

УДК 535.34-4 : 546.3

ВЛИЯНИЕ КОМБИНИРОВАННОГО РЕЗОНАНСА НА ОПТИЧЕСКОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ В МАЛЫХ ЭЛЛИпсоИДАЛЬНЫХ ЧАСТИЦАХ

В. К. Милославский, Р. Г. Яровая и Л. А. Агеев

Показано, что в системе одинаково ориентированных малых эллипсоидальных металлических частиц, погруженных в диэлектрик, возникает комбинированный резонанс, выражающийся в различии сил осцилляторов полос плазменного поглощения для различных ориентаций вектора поляризации падающего излучения относительно осей эллипсоида. Увеличение диэлектрической постоянной ϵ_0 среды, окружающей эллипсоиды, приводит к росту и выравниванию сил осцилляторов низкочастотных поляризованных полос и их длинноволновому сдвигу. Выведены формулы для компонент тензора диэлектрической проницаемости такой композитной среды. Проведен расчет низкочастотных полос поглощения сфероидальных частиц серебра в диэлектрике при различных значениях ϵ_0 и деполяризующего фактора.

В [1] было показано, что основные параметры низкочастотных полос поглощения системы малых металлических сфер в диэлектрике (положение максимума, полуширина, сила осциллятора) определяются не только микрохарактеристиками свободных электронов, но также характеристиками осцилляторов, ответственных за междузонное поглощение, т. е. резонансное плазменное поглощение малыми сферами имеет комбинированный или гибридный характер. Как следствие комбинированного резонанса собственная частота низкочастотных колебаний всегда ниже пороговой частоты междузонного поглощения, а сила осциллятора низкочастотной полосы мала по сравнению со значением, вытекающим из модели свободных электронов, и растет по мере роста диэлектрической постоянной ϵ_0 окружающей среды.

В случае малых эллипсоидальных частиц в действующее на электрон поле входит кроме ϵ_0 деполяризующий фактор L , величина которого зависит от взаимной ориентации вектора поляризации осей эллипсоида, что при учете комбинированного резонанса должно привести к различию сил осцилляторов поляризованных полос. Подобное различие было обнаружено при расчете спектров поглощения эллипсоидальных частиц золота, выполненном с помощью формул Ми—Ганса [2]. Расчет, проведенный в [2], основан на использовании оптических констант массивного металла, в связи с чем физическая причина различия сил осцилляторов поляризованных полос не представлялась ясной.

В настоящей работе дано обобщение теории комбинированного резонанса на случай эллипсоидальных частиц, а также проведен расчет низкочастотных полос поглощения для ориентированных сфероидальных частиц серебра в диэлектрике. Подобного рода исследование и расчеты существенны при разработке дихроичных поляризаторов [2, 3], при исследовании фотографических эффектов Гершеля и Вейгерта [4, 5], динамооптических и других эффектов, в которых участвуют анизотрические металлические частицы.

Общие соотношения

Вывод основных уравнений, определяющих диэлектрическую постоянную среды, состоящей из одинаковых малых эллипсоидальных металлических частиц в диэлектрике, сходен с выводом, данным в [1]. Уравнения вынужденных коле-

баний электронов в эллипсоиде, наибольший диаметр которого существенно меньше длины волны падающего света, имеют вид

$$\ddot{x}_{i\alpha} + \nu_{0i} \dot{x}_{i\alpha} + x_{i\alpha} \omega_{0i}^2 = \frac{e}{m} E'_\alpha, \quad (1)$$

где индекс i относится к электронам, участвующим в квантовом переходе с собственной частотой ω_{0i} , ν_{0i} — частота затухания такого осциллятора, индекс α нумерует главные оси эллипсоида, E'_α — компонента электрического поля, действующего на электроны в эллипсоиде вдоль оси α ,

$$E'_\alpha = \frac{\varepsilon_0 E_\alpha}{\varepsilon_0 - L_\alpha(\varepsilon_0 - 1)} - \frac{4\pi L_\alpha P_\alpha}{\varepsilon_0 - L_\alpha(\varepsilon_0 - 1)}. \quad (2)$$

Здесь E_α и P_α — компоненты внешнего поля и вектора поляризации единицы объема эллипсоида, помещенного в изотропный диэлектрик, L_α — деполяризующий фактор, связанный с осями эллипсоида известными соотношениями [6]. Так как $P_\alpha = \sum_i e N_i x_{i\alpha}$, где N_i — число электронов на единицу объема, участвующих в i -переходе ($N_i = f_i N$, f_i — сила осциллятора i -перехода, N — полная концентрация электронов), то из (1) и (2) следует

$$\ddot{x}_{i\alpha} + \nu_{0i} \dot{x}_{i\alpha} + (\omega_{0i}^2 + \omega_{s\alpha}^2) x_{i\alpha} + \sum_{j \neq i} \omega_{sj\alpha}^2 x_{j\alpha} = \frac{e}{m} \frac{\varepsilon_0 E_\alpha}{\varepsilon_0 - L_\alpha(\varepsilon_0 - 1)} \quad (3)$$

система уравнений, совместное решение которой позволяет определить оптические свойства среды, содержащей малые, одинаковым образом ориентированные эллипсоиды. Здесь

$$\omega_{s\alpha}^2 = \frac{\omega_{pi}^2 L_\alpha}{\varepsilon_0 - L_\alpha(\varepsilon_0 - 1)}, \quad (4)$$

где $\omega_{pi}^2 = \frac{4\pi e^2}{m} N_i$. Решение системы (3) позволяет вычислить главные компоненты тензора диэлектрической постоянной среды, содержащей эллипсоиды с фиксированным отношением длин полуосей

$$\varepsilon_\alpha = \varepsilon_0 (1 - q) + q + \frac{\varepsilon_0 q}{L_\alpha} \frac{\sum_i \omega_{s\alpha}^2 \prod_{j \neq i} r'_j}{\prod_i r'_i + \sum_i (\omega_{s\alpha}^2 \prod_{j \neq i} r'_j)}, \quad (5)$$

где $q = N_0 V$, V — объем эллипсоида, N_0 — число эллипсоидов в единице объема, $r'_i = \omega_{0i}^2 - \omega^2 + i\nu_{0i}\omega$. При выводе формулы (5) мы воспользовались аддитивностью поляризуемостей эллипсоидов и среды — растворителя. Разделение действительной и мнимой части ε_α дает

$$\left. \begin{aligned} \varepsilon_{1\alpha} &= \varepsilon_0 (1 - q) + q + \frac{\varepsilon_0}{L_\alpha} q \frac{p \left(\sum_i \omega_{s\alpha}^2 r_i p_i \right) + \left(\sum_i \omega_{s\alpha}^2 r_i p_i \right)^2 + \left(\sum_i \omega_{s\alpha}^2 s_i p_i \right)^2}{\left(p + \sum_i \omega_{s\alpha}^2 r_i p_i \right)^2 + \left(\sum_i \omega_{s\alpha}^2 s_i p_i \right)^2}, \\ \varepsilon_{2\alpha} &= \frac{\varepsilon_0}{L_\alpha} q p \left(\sum_i \omega_{s\alpha}^2 s_i p_i \right) / \left[\left(p + \sum_i \omega_{s\alpha}^2 r_i p_i \right)^2 + \left(\sum_i \omega_{s\alpha}^2 s_i p_i \right)^2 \right] \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

при $p = \prod_i |r'_i|^2$, $p_i = p / |r'_i|^2$, $r_i = \omega_{0i}^2 - \omega^2$, $s_i = \nu_{0i}\omega$.

Формула (5) может быть сведена к известной формуле Ми—Ганса для малых эллипсоидов, с помощью которой вычисляются компоненты тензора ε_α смеси через значения оптических постоянных вещества частиц. Использование, однако, формул (6) предпочтительней, так как в них допускается переопределение собственных частот ω_{0i} и частот затухания ν_{0i} , изменение которых в малых частицах может быть вызвано их размерами.

Наглядное представление о комбинированном резонансе в малых эллипсоидах можно получить на основе двухосцилляторной модели. Решение уравнений (3)

для случая сферических частиц в приближении $\nu_{0i} \ll \omega_{0i}$ дает собственные частоты низкочастотного $\omega_{1\alpha}$ и высокочастотного $\omega_{2\alpha}$ плазмонов для двух поляризаций

$$\omega_{1,2\alpha} = \frac{1}{\sqrt{2}} \{a_{1\alpha} + a_{2\alpha} \pm [(a_{2\alpha} - a_{1\alpha})^2 + 4\omega_{s1\alpha}^2 \omega_{s2\alpha}^2]^{1/2}\}^{1/2},$$

где $a_{i\alpha} = \omega_{0i}^2 + \omega_{si\alpha}^2$. Деполаризующий фактор $L_{\parallel}$ (поле параллельно оси вращения сфероида z) изменяется от 0 (бесконечно тонкая игла) до 1 (бесконечно тонкий диск), $L_{\perp} = \frac{1}{2}(1 - L_{\parallel})$. При малых $\nu_{0i}\varepsilon_{2\alpha}(\omega)$ может быть разделено [1] на два лорентцовских контура

$$\varepsilon_{2\alpha}(\omega) = q\omega \sum_{i=1}^2 \frac{C_{i\alpha}\nu_i}{(\omega_{i\alpha}^2 - \omega^2)^2 + \nu_i^2\omega^2},$$

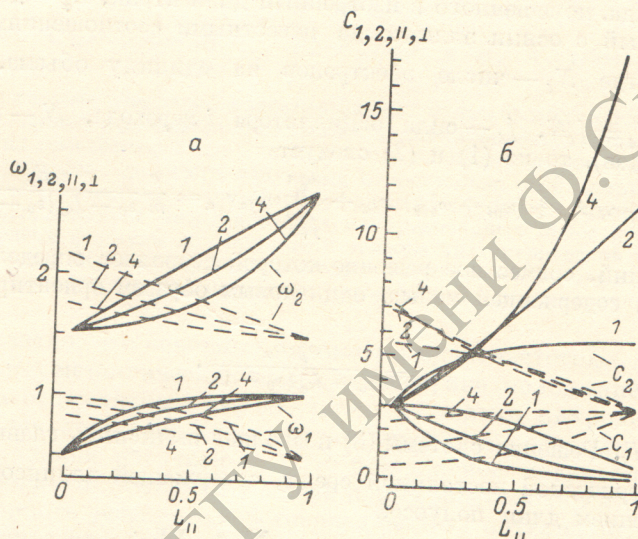


Рис. 1. Зависимость собственных частот (а) и сил осцилляторов (б) полос плазменного поглощения от $L_{\parallel}$ для сферических частиц в двухосцилляторной модели. 1, 2, 4 — расчет при $\varepsilon_0=1$, 2, 4 соответственно; сплошные — поляризация $E \parallel z$, штриховые — поляризация $E \perp z$.

где константы $C_{i\alpha}$ определяют эффективную силу осцилляторов двух плазмонов для каждой поляризации

$$C_{1,2\alpha} = \frac{\varepsilon_0 \omega_{1,2\alpha}^2 (\omega_{02,1}^2 - \omega_{1,2\alpha}^2)^2}{L_{\alpha} (\omega_{2,1\alpha}^2 - \omega_{1,2\alpha}^2) (a_{2,1\alpha} - \omega_{1,2\alpha}^2)}.$$

Зависимость частот $\omega_{1,2\parallel}$ и $\omega_{1,2\perp}$ и сил осцилляторов двух гибридных полос поглощения от $L_{\parallel}$ для поляризаций $E \parallel z$ и $E \perp z$ даны на рис. 1, а, б. При расчетах принималось $\omega_{02}=1.5$, $\omega_{01}=0.5$, равенство значений f_i для двух осцилляторов, $\omega_{p1}=\omega_{p2}=\sqrt{3}$, расчет проведен для значений $\varepsilon_0=1$, 2 и 4.

При $L_{\parallel}=1/3$ (сфера) $\omega_{i\parallel}=\omega_{i\perp}$ и $C_{i\parallel}=C_{i\perp}$; при $L_{\parallel}<1/3$ (вытянутый сфероид) $\omega_{i\perp}>\omega_{i\parallel}$ и при $L_{\parallel}=0$ $\omega_{i\parallel}=\omega_{0i}$, в то время как предельное значение $\omega_{i\perp}$ зависит от ε_0 . Следует отметить при $L_{\parallel}<1/3$ различие осцилляторов как для низкочастотных плазмонов ($C_{1\parallel}>C_{1\perp}$), так и высокочастотных плазмонов ($C_{2\parallel}<C_{2\perp}$), что является следствием комбинированного резонанса. Отличаются также величины $C_{1\alpha}$ и $C_{2\alpha}$ для одинаковой поляризации. Отклонение от сферичности приводит к расхождению $C_{i\parallel}$ и $C_{i\perp}$, в то время как увеличение ε_0 приводит к некоторому выравниванию сил осцилляторов низкочастотных и к расхождению $C_{2\perp}$ и $C_{2\parallel}$ высокочастотных плазмонов. При $L_{\parallel}>1/3$ (сплюснутый сфероид), напротив, $\omega_{i\parallel}>\omega_{i\perp}$, и при $L_{\parallel}=1$ $\omega_{i\perp}=\omega_{0i}$, в то время как $\omega_{i\parallel}$ приобретает значение, не зависящее от ε_0 . Противоположно также соотношение сил

осцилляторов: $C_{1\perp} > C_{1\parallel}$, но $C_{2\parallel} > C_{2\perp}$. При $L_{\parallel} \rightarrow 1$ силы осцилляторов $C_{2\perp}$ и $C_{1\perp}$ сближаются и стремятся к ω_{fi}^2 , в то время как различие $C_{2\parallel}$ и $C_{1\parallel}$ возрастает; при $L_{\parallel} = 1$ $C_{i\parallel}$ линейно зависит от ε_0 .

Низкочастотный плазменный резонанс в эллипсоидальных частицах серебра

Модель двух осцилляторов является слишком грубой для описания плазменного резонанса в малых металлических частицах, так как форма полос междузонного поглощения в металле резко отличается от лорентцовской, соответствующей гармоническим осцилляторам с единственной собственной частотой. В работе [1] было показано, однако, что при определении параметров низкочастотного гибридного плазмона в системе малых не взаимодействующих сферических частиц металла в диэлектрике междузонное поглощение металла можно аппроксимировать с помощью небольшого числа осцилляторов с собственными частотами, близкими к пороговой частоте междузонных переходов. Осцилляторы, описывающие более коротковолновое междузонное поглощение, дают на частоте низкочастотного плазменного резонанса нулевой вклад в мнимую часть диэлектрической проницаемости композитной среды и бездисперсионный суммарный вклад $\Delta\varepsilon_m$ в ее вещественную часть. Таким образом, их влияние на характеристики низкочастотного плазмона может быть описано феноменологически с помощью единственной константы $\Delta\varepsilon_m$, которая вычисляется путем применения соотношений Крамерса—Кронига к высокочастотному междузонному поглощению металла. Введение $\Delta\varepsilon_m$ приво-

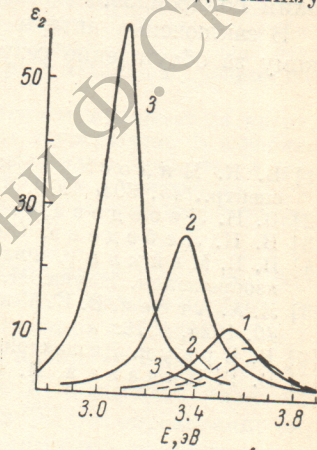


Рис. 2. Низкочастотная полоса плазменного поглощения в сфероидальных частицах Ag при $\varepsilon_0 = 1$. 1 — расчет при $b/a=1$, 2 — $b/a=0.7$, 3 — $b/a=0.5$; сплошные — поляризация $E_{\parallel z}$, штриховые — поляризация $E_{\perp z}$.

дит к тому, что в правой части выражения (6) для $\varepsilon_{2\alpha}$ появляется множитель

$$k_{\alpha}^2 = [\varepsilon_0 - L_{\alpha}(\varepsilon_0 - 1)] / [\varepsilon_0 - L_{\alpha}(\varepsilon_0 - 1 - \Delta\varepsilon_m)],$$

а частоты ω_{sia} заменяются на $\omega'_{sia} = \omega_{sia} k_{\alpha}$.

Такой подход использован в настоящей работе для вычисления с помощью ЭВМ $\varepsilon_{2\alpha}(\omega)$ сфероидальных частичек серебра с осями $a > b = c$ при нескольких значениях b/a и $\varepsilon_0 = 1, 2$ и 4. Так же как в работе [1], низкочастотное междузонное поглощение серебра аппроксимировалось тремя осцилляторами с $\hbar\omega_{02,3,4} = 4.2, 4.5, 6.0$ эВ, $f_{2,3,4} = 0.033, 0.042, 0.375$ эл/атом и $\hbar\nu_{02,3,4} = 0.3, 0.4$ и 1.2 эВ. Осциллятору, отвечающему электронам проводимости, с $\hbar\omega_{01} = 0$ и $f_1 = 1$ приписывалась анизотропная частота релаксации $\nu_{01\alpha} = \nu_0^{e-ph} + \nu_F/l_{\alpha}$, где ν_F — скорость электронов на уровне Ферми, ν^{e-ph} — частота электрон-фоонных соударений, а l_{α} — линейный размер частицы в направлении движения электронов. Численные значения ν_F и ν^{e-ph} взяты из работы [7]. Благодаря $\nu_{01\alpha}$ величина $\varepsilon_{2\alpha}$ зависит не только от формы, но и от размера частиц: для получения сопоставимых между собой и с работой [1] результатов во всех вычислениях принималось $b = 80 \text{ \AA}$.

Значения частот $\omega_{\max}$, отвечающих максимуму $\varepsilon_{2\alpha}$, и сил осцилляторов рассчитанных полос плазменного поглощения в серебре приведены в таблице. Характер изменения $\omega_{\max}$ и f при вариациях b/a и ε_0 качественно согласуется с зависимостями, полученными выше в двухосцилляторной модели.

Рис. 2 иллюстрирует результаты расчетов $\varepsilon_{2\alpha}$ при $\varepsilon_0 = 1$. Легко видеть, что среда, содержащая ориентированные анизометрические частицы серебра, обладает сильной анизотропией поглощения. При $\varepsilon_0 = 1$ отношение $\gamma = \varepsilon_{2\parallel}/\varepsilon_{2\perp}$ равно при

ϵ_0	b/a									
	1		0.7				0.5			
	$\hbar\omega_{\text{max}},$ эВ	f	$\hbar\omega_{\parallel\text{max}},$ эВ	$f_{\parallel}$	$\hbar\omega_{\perp\text{max}},$ эВ	$f_{\perp}$	$\hbar\omega_{\parallel\text{max}},$ эВ	$f_{\parallel}$	$\hbar\omega_{\perp\text{max}},$ эВ	$f_{\perp}$
1	3.53	0.13	3.33	0.24	3.61	0.10	3.06	0.34	3.65	0.08
2	3.18	0.32	2.88	0.46	3.30	0.25	2.51	0.58	3.38	0.22
4	2.64	0.64	2.38	0.73	2.82	0.56	1.93	0.83	2.93	0.53

$\omega = \omega_{\text{max}}$ 13 для $b/a = 0.7$ и 74 для $b/a = 0.5$. Спектральные интервалы $\Delta\hbar\omega$, в которых $\gamma \geq 10$ при $\epsilon_{2\parallel} \geq 0.1$ составляют соответственно 1.55 и 1.7 эВ. Повышение ϵ_0 приводит к некоторому сужению интервала $\Delta\hbar\omega$, хотя анизотропия поглощения при $\omega_{\parallel\text{max}}$ сильно растет. Так, для $b/a = 0.5$ и $\epsilon_0 = 4$, $\gamma \approx 350$, а $\Delta\hbar\omega = 0.85$ эВ. Таким образом, проведенные расчеты обосновывают возможность применения анизометрических частиц металла, в частности, серебра для изготовления поляроидов.

В заключение авторы выражают глубокую благодарность И. Н. Шкляревскому за обсуждение результатов.

Литература

- [1] В. К. Милославский, И. Н. Шкляревский, Р. Г. Яровая. Опт. и спектр., 46, 303, 1979.
- [2] В. Н. Лебедева, Г. И. Дистлер. Опт. и спектр., 23, 968, 1967.
- [3] В. Н. Лебедева. Опт. и спектр., 32, 772, 1972.
- [4] П. В. Мейкляр. Физические процессы при образовании скрытого фотографического изображения. Наука, М., 1972.
- [5] Л. А. Агеев, В. К. Милославский, И. Н. Шкляревский. Опт. и спектр., 40, 1024, 1976.
- [6] В. Браун. Диэлектрики. ИЛ, М., 1961.
- [7] В. Г. Падалка, И. Н. Шкляревский. Опт. и спектр., 11, 527, 1961.

Поступило в Редакцию 9 июня 1980 г.