит резкое увеличение сечений поглощения и рассеяния металлических наночастиц. Плазмонные резонансы наночастиц металлов с высокой проводимостью (Ag, Au, Cu) лежат в видимой области спектра.

Сечения поглощения и рассеяния наночастицы в дипольном квазистатическом приближении связаны с ее поляризуемостью δ следующими выражениями:

$$\sigma_a = k \text{Im}(\delta), \quad \sigma_s = \frac{k^4}{18\pi} |\delta|^2. \quad (1.4.1)$$

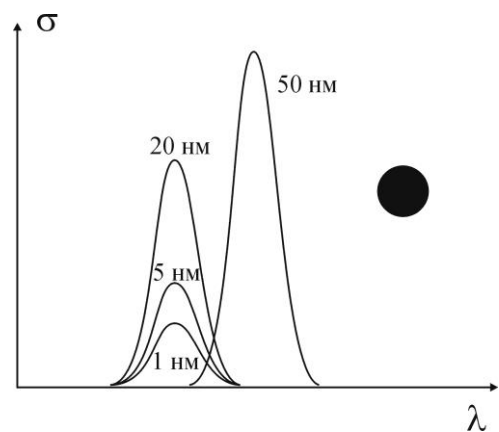


Рис. 1.5.2. Влияние диаметра наночастицы на ее сечение поглощения

Подробнее оптические свойства различных металлических наночастиц и наноструктур в дипольном квазистатическом приближении описаны в следующих разделах.

1.5. Сферическая наночастица

Геометрия сферической наночастицы показана на рис. 1.5.1. Для сферической наночастицы в дипольном квазистатическом приближении поляризуемость равна [2,3,5]:

$$\delta = 4\pi r^3 \frac{\epsilon_p - \epsilon_h}{\epsilon_p + 2\epsilon_h}, \quad (1.5.1)$$

где ϵ_h и ϵ_p – диэлектрические проницаемости среды и наночастицы соответственно; r – радиус наночастицы; λ – длина волны излучения. Сферические наночастицы, размер которых много меньше длины волны (обычно 1-20 нм) имеют один плазмонный резонанс, спектральное положение которого определяется дисперсией оптических констант металла и окружающей среды.

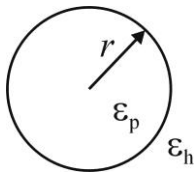


Рис. 1.5.1.
Геометрия сферической наночастицы

На рис. 1.5.2 показаны спектральные характеристики сферических наночастиц различного диаметра. Из рисунка видно, что при изменении диаметра наночастицы от 1 до 20 нм не происходит спектрального сдвига плазмонной полосы поглощения, но лишь увеличивается ее амплитуда. Данный диапазон размеров наночастиц соответствует области применимости дипольного приближения для расчета оптических характеристик наночастиц. При дальнейшем увеличении диаметра наночастицы происходит длинноволновый сдвиг плазмонной полосы поглощения и увеличение ее амплитуды. Для расчета характеристик таких наночастиц необходимо использовать мультипольное приближение (см. п. 1.10).

1.6. Сферическая наночастица с оболочкой

Геометрия сферической наночастицы с оболочкой показана на рис. 1.6.1. Для сферической наночастицы с оболочкой поляризуемость равна [2,3,5]:

$$\delta = 4\pi r_s^3 \frac{\epsilon_s \epsilon_a - \epsilon_h \epsilon_b}{\epsilon_s \epsilon_a + 2\epsilon_h \epsilon_b}, \quad (1.6.1)$$

$$\varepsilon_a = \varepsilon_c(3 - 2P) + 2\varepsilon_s P,$$

$$\varepsilon_b = \varepsilon_c + \varepsilon_s(3 - P), \quad P = 1 - \left(\frac{r_c}{r_s}\right)^3$$

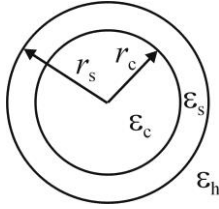


Рис. 1.6.1. Геометрия сферической наночастицы с оболочкой

Здесь ε_h , ε_c , ε_s – диэлектрические проницаемости среды, ядра и оболочки наночастицы соответственно; r_c – радиус ядра; r_s – радиус оболочки.

Наличие у металлической наночастицы диэлектрической оболочки с показателем преломления большим показателя преломления окружающей среды приводит к длинноволновому сдвигу плазмонной полосы поглощения. Увеличение показателя преломления оболочки или ее толщины приводит к аналогичному результату (рис. 1.6.2).

Если у наночастицы диэлектрическое ядро, а оболочка металлическая, к длинноволновому сдвигу плазмонной полосы поглощения приводит уменьшение толщины металлической оболочки (рис. 1.6.3).

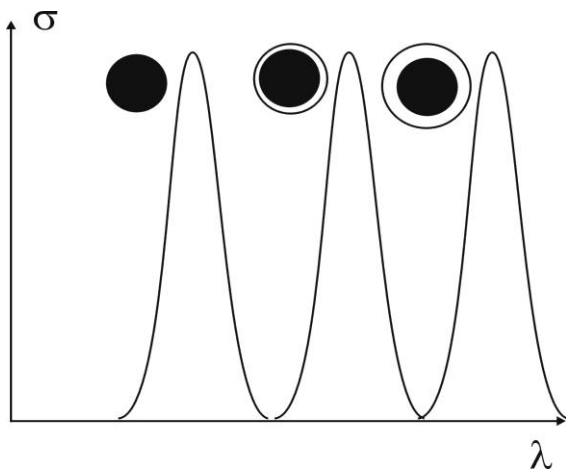


Рис. 1.6.2. Влияние диэлектрических оболочек на спектр поглощения металлических наночастиц

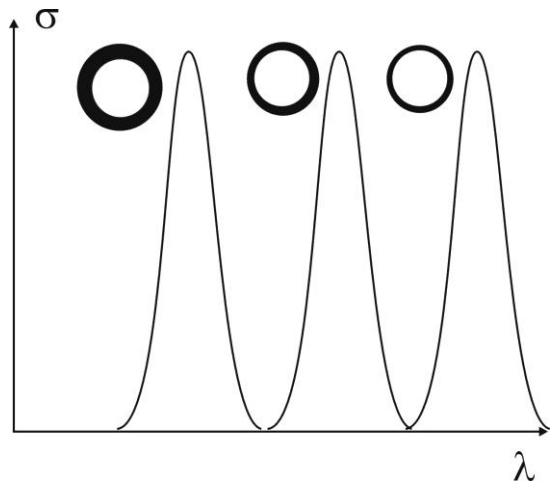


Рис. 1.6.3. Влияние металлических оболочек на спектр поглощения диэлектрических наночастиц

Причиной этого является то, что при увеличении толщины металлической оболочки уменьшается влияние диэлектрического ядра на спектр поглощения наноструктуры, и он все более приближается к спектру сплошной металлической наночастицы.

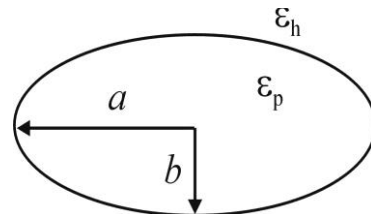


Рис. 1.7.1. Геометрия наноэллипсоида вращения

1.7. Нанозэллипсоид

Для описания оптических свойств нанозэллипсоида с полуосями a , b и c необходимо решить волновое уравнение потенциала в эллиптических координатах. Геометрия вытянутого нанозэллипсоида вращения показана на рис. 1.7.1.

В общем случае, когда $a \neq b \neq c$, эллипсоид характеризуется тремя поляризуемостями, соответствующими ориентации электромагнитного поля вдоль каждой из его осей [2,3,5]:

$$\delta_i = 4\pi abc \frac{\epsilon_p - \epsilon_h}{3\epsilon_h + 3L_i(\epsilon_p - \epsilon_h)}. \quad (1.7.1)$$

Здесь индекс i ($i = 1, 2, 3$) соответствует ориентации электромагнитного поля вдоль осей эллипсоида a , b и c ; ϵ_p и ϵ_h – диэлектрические проницаемости материалов эллипсоида и среды соответственно; L – геометрический фактор:

$$L_i = \frac{abc}{2} \int_0^\infty \frac{dx}{(z_i^2 + x)\sqrt{(a^2 + x)(b^2 + x)(c^2 + x)}}, \quad z_i = \begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix}. \quad (1.7.2)$$

Полагая, что эллипсоиды в среде ориентированы случайно, усредненные сечения поглощения и рассеяния эллипсоида можно представить в виде

$$\sigma_a = k \operatorname{Im} \left(\frac{1}{3} \sum_{i=1}^3 \delta_i \right), \quad \sigma_s = \frac{k^4}{18\pi} \left| \frac{1}{3} \sum_{i=1}^3 \delta_i \right|^2. \quad (1.7.3)$$

На рис. 1.7.2 показаны спектральные характеристики наночастиц в форме сферы и вытянутых эллипсоидов вращения с различным соотношением длинной и короткой осей. Из рисунка видно, что у наночастиц в форме эллипсоида появляется две плазмонные полосы поглощения. Причем, чем более вытянут эллипсоид, тем более удаляются по спектру эти полосы друг от друга. Появление двух полос поглощения связано с возможностью возникновения колебаний наночастицы вдоль длинной и вдоль короткой осей эллипсоида. Соотношение амплитуды плазмонных полос, в данном случае, зависит и от поляризации излучения.

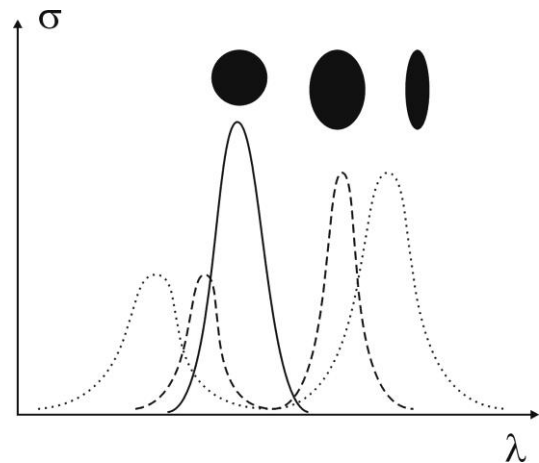


Рис. 1.7.2. Влияние формы наночастицы на ее сечение поглощения

1.8. Нанозэллипсоид с оболочкой

Как и в предыдущем случае для описания оптических свойств нанозэллипсоида с полуосями a_1 , b_1 и c_1 и оболочкой с полуосями a_2 , b_2 и c_2 необходимо решить волновое уравнение потенциала в эллиптических координатах. Геометрия вытянутого нанозэллипсоида вращения с оболочкой показана на рис. 1.8.1.

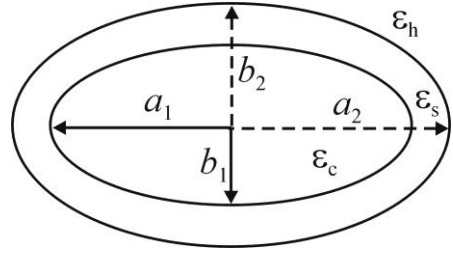


Рис. 1.8.1. Геометрия нанозэллипсоида вращения с оболочкой

Поляризуемость эллипсоидной наночастицы с оболочкой описывается выражением [2]:

$$\delta = \frac{V(\varepsilon_s - \varepsilon_h)[\varepsilon_s + (\varepsilon_c - \varepsilon_s)(L_1 - fL_2)] + f\varepsilon_s(\varepsilon_c - \varepsilon_s)}{[\varepsilon_s + (\varepsilon_c - \varepsilon_s)(L_1 - fL_2)][\varepsilon_h + (\varepsilon_s + (\varepsilon_s - \varepsilon_h)L_2)] + fL_2\varepsilon_s(\varepsilon_c - \varepsilon_s)} \quad (1.8.1)$$

где

$$V = \frac{4\pi a_2 b_2 c_2}{3}, \quad f = \frac{a_1 b_1 c_1}{a_2 b_2 c_2}.$$

Здесь a_1 , b_1 , c_1 и a_2 , b_2 , c_2 – полуоси ядра и оболочки соответственно. Для эллипсоида вращения $b_1 = c_1$ и $b_2 = c_2$; ε_c , ε_s и ε_h – диэлектрические проницаемости ядра, оболочки и окружающей среды соответственно (см. рис. 1.8.1); L_1 и L_2 – геометрические факторы для внутреннего и внешнего эллипсоидов, определяемые как:

$$L_n = \frac{a_n b_n c_n}{2} \int_0^\infty \frac{dq}{(c_n^2 + q)\sqrt{(a_n^2 + q)(b_n^2 + q)(c_n^2 + q)}}, \quad n = 1, 2.$$

Оптические свойства нанозэллипсоидов с оболочкой сочетают в себе оптические свойства сферических наночастиц с оболочкой (см. п. 1.6) и оптические свойства нанозэллипсоидов (см. п. 1.7).

1.9. Локальное усиление амплитуды поля электромагнитной волны при плазмонном резонансе

При плазмонном резонансе энергия объемной электромагнитной волны сосредотачивается вблизи поверхности наночастицы. Кроме того, как любая резонансная система наночастица при плазмонном резонансе накапливает в себе энергию электромагнитной волны. Эти два фактора приводят к тому, что при плазмонном резонансе вблизи и внутри

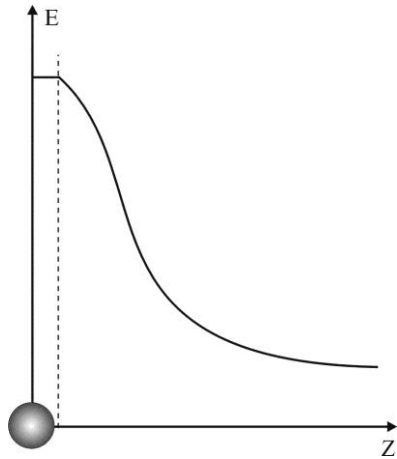


Рис. 1.9.1. Локальное усиление поля вблизи наночастицы

наночастицы происходит локальное усиление амплитуды поля электромагнитной волны (рис. 1.9.1).

Для сферической наночастицы в дипольном квазистатическом приближении. Увеличение интенсивности поля электромагнитной волны внутри наночастицы описывается выражением [3]:

$$G = \left| \frac{E}{E_0} \right|^2 = \left| \frac{3\varepsilon_h}{\varepsilon_p + 2\varepsilon_h} \right|^2. \quad (1.9.1)$$

Здесь обозначения те же, что и в выражении (1.5.1). Увеличение амплитуды поля может составлять от нескольких раз до десятков раз в зависимости от типа наночастицы. В ансамбле взаимодействующих наночастиц в результате локального усиления амплитуды поля могут возникать «горячие» точки, в которых усиление поля может достигать сотен раз. Данный эффект имеет большое прикладное значение, так как локальное усиление поля может приводить к усилению люминесценции и рамановского рассеяния, тем самым – к увеличению чувствительности химических и биологических датчиков и сенсоров.

1.10. Квадрупольное квазистатическое приближение

Для расчета оптических свойств наночастиц размером более 20 нм дипольное приближение уже неприменимо, так как дает низкую точность. В этом случае может быть использовано квадрупольное квазистатическое приближение, учитывающее поля более высоких порядков. В квадрупольном квазистатическом приближении сечения поглощения σ_a и рассеяния σ_s сферической наночастицы задаются выражениями [6]:

$$\sigma_a = 4\gamma \text{Im} \left[g_d + \frac{\gamma^2}{12} g_q + \frac{\gamma^2}{30} (\varepsilon_p - 1) \right] \quad (1.10.1)$$

$$\sigma_s = \frac{8}{3} \gamma^4 \left[|g_d|^2 + \frac{\gamma^4}{240} |g_q|^2 + \frac{\gamma^4}{900} |\varepsilon_p - 1|^2 \right] \quad (1.10.2)$$

$$\gamma = 2\pi r \frac{\sqrt{\varepsilon_h}}{\lambda}, \quad g_d = \frac{\varepsilon_p - \varepsilon_h}{\varepsilon_p + 2\varepsilon_h}, \quad g_q = \frac{\varepsilon_p - \varepsilon_h}{\varepsilon_p + 3/2\varepsilon_h}.$$

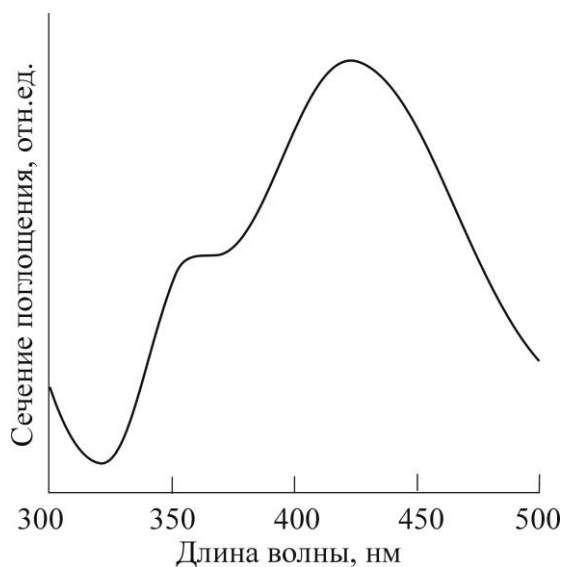


Рис. 1.10.1. Спектральная зависимость сечения поглощения наночастицы Ag, рассчитанная в квадрупольном квазистатическом приближении

Здесь r – радиус наночастицы, ϵ_p и ϵ_n – диэлектрические проницаемости наночастицы и среды соответственно.

На рис. 1.10.1 показана спектральная зависимость сечения поглощения сферической наночастицы серебра с радиусом 60 нм, рассчитанная в квадрупольном квазистатическом приближении. Из рисунка видно, что в спектре поглощения наночастицы появляется дополнительный максимум на длине волны 350 нм, соответствующий резонансным колебаниям высшего порядка.

1.11. Теория эффективной среды М. Гарнета

Оптический композитный материал представляет собой прозрачную среду, содержащую включения из инородных материалов. Наличие инородных включений позволяет изменять показатель преломления и коэффициент поглощения среды в широких пределах, изменять ее окраску, получать среды с новыми нелинейно-оптическими свойствами. Оптические композиты широко применяются в оптике. Примерами оптических композитов являются стекла, содержащие наночастицы полупроводников или металлов, стеклокерамики, суспензии наночастиц в жидкостях и др.

Расчет оптических характеристик композитной среды в рамках теории эффективной среды М. Гарнета основан на вычислении ее эффективной диэлектрической проницаемости [7]. В данной теории предполагается, что размер частиц много меньше длины волны и электромагнитное взаимодействие между ними отсутствует. Первое допущение означает, что светорассеяние в среде пренебрежимо мало. Второе допущение предполагает малую концентрацию наночастиц в среде.

Теория М. Гарнета может быть использована не только для слабопоглощающих сред, но и в том случае, когда один из компонентов имеет высокий коэффициент поглощения, например, металлические наночастицы. Согласно теории М. Гарнета, эффективная диэлектрическая проницаемость ϵ двухкомпонентной среды, содержащей сферические наночастицы, определяется выражением [7]:

$$\varepsilon = \varepsilon_h \left[1 - \frac{3f(\varepsilon_h - \varepsilon_p)}{2\varepsilon_h + \varepsilon_p + (\varepsilon_h - \varepsilon_p)} \right]. \quad (1.11.1)$$

Здесь ε_p – диэлектрическая проницаемость наночастиц с объемной концентрацией f , ε_h – диэлектрическая проницаемость матрицы.

Определив эффективную диэлектрическую проницаемость композита, можно вычислить его эффективный показатель преломления N и эффективный коэффициент поглощения K :

$$N = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{\operatorname{Re}(\varepsilon) + \sqrt{\operatorname{Re}(\varepsilon)^2 + \operatorname{Im}(\varepsilon)^2}}, \quad K = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{-\operatorname{Re}(\varepsilon) + \sqrt{\operatorname{Re}(\varepsilon)^2 + \operatorname{Im}(\varepsilon)^2}}. \quad (1.11.2)$$

ГЛАВА 2. ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СТЕКОЛ С НАНОЧАСТИЦАМИ МЕТАЛЛОВ

Стекла являются удобными матрицами для формирования металлических наночастиц. В стеклах не только могут быть синтезированы наночастицы металлов, но и модифицированы их форма, размер и структура. Так в стеклах могут быть сформированы сферические, эллипсоидальные, кубические наночастицы серебра с диэлектрической оболочкой и без нее. В данной главе рассмотрены оптические свойства стекол с металлическими наночастицами, в основном, серебряными, и кратко описаны методы их получения.

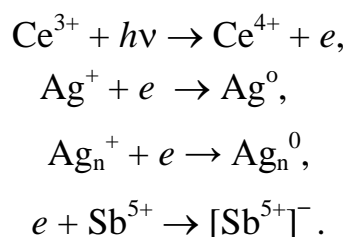
Оптические свойства стекол, содержащих металлические наночастицы, определяются двумя факторами: высоким коэффициентом поглощения металлов и возникновением плазмонных резонансов. Появление интенсивной красной окраски при введении наночастиц золота в стекла известно на протяжении столетий и используется для изготовления красных и пурпурных декоративных стекол. Однако лишь в XX в. было установлено, что окраска таких стекол связана с появлением плазмонной полосы поглощения наночастиц золота в желто-зеленой области спектра. Наночастицы серебра также используются для изготовления цветных стекол. Причем в зависимости от размера и концентрации наночастиц серебра их плазмонная полоса поглощения изменяет свою амплитуду. Так, для наночастиц серебра сферической формы окраска стекла может быть желтой, красной, коричневой или черной. Наночастицы серебра в форме вытянутого эллипсоида имеют две плазмонные полосы поглощения. Это позволяет получать синие, желтые, зеленые, красные и коричневые стекла. Такие стекла с наночастицами серебра называются мультитихромными.

Стекла с наночастицами металлов обладают выраженными нелинейно-оптическими свойствами. При использовании нелинейно-оптических эффектов в стеклах и других прозрачных с металлическими наночастицами быстродействие оптических переключателей может достигать десятков-сотен фемтосекунд. Основными механизмами, определяющими нелинейно-оптический отклик металлических наночастиц, являются:

- внутризонные электронные переходы в зоне проводимости (квантово-размерный эффект);
- насыщение межзонных переходов между d -уровнями и зоной проводимости (резонансный процесс);
- разогрев электронов излучением, связанный с сильным поглощением и усилением поля вблизи плазмонного резонанса.
- процессы, связанные со сверхбыстрыми фазовыми переходами в наночастице.

Сами по себе данные процессы дают весьма низкую величину нелинейной восприимчивости. Однако для композита с металлическими наночастицами в условиях плазмонного резонанса эффективная нелинейная восприимчивость среды может существенно возрасти.

Рассмотрим свойства стекол с наночастицами серебра на примере фототерморелактивных (ФТР) стекол. ФТР стекла называются так в связи с тем, что при УФ облучении и последующей термообработке в них локально может быть изменен показатель преломления. Это позволяет формировать в ФТР стеклах объемные фазовые голограммы. В то же время, в процессе обработки таких стекол в них могут быть сформированы наночастицы серебра. В состав ФТР стекла помимо стеклообразователя SiO_2 и модификаторов Na_2O , Al_2O_3 и ZnO входят фоточувствительные добавки, являющиеся донорами (ионы Ce^{3+}) и акцепторами (ионы Ag^+) электронов, а также ионы F^- , Cl^- или Br^- участвующие в образовании кристаллической фазы. Изменение показателя преломления в ФТР стекле происходит вследствие фототермоиндуцированной кристаллизации, которая заключается в следующем. Под действием УФ излучения происходит фотоионизация Ce^{3+} с образованием свободных электронов. Часть свободных электронов захватывают Ag^+ . Часть электронов захватывают заряженные молекулярные кластеры серебра Ag_n^+ , исходно присутствующие в стекле. А часть электронов захватывают ионы сурьмы Sb^{5+} с образованием комплекса $[\text{Sb}^{5+}]^-$. Происходящие при этом процессы можно описать следующим образом [8]:



После УФ облучения в стекле присутствуют ионы и нейтральные атомы, а также заряженные и нейтральные молекулярные кластеры серебра. При последующей термообработке при $T = 400$ °C происходят два процесса: во-первых, разложение комплексов $[\text{Sb}^{5+}]^-$ и освобождению электронов, которые захватываются оставшимися ионами и заряженными молекулярными кластерами серебра; во-вторых, формирование и рост нанокристаллов серебра за счет термической диффузии атомов серебра к молекулярным кластерам и увеличения их размера. Формированию

нанокристаллов серебра способствуют ионы Cl^- или Br^- , присутствующие в стекле.

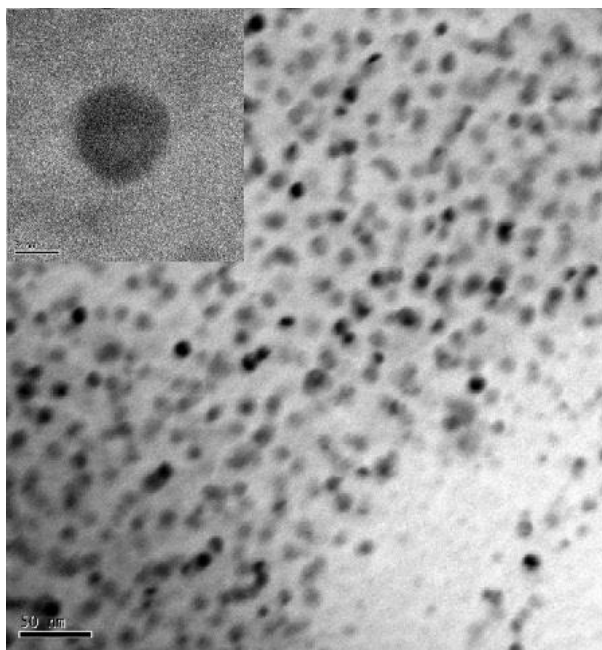


Рис. 2.1. Электронно-микроскопическое изображение наночастиц серебра в ФТР стекле. Масштаб 50 нм. На вставке – изображение отдельной наночастицы. Масштаб 5 нм.

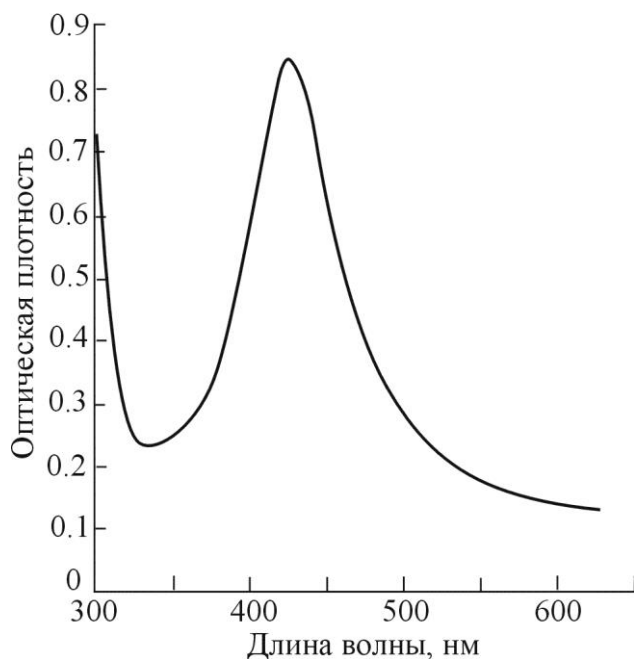


Рис. 2.2. Спектр оптической плотности наночастиц серебра в ФТР стекле

На рис. 2.1 показано изображение наночастиц серебра в стекле, полученных данным методом. Изображение получено с помощью просвечивающего электронного микроскопа. Из рисунка видно, что наночастицы серебра имеют форму, близкую к сферической, а их диаметр составляет 5-10 нм. Спектр оптической плотности стекла с такими наночастицами серебра показан на рис. 2.2. Плазмонный резонанс наночастиц приходится на длину волны 420 нм. Длинноволновый сдвиг плазмонной полосы поглощения указывает на то, что наночастица серебра окружена оболочкой из AgCl-NaCl .

Для формирования наночастиц серебра на поверхности стекла может быть использована термообработка стекла, содержащего ионы серебра в атмосфере восстановителя. Восстановителем могут быть водород или пары воды. Поверхность стекла всегда имеет микро- и нанотрещины, которые возникают при механической полировке или при длительном хранении стекла. Газообразный восстановитель проникает в эти

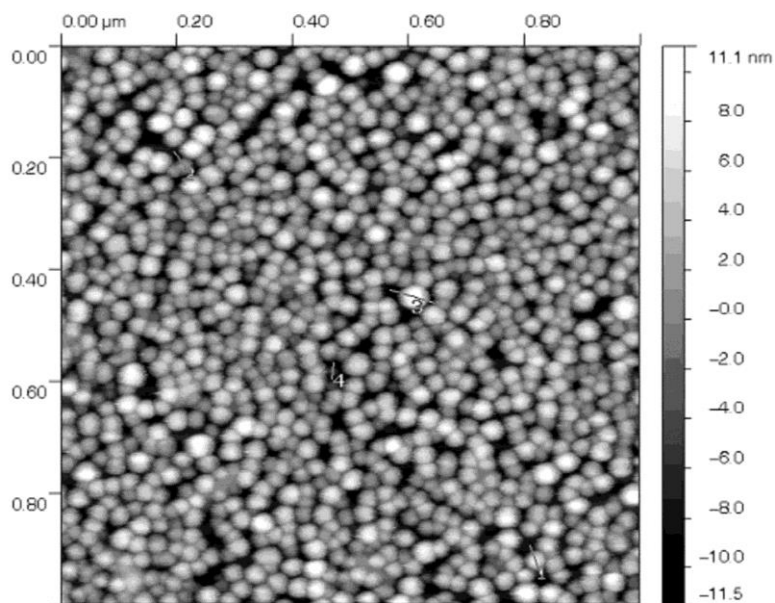


Рис. 2.3. АСМ-изображение наночастиц серебра на поверхности стекла.

из объема стекла к поверхности и поставке нового материала для строительства наночастиц. На рис. 2.3 показано изображение наночастиц серебра на поверхности стекла, полученных данным методом [9]. Изображение получено с помощью атомно-силового микроскопа (АСМ).

Из рисунка видно, что наночастицы серебра на поверхности имеют плотную упаковку, а их форма близка к сферической. Диаметр наночастиц составляет 10-20 нм. На рис. 2.4 показан спектр оптической плотности

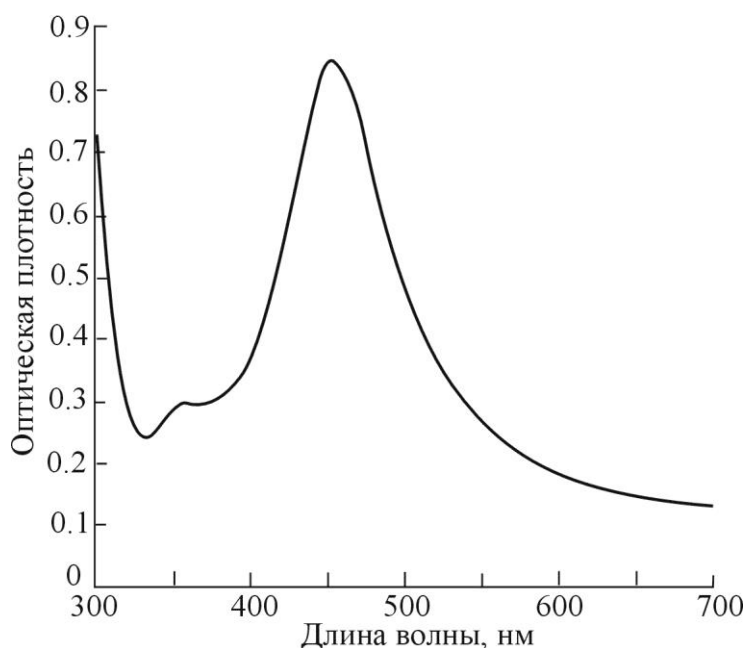


Рис. 2.4. Спектр оптической плотности наночастиц серебра на поверхности стекла

трещины и при нагреве восстанавливает ионы серебра до нейтрального состояния. Атомы серебра в результате термической диффузии выходят на поверхность стекла и формируют наночастицы. При этом приповерхностный слой стекла обедняется серебром. Градиент концентрации ионов серебра приводит к их термической диффузии

наночастиц серебра на поверхности стекла. Из рисунка видно, что данный ансамбль наночастиц имеет две плазмонные полосы поглощения, на длинах волн 360 и 450 нм. Такие полосы поглощения характерны для близкорасположенных наночастиц серебра с сильным электромагнитным взаимодействием между ними. Выше уже отмечалось, что в ансамблях взаимодействующих

наночастиц возникают так называемые «горячие точки», в которых происходит очень сильное локальное увеличение амплитуды поля электромагнитной волны. Усиление амплитуды поля может приводить к усилению люминесценции и рамановского рассеяния. Поэтому подобные слои наночастиц серебра на поверхности стекла перспективны для создания химических и биосенсоров на основе люминесценции и рамановского рассеяния. Перспективным методом создания металлических наночастиц и наноструктур в стеклах и на их поверхности является электронно-лучевой метод [10]. Достоинством данного метода является то, что электронный луч можно сфокусировать на поверхности стекла в пятно диаметром 10-20 нм и, таким образом, проводить локальную обработку стекла в наномасштабах. Глубина проникновения электронов в стекло составляет 100-200 нм при энергии электронов 5-10 кэВ и 5-10 мкм при энергии электронов 25-50 кэВ.

При воздействии быстрых электронов на стекла происходят следующие процессы:

1. Нагрев приповерхностного слоя стекла электронным лучом.
2. Образование области отрицательного объемного заряда вблизи поверхности стекла.

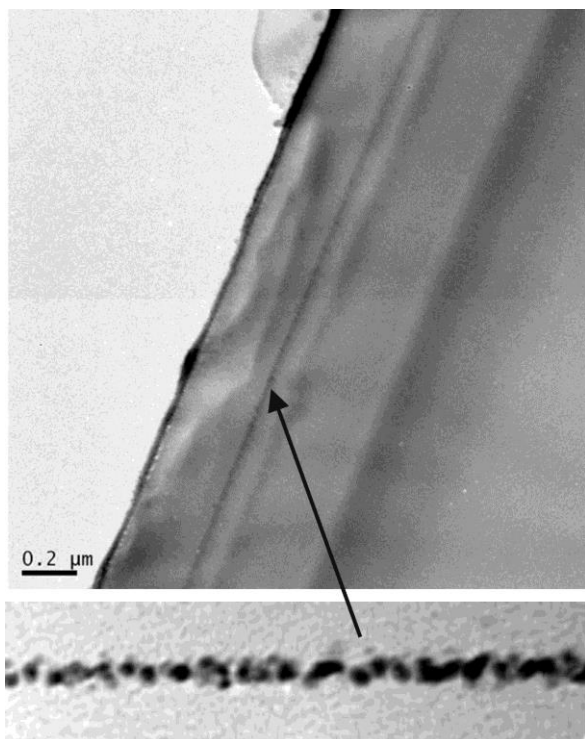


Рис. 2.5. Формирование наночастиц серебра в стекле после облучения электронами и термообработки

3. Полевой дрейф подвижных положительных ионов металла в область отрицательного объемного заряда.

4. Разрыв химических связей и ионизация компонентов стекла быстрыми электронами.

5. Восстановление положительных ионов металла термализованными электронами.

6. Формирование наночастиц серебра.

7. Разрушение наночастиц серебра быстрыми электронами.

На рис. 2.5 показаны изображения наночастиц серебра в стекле сформированных путем облучения электронами с энергией 30 кэВ и термообработки. Изображения получены с помощью просвечивающего электронного

микроскопа. Из рисунка видно, что наночастицы серебра диаметром 5-10 нм располагаются в стекле слоями, причем, толщина слоя, ближайшего к поверхности стекла составляет всего 20 нм. Расположение наночастиц слоями связано с тем, что в стекле при облучении электронами формируется не одна, а несколько областей отрицательного объемного заряда в виде слоев. Причиной этого является то, что при облучении электронами в стекле находятся два типа носителей заряда: подвижные электроны и менее подвижные положительные ионы металла (Ag^+ , Na^+). При формировании электронами области отрицательного объемного заряда в нее из объема стекла начинают перемещаться положительные ионы металла. При этом, в объеме стекла, из которого положительные ионы ушли, возникает новая область отрицательного заряда, в которую начинают перемещаться ионы металла из более глубоких слоев стекла и т. д. Расчеты показывают, что наиболее тонкий слой объемного заряда формируется вблизи поверхности стекла.

Аналогичным образом, с помощью электронного облучения, в приповерхностных слоях натриево-силикатных стекол могут быть сформированы наночастицы натрия [11]. На рис. 2.6 показан спектр оптической плотности стекла с наночастицами натрия. Сравнение данного спектра с результатами численного моделирования позволило сделать вывод, что наночастицы натрия имеют сферическую форму, диаметр 5-10 нм, и окружены двумя тонкими оболочками – внутренней оболочкой из оксида натрия и внешней вакуумной или газовой оболочкой. Стекла с наночастицами натрия могут быть использованы в нелинейно-оптических

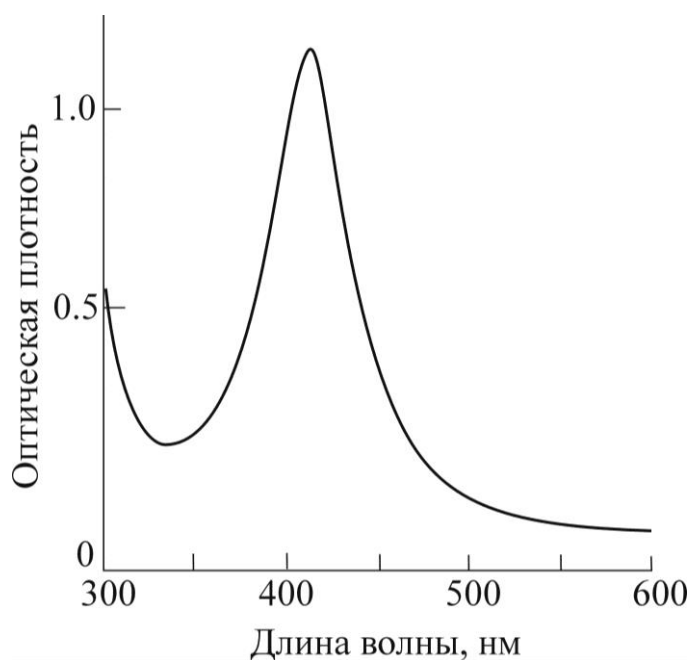


Рис. 2.6. Спектр оптической плотности наночастиц натрия в натриево-силикатном стекле

устройствах, а также в датчиках температуры.

В стеклах могут быть синтезированы не только наночастицы из одного металла, но и биметаллические наночастицы. Такие наночастицы могут состоять из сплава металлов, либо могут иметь структуру типа «ядро-оболочка», в которой ядро состоит из одного металла, а оболочка из другого металла. Подобные наноструктуры могут быть синтезированы путем последовательного ввода серебра и меди в стекло методом

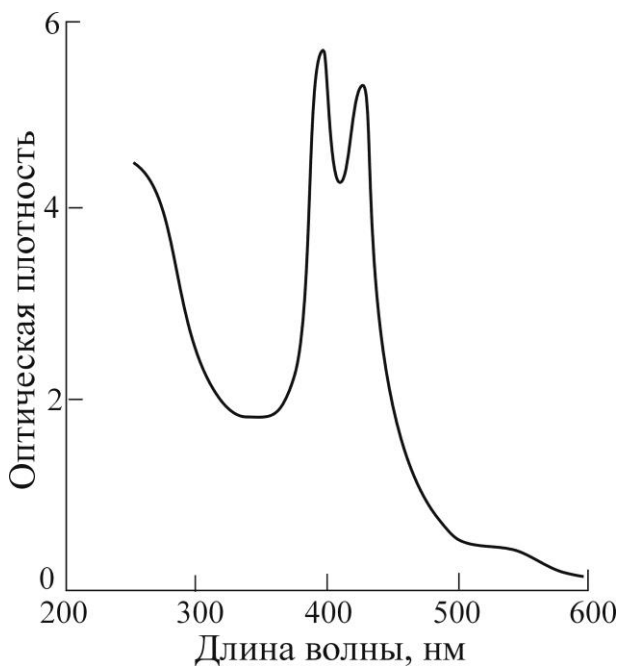


Рис. 2.7. Спектр оптической плотности наноструктуры с ядром из серебра и оболочкой из меди

ионного обмена и термообработки [12]. При этом, в зависимости от последовательности ввода металлов в стекло, в его приповерхностном слое формируются сферические наноструктуры, имеющие ядро из серебра и оболочку из меди, либо ядро из меди и оболочку из серебра. На рис. 2.7 показан спектр оптической плотности стекла с наноструктурами, имеющими ядро из серебра и оболочку из меди. Из рисунка видно, что данная наноструктура имеет два ярко выраженных плазмонных резонанса и один слабо выраженный длинноволновый резонанс. При численном моделировании подобной наноструктуры был получен аналогичный спектр.

При лазерной абляции серебросодержащих стекол на их поверхности формируется монослой наночастиц серебра, имеющих форму сферы или эллипсоида, и покрытых оболочкой из оксидов кремния толщиной 10-15 нм [13]. Такие стекла представляют интерес в качестве чувствительных элементов в датчиках показателя преломления окружающей среды, так как при изменении показателя преломления среды происходит спектральный сдвиг плазмонной полосы поглощения.

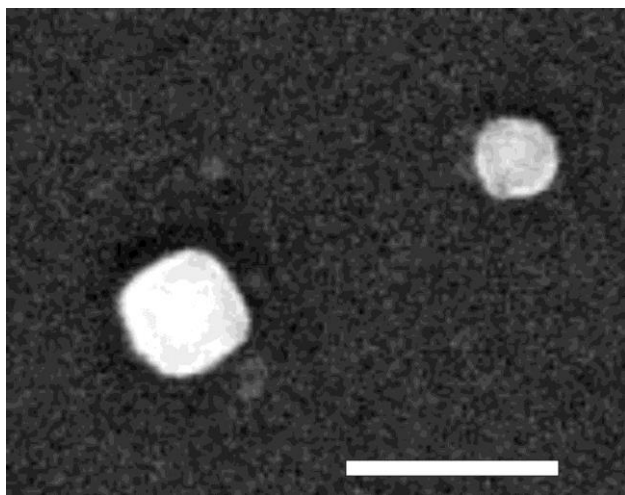


Рис. 2.6. Кубическая и сферическая наночастицы серебра на поверхности стекла. Масштаб 200 нм

В стеклах и на их поверхности могут быть синтезированы не только сферические или эллипсоидные наночастицы, но и кубические наночастицы [14]. На рис. 2.6 показаны электронно-микроскопические изображения

сферических и кубических наночастиц серебра, полученных на поверхности стекла методом термообработки серебросодержащего стекла в восстановительной атмосфере. Кубические наночастицы серебра имеют

шесть плазмонных полос поглощения, соответствующих колебаниям по разным направлениям.

В стеклах могут быть синтезированы люминесцентные металлические наночастицы. Как показали эксперименты, наночастицы серебра в силикатных стеклах имеют люминесценцию в красной области спектра. Причем, в том случае, если на поверхности наночастиц формируется оболочка из галогенидов серебра и натрия, люминесценция исчезает. Люминесцентные металлические наночастицы могут быть использованы для записи оптической информации.

Таким образом, в стеклах и на их поверхности могут быть синтезированы металлические наночастицы различной формы, размера, с диэлектрической или металлической оболочкой. Такие композитные стекла могут найти применение в качестве оптических фильтров, в быстродействующих нелинейно-оптических устройствах, в датчиках и сенсорах, а также для записи оптической информации.

Плазмонные полосы поглощения стекол с металлическими наночастицами, их форма, ширина, амплитуда и спектральное положение содержат информацию о свойствах наночастиц. Сопоставление экспериментальных результатов с результатами численного моделирования позволяет с достаточной точностью определить следующие характеристики наночастиц:

1. Материал наночастицы;
2. Форма наночастицы и разброс по формам;
3. Размер наночастицы и разброс по размерам;
4. Концентрация наночастиц;
5. Наличие или отсутствие оболочки;
6. Показатель преломления оболочки;
7. Материал оболочки;
8. Наличие или отсутствие электромагнитного взаимодействия между наночастицами.

Результаты численного моделирования позволяют осознанно управлять условиями синтеза металлических наночастиц в стеклах с целью получения наночастиц с заданными или новыми оптическими свойствами, а также предсказать их возможное практическое применение.

ГЛАВА 3. ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Перед выполнением лабораторных работ необходимо внимательно прочитать Методические указания к лабораторным работам, все книги Макса Фрая и описание математического редактора MATHCAD.

3.1. Методика написания программы в среде MATHCAD

Программа в среде MATHCAD состоит из последовательности определений, которыми могут быть либо наборы цифр, либо функции или операторы, либо математические выражения. Определения, которые используются в последующих определениях, должны располагаться выше или правее последующих. В данном цикле лабораторных работ программы должны содержать следующее.

1. Определения текущих индексов для задания диапазона длин волн, варьирования оптических констант наночастицы и оптических констант матрицы или оболочки. Для получения гладких зависимостей в результате текущий индекс для задания диапазона длин волн должен содержать не менее 100 значений (например, 0...100).

2. Определение для диапазона длин волн.

3. Определения для радиусов наночастицы и оболочки (при ее наличии).

4. Определения для оптических констант матрицы и ее диэлектрической проницаемости.

5. Таблицы значений оптических констант, в том случае, если задается их дисперсия.

6. Выражения для перевода табличных значений в функции, например, с помощью оператора «linterp» (линейная интерполяция).

7. Определения для диэлектрических проницаемостей ядра и оболочки (при ее наличии). Определения для промежуточных математических выражений, например, для поляризуемости наночастицы.

8. Определения для окончательных математических выражений, например, для сечений поглощения и рассеяния.

9. Графики, на которых представлены результаты моделирования.

При необходимости, в программу могут быть вставлены поясняющие тексты.

Для определения спектрального положения и амплитуды плазмонного резонанса следует использовать инструмент «Trace» Для этого необходимо активировать график левой кнопкой мышки, щелкнуть по графику правой кнопкой и выбрать из меню «Trace». Затем левой кнопкой щелкнуть по максимальной точке графика.

В качестве примера на рис. 3.1.1 показана распечатка программы в среде MATHCAD для расчета сечений поглощения и рассеяния сферической наночастицы натрия в стекле.

SPHERICAL SODIUM NANOPARTICLE IN GLASS

$p := 0..1$ $q := 0..100$ $z := 1..6$ $i := \sqrt{-1}$ $\lambda_q := 0.3 + q \cdot \frac{0.015}{5}$ mkm $\lambda_{100} = 0.6$

$nh_p :=$ $kh_p := 0$ Host (glass)

1.5
1.7

$$\epsilon h_p := (nh_p)^2$$

Nanoparticle

$r := 0.005$ mkm

$\lambda\lambda_x :=$

0.31
0.365
0.405
0.436
0.55
0.578

$nn_x :=$

0.04
0.042
0.048
0.048
0.029
0.027

$kk_x :=$

1
1.44
1.56
1.8
2.3
2.6

$$K_q := 2 \cdot \frac{\pi}{\lambda_q}$$

Dispersion of sodium optical constants

$$n_{nm}(x) := \text{linterp}(\lambda\lambda, nn_x, x)$$

$$k_{kk}(x) := \text{linterp}(\lambda\lambda, kk_x, x)$$

$$n_{1,q,p} := n_{nm}(\lambda_q)$$

$$k_{1,q,p} := k_{kk}(\lambda_q)$$

$$\epsilon_{1,q,p} := (n_{1,q,p})^2 - (k_{1,q,p})^2 + i \cdot 2 \cdot n_{1,q,p} \cdot k_{1,q,p}$$

$$a_{q,p} := 4 \cdot \pi \cdot r^3 \cdot \frac{\epsilon_{1,q,p} - \epsilon h_p}{\epsilon_{1,q,p} + 2 \cdot \epsilon h_p}$$

Polarisability

$$\sigma_{ab_{q,p}} := K_q \cdot \text{Im}(a_{q,p})$$

Absorption cross-section

$$\sigma_{sc_{q,p}} := \frac{(K_q)^4}{18 \cdot \pi} \cdot (|a_{q,p}|)^2$$

Scattering cross-section

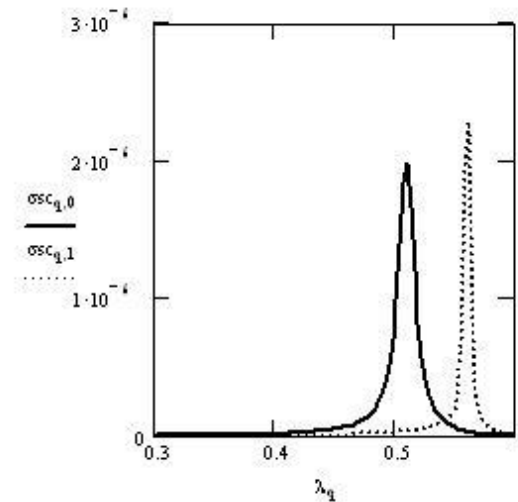
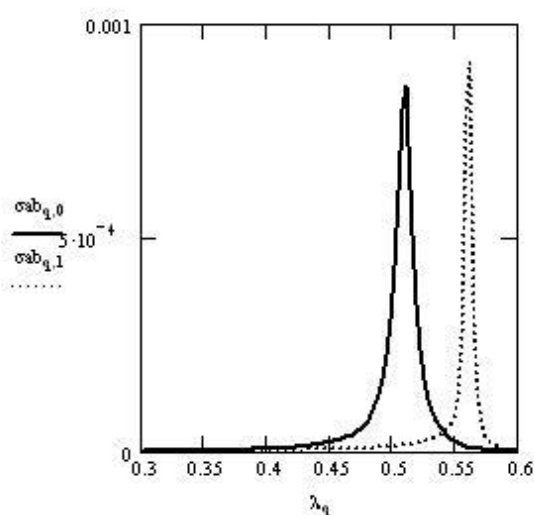


Рис. 3.1.1. Программа в среде MATHCAD для расчета сечений поглощения и рассеяния сферической наночастицы натрия в стекле.

3.2. Требования к оформлению отчета

Выполнение лабораторной работы завершается подготовкой и защитой отчета. Отчет к каждой лабораторной работе должен содержать следующие элементы:

- Цель работы;
- Задачи, поставленные в работе;
- Исходные данные, заданные преподавателем с указанием материала наночастицы и оболочки при ее наличии;
 - Основные математические выражения, использованные при моделировании;
 - Результаты моделирования в виде графиков, таблиц и численных значений;
 - Краткие выводы, содержащие анализ полученных результатов и ответы на контрольные вопросы.

3.3. Лабораторная работа № 1. Моделирование сечения поглощения и рассеяния сферической наночастицы в дипольном приближении

Цель работы

Изучение влияния радиуса наночастицы и показателя преломления стекла на спектральное положение и амплитуду плазмонного резонанса сферической металлической наночастицы.

Задачи, решаемые в работе

1. Определение влияния радиуса наночастицы на спектральное положение и амплитуду плазмонного резонанса сферической металлической наночастицы по спектральным зависимостям сечений поглощения и рассеяния.

2. Определение влияния показателя преломления стекла на спектральное положение и амплитуду плазмонного резонанса сферической металлической наночастицы по спектральным зависимостям сечений поглощения и рассеяния.

Порядок выполнения работы

1. Написание программы в среде MATHCAD. При моделировании следует использовать формулы (1.4.1) и (1.5.1), приведенные на стр. 15-16.

2. Проведение моделирования с использованием исходных данных, заданных преподавателем.

3. Построение спектральных зависимостей сечений поглощения и рассеяния для исходных данных, заданных преподавателем.

4. Определение спектрального положения и амплитуды максимумов сечений поглощения и рассеяния с помощью инструмента «Trace».

Результаты, которые должны быть включены в отчет

1. Спектры сечений поглощения и рассеяния для наночастиц разного радиуса и для стекол с различным показателем преломления.

2. Численные значения спектрального положения максимумов плазмонных полос поглощения и рассеяния и их амплитуды.

Контрольные вопросы

1. Как влияет радиус наночастицы на характеристики плазмонного резонанса?

2. Как влияет показатель преломления стекла на характеристики плазмонного резонанса?

3.4. Лабораторная работа № 2. Моделирование сечения поглощения и рассеяния сферической наночастицы в квадрупольном приближении

Цель работы

Изучение влияния радиуса наночастицы на спектральное положение, форму и амплитуду плазмонного резонанса сферической металлической наночастицы.

Задача, решаемая в работе

Определение влияния радиуса наночастицы на спектральное положение и амплитуду плазмонного резонанса сферической металлической наночастицы по спектральным зависимостям сечений поглощения и рассеяния.

Порядок выполнения работы

1. Написание программы в среде MATHCAD. При моделировании следует использовать формулы (1.4.1), (1.5.1) приведенные на стр. 15-16 и (1.10.1), (1.10.2) приведенные на стр. 20.
2. Проведение моделирования с использованием исходных данных, заданных преподавателем.
3. Построение спектральных зависимостей сечений поглощения и рассеяния для исходных данных, заданных преподавателем.
4. Определение спектрального положения и амплитуды максимумов сечений поглощения и рассеяния с помощью инструмента «Trace».

Результаты, которые должны быть включены в отчет

1. Спектры сечений поглощения и рассеяния для наночастиц разного радиуса.
2. Численные значения спектрального положения максимумов плазмонных полос поглощения и рассеяния и их амплитуды.

Контрольные вопросы

1. Почему для наночастиц большого размера необходимо использовать квадрупольное приближение?
2. Как влияет радиус наночастицы на форму плазмонной полосы поглощения?
3. С чем связано появление новых плазмонных резонансов у наночастиц большого размера?

3.5. Лабораторная работа № 3. Моделирование сечения поглощения и рассеяния сферической наночастицы с диэлектрической оболочкой в дипольном приближении

Цель работы

Изучение влияния диэлектрической оболочки наночастицы, ее показателя преломления и толщины на спектральное положение и амплитуду плазмонного резонанса сферической металлической наночастицы.

Задачи, решаемые в работе

1. Определение влияния показателя преломления оболочки наночастицы на спектральное положение и амплитуду плазмонного резонанса сферической металлической наночастицы по спектральным зависимостям сечений поглощения и рассеяния.

2. Определение влияния толщины оболочки на спектральное положение и амплитуду плазмонного резонанса сферической металлической наночастицы по спектральным зависимостям сечений поглощения и рассеяния.

Порядок выполнения работы

1. Написание программы в среде MATCAD. При моделировании следует использовать формулы (1.6.1), приведенные на стр. 16-17.

2. Проведение моделирования с использованием исходных данных, заданных преподавателем.

3. Построение спектральных зависимостей сечений поглощения и рассеяния для исходных данных, заданных преподавателем.

4. Определение спектрального положения и амплитуды максимумов сечений поглощения и рассеяния с помощью инструмента «Trace».

Результаты, которые должны быть включены в отчет

1. Спектры сечений поглощения и рассеяния для наночастиц с оболочкой с заданным показателем преломления и толщиной.

2. Численные значения спектрального положения максимумов плазмонных полос поглощения и рассеяния и их амплитуды.

Контрольные вопросы

1. Как влияет показатель преломления диэлектрической оболочки наночастицы на характеристики плазмонного резонанса?

2. Как влияет толщина оболочки на характеристики плазмонного резонанса?

3.6. Лабораторная работа № 4. Моделирование сечения поглощения и рассеяния сферической наночастицы с металлической оболочкой в дипольном приближении

Цель работы

Изучение влияния металлической оболочки диэлектрической наночастицы, ее толщины и материала на спектральное положение и амплитуду плазмонного резонанса сферической наночастицы.

Задачи, решаемые в работе

1. Определение влияния толщины металлической оболочки наночастицы на спектральное положение и амплитуду плазмонного резонанса сферической диэлектрической наночастицы по спектральным зависимостям сечений поглощения и рассеяния.

2. Определение влияния материала металлической оболочки на спектральное положение и амплитуду плазмонного резонанса сферической диэлектрической наночастицы по спектральным зависимостям сечений поглощения и рассеяния.

Порядок выполнения работы

1. Написание программы в среде MATHCAD. При моделировании следует использовать формулы (1.6.1), приведенные на стр. 16-17.

2. Проведение моделирования с использованием исходных данных, заданных преподавателем.

3. Построение спектральных зависимостей сечений поглощения и рассеяния для исходных данных, заданных преподавателем.

4. Определение спектрального положения и амплитуды максимумов сечений поглощения и рассеяния с помощью инструмента «Trace».

Результаты, которые должны быть включены в отчет

1. Спектры сечений поглощения и рассеяния для наночастиц с оболочкой из заданного металла и с заданной толщиной.

2. Численные значения спектрального положения максимумов плазмонных полос поглощения и рассеяния и их амплитуды.

Контрольные вопросы

1. Как влияет материал металлической оболочки наночастицы на характеристики плазмонного резонанса?

2. Как влияет толщина оболочки на характеристики плазмонного резонанса?

3.7. Лабораторная работа № 5. Моделирование сечения поглощения и рассеяния сферической биметаллической наночастицы с оболочкой в дипольном приближении

Цель работы

Изучение влияния материалов металлической оболочки биметаллической наночастицы и ее толщины на спектральное положение и амплитуду плазмонного резонанса сферической металлической наночастицы.

Задачи, решаемые в работе

1. Определение влияния материалов металлической оболочки металлической наночастицы на спектральное положение и амплитуду плазмонного резонанса сферической наночастицы по спектральной зависимости сечения поглощения.

2. Определение влияния толщины металлической оболочки на спектральное положение и амплитуду плазмонного резонанса сферической металлической наночастицы по спектральной зависимости сечения поглощения.

Порядок выполнения работы

1. Написание программы в среде MATHCAD. При моделировании следует использовать формулы (1.6.1), приведенные на стр. 17.

2. Проведение моделирования с использованием исходных данных, заданных преподавателем.

3. Построение спектральной зависимости сечения поглощения для исходных данных, заданных преподавателем.

4. Определение спектрального положения и амплитуды максимума сечения поглощения с помощью инструмента «Trace».

Результаты, которые должны быть включены в отчет

1. Спектры сечений поглощения для наночастиц с оболочкой с заданными материалами оболочки и ядра и толщиной.

2. Спектры действительной и мнимой частей знаменателя поляризуемости наночастицы.

3. Численные значения спектрального положения максимумов плазмонных полос поглощения и их амплитуды.

Контрольные вопросы

1. Как влияет показатель материал оболочки наночастицы на характеристики плазмонного резонанса?

2. Как влияет толщина оболочки на характеристики плазмонного резонанса?

3. При каких условиях возникают плазмонные резонансы в биметаллических наночастицах с оболочкой?

3.8. Лабораторная работа № 6. Моделирование сечения поглощения и рассеяния вытянутого наноэллипсоида вращения в дипольном приближении

Цель работы

Изучение влияния соотношения размера осей металлического наноэллипсоида на спектральное положение и амплитуду плазмонного резонанса наночастицы.

Задача, решаемая в работе

Определение влияния соотношения размера осей металлического наноэллипсоида на спектральное положение и амплитуду плазмонного резонанса наночастицы по спектральным зависимостям сечений поглощения и рассеяния.

Порядок выполнения работы

1. Написание программы в среде MATCAD. При моделировании следует использовать формулы (1.7.1 – 1.7.3), приведенные на стр. 18.
2. Проведение моделирования с использованием исходных данных, заданных преподавателем.
3. Построение спектральных зависимостей сечений поглощения и рассеяния для исходных данных, заданных преподавателем.
4. Определение спектрального положения и амплитуды максимумов сечений поглощения и рассеяния с помощью инструмента «Trace».

Результаты, которые должны быть включены в отчет

1. Спектры сечений поглощения и рассеяния для наноэллипсоидов с различным соотношением длины осей.
2. Численные значения спектрального положения максимумов плазмонных полос поглощения и рассеяния и их амплитуды.

Контрольные вопросы

1. Почему у наноэллипсоида вращения имеется два плазмонных резонанса?
2. Как влияет соотношение осей наноэллипсоида на спектральное положение плазмонных резонансов?

3.9. Лабораторная работа № 7. Моделирование сечения поглощения и рассеяния трехосного наноэллипсоида в дипольном приближении

Цель работы

Изучение влияния соотношения размера осей металлического трехосного наноэллипсоида на спектральное положение и амплитуду плазмонного резонанса наночастицы.

Задача, решаемая в работе

Определение влияния соотношения размера осей металлического трехосного наноэллипсоида на спектральное положение и амплитуду плазмонного резонанса наночастицы по спектральным зависимостям сечений поглощения и рассеяния.

Порядок выполнения работы

1. Написание программы в среде MATCAD. При моделировании следует использовать формулы (1.7.1 – 1.7.3), приведенные на стр. 18.
2. Проведение моделирования с использованием исходных данных, заданных преподавателем.
3. Построение спектральных зависимостей сечений поглощения и рассеяния для исходных данных, заданных преподавателем.
4. Определение спектрального положения и амплитуды максимумов сечений поглощения и рассеяния с помощью инструмента «Trace».

Результаты, которые должны быть включены в отчет

1. Спектры сечений поглощения и рассеяния для наноэллипсоидов с различным соотношением длины осей.
2. Численные значения спектрального положения максимумов плазмонных полос поглощения и рассеяния и их амплитуды.

Контрольные вопросы

1. Почему у трехосного наноэллипсоида имеется три плазмонных резонанса?
2. Как влияет соотношение осей наноэллипсоида на спектральное положение плазмонных резонансов?

3.10. Лабораторная работа № 8. Моделирование сечения поглощения и рассеяния наноэллипсоида вращения с диэлектрической оболочкой в дипольном приближении

Цель работы

Изучение влияния соотношения размера осей металлического наноэллипсоида вращения с диэлектрической оболочкой на спектральное положение и амплитуду плазмонного резонанса наночастицы.

Задача, решаемая в работе

Определение влияния соотношения размера осей и толщины металлического наноэллипсоида вращения на спектральное положение и амплитуду плазмонного резонанса наночастицы по спектральным зависимостям сечений поглощения и рассеяния.

Порядок выполнения работы

1. Написание программы в среде MATCAD. При моделировании следует использовать формулу (1.8.1), приведенную на стр. 19.
2. Проведение моделирования с использованием исходных данных, заданных преподавателем.
3. Построение спектральных зависимостей сечений поглощения и рассеяния для исходных данных, заданных преподавателем.
4. Определение спектрального положения и амплитуды максимумов сечений поглощения и рассеяния с помощью инструмента «Trace».

Результаты, которые должны быть включены в отчет

1. Спектры сечений поглощения и рассеяния для наноэллипсоидов с различным соотношением осей и толщиной оболочки.
2. Численные значения спектрального положения максимумов плазмонных полос поглощения и рассеяния и их амплитуды.

Контрольные вопросы

1. Почему у наноэллипсоида вращения имеется два плазмонных резонанса?
2. Как влияет толщина оболочки наноэллипсоида на спектральное положение плазмонных резонансов?

3.11. Лабораторная работа № 9. Моделирование сечения поглощения биметаллического наноэллипсоида вращения с оболочкой в дипольном приближении

Цель работы

Изучение влияния соотношения размера осей биметаллического наноэллипсоида вращения с оболочкой на спектральное положение и амплитуду плазмонного резонанса наночастицы.

Задача, решаемая в работе

Определение влияния соотношения размера осей и материала оболочки биметаллического наноэллипсоида с оболочкой на спектральное положение и амплитуду плазмонного резонанса наночастицы по спектральным зависимостям сечений поглощения и рассеяния.

Порядок выполнения работы

1. Написание программы в среде MATCAD. При моделировании следует использовать формулу (1.8.1), приведенную на стр. 19.
2. Проведение моделирования с использованием исходных данных, заданных преподавателем.
3. Построение спектральных зависимостей сечений поглощения и рассеяния для исходных данных, заданных преподавателем.
4. Определение спектрального положения и амплитуды максимумов сечений поглощения и рассеяния с помощью инструмента «Trace».

Результаты, которые должны быть включены в отчет

1. Спектры сечений поглощения и рассеяния для наноэллипсоидов с различным соотношением осей и материалов оболочки.
2. Численные значения спектрального положения максимумов плазмонных полос поглощения и рассеяния и их амплитуды.

Контрольные вопросы

1. Чем определяется спектр плазмонных полос поглощения у биметаллического эллипсоида с оболочкой?
2. Как влияет соотношение осей наноэллипсоида на спектральное положение плазмонных резонансов?

3.12. Лабораторная работа № 10. Моделирование локального усиления амплитуды поля электромагнитной волны вблизи сферической наночастицы в дипольном приближении

Цель работы

Изучение локального усиления амплитуды поля электромагнитной волны вблизи сферической наночастицы при плазмонном резонансе.

Задачи, решаемые в работе

1. Моделирование сечения поглощения сферической частицы в дипольном приближении для двух значений показателя преломления окружающей среды.
2. Определение амплитуды поля при плазмонном резонансе и вблизи его.

Порядок выполнения работы

1. Написание программы в среде MATCAD. При моделировании следует использовать формулу (1.9.1), приведенную на стр. 20.
2. Проведение моделирования с использованием исходных данных, заданных преподавателем.
3. Построение спектральной зависимости сечения поглощения для исходных данных, заданных преподавателем.
4. Определение спектрального положения и амплитуды максимума сечения поглощения с помощью инструмента «Trace».
5. Определение величины локального усиления поля в максимуме резонанса и близи его.

Результаты, которые должны быть включены в отчет

1. Спектры сечения поглощения сферической наночастицы.
2. Численные значения спектрального положения максимума плазмонной полосы поглощения и величины локального усиления амплитуды поля.

Контрольные вопросы

1. За счет чего возникает локальное усиление амплитуды поля при плазмонном резонансе?
2. Как влияет показатель преломления окружающей среды на величину локального усиления поля?

3.13. Лабораторная работа № 11. Моделирование эффективной диэлектрической проницаемости стекла со сферическими наночастицами

Цель работы

Изучение влияния оптических свойств композитной среды с металлическими наночастицами.

Задача, решаемая в работе

Определение эффективной диэлектрической проницаемости, эффективных показателя преломления и коэффициента поглощения стекла с металлическими наночастицами при различной концентрации наночастиц для разных металлов.

Порядок выполнения работы

1. Написание программы в среде MATCAD. При моделировании следует использовать формулу (1.11.1), приведенную на стр. 22.

2. Проведение моделирования с использованием исходных данных, заданных преподавателем.

3. Построение спектральных зависимостей эффективного показателя преломления и коэффициента поглощения для исходных данных, заданных преподавателем. Определение спектрального положения и амплитуды максимума поглощения с помощью инструмента «Trace».

4. Определение действительной и мнимой частей эффективной диэлектрической проницаемости в максимуме резонанса и вблизи его.

Результаты, которые должны быть включены в отчет

1. Спектры сечений поглощения и рассеяния для наноэллипсоидов с различным соотношением осей.

2. Численные значения спектрального положения максимумов плазмонных полос поглощения и рассеяния и их амплитуды.

Контрольные вопросы

1. Как влияет концентрация наночастиц на оптические свойства композита?

2. Как влияет материал наночастиц на оптические свойства композита?

3. При каких условиях может быть использована модель эффективной среды?

ЛИТЕРАТУРА

1. *Киттель Ч.* Введение в физику твердого тела. – М.: Наука, 1978. 791 с.
2. *Климов В. В.* Наноплазмоника. М.: Физматлит, 2009. 480 с.
3. *Kreibig U., Vollmer M.* Optical properties of metal clusters. – Berlin: Springer-Verlag, 1995.
4. *Борн М., Вольф Э.* Основы оптики. – М.: Наука, 1973.
5. *Борен К., Хафмен Д.* Поглощение и рассеяние света малыми частицами. – М.: Мир, 1986.
6. *Kelly K.L., Coronado E., Zhao L.L., Schatz G.C.* The Optical Properties of Metal Nanoparticles: The Influence of Size, Shape, and Dielectric Environment // *J. Phys. Chem.* В 2003, Vol. 107, 668-677.
7. *Garahan A., Pilon L., Yin J., Saxena I.* Effective optical properties of absorbing nanoporous and nanocomposite thin films // *J. Appl. Phys.* 2007. Vol. 101, 014320.
8. Silver nanoparticles. Ed. by D.P. Perez. Vukovar, Croatia: In-Tech, 2010, 334 p.
9. *Образцов П.А., Нащекин А.В., Никоноров Н.В., Сидоров А.И., Панфилова А.В., Брунков П.Н.* Формирование наночастиц серебра на поверхности силикатных стекол после ионного обмена // *ФТТ.* 2013. Т.55. В. 6. С. 1180-1186.
10. *Игнатъев А.И., Нащекин А.В., Неведомский В.М., Подсвилов О.А., Сидоров А.И., Соловьев А.П., Усов О.А.* // *ЖТФ.* 81. (2011). С. 75.
11. *Bochkareva E.S., Nikonorov N.V., Podsvirov O.A., Prosnikov M.A., Sidorov A.I.* The formation of sodium nanoparticles in alkali-silicate glass under the action of the electron beam and thermal treatments // *Plasmonics.* 2016. V. 11. №1. P. 241-246.
12. *Demichev I. A., Nikonorov N. V., A. I. Sidorov.* The formation of core-shell bimetallic nanostructures in alkali silicate glasses in the course of the silver and copper ion exchange and thermal treatment // *J. Phys. Chem.* 2015. V. 119. P. 19344-19349.
13. *Егоров В.И., Нащекин А.В., Сидоров А.И.* Образование ансамбля наночастиц серебра при испарении излучением импульсного CO₂-лазера поверхности стеклянных оптических волноводов, содержащих ионы серебра // *Квантовая электроника* 2015, 45 (9), 858–862
14. *Dubrovin V.D., Ignatiev A.I., Nevedomskii V.M., Nikonorov N.V., Sidorov A.I., Tsekhomskii V. A.* The influence of synthesis conditions and UV irradiation on the morphology and concentration of silver nanocrystals in photo-thermo-refractive glasses // *Glass Technology - European J. of Glass Science and Technology. Part A* 2014. V. 55, N. 6, P. 191-195
15. *Золотарев В.М., Морозов В.Н., Смирнова Е.В.* Оптические постоянные природных и технических сред. Справочник. Л.: Химия. 1984. 216 с.
16. *Блистанов А.А., Бондаренко В.С., Переломова Н.В., Стрижевская Ф.Н., Чкалова В.В., Шаскольская М.П.* Акустические кристаллы. Справочник. М.: Наука, 1982, 632 с.

Приложение А

Дисперсия оптических констант серебра, золота и меди [15]

Длина волны, нм	Серебро		Золото		Медь	
	n	k	n	k	n	k
300	1.56	1.01	1.59	1.87	-	-
320	1.08	0.39	1.68	1.87	-	-
340	0.16	1.04	1.71	1.81	-	-
360	0.09	1.46	1.64	1.80	-	-
380	0.081	1.76	1.61	1.86	-	-
400	0.082	2.03	1.61	1.89	0.95	2.05
420	0.084	2.29	1.59	1.87	0.91	2.10
440	0.085	2.47	1.54	1.84	0.89	2.15
460	0.09	2.65	1.44	1.77	0.87	2.20
480	0.094	2.84	1.24	1.68	0.86	2.30
500	0.10	3.05	0.90	1.70	0.85	2.42
550	0.105	3.32	0.33	2.32	0.76	2.46
600	0.11	3.75	0.20	3.00	0.19	2.98
650	0.12	4.20	0.14	3.37	0.14	3.57
700	0.13	4.62	0.13	3.84	0.15	4.05

Приложение Б

Показатели преломления стекол на длине волны 546.1 нм [15];

Оптическое стекло ЛК1 – 1.44;

Оптическое стекло К2 – 1.50;

Оптическое стекло К8 – 1.52;

Оптическое стекло ТФ2 – 1.68;

Оптическое стекло ТФ10 – 1.81;

Силикатное фототерморелактивное стекло – 1.52.

Приложение В

Показатели преломления некоторых галогенидов натрия и серебра, образующих оболочки на наночастицах серебра для длины волны 500 нм [16]

NaF – 1.32;
AgCl – 2.1;
AgBr – 2.31.

Приложение Г

**Основные формулы, используемые в лабораторных работах
Сечения поглощения и рассеяния:**

$$\sigma_a = k \operatorname{Im}(\delta), \quad \sigma_s = \frac{k^4}{18\pi} |\delta|^2.$$

Здесь k – волновое число, δ – поляризуемость.

Локальное усиление амплитуды поля электромагнитной волны:

$$G = \left| \frac{E}{E_0} \right|^2 = \left| \frac{3\varepsilon_h}{\varepsilon_p + 2\varepsilon_h} \right|^2.$$

Здесь ε_p и ε_h – диэлектрические проницаемости наночастицы и среды.

Эффективная диэлектрическая проницаемость ε , показатель преломления N и коэффициент поглощения K композитной среды:

$$\varepsilon = \varepsilon_h \left[1 - \frac{3f(\varepsilon_h - \varepsilon_p)}{2\varepsilon_h + \varepsilon_p + (\varepsilon_h - \varepsilon_p)} \right].$$

$$N = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{\operatorname{Re}(\varepsilon) + \sqrt{\operatorname{Re}(\varepsilon)^2 + \operatorname{Im}(\varepsilon)^2}}, \quad K = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{-\operatorname{Re}(\varepsilon) + \sqrt{\operatorname{Re}(\varepsilon)^2 + \operatorname{Im}(\varepsilon)^2}}.$$

Здесь ε_p и ε_h – диэлектрические проницаемости наночастицы и среды, f – объемная концентрация наночастиц.

Сечения поглощения и рассеяния сферической наночастицы в квадрупольном приближении:

$$\sigma_a = 4\gamma \operatorname{Im} \left[g_d + \frac{\gamma^2}{12} g_q + \frac{\gamma^2}{30} (\varepsilon_p - 1) \right],$$

$$\sigma_s = \frac{8}{3} \gamma^4 \left[|g_d|^2 + \frac{\gamma^4}{240} |g_q|^2 + \frac{\gamma^4}{900} |\varepsilon_p - 1|^2 \right],$$

$$\gamma = 2\pi r \frac{\sqrt{\varepsilon_h}}{\lambda}, \quad g_d = \frac{\varepsilon_p - \varepsilon_h}{\varepsilon_p + 2\varepsilon_h}, \quad g_q = \frac{\varepsilon_p - \varepsilon_h}{\varepsilon_p + 3/2 \varepsilon_h}.$$

Здесь r – радиус наночастицы, ε_p и ε_h – диэлектрические проницаемости наночастицы и среды соответственно.

Сводная таблица выражений для поляризуемостей наночастиц в дипольном приближении, используемых в лабораторных работах

Наночастица	Поляризуемость	Обозначения
Сфера	$4\pi r^3 \frac{\varepsilon_p - \varepsilon_h}{\varepsilon_p + 2\varepsilon_h},$	ε_p и ε_h – диэлектрические проницаемости наночастицы и среды, r – радиус наночастицы
Сфера с оболочкой	$4\pi r_s^3 \frac{\varepsilon_s \varepsilon_a - \varepsilon_h \varepsilon_b}{\varepsilon_s \varepsilon_a + 2\varepsilon_h \varepsilon_b},$ $\varepsilon_a = \varepsilon_c (3 - 2P) + 2\varepsilon_s P,$ $\varepsilon_b = \varepsilon_c + \varepsilon_s (3 - P), \quad P = 1 - \left(\frac{r_c}{r_s} \right)^3.$	ε_h , ε_c , ε_s – диэлектрические проницаемости среды, ядра и оболочки наночастицы; r_c – радиус ядра; r_s – радиус оболочки.
Эллипсоид	$4\pi abc \frac{\varepsilon_p - \varepsilon_h}{3\varepsilon_h + 3L_i (\varepsilon_p - \varepsilon_h)}$ $L_i = \frac{abc}{2} \int_0^\infty \frac{dx}{(z_i^2 + x) \sqrt{(a^2 + x)(b^2 + x)(c^2 + x)}},$ $z_i = \begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix}$	a , b и c – полуоси эллипсоида; i ($i = 1, 2, 3$) соответствует ориентации электромагнитного поля вдоль осей; ε_p и ε_h – диэлектрические проницаемости эллипсоида и среды.

<p>Эллипсоид с оболочкой</p>	$\frac{V(\varepsilon_s - \varepsilon_h)[\varepsilon_s + (\varepsilon_c - \varepsilon_s)(L_1 - fL_2)] + f\varepsilon_s(\varepsilon_c - \varepsilon_s) + [\varepsilon_s + (\varepsilon_c - \varepsilon_s)(L_1 - fL_2)][\varepsilon_h + (\varepsilon_s + (\varepsilon_s - \varepsilon_h)L_2)] + fL_2\varepsilon_s(\varepsilon_c - \varepsilon_s)}{+fL_2\varepsilon_s(\varepsilon_c - \varepsilon_s)},$ $V = \frac{4\pi a_2 b_2 c_2}{3}, \quad f = \frac{a_1 b_1 c_1}{a_2 b_2 c_2}.$ $L_n = \frac{a_n b_n c_n}{2} \int_0^\infty \frac{dq}{(c_n^2 + q)\sqrt{(a_n^2 + q)(b_n^2 + q)(c_n^2 + q)}}, \quad n = 1, 2.$	<p>a_1, b_1, c_1 и a_2, b_2, c_2 – полуоси ядра и оболочки; $\varepsilon_c, \varepsilon_s$ и ε_h – диэлектрические проницаемости ядра, оболочки и среды.</p>
------------------------------	--	--

Миссия университета – генерация передовых знаний, внедрение инновационных разработок и подготовка элитных кадров, способных действовать в условиях меняющегося мира и обеспечивать опережающее развитие науки, технологий и других областей для содействия решению актуальных задач.

КАФЕДРА ОПТОИНФОРМАЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ И МАТЕРИАЛОВ

1994 г.: Организована базовая кафедра СПбГУ ИТМО при ГОИ им. С.И.Вавилова – кафедра оптического материаловедения. Образование кафедры явилось логичным развитием тесных связей, которые в течение многих лет существовали между ГОИ и ИТМО. В частности, для преподавания в ИТМО широко привлекались ведущие сотрудники ГОИ, а ИТМО был постоянным источником молодых кадров для ГОИ. Кафедра начала подготовку специалистов по образовательному направлению «Оптотехника», специальность «Оптические технологии и материалы».

1999 г.: На кафедре созданы три направления: оптическое материаловедение, информационная оптотехника, физическая оптика и спектроскопия. Кафедра переименована в кафедру оптического материаловедения и оптики (ОМиО).

2002 г.: Кафедра ОМиО вошла в состав нового факультета СПбГУ ИТМО – Фотоники и оптоинформатики.

2004 г.: Кафедра явилась одним из организаторов создания нового образовательного направления подготовки бакалавров и магистров – «Фотоника и оптоинформатика». Подготовка бакалавров и магистров по направлению – «Фотоника и оптоинформатика».

2005 г.: Переименование в кафедру оптоинформационных технологий и материалов (ОТиМ).

с 2006 г.: Кафедра ОТиМ – лидер в России по подготовке специалистов по оптическому материаловедению. Совместные научные исследования с зарубежными компаниями Corning (USA), Samsung (Korea), PPG Inc. (USA), Oxford Instruments Analytical (Germany).

2007 г.: Первый выпуск бакалавров по направлению «Фотоника и оптоинформатика».

2007 г.: Кафедра ОТиМ – участник выполнения инновационной образовательной программы в СПбГУ ИТМО «Инновационная система подготовки специалистов нового поколения в области информационных и оптических технологий», реализуемой в рамках Приоритетных Национальных Проектов «Образование».

2009 г.: Кафедра ОТиМ – участник выполнения программы развития ИТМО в 2012 - 2018 гг.

2013 г.: Кафедра ОТиМ – участие в программе повышения конкурентоспособности НИУ ИТМО среди ведущих мировых научно-образовательных центров на 2013-2020 гг.

2008, 2009, 2010, 2012, 2013 гг.: Кафедра ОТиМ победитель конкурса ведущих научно-педагогических коллективов НИУ ИТМО (1, 2, и 3 места).

2012 г.: К кафедре ОТиМ присоединена кафедра оптических технологий.

2013 г.: Кафедра ОТиМ участник Программы повышения конкурентоспособности НИУ ИТМО. При кафедре создана международная лаборатория «Advanced Photonic Materials and Technologies».

2011-2014 г.: Кафедра ОТиМ награждена дипломами и медалями многочисленных международных выставок: “OPTICS-EXPO-2012”, “Photonics. World of Lasers and Optics” (2011, 2013, 2014), «ВУЗПРОМЭКСПО-2013».

Дёмичев Иван Алексеевич

Сидоров Александр Иванович

Численное моделирование оптических свойств металлических наночастиц
Учебно-методическое пособие по выполнению лабораторного практикума

В авторской редакции

Редакционно-издательский отдел Университета ИТМО

Зав. РИО

Н.Ф. Гусарова

Подписано к печати

Заказ №

Тираж 100 экз.

Отпечатано на ризографе

Редакционно-издательский отдел

Университета ИТМО

197101, Санкт-Петербург, Кронверкский пр., 49