

УДК 534.29

ВЛИЯНИЕ ЗАПАЗДЫВАНИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НА ЧАСТОТУ КОЛЛЕКТИВНЫХ КОЛЕБАНИЙ ЭЛЕКТРОНОВ В МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦАХ

В.А. ПАПЛОЯН

Российско-Армянский (Славянский) государственный университет,
Институт математики и высоких технологий, Ереван, Армения

e-mail: vahagn.paployan@gmail.com

(Поступила в редакцию 21 января 2015 г.)

Приведены результаты расчетов частоты коллективных колебаний электронов в металлических наноболочках. Влияние запаздывания взаимодействия учитывается методом Рэлея. Показано, что запаздывание приводит к существенному уменьшению частоты колебаний. Это, в свою очередь, уменьшает радиационную ширину спектра. В результате повышается спектральная чувствительность наноболочки.

1. Введение

Известно, что поверхностные плазмоны (ПП) в полых металлических наноструктурах обладают большей спектральной чувствительностью к свойствам окружающей среды, чем сплошные частицы [1-7]. Эта особенность делает металлические наноболочки привлекательными с точки зрения различных применений. Экспериментально показано, что чувствительность наноболочек возрастает с увеличением внешнего радиуса и уменьшением толщины оболочки [5]. Для относительно больших частиц главным фактором, ограничивающим спектральную чувствительность, является радиационное затухание, приводящее к уширению спектра пропорционально объему частицы.

Недавно было показано [8,9], что радиационное уширение ПП в сферических и сфероидальных наноболочках с диэлектрической сердцевиной подавляется более чем на порядок по сравнению со сплошными частицами тех же размеров. Этот эффект обусловлен уменьшением частоты колебаний с уменьшением толщины наноболочки. Однако имеется еще одна причина уменьшения частоты с увеличением размеров частицы – запаздывание взаимодействия из-за конечности скорости света. Для сплошной сферической частицы частота ПП определяется следующей приближенной формулой [10]:

$$\varepsilon(\omega) + 2 \left[1 + \frac{6}{5} \varepsilon_m \left(\frac{\omega R}{c} \right)^2 \right] \varepsilon_m = 0, \quad (1)$$

где $\varepsilon(\omega)$ – диэлектрическая функция металла, ε_m – восприимчивость окружающей среды, R – радиус частицы, ω – искомая частота и c – скорость света в вакууме. Зависимость $\varepsilon(\omega)$ определяется из экспериментальных данных [11], что позволяет найти частоту колебаний ω . Параметр $\omega R/c = 2\pi R/\lambda$, где λ – длина волны, определяет уменьшение частоты, вызванное запаздыванием взаимодействия. Если пренебречь этим параметром, то соотношения (1) переходит в известную формулу для определения частоты дипольных колебаний $\varepsilon(\omega) + 2\varepsilon_m$. Следует подчеркнуть, что уравнение (1) получено в [10] путем разложения точного решения, полученного Ми [12], по степеням R/λ . Однако оказывается, что есть более простая процедура [13], основанная на методе, предложенном Рэлеем, и приводящая к тому же результату.

В настоящей работе мы получаем уравнение аналогичное (1) для случая сферической оболочки, не используя громоздкого точного решения задачи о рассеянии электромагнитной волны сферической оболочкой произвольных размеров. Анализ результатов показывает, что кроме красного смещения, вызванного уменьшением толщины оболочки [8,9], дополнительное уменьшение частоты из-за эффекта запаздывания приводит к еще более сильному подавлению радиационного затухания.

2. Метод Рэлея

Покажем вначале, как работает метод Рэлея в случае сплошной сферической частицы радиуса R . Рассмотрим волновое уравнение для вектора электрического поля $\mathbf{E}(\mathbf{r})$

$$\left(\Delta + \varepsilon(\mathbf{r}, \omega) \frac{\omega^2}{c^2} \right) \mathbf{E}(\mathbf{r}) = 0, \quad (2)$$

в котором $\varepsilon(r, \omega)$ – диэлектрическая проницаемость, зависимость которой от координат для рассматриваемой задачи может быть представлена следующим образом:

$$\varepsilon(r, \omega) = \begin{cases} \varepsilon(\omega) & \text{при } r < R, \\ \varepsilon_m & \text{при } r > R. \end{cases} \quad (3)$$

На границе раздела $r = R$ нормальные составляющие вектора $\mathbf{E}(\mathbf{r})$ должны удовлетворять следующим условиям скачка:

$$\varepsilon(\omega) \mathbf{E}_1(\mathbf{r}) \times \mathbf{r} \Big|_{r=R} = \varepsilon_m \mathbf{E}_2(\mathbf{r}) \times \mathbf{r} \Big|_{r=R}. \quad (4)$$

Тангенциальные составляющие при этом должны быть непрерывны:

$$\mathbf{r} \times (\mathbf{E}_1(\mathbf{r}) \times \mathbf{r}) \Big|_{r=R} = \mathbf{r} \times (\mathbf{E}_2(\mathbf{r}) \times \mathbf{r}) \Big|_{r=R}. \quad (5)$$

Здесь $\mathbf{E}_1(\mathbf{r})$ и $\mathbf{E}_2(\mathbf{r})$ – напряженности поля в металлической оболочке и окружающей среде, соответственно.

Метод Рэлея есть не что иное, как метод последовательных приближений в применении к формулам (2)–(5) с малым параметром $\omega R/c$. Поскольку система уравнений однородна относительно напряженности поля, ненулевое решение получится только при определенных значениях $\varepsilon(\omega)$, т.е. частоты, которая и есть искомая частота коллективных колебаний электронов. Представим напряженность поля в виде $\mathbf{E}(\mathbf{r}) = \mathbf{E}_0(\mathbf{r}) + \delta\mathbf{E}(\mathbf{r})$, где $\mathbf{E}_0(\mathbf{r})$ – напряженность поля в квазистатическом приближении, которая удовлетворяет уравнению Лапласа $\Delta\mathbf{E}_0(\mathbf{r}) = 0$, а $\delta\mathbf{E}(\mathbf{r})$ – поправка за счет запаздывания, обусловленная вторым членом в волновом уравнении (2). Следовательно, для определения поправки получаем уравнение Пуассона

$$\Delta(\delta\mathbf{E}(\mathbf{r})) = -\varepsilon(\mathbf{r}, \omega) \frac{\omega^2}{c^2} \mathbf{E}_0(\mathbf{r}), \quad (6)$$

решение которого имеет вид

$$\delta\mathbf{E}(\mathbf{r}) = \frac{1}{4\pi} \frac{\omega^2}{c^2} \int \frac{\varepsilon(\mathbf{r}', \omega) \mathbf{E}_0(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} dV'. \quad (7)$$

Вычислим правую часть (7) с помощью известных выражений для $\mathbf{E}_0$ [10]

$$\mathbf{E}_0 = -\text{grad}\varphi, \quad \varphi_1 = -Ez \text{ при } r < R, \quad \varphi_2 = pz/r^3 \text{ при } r > R, \quad (8)$$

используя разложение кулоновского потенциала по мультиполям

$$\frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} = 4\pi \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \frac{1}{2l+1} \frac{r_{<}^l}{r_{>}^{l+1}} Y_{lm}^*(\theta', \varphi') Y_{lm}(\theta, \varphi). \quad (9)$$

Опуская детали вычислений, приведем сразу выражение для напряженности поля на поверхности сферы:

$$\delta\mathbf{E} = \frac{\omega^2}{c^2} \left[\frac{\varepsilon(\omega) \mathbf{p}}{3R} + \frac{\varepsilon_m}{15} \frac{3\mathbf{R}(\mathbf{p}\mathbf{R}) - \mathbf{p}R^2}{R^3} \right], \quad (10)$$

где учтено вытекающее из граничных условий соотношение $\mathbf{E}_0 = -\mathbf{p}/R^3$. Для окончательного определения спектра необходимо в граничном условии (4) выделить поправку к $\varepsilon(\omega)$, представив его в виде

$$\varepsilon(\omega) = -2\varepsilon_m + (\varepsilon(\omega) + 2\varepsilon_m).$$

После несложных преобразований приходим к формуле (1), которая для сфер из золота с радиусом вплоть до 70 нм дает отклонение от результатов численного расчета в пределах 1.5%.

3. Металлическая оболочка

Обозначим через R_1 и R_2 соответственно внутренний и внешний радиусы оболочки, $\mathbf{E}_1$, $\mathbf{E}_2$ и $\mathbf{E}_3$ – напряженности поля в диэлектрической сердцевине, металле и окружающей среде, ε_1 , $\varepsilon(\omega)$ и ε_3 – диэлектрические проницаемости

в трех областях пространства. Поле без учета запаздывания является потенциальным, что значительно упрощает расчеты.

Потенциалы в трех областях ищем в виде

$$\begin{aligned}\varphi_1(\mathbf{r}) &= arP_1(\cos\theta), \quad \varphi_2(\mathbf{r}) = brP_1(\cos\theta) + \frac{c}{r^2}P_1(\cos\theta), \\ \varphi_3(\mathbf{r}) &= \frac{d}{r^2}P_1(\cos\theta),\end{aligned}\tag{11}$$

с граничными условиями

$$\begin{aligned}\varphi_1(R_1) &= \varphi_2(R_1), \quad \varphi_2(R_2) = \varphi_3(R_2), \\ \varepsilon_1 \frac{\partial \varphi_1(R_1)}{\partial R_1} &= \varepsilon(\omega) \frac{\partial \varphi_2(R_1)}{\partial R_1}, \quad \varepsilon(\omega) \frac{\partial \varphi_2(R_2)}{\partial R_2} = \varepsilon_3 \frac{\partial \varphi_3(R_2)}{\partial R_2}.\end{aligned}\tag{12}$$

Повторяя вычисления, аналогичные изложенным в предыдущем разделе, приходим к следующим формулам:

$$\begin{aligned}\delta\varepsilon_2 &= \frac{3\varepsilon_2 R_2^3}{2d_0(\mathbf{kR})} \left[\delta(\mathbf{E}_1 \mathbf{R})(2\varepsilon_3 + \varepsilon(\omega)) + \delta(\mathbf{E}_2 \mathbf{R})(\varepsilon_3 - \varepsilon(\omega)) \right] / \\ & \left/ \left[\frac{(2\varepsilon_3 + \varepsilon_1)(\varepsilon(\omega) - \varepsilon_3)}{\varepsilon(\omega) - \varepsilon_1} + \frac{R_2^3(2\varepsilon_3 + \varepsilon(\omega))(\varepsilon(\omega) + 2\varepsilon_3) - R_1^3(\varepsilon(\omega) - \varepsilon_1)(\varepsilon(\omega) + 2\varepsilon_3)}{R_1^3(\varepsilon(\omega) - \varepsilon_1)} \right] \right., \\ \delta\mathbf{E}_1 &= -\frac{\omega^2}{3c^2} \left[\varepsilon_1 a \mathbf{k} R_1^2 + \right. \\ & \left. + \varepsilon(\omega) \left[\frac{b \mathbf{k}(R_2^3 - R_1^3)}{R_1} + \frac{3c \mathbf{R}_1(\mathbf{kR}_1) - ck R_1^2}{5} \left(\frac{1}{R_1^3} - \frac{1}{R_2^3} \right) \right] + \varepsilon_3 \frac{3d \mathbf{R}_1(\mathbf{kR}_1) - dk R_1^2}{5R_2^3} \right], \\ \delta\mathbf{E}_2 &= -\frac{\omega^2}{4\pi c^2} \left[\frac{4\pi \varepsilon_1 a \mathbf{k} R_1^3}{3R_2} + \right. \\ & \left. + \frac{4\pi}{3} \varepsilon(\omega) \left[\frac{b \mathbf{k}(R_2^3 - R_1^3)}{R_2} + \frac{9c \mathbf{R}_2(\mathbf{kR}_2) - 3ck R_2^2}{10R_2^5} (R_2^2 - R_1^2) \right] + \right. \\ & \left. + \frac{4\pi}{3} \varepsilon_3 \frac{3d \mathbf{R}_2(\mathbf{kR}_2) - dk R_2^2}{5R_2^3} \right].\end{aligned}\tag{13}$$

Здесь через $\mathbf{k}$ обозначен единичный вектор в направлении колебаний электронов. Используя эти выражения, построим график зависимости резонансной частоты для сферической оболочки с фиксированным внешним радиусом 30 нм от радиуса сердцевинки (см. рис.1). Пунктирная кривая соответствует случаю неучета запаздывания. Видно, что запаздывание существенно уменьшает частоту коллективных колебаний. Заметим, что радиационная ширина спектра пропорциональна четвертой степени частоты, что значительно улучшает спектральную чувствительность.

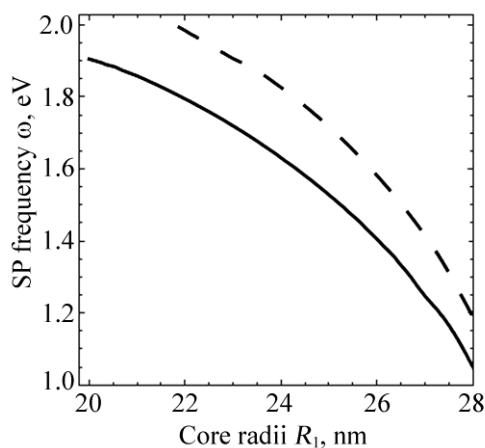


Рис.1. Зависимость частоты плазменных колебаний в наноболочке из золота от внутреннего радиуса. Внешний радиус равен 30 нм. Пунктирная кривая соответствует случаю неучета запаздывания.

В заключение отметим, что главное преимущество метода Рэлея заключается в его универсальности. Действительно, если известно решение задачи в квазистатическом приближении, то поправка к спектру за счет запаздывания может быть вычислена для частиц любой формы.

Выражаю благодарность А.О. Меликяну за внимание к работе и полезные обсуждения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Y. Sun, B. Mayers, Y. Xia. Adv. Mater, **15**, 641 (2003).
2. E. Hao, S. Li, R.C. Bailey, S. Zou, G.C. Schatz, J.T. Hupp. J. Phys. Chem. B, **108**, 1224 (2004).
3. C. Radloff, N.J. Halas. Nano Lett., **4** 1323 (2004).
4. V.K. Pustovalov, L.G. Astafyeva, W. Fritzsche. Plasmonics, **7**, 469 (2012).
5. B. Mahmoud, M.A. Snyder, M. El-Sayed. J. Phys.Chem. C, **114**, 7436 (2010).
6. F. Tam, C. Moran, N. Halas. J. Phys. Chem. B, **108**, 17290 (2004).
7. J.-T. Lin. J. Nanophotonics, **4**, 049507 (2010).
8. K. Madoyan, A. Melikyan, H. Minassian. J. Phys. Chem. C, **116**, 16800 (2012).
9. K. Madoyan, A. Melikyan, H. Minassian. Plasmonics, **7**, 745 (2012).
10. C.F. Bohren, D.R. Huffman. Absorption and Scattering of Light by Small Particles. New York, Wiley, 1983.
11. P.B. Johnson, R.W. Christy. Phys. Rev. B, **6**, 4370 (1972).
12. G. Mie. Ann. Phys. (Leipzig), **25**, 377 (1908).
13. А.О. Меликян, Г.Р. Минасян, В.А. Паплойн. Вестник РАУ, Серия физ. мат. и естеств. науки, **2**, 61 (2013).
14. Lord J.W.S. Rayleigh. Phyl. Mag, **44**, 28 (1897)
<http://archive.org/stream/scientificpapers04rayliala#page/304/mode/2up>

ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՆ ՈՒՇԱՑՄԱՆ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ
ՄԵՏԱՂԱԿԱՆ ՆԱՆՈՄԱՍՆԻԿՆԵՐՈՒՄ ԷԼԵԿՏՐՈՆՆԵՐԻ
ՀԱՎԱՔԱԿԱՆ ՏԱՏԱՆՈՒՄՆԵՐԻ ՀԱՃԱԽՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՎՐԱ

Վ.Ա. ՊԱՊԼՈՅԱՆ

Բերված են մետաղական նանոմասնիկներում էլեկտրոնների հավաքական տատանումների հաճախությունների հաշվարկների արդյունքները: Փոխազդեցության ուշացման ազդեցությունը հաշվի է առնվում Ռեյլեյի մեթոդով: Ցույց է տրված, որ ուշացումը հանգեցնում է տատանումների հաճախության զգալի նվազման, ինչն իր հերթին նվազեցնում է ճառագայթման սպեկտրի լայնությունը: Արդյունքում մեծանում է նանոթաղանթի սպեկտրալ զգայունությունը:

THE EFFECT OF INTERACTION DELAY ON THE FREQUENCY
OF COLLECTIVE OSCILLATIONS OF ELECTRONS
IN METALLIC NANOPARTICLES

V.A. PAPLOYAN

The results of calculations of frequency of the collective oscillations of electrons in metallic nanoshells are presented. The effect of interaction retardation is considered in the frame of Rayleigh method. It is shown that the delay results in a considerable decrease in the oscillation frequency, which in its turn reduces the radiation width of spectrum. The result is increasing in spectral sensitivity of nanoshells.