

РАДИАЦИОННАЯ ТЕОРИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО КЛАСТЕРА

Аннотация. Представлена теория металлического сферического кластера, в которой учтены электрические дипольные квантовые переходы валентных электронов с помощью эффективной поляризуемости. Показано, что эффективная поляризуемость валентных электронов металлического сферического кластера обладает отрицательной дисперсией в широком диапазоне длин волн от 450 до 1000 нм, а это приводит к отрицательной экстинкции металлической сферы.

Ключевые слова: сферический металлический кластер, эффективная поляризуемость валентных электронов, отрицательная дисперсия эффективной поляризуемости, локальные поля.

Abstract. The article introduces a theory of spherical metal cluster, which considers electric dipole quantum transition of valence electrons by means of effective polarizability. It is shown that effective polarizability of the valence electrons of spherical metal cluster possesses negative dispersion in a broad wave band from 450 to 1000 nm, that leads to negative extinction of a metal sphere.

Key words: spherical metal cluster, effective polarizability of the valence electrons, negative dispersion of the effective polarizability, local fields.

Введение

Оптические свойства металлических сфер описаны в теории Ми [1], в которой на основе уравнений макроскопической электродинамики вычисляются электромагнитные поля внутри и вне сферы.

В данной статье, в отличие от традиционного теоретического подхода [1], будут использованы полевые и материальные уравнения микроскопической электродинамики, что позволит обнаружить новые оптические свойства металлических сфер.

В работе [2] представлены экспериментальные спектры сечения рассеяния изолированных сфер серебра. Мы используем эти данные, чтобы вычислить параметры радиационной теории кластера. Будут получены интерполяционные формулы для частоты квантового перехода, дипольного момента перехода и ширины резонанса валентных электронов в металлической сфере.

Будет получена формула для эффективной поляризуемости валентных электронов в изолированной сфере, которая содержит область отрицательной дисперсии при некоторых радиусах металлических сфер.

Будет показано, что с помощью эффективной поляризуемости валентных электронов может быть вычислен показатель преломления оптической среды из металлических сфер, что позволяет обнаруживать новые свойства композитных материалов, не содержащиеся в теории Максвелла – Гарнетта [3].

1. Уравнения микроскопической электродинамики для металлической сферы в вакууме

Уравнение распространения оптической волны в рассматриваемой граничной задаче имеет следующий вид [1, 4]:

$$E(r, t) = E_I(r, t) + \int_V \text{rot rot } N \frac{p(r', t - R/c)}{R} dV', \quad (1)$$

где $E(r, t)$ – напряженность электрического поля в точках наблюдения r внутри и вне металлической сферы; E_I – напряженность электрического поля внешней волны; N – концентрация валентных электронов внутри сферы; $R = |r - r'|$, r' – точка внутри сферы или на ее поверхности; c – скорость света в вакууме; p – индуцированный дипольный момент валентного электрона; V – объем сферической частицы. Дифференцирование в (1) проводится по координатам точки наблюдения.

Уравнение (1) было выведено на основе квантовоэлектродинамического и классического подходов [4]. Будем рассматривать металлическую сферу как непрерывную частицу, пренебрегая пока эффектом ближнего поля, связанного с учетом дискретного распределения атомов [4].

Квантовомеханические средние индуцированных дипольных моментов валентных электронов в кластере представим как

$$p = X \exp(-i\omega t), \quad (2)$$

где ω – частота внешнего поля; величина X удовлетворяет уравнениям для связанных квантовых диполей [5, 6]:

$$\dot{X} = -i\Delta X - i \frac{2d_0^2}{\hbar} w E_0 - \frac{X}{T_2'}, \quad (3a)$$

$$\dot{w} = \frac{i}{\hbar} (X^* E_0 - X E_0^*) - \frac{w - w_0}{T_1}, \quad (3b)$$

где $\Delta = \omega_0 - \omega$, ω_0 – частота перехода валентного электрона из основного в возбужденное состояние; d_0 – дипольный момент перехода; T_2' , T_1 – времена фазовой и энергетической релаксации; w – инверсия, представляющая собой разность вероятностей обнаружения валентных электронов в основном и возбужденном состояниях; w_0 – равновесное значение инверсии, равное -1 , E_0 – локальное поле без множителя $\exp(-i\omega \cdot t)$.

Найдем стационарное решение уравнений (3) при выполнении следующих условий:

$$\dot{w} = 0, \quad \dot{X} = 0. \quad (4)$$

Более того, предположим, что оптическое поле, действующее на валентные электроны в сфере, невелико. Условие малоинтенсивного поля может быть выражено как $w \approx w_0$, т.е. инверсия практически не меняется при облучении сферической частицы. Тогда из уравнения (3a) получим следующее решение:

$$p = \alpha E_0 \exp(-i\omega t) = \alpha_{eff} E_{0I} \exp(-i\omega t), \quad (5)$$

где квантовая поляризуемость равна

$$\alpha = \frac{2d_0^2}{\hbar} \frac{1}{\omega_0 - \omega - \frac{i}{T_2}}; \quad (6)$$

α_{eff} представляет собой эффективную поляризуемость валентных электронов внутри сферической частицы.

Для определения явного вида эффективной поляризуемости необходимо решить уравнение (1) для точек наблюдения внутри частицы.

2. Эффективная поляризуемость валентных электронов сферического металлического кластера

Вычислим локальное поле внутри сферической частицы, например, в ее центре.

С помощью математической леммы [1] вынесем оператор rot rot за знак интеграла в уравнении (1). Тогда получим следующее равенство:

$$\begin{aligned} \int_V \text{rot rot } N \frac{p}{R} dV' &= \exp(-i\omega t) \cdot a_T NX = \\ &= \exp(-i\omega t) (n_1^2 - 1) k_0^2 \left(\text{rot rot} \int_V Q G dV' - \frac{8\pi}{3} Q \right), \end{aligned} \quad (7)$$

где $k_0 = \frac{\omega}{c}$, Q – некоторая функция координат, определяемая как

$$Np = (n_1^2 - 1) k_0^2 Q, \quad \nabla^2 Q + k_0^2 n_1^2 Q = 0; \quad (8)$$

$G(R) = \frac{\exp(ik_0 R)}{R}$ – функция Грина; a_T – внутренний геометрический фактор. Величина n_1 в (7), (8) представляет собой показатель преломления вещества из структурных элементов с поляризуемостью α .

Учитывая свойства функций Q и G , преобразуем с помощью теоремы Грина объемный интеграл в (7) в поверхностные интегралы по внешней поверхности Σ и внутренней поверхности σ , окружающей точку наблюдения. Тогда получим

$$\int_V Q G dV' = \frac{1}{(n_1^2 - 1) k_0^2} \left\{ \int_{\Sigma} \left(Q \frac{\partial G}{\partial \mathbf{v}'} - G \frac{\partial Q}{\partial \mathbf{v}'} \right) dS' - \int_{\sigma} \left(Q \frac{dG}{dR} - G \frac{dQ}{dR} \right) dS' \right\}, \quad (9)$$

где символ $\frac{\partial}{\partial \mathbf{v}'}$ означает дифференцирование вдоль внешней нормали к поверхности Σ .

Подставим функцию Q , удовлетворяющую волновому уравнению (8), следующим образом:

$$Q = Q_0 \frac{\sin(k_0 n_1 R)}{R}, \quad (10)$$

где Q_0 – постоянный вектор. Тогда поверхностный интеграл по внешней поверхности примет следующий вид:

$$\int_{\Sigma} \left(Q \frac{\partial G}{\partial \mathbf{v}'} - G \frac{\partial Q}{\partial \mathbf{v}'} \right) dS' = \frac{4\pi}{3} B(R) Q_0, \quad (11)$$

где

$$B = ik_0 \sin(k_0 n_1 R) e^{ik_0 R} - k_0 n_1 \cos(k_0 n_1 R) e^{ik_0 R}; \quad (12)$$

R – расстояние от поверхности Σ до точки наблюдения r' внутри сферы.

Вычисление поверхностного интеграла по сферической поверхности σ исчезающе малого радиуса приводит к следующему выражению:

$$\int_{\sigma} \left(Q \frac{dG}{dR} - G \frac{dQ}{dR} \right) dS' = 4\pi B(R'), \quad (13)$$

где R' – расстояние от поверхности σ до точки наблюдения r' .

Подставим (13), (11) в выражение (9), а затем в (7). После вычисления действия оператора rot rot по координатам точки наблюдения r' получим следующую формулу:

$$a_T = \frac{4\pi}{3} - \frac{4\pi}{3} e^{ik_0 a} \left[\cos(n_1 k_0 a) - \frac{\sin(n_1 k_0 a)}{n_1 k_0 a} \right] - i \frac{4\pi}{3} e^{ik_0 a} \frac{\sin(n_1 k_0 a)}{n_1}, \quad (14)$$

где a – радиус сферического кластера.

При выполнении условия $k_0 a \ll 1$ имеем

$$a_T = -\frac{4\pi}{3} (1 + ik_0 a). \quad (15)$$

В электростатическом приближении ($c \rightarrow \infty$) внутренний геометрический фактор $a_T = -\frac{4\pi}{3}$, что соответствует деполяризующему фактору для сферы [7].

Теперь, определив явный вид внутреннего геометрического фактора, подставим (7) в уравнение (1). Тогда в точке наблюдения $r' = 0$ в центре сферы получим следующее равенство:

$$E_0 = E_{0I} + a_T N \alpha E_0, \quad (16)$$

откуда с помощью соотношения (5) получим формулу для эффективной поляризуемости валентных электронов сферического кластера:

$$\alpha_{eff} = \frac{\alpha}{1 - a_T N \alpha}. \quad (17)$$

Как следует из (16), локальное поле внутри кластера может сильно отличаться от внешнего поля. При этом дисперсионные свойства эффективной поляризуемости сильно отличаются от дисперсионных свойств квантовой поляризуемости $\alpha = \text{Re} \alpha + i \text{Im} \alpha$. Например, $\text{Im} \alpha_{eff}$ может принимать отрицательные значения при малых радиусах сферы, что соответствует отрицатель-

ной дисперсии эффективной поляризуемости, валентных электронов металлического кластера.

3. Оптическое поле вне металлического кластера

Для вычисления локального поля вне металлического кластера поместим в уравнение (1) точку наблюдения вне сферы и проведем вычисления по изложенному выше методу. Отличие заключается в том, что оператор rot rot может быть вынесен за знак интеграла без применения математической леммы. После вычислений получим следующее выражение для внешнего геометрического фактора $\hat{a}_R$:

$$a_R^y = \frac{4\pi A}{n_1 k_0^3 (n_1^2 - 1)} \left(\frac{2}{R^3} - \frac{2ik_0}{R^2} \right) e^{ik_0 R}, \quad (18)$$

$$a_R^{x,z} = -\frac{4\pi A}{n_1 k_0^3 (n_1^2 - 1)} \left(\frac{1}{R^3} - \frac{ik_0}{R^2} - \frac{k_0^2}{R} \right) e^{ik_0 R},$$

где R – расстояние от центра сферы до точки наблюдения вне сферы,

$$A = \cos(k_0 a) \sin(n_1 k_0 a) - n_1 \sin(k_0 a) \cos(n_1 k_0 a). \quad (19)$$

С помощью внешнего геометрического фактора $\hat{a}_R$ можно вычислить локальные поля E_0 в любой точке наблюдения вне сферы в волновой и ближней зонах.

В волновой зоне, когда $R \gg \lambda$, сечение рассеяния Q_S вычислим с помощью эффективной поляризуемости (17). В результате для сечения рассеяния металлической сферы получим следующую формулу:

$$Q_S = \frac{4\pi k_0^4 V_0^2 \Omega_0^2}{(\omega_0 - \omega - \text{Re} \Omega_1)^2 + \left(\frac{1}{T_2'} + \text{Im} \Omega_1 \right)^2}, \quad (20)$$

где $V_0 = \frac{4\pi}{3} a^3$, $\Omega_0 = N \frac{2|d_0|^2}{\hbar}$, $\Omega_1 = \Omega_0 a_T$.

С помощью формулы (20) и экспериментальных спектров рассеяния изолированных сфер серебра [2] найдем следующие интерполяционные формулы для параметров электрических дипольных квантовых переходов:

$$\lambda_0 = \frac{2\pi c}{\omega_0} = 268,6 \cdot 10^{-7} + 4,412a + \frac{2,904 \cdot 10^{-12}}{a} - 845172,1a^2 + 5,669 \cdot 10^{10} a^3;$$

$$\frac{|d_0|}{ea_B} = \left(0,404 + \frac{57782,5 \cdot a - 0,298}{|845069,4 \cdot a - 4,3502|^{0,758}} \right);$$

$$\frac{1}{T_2'} = g_1 \frac{2|d_0|^2 \omega_0^3}{3\hbar c^3}, \quad (21)$$

где $g_1 = N \frac{4\pi}{3} a^3$ – число валентных электронов в сферической частице серебра, $N = 5,8 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$, a_B – борковский радиус, $a_B = 0,529 \cdot 10^{-8} \text{ см}$. В экспериментальных спектрах рассеяния [2] исследовались сферические частицы серебра с радиусами от 20 до 80 нм. С помощью интерполяционных формул (21) мы имеем возможность вычислять параметры электрических дипольных квантовых переходов в радиационной теории металлического кластера при различных радиусах сферических частиц серебра.

Экстинкцию сферы в вакууме вычислим по следующей формуле [1]:

$$Q = 2\lambda \operatorname{Im} \left(\frac{ea(n_0)}{e^2} \right), \quad (22)$$

где λ – длина волны внешнего излучения, $\lambda = \frac{2\pi \cdot c}{\omega}$; e – амплитуда внешней волны ($e \equiv E_{0I}$); n_0 – единичный вектор вдоль направления распространения линейно поляризованной внешней волны, $a(n_0) = N\alpha_{eff}e$. Очевидно, что $Q = Q_S + Q_a$, где Q_a – сечение поглощения изолированной сферы [1].

На рис. 1, 2 представлены дисперсионные зависимости эффективной поляризуемости валентных электронов в наночастицах серебра. Видно, что при малых радиусах наночастиц в широком диапазоне длин волн от 450 до 1000 нм образуется область отрицательной дисперсии. Как показывают численные исследования эффективной поляризуемости (17), при радиусах наночастиц $a > 12,5 \text{ нм}$ знак дисперсии изменяется на противоположный.

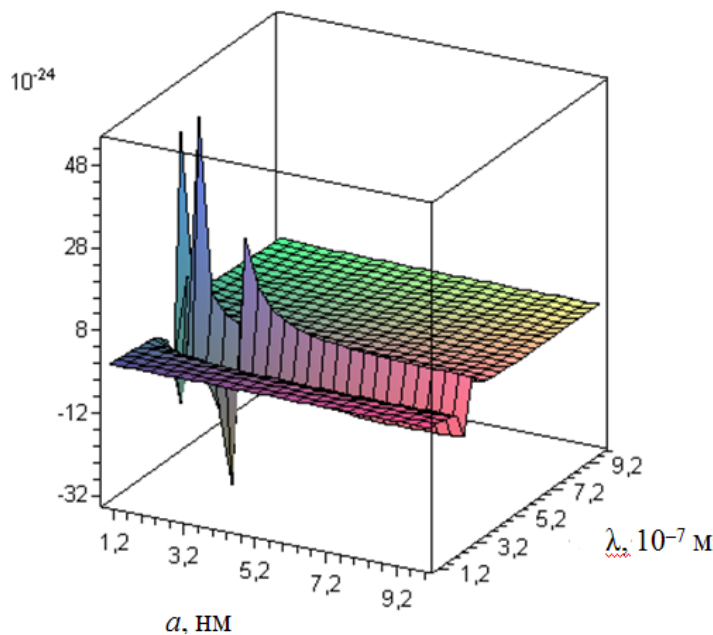


Рис. 1. Реальная часть эффективной поляризуемости валентных электронов в сферических наночастицах серебра как функции длины волны и радиуса наночастиц

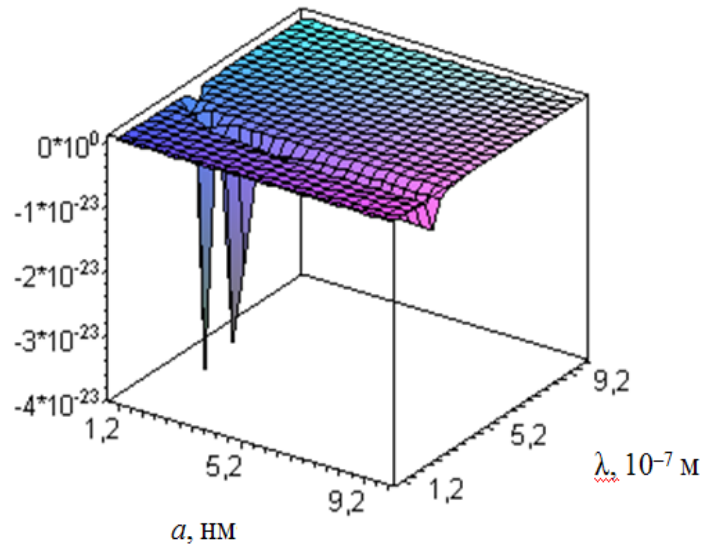


Рис. 2. Мнимая часть эффективной поляризуемости валентных электронов в сферических наночастицах серебра как функции длины волны и радиуса наночастиц

В области отрицательной дисперсии $\text{Im} \alpha_{\text{eff}} < 0$ экстинкция становится также отрицательной согласно формуле (22). Это означает, что при $Q < 0$ и $Q_S > 0$ имеем отрицательное поглощение $Q_a < 0$.

Заключение

Итак, в данной статье представлена радиационная теория металлического кластера на основе уравнений (1), (3). Решена граничная задача для изолированной сферы, найдены локальные поля внутри и вне сферы, получена формула для эффективной поляризуемости валентных электронов. На основе экспериментальных спектров рассеяния изолированных частиц серебра выведены интерполяционные формулы для параметров электрических дипольных квантовых переходов, в которых участвуют валентные электроны металлического кластера.

Показано, что при малых радиусах наночастиц серебра в этих частицах формируется область отрицательной дисперсии эффективной поляризуемости валентных электронов, что приводит к образованию в этих частицах отрицательной экстинкции и отрицательного поглощения.

В работе [8] нами сообщалось о синтезе новых композитных материалов (PMMA + Ag) по разработанной в нашей лаборатории технологии. Измерение оптических спектров структур (PMMA + Ag) / glass с толстыми пленками толщиной 80 мкм из этих материалов показало наличие интерференционных максимумов. Наличие этих интерференционных максимумов объясняется, с нашей точки зрения, тем, что в этих материалах формируются квази-нулевые показатели преломления и амплитуды отражения и пропускания представляются как когерентные суперпозиции амплитуд отражения и пропускания с показателями преломления в окрестности его нулевого значения. Для моделирования показателя преломления композитного материала (PMMA + Ag) в [8] применяется соответствующая формула смешения [9] и

показано, что в системе наночастиц серебра формируется отрицательный показатель преломления, обусловленный отрицательной дисперсией эффективной поляризуемости валентных электронов в наночастицах серебра.

Список литературы

1. **Born, M.** Principle of Optics / M. Born and E. Wolf. – Cambridge : Cambridge University Press, 1999.
2. **Tamaru, H.** Resonant light scattering from individual Ag nanoparticles and particle pairs / H. Tamaru, H. Kuwata, H. T. Miyazaki, K. Miyano // Applied Physics Letters. – 2002. – V. 80, issue 10. – P. 1826–1828.
3. **Garnett, J. C. M.** Colours in Metal Glasses and in Metallic Films / J. C. M. Garnett // Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A. – 1904. – V. 203. – P. 385–420.
4. **Гадомский, О. Н.** Проблема двух электронов и нелокальные уравнения электродинамики / О. Н. Гадомский // Успехи физических наук. – 2000. – Т. 170, № 11. – С. 1145–1179.
5. **Гадомский, О. Н.** Эффект ближнего поля в квантовом компьютере / О. Н. Гадомский, Ю. Ю. Воронов // Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 1999. – Т. 69, № 10. – С. 750–754.
6. **Гадомский, О. Н.** Оптические размерные резонансы в наноструктурах / О. Н. Гадомский, Т. Т. Идиатуллин // Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 2001. – Т. 119, № 6. – С. 1222–1234.
7. **Киттель Ч.** Введение в физику твердого тела : пер. с англ. / Ч. Киттель. – 2-е изд., перераб. – М. : Физматлит, 1962. – 696 с.
8. **Gadomsky, O. N.** High-negative effective refractive index of silver nanoparticles system in nanocomposite films / O. N. Gadomsky, K. K. Altunin // Optics Communications. – 2012. – V. 285, № 5. – P. 816–820.
9. **Voshchinnikov, N. V.** Effective medium theories for irregular fluffy structures: aggregation of small particles / N. V. Voshchinnikov, G. Videen, T. Henning // Applied Optics. – 2007. – V. 46, № 19. – P. 4065–4072.

Гадомский Олег Николаевич

доктор физико-математических наук,
профессор, кафедра радиофизики
и электроники, Ульяновский
государственный университет

E-mail: gadomsky@mail.ru

Gadomsky Oleg Nikolaevich

Doctor of physical and mathematical
sciences, professor, sub-department
of radio physics and electronics,
Ulyanovsk State University

Алтунин Константин Константинович

кандидат физико-математических наук,
доцент, кафедра физики, Ульяновский
государственный педагогический
университет

E-mail: gadomsky@mail.ru

Altunin Konstantin Konstantinovich

Candidate of physical and mathematical
sciences, associate professor, sub-department
of physics, Ulyanovsk State Pedagogical
University

Зубков Евгений Геннадьевич

аспирант, Ульяновский
государственный университет

E-mail: w12345673@yandex.ru

Zubkov Evgeny Gennadyevich

Postgraduate student,
Ulyanovsk State University

УДК 681.7.064.454

Гадомский, О. Н.

Радиационная теория металлического кластера / О. Н. Гадомский, К. К. Алтунин, Е. Г. Зубков // Известия высших учебных заведений. Поволжский регион. Физико-математические науки. – 2012. – № 3 (23). – С. 144–152.