
УЗАГАЛЬНЕННЯ ТЕОРІЇ МІ ДЛЯ КУЛІ З ПРОСТОРОВОЮ ДИСПЕРСІЄЮ ДІЕЛЕКТРИЧНОЇ ПРОНИКНОСТІ

В.В. ДАЦЮК

УДК 535.3(41+6+93)
©2011

Київський національний університет ім. Тараса Шевченка, фізичний факультет
(Вул. Володимирська, 64, Київ МСП 01601)

Теорію Мі узагальнено на випадок кулі з просторовою дисперсією діелектричної проникності, враховуючи існування поздовжніх електромагнітних хвиль та поперечних хвиль з однозначною залежністю хвильового числа від частоти. Узагальнені коефіцієнти Мі визначено методом додаткових межових умов, використовуючи умову непрозорості поверхні для електронів. Теорія застосовна для моделювання оптичних процесів за участі металів і не потребує спрощення залежності діелектричної проникності від частоти і хвильового числа світла. Модель не використовує електростатичне наближення. Показано, що відносна помилка цього наближення при обчисленні переріза екстинкції світла срібною кулею радіуса 10 нм у широкому інтервалі частот перевищує 50%.

Оптичні процеси за участі металевих наночастинок цікавили дослідників у минулому та продовжують вивчатися нині. У цих процесах велику роль може відігравати просторова дисперсія діелектричної проникності ε , тобто залежність ε не лише від кутової частоти світла ω , але й хвильового вектора \mathbf{k} [1–14]. Теорії, які враховували $\varepsilon(\omega, \mathbf{k})$, отримали назву нелокальних. Зокрема, в нелокальній теорії [1, 2] електромагнітного відгуку малої кулі було введено ефективну діелектричну проникність (ЕДП). За допомогою концепції ЕДП було змодельовано флуоресценцію та розпад збуджених молекул поблизу металевих нанокул [3–6], підсилене поверхню комбінаційне розсіяння світла [7–9], оптичний відгук композитних матеріалів [10] і металевих наноболонок [11], електромагнітне спарювання між зондом атомного мікроскопа та підкладкою [12, 13], ван-дер-ваальсівську взаємодію між молекулою та сферичною порожниною у мета-

лі [14]. Однак, ефективна діелектрична проникність виражається через інтеграл, який обчислюється аналітично лише для окремих ідеалізованих функцій $\varepsilon(\omega, \mathbf{k})$. Тому у роботах [3–7, 10, 11, 14] було використано модифіковану з урахуванням просторової дисперсії друдівську діелектричну функцію. Як показано нижче, ця функція не забезпечує точного опису властивостей металів. Крім того, модель ЕДП застосовує електростатичне наближення, помилку якого також знайдено у роботі.

Потужним методом моделювання оптичних процесів за участі частинок сферичної форми є теорія Лоренца–Мі (див. підручники [15–18] або сайт www.scattport.org, на якому розміщено класичні роботи Лоренца, Лава, Мі, Дебая). Під час дослідження властивостей плазмової кулі автори незалежних робіт [19, 20] врахували нелокальні ефекти і розширили теорію Мі. Вони відзначили, що у плазмі можуть збуджуватися синхронні поздовжні коливання електромагнітного поля і заряду – плазмові коливання [15]. В роботах [19, 20] було визначено узагальнені коефіцієнти Мі для розсіяного електромагнітного поля і поля усередині кулі з урахуванням плазмових коливань. Виходячи з цих формул, у роботі [20] було передбачено існування додаткових резонансів у спектрах перерізу екстинкції з частотами вище плазмової. Використовуючи електростатичне наближення і гідродинамічну модель плазми, було визначено частоти і ширини цих резонансів.

Серед піонерських робіт, що враховували просторову дисперсію ε , слід відзначити роботу [21]. Метою цієї роботи було дослідження теплового випромінювання радіально неоднорідної плазмової кулі, яку розглядали як сукупність однорідних шарів. Теорія вико-

ристовувала гідродинамічну модель руху електронів плазми і модель Лоренца [15] для урахування поляризації молекулярної підсистеми. Куля знаходилася у середовищі з $\varepsilon \neq 1$. Модель [21] передбачала збудження поздовжніх (плазмових) коливань електромагнітного поля. Для визначення амплітуд векторних кулевих гармонік у шарах кулі було використано додаткові межові умови неперервності радіальної компоненти гідродинамічної швидкості електронів і електромагнітного тиску на межах внутрішніх шарів, а також рівність нулеві гідродинамічної швидкості електронів на поверхні кулі. Отже, теоретична модель [21] адекватно враховує як особливості плазмових утворень іоносфери, так і властивості металевих [15] і стратифікованих металодіелектричних куль [22]. У ході дослідження теплового випромінювання в [21] було розв'язано низку інших важливих задач. Так, було визначено електромагнітне поле, що створюється точковим електричним диполем. Тим самим, фактично було знайдено тензор Гріна електромагнітного поля для багатшарової кулі з урахуванням нелокальних ефектів. Знайдені характеристики електромагнітного поля відіграють ключову роль у теорії спонтанних фотопереходів атомів і молекул поблизу тіл, що проводять струм і (або) поглинають електромагнітне випромінювання [22–24]. Коментуючи свої розрахунки, автори [21] узагальнили теорію Лоренца–Мі дифракції плоскої електромагнітної хвилі на випадок багатшарової кулі з урахуванням збудження поздовжніх електромагнітних хвиль. Подібне узагальнення має важливе значення, навіть якщо залежність ε від k знехтувати [25].

Слід зауважити, що перші роботи [19, 20], а також інші узагальнення теорії Лоренца–Мі [26, 29] використовували умову неперервності нормальної складової вектора напруженості електричного поля $\mathbf{e}_r \cdot \mathbf{E}$ на поверхні кулі ($r = a$). Ця умова впливає з більш загального обмеження на густину електричного струму $\mathbf{e}_r \cdot \mathbf{j}(r = a) = 0$ і справджується, якщо розріджена плазма або простий метал знаходяться у середовищі з $\varepsilon = 1$. Проте, використання умови неперервності $\mathbf{e}_r \cdot \mathbf{E}$ під час дослідження реальних металів може привести до хибних висновків.

Умову неперервності $\mathbf{e}_r \cdot \mathbf{E}$ можна віднести до додаткових межових умов (ДМУ). Метод ДМУ в кристалооптиці було докладно вивчено Пекаром [30, 31]. Відповідно до оглядової роботи [32], ДМУ Пекара – умова рівності нулю екситонної частини вектора поляризації середовища на поверхні кулі, узгоджувалася з експериментами краще, ніж інші ДМУ. Умови Пекара дозволили отримати узагальнені коефіцієнти Мі [27]

та побудувати електродинамічну теорію просторово-дисперсійного середовища з кулевим включенням [28]. В узагальненні теорії Мі роботи [27] було використано два корені k_1^T та k_2^T рівняння дисперсії для поперечних хвиль:

$$k^2 - (\omega/c)^2 \varepsilon^T(\omega, k) = 0, \quad (1)$$

де c – швидкість світла у вакуумі. Однак, як показано нижче, рівняння (1) інколи має лише один справжній корінь. У цьому випадку використання теорії роботи [27] дає результати, що суперечать дослідним даним.

Дана робота пропонує нову версію теорії Мі, застосовну у випадку, коли у кулі можуть поширюватися поздовжні електромагнітні хвилі і поперечні хвилі з однозначною залежністю $k^T(\omega)$. У розділі 2 роботи отримано формулу для узагальнених коефіцієнтів Мі за допомогою умови непрозорості поверхні частинки для електронів. Пропонована теорія дозволяє використовувати реалістичні діелектричні проникності металів або діелектриків. У розділі 3 визначено помилку електростатичного наближення в оптиці металевих наночастинок. У розділах 4, 5 порівнюються різні варіанти теорії Мі та концепція ЕДП. Зокрема, у розділі 5 вказано на важливість урахування міжзонних переходів у металах.

1. Електромагнітні хвилі у середовищі з просторовою дисперсією діелектричної проникності

На початку порівнюємо характеристики електромагнітних хвиль у середовищах за наявності та відсутності просторової дисперсії діелектричної проникності. Далі буде розглянуто середовища з діагональними тензорами діелектричної проникності, які мають однакові діагональні елементи ε . Якщо просторова дисперсія відсутня, то всі електромагнітні хвилі – поперечні і мають хвильове число:

$$k_0^T = (\omega/c) \sqrt{\varepsilon(\omega)}. \quad (2)$$

Тут і далі часова залежність векторів електричного і магнітного поля описується фактором $\exp(-i\omega t)$.

Якщо ε залежить від k , рівняння (1) може мати два розв'язки k_1^T і k_2^T . Крім того, у середовищі можуть поширюватися поздовжні електромагнітні хвилі з хвильовим числом k^L , яке визначається рівнянням:

$$\varepsilon^L(\omega, k) = 0. \quad (3)$$

Гідродинамічна модель електронів у металах дає такі діелектричні проникності [29, 33, 34]:

$$\varepsilon^T(\omega) = \varepsilon_g + \varepsilon_h(\omega, 0), \quad \varepsilon^L(\omega, k) = \varepsilon_g + \varepsilon_h(\omega, k), \quad (4)$$

де ε_g – частина діелектричної проникності, незалежна від плазмових коливань. Для простих металів маємо $\varepsilon_g = 1$,

$$\varepsilon_h(\omega, k) = \frac{-\omega_p^2}{\omega^2 + i\Gamma\omega - (\beta k)^2}, \quad (5)$$

де ω_p, Γ – плазмова частота та стала затухання відповідно; $\beta = \sqrt{3/5} v_F$, v_F – швидкість Фермі електронів металу. Феноменологічний параметр Γ для металевої кулі вводиться таким чином [15]:

$$\Gamma = \Gamma_b + A v_F/a, \quad (6)$$

де a – радіус кулі. Для срібної нанокулі у вакуумі фактор $A = 0,25$ [35].

Реалістичні моделі металів використовують відмінне від одиниці значення ε_g у формулах (4), (8). Величину $\varepsilon_g \neq 1$ зв'язують з існуванням міжзонних переходів у металах [15, 24]. Відповідно до роботи [36], для срібла маємо $\omega_p = 9,17$ еВ, $\Gamma_b = 0,021$ еВ,

$$\varepsilon_g = 1 + \frac{2,2\omega_{ib}^2}{\omega_{ib}^2 - \omega^2 - i\Gamma_{ib}\omega}, \quad (7)$$

де $\omega_{ib} = 5,27$ еВ, $\Gamma_{ib} = 1,14$ еВ. Тут частоти в енергетичних одиницях є добутками кутових частот, які вимірюються в s^{-1} , на $\hbar = h/(2\pi)$, де h – стала Планка.

Формула (4) для ε^T не передбачає існування просторової дисперсії для поперечних хвиль у металах. Проте у роботах [1–8, 11, 12, 14] було використано єдину діелектричну проникність як для поздовжніх, так і для поперечних хвиль:

$$\varepsilon(\omega, k) = \varepsilon_g + \varepsilon_h(\omega, k). \quad (8)$$

У випадку використання (8) для моделювання властивостей металів виникає проблема визначення справжніх і фіктивних коренів дисперсійного рівняння (1). Фіктивний корінь дисперсійного рівняння, на відміну від справжнього, передбачає існування хвиль, яких немає у природі. Пояснення того як виникають фіктивні корені дано в [31] на прикладі розв'язання наближеного алгебраїчного рівняння:

$$0,1 = \ln(1+x) \simeq x - \frac{1}{2}x^2. \quad (9)$$

Один з коренів наближеного рівняння $x_1 = 0,1056$ близький до кореня точного рівняння $x_0 = 0,1052$. Інший корінь, $x_2 = 1,8944$, на порядок величини відрізняється від точного значення x_0 , а $\ln(1+x_2) \simeq 1,06 \gg 0,1$. Корінь x_2 – фіктивний.

Порівняємо корені рівняння (1) з проникностями (4) і (8), обчисливши їх для типових $\omega = 3,5$ еВ, $a = 10$ нм і наведених вище параметрів Ag [36]. Дійсні та уявні частини k_1^T – одного з коренів, знайденого для (8), і k_0^T рівняння (2), яке впливає з (1) і (4), збігаються з точністю до чотирьох значущих цифр. Відповідно, величина $\varepsilon_1^T = -2,171 + i1,035$ близька до $\varepsilon_0^T = -2,170 + i1,035$. Інший корінь, навпаки, сильно відрізняється від k_0^T . Дійсна частина k_2^T перевищує $\text{Re} k_0^T$ у 814 разів, а $\varepsilon_2^T = 7,75 \cdot 10^4 + i972$. Остання оцінка вказує на те, що дійсна частина діелектричної проникності срібла у видимій області спектра не від'ємна, а додатна і, до того ж, перевищує діелектричну проникність алмазу більш ніж у 10^4 разів. Розбіжність цього передбачення із дослідними даними можна пояснити двома способами: 1. Величина ε^T , насправді, не залежить від k , як передбачає перша формула (4). У цьому випадку хвильове число поперечних хвиль визначається рівнянням (2). 2. Корінь k_2^T рівняння (1) з діелектричною проникністю благородного металу (8) – фіктивний.

Теорія, що будується у наступному розділі використовує один параметр поперечних хвиль – k^T . Він може дорівнювати k_0^T у разі використання рівнянь (4) або $k_1^T \simeq k_0^T$, якщо застосовується рівняння (8).

2. Узагальнення теорії Мі

Теорія Лоренца–Мі визначає електромагнітні поля всередині та зовні кулі, на яку падає плоска електромагнітна хвиля. Для того щоб розв'язати задачу, вектор напруженості електричного поля плоскої хвилі розкладають по векторним кульовим гармонікам [15, 16, 32, 37]:

$$\mathbf{E} = E_0 e^{-i\omega t} \hat{\Xi}_l (\mathbf{M}_{oll}^{(1)} - i\mathbf{N}_{ell}^{(1)}), \quad (10)$$

де символ $\hat{\Xi}_l$ позначає $\sum_{l=1}^{\infty} i^l \frac{2l+1}{l(l+1)}$,

$$\begin{aligned} \mathbf{M}_{\sigma ml}^{(3)} &= \nabla \times [\mathbf{r} \frac{j_l}{h_l}(kr) Y_{\sigma ml}(\theta, \phi)], \quad \mathbf{N} = \frac{1}{k} \nabla \times \mathbf{M}, \\ \mathbf{L}_{\sigma ml} &= \frac{1}{k} \nabla [\frac{j_l}{h_l}(kr) Y_{\sigma ml}(\theta, \phi)], \end{aligned} \quad (11)$$

верхні індекси (1) і (3) вказують на використання сферичної функції Бесселя j_l та сферичної функції Ханкеля першого роду h_l , відповідно;

$$Y_{\sigma ml}(\theta, \phi) = P_l^m(\cos \theta) \frac{\cos}{\sin}(m\phi), \quad (12)$$

P_l^m – приєднані функції Лежандра.

Векторні хвильові функції M , N , L утворюють фундаментальну систему розв'язків хвильового рівняння

$$\nabla \times \nabla \times \mathbf{F} - k^2 \mathbf{F} = 0, \quad (13)$$

до якого зводяться рівняння Максвелла для монохроматичного поля [15, 16, 37]. У рівнянні (13) \mathbf{F} може позначати напруженості як електричного, так і магнітного поля. Хвиля (10) при падінні на кулю створює відбите поле та поле у кулі. Використовуючи вказану фундаментальну систему розв'язків, напруженості \mathbf{E} цих полів можна записати у вигляді

$$\mathbf{E}^R = E_0 e^{-i\omega t} \hat{\mathbf{e}}_l (a_l \mathbf{M}_{01l}^{(3)} - i b_l \mathbf{N}_{e1l}^{(3)}), \quad (14)$$

$$\mathbf{E}^T = E_0 e^{-i\omega t} \hat{\mathbf{e}}_l (a_l^T \mathbf{M}_{01l}^{(1)} - i b_l^T \mathbf{N}_{e1l}^{(1)} + b_l^L \mathbf{L}_{e1l}). \quad (15)$$

Поле (14), також як і падаюча хвиля (10), залежить від $k_\mu = (\omega/c) \sqrt{\varepsilon_\mu}$, де ε_μ – діелектрична стала середовища, що оточує кулю. (Тому у розвинення (10), (14) не входять функції \mathbf{L} .) Нижче добутки хвильових чисел на a позначено таким чином: $x = k_\mu a$, $z = k^T a$ і $z^L = k^L a$.

П'ять відносних амплітуд a_l , b_l , a_l^T , b_l^T і b_l^L слід знаходити з межових умов на поверхні кулі. Умови неперервності тангенціальних складових напруженостей електричного і магнітного полів дозволяють визначити лише чотири амплітуди (для кожного l). Щоб обчислити всі амплітуди, необхідно використати ще одну додаткову межову умову. Дана робота пропонує у ролі ДМУ використовувати умову непрозорості поверхні для електронів металевої частинки:

$$(\mathbf{j} \mathbf{n})|_{\mathbf{r} \in S} = 0, \quad (16)$$

де \mathbf{j} – густина струму, що виникає внаслідок дії електромагнітного поля на електрони зони провідності, \mathbf{n} – вектор нормалі до поверхні S , що обмежує рух електронів. Вектор індукції електричного поля \mathbf{D} зв'язаний з \mathbf{E} і \mathbf{j} співвідношенням:

$$\mathbf{D} = \mathbf{E} + 4\pi \left(\mathbf{P}_0 + \frac{i}{\omega} \mathbf{j} \right), \quad (17)$$

де \mathbf{P}_0 – частина вектора поляризації середовища, незалежна від \mathbf{j} . Позначивши $\mathbf{P}_{\text{ex}} = \frac{i}{\omega} \mathbf{j}$ можемо переписати умову (16) у більш загальному вигляді [1]:

$$(\mathbf{P}_{\text{ex}} \mathbf{n})|_{\mathbf{r} \in S} = 0, \quad (18)$$

де \mathbf{P}_{ex} – “екситонна” частина вектора поляризації середовища. У нашій задачі

$$\mathbf{P}_{\text{ex}} \propto \hat{\mathbf{e}}_l \left[i b_l^T (\varepsilon_g - \varepsilon_1^T) \mathbf{N}_{e1l}^{(1)} + b_l^L \varepsilon_h(\omega, k^L) \mathbf{L}_{e1l} \right]. \quad (19)$$

Для простого металу ($\mathbf{P}_0 = 0$) у повітрі ($\varepsilon_\mu = 1$) рівність (18) може бути сформульована як умова неперервності нормальної компоненти \mathbf{E} . Цю ДМУ було використано у попередніх роботах [1, 26, 29, 34, 38].

Рівняння (18) з членом (19) визначає співвідношення між коефіцієнтами b_l^T і b_l^L :

$$-b_l^L = b_l^T \frac{\varepsilon_1^T - \varepsilon_g}{\varepsilon_g} l(l+1) \frac{j_l(z)}{z j_l'(z^L)}. \quad (20)$$

Відносні амплітуди a_l , b_l у формулі (14) – це і є коефіцієнти Мі для поперечних електричних (TE_l) і магнітних (TM_l) хвиль відповідно. Якщо існує лише одне справжнє хвильове число $k^T(\omega)$, формула для a_l така сама, як в класичній теорії Мі:

$$a_l = - \frac{j_l(x) \psi_l'(z) - j_l(z) \psi_l'(x)}{h_l(x) \psi_l'(z) - j_l(z) \zeta_l'(x)}, \quad (21)$$

де $\psi_l(z) = z j_l(z)$, $\zeta_l(x) = x h_l(x)$. Модифікований коефіцієнт b_l можна записати у вигляді

$$b_l = - \frac{(1 + \delta_l) x \psi_l(x) \psi_l'(z) - z \psi_l(z) \psi_l'(x)}{(1 + \delta_l) x \zeta_l(x) \psi_l'(z) - z \psi_l(z) \zeta_l'(x)}, \quad (22)$$

де

$$\delta_l = \frac{\varepsilon_1^T - \varepsilon_g}{\varepsilon_g} \frac{l(l+1) j_l(z) j_l(z^L)}{\psi_l'(z) z^L j_l'(z^L)}. \quad (23)$$

У деяких окремих випадках формули (21), (22) відтворюють опубліковані дані. При $\varepsilon_g = \varepsilon_\mu$ існує збіг з результатами роботи [26]. Якщо $\varepsilon_g = 1$, то отримуємо коефіцієнти Мі роботи [29]. Нарешті, формула для класичного коефіцієнта b_l впливає з рівняння (22) при $\beta k = 0$, що дає $\delta_l = 0$.

Формули (21), (22), та (14) повністю описують розсіяне поле. Зокрема, важливою характеристикою розсіяння та поглинання світла є переріз екстинкції, нормований на геометричний переріз кулі πa^2 :

$$Q_{\text{ext}} = \frac{2}{x^2} \sum_{l=1}^{\infty} (2l+1) \text{Re}(-a_l - b_l). \quad (24)$$

3. Електростатичне наближення в оптиці металевих наночастинок

Електростатичне наближення в оптиці металевих наночастинок застосовують, якщо розміри частинок на-

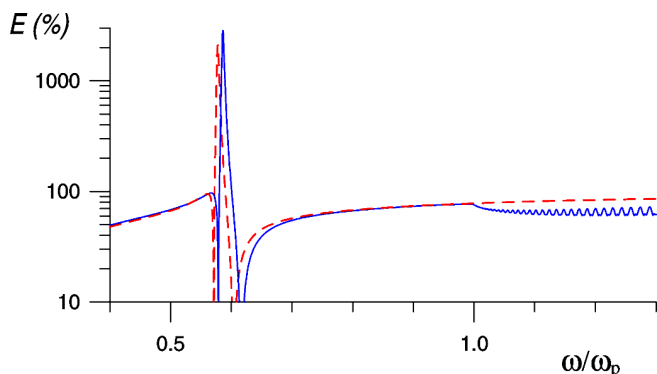


Рис. 1. Відносна помилка електростатичного наближення (31), знайдена в рамках класичної електродинаміки (штрихова крива) і нелокальної теорії. Суцільна крива показує помилку обчислення дійсної частини коефіцієнта b_1 за формулами (29) з ефективною діелектричною проникністю (33). Радіус кулі – 10 нм, обчислення проведено з $\epsilon_g = 1$ та іншими параметрами срібла з робіт [5, 6, 11]

багато менші за довжину хвилі світла λ . У цьому випадку в хвильових рівняннях відкидають часові похідні. Відповідно, під час моделювання властивостей куль функції Ріккати-Бесселя ψ_l і Ріккати-Ханкеля $\zeta_l = \psi_l + i\chi_l$ змінюються на їх наближені значення, згідно з формулами

$$\psi_l(z) \simeq \frac{z^{l+1}}{(2l+1)!!}, \quad \chi_l(z) \simeq \frac{(2l-1)!!}{z^l}, \quad |z| \ll 1. \quad (25)$$

Використання формул (25) для обчислення коефіцієнтів (21) і (22) дає $a_l \simeq 0$ і наближене значення коефіцієнта b_l :

$$\tilde{b}_l \simeq i\Delta_l - \Delta_l^2, \quad (26)$$

де

$$\Delta_l = \frac{(l+1)(\epsilon-1)x^{2l+1}}{(2l-1)!!(2l+1)!!(l\epsilon+l+1)}. \quad (27)$$

Тут $\epsilon = \epsilon^T/\epsilon_\mu$ – відносна діелектрична проникність кулі.

Величина Δ_l пропорційна мультипольній поляризованості малої кулі:

$$\alpha_l = \frac{l\epsilon-l}{l\epsilon+l+1} a^{2l+1}. \quad (28)$$

Зокрема, коефіцієнт \tilde{b}_1 можна виразити через електричну дипольну поляризованість кулі α_1 :

$$\tilde{b}_1 = i\frac{2}{3}k_\mu^3\alpha_1, \quad \alpha_1 = \frac{\epsilon-1}{\epsilon+2}a^3. \quad (29)$$

Слід відзначити, що похибка електростатичного наближення може бути досить великою навіть при $a \ll \lambda$. Це зв'язано з неточним обчисленням різниць у знаменниках коефіцієнтів Мі. Зокрема, величина $\epsilon+2$ у знаменнику формули для електричної дипольної поляризованості α_1 – це наближене значення різниці:

$$z\frac{\psi'_l(z)}{\psi(z)} - \epsilon x\frac{\chi'_l(x)}{\chi(x)} = A - B + C. \quad (30)$$

Тут $A = l+1 \simeq z\frac{\psi'_l(z)}{\psi(z)}$, $B = -\epsilon l \simeq \epsilon x\frac{\chi'_l(x)}{\chi(x)}$, $C = z\frac{\psi'_l(z)}{\psi(z)} - \epsilon x\frac{\chi'_l(x)}{\chi(x)} - A + B$, $l=1$. Величини $|A| \gg |C|$ і $|B| \gg |C|$. Отже, згідно з логікою електростатичного наближення, $A - B + C \simeq A - B$, навіть при $A - B \simeq 0$. Насправді, в області резонансу Фреліха, де величина (30) близька до нуля, може справджуватися нерівність: $|C| \gg |A - B|$. У цьому разі наближення (25) будуть занадто грубими. Перевіримо останнє твердження числовими оцінками.

Обчислення робіт [5,6,11] ґрунтувалися на електростатичному наближенні і на діелектричній проникності (8) з параметрами срібла: $\epsilon_g = 1$, $\omega_p = 1,36 \cdot 10^{16} \text{ c}^{-1}$, $\Gamma = \Gamma_b + A v_F/a$, $\Gamma_b = 2,56 \cdot 10^{13} \text{ c}^{-1}$, $A = 0,25$ і $v_F = 1,40 \cdot 10^6 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$. Для срібної кулі з вказаною $\epsilon(\omega, 0)$ і радіусом $a = 10 \text{ нм}$ знаходимо, що $|C| > |A - B|$ для усіх частот $\omega \leq 0,8\omega_p$. На частоті Фреліха $\omega = \omega_p/\sqrt{3}$ (для $a \ll \lambda = 240 \text{ нм}$) маємо $|C| = 128|A - B|$, що суперечить припущенню електростатики $|C| \ll |A - B|$.

Вимірюваною в експерименті величиною є переріз екстинкції Q_{ext} . При $x \ll 1$ значення Q_{ext} у значній мірі залежить від дійсної частини коефіцієнта b_1 (див. формули (24), (26) і (27)). Отже, відносну помилку електростатичного наближення можна визначити як

$$E = \left| \frac{\text{Re}(b_1 - \tilde{b}_1)}{\text{Re} b_1} \right| \cdot 100\%. \quad (31)$$

Результати обчислення величини E наведено на рис. 1. Вони вказують на те, що відносна помилка електростатичного наближення гірша за 50% майже у всьому частотному інтервалі, а при деяких частотах в області резонансу Фреліха перевищує 2000%. Помилка виникає унаслідок використання наближених формул (25). Урахування просторової дисперсії ϵ , наприклад, за допомогою концепції ЕДП, не дозволяє покращити значення E .

4. Концепція ефективної діелектричної проникності

Порівняємо запроповану модель з іншою, єдиною відомою у металооптиці, нелокальною теорією, а саме концепцією ефективної діелектричної проникності. Модель ЕДП ґрунтується на: 1) електростатичному наближенні і 2) методі ДМУ. Використання цих наближень в [1, 2] дозволило знайти формулу для поляризованості порядку l малої кулі у повітрі у вигляді (28) але з ε , зміненою на ефективну діелектричну проникність $\varepsilon_l = \varepsilon_l(\omega, a)$,

$$\varepsilon_l(\omega, r) = \left[\frac{2}{\pi} (2l+1) a \int_0^\infty \frac{j_l(kr) j_l(ka)}{\varepsilon(\omega, k)} dk \right]^{-1}. \quad (32)$$

У деяких випадках величину ε_l можна обчислити аналітично. Зокрема, для діелектричної проникності (8) маємо

$$\frac{\varepsilon_{loc}}{\varepsilon_l} = 1 + \left(\frac{\varepsilon_{loc}}{\varepsilon_g} - 1 \right) (2l+1) I_{l+1/2}(u) K_{l+1/2}(u), \quad (33)$$

де $\varepsilon_{loc} = \varepsilon(\omega, 0)$, I_ν , K_ν – модифіковані функції Бесселя, $u = (a/\beta) (\omega_p^2/\varepsilon_g - \omega^2 - i\omega\Gamma)^{1/2}$.

Як видно з рис. 1, суттєвим недоліком концепції ЕДП є побудова теорії на основі електростатичного наближення. У той же час ця теорія добре “відчуває” ефекти, зв’язані з існуванням просторової дисперсії діелектричної проникності. Результат заміни $\varepsilon(\omega)$ на ефективну проникність $\varepsilon_l(\omega, a)$ рівняння (32) проілюстрований на рис. 2. Цей рисунок показує переріз (24), обчислений за класичною формулою для b_l ((22) з $\delta_l = 0$), але з використанням ε_l . Визначена таким чином залежність $Q_{ext}(\omega)$ порівнюється з розрахунками за формулами (21) – (24) і результатом класичної локальної електродинаміки. Дві залежності $Q_{ext}(\omega)$, знайдені з урахуванням просторової дисперсії ε , на рис. 2 майже не відрізняються, фактично одна лінія накладається на іншу.

Обидві нелокальні моделі передбачають існування додаткових резонансів у спектрі екстинкції при $\omega > \omega_p$. Їх поява виглядає дещо загадковою, якщо обмежитись рамками електростатики і не розглядати збудження хвиль різних типів. Проте, додаткові максимуми у перерізі екстинкції світла металевими наночастицями, передбачені у роботі [26], мають просте пояснення в узагальненій теорії Мі. Вище плазмової частоти затухання поздовжніх хвиль не є великим. Отже, з’являються додаткові стоки енергії, і поглинання світла підсилюється. Вставка на рис. 2 показує,

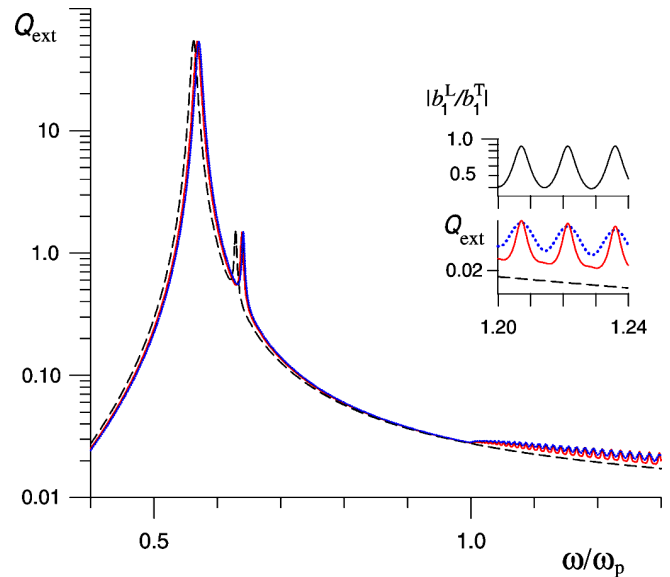


Рис. 2. Нормований переріз екстинкції, знайдений для срібної кулі за допомогою різних версій теорії Мі: класичної (штрихова лінія), запропонованої у цій роботі (неперервна лінія), класичної, але з використанням ефективної проникності з (33) – пунктир. Вставка показує збільшену частину графіка, а також абсолютне значення відношення b_l^L/b_l^T . Параметри срібної наночулі такі ж, як і при обчисленнях, наведених на рис. 1

що додаткові максимуми Q_{ext} , дійсно, корелюють з максимумами модуля відношення $|b_l^L/b_l^T|$, яке визначається за формулою (20).

5. Екстинкція світла срібною наночастицею

Якщо $\varepsilon_g = 1$, то абсолютний максимум Q_{ext} , відомий як резонанс Фреліха, досягається при $\omega/\omega_p \approx 1/\sqrt{3} \approx 0,577$ (див. рис. 2). Відповідне значення $\omega \approx 5,1$ еВ суттєво суперечить дослідним даним. В експерименті [39], частинки срібла з діаметрами від 2 до 150 нм утворювалися внаслідок гомогенної нуклеації у потоці суміші інертного газу з парами срібла. Резонанс у спектрі розсіяння світла спостерігався при 367 ± 5 нм ($\omega \approx 3,38$ еВ). Основний внесок у спектр давали частинки срібла з діаметрами 40 – 60 нм. У досліді [35], кластери Ag з діаметрами 2 – 4 нм утворювали різкий пік у спектрах поглинання світла з максимумом на $\omega = 3,65$ еВ. Під час зображення на темному фоні срібних куль з розміром 80 нм [40] спектр інтенсивності розсіяного світла мав максимум при $\omega = 2,9$ еВ.

Теорія узгоджується з експериментами, якщо $\varepsilon_g \neq 1$. Наприклад, формула (7) та параметри Ag з роботи [36] дозволяють обчислити спектри, наведені на

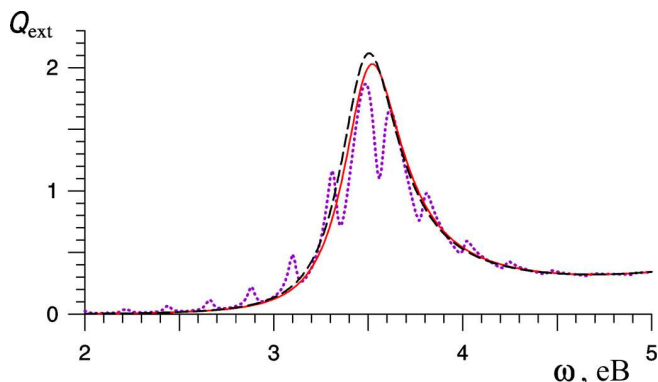


Рис. 3. Нормований переріз екстинкції реалістичної срібної кулі, знайдений за допомогою класичної (штрихова лінія) та запропонованої узагальненої (суцільна лінія) теорій Мі. Радіус кулі — 10 нм, використано параметри A_g з роботи [36]. Пунктирна лінія показує передбачення теорії Мі роботи [27]

рис. 3. Порівнюючи рис. 2 і 3, бачимо, що використання спрощеної моделі Друде завищує пікове значення Q_{ext} у 30 разів. Відповідно до рис. 3, між узагальненою та класичною теоріями Мі не існує істотних відмінностей. У той же час класична теорія Лоренца–Мі добре узгоджується з дослідними фактами [15]. (Хоча для її узгодження з експериментом використовують феноменологічний параметр A у формулі (6) [15, 36, 41]).

Розвинута теорія використовує лише корінь $k_1^T(\omega) \simeq k_0^T(\omega)$ рівняння (1) з діелектричною проникністю (8), а корінь $k_2^T(\omega)$ відкидається. Можна припустити, що додаткові поперечні хвилі з хвильовими векторами $k_2^T(\omega)$ насправді існують у металах, але їх амплітуди малі. У такому випадку слід використати формули роботи [27]. Відповідний результат показано на рисунку за допомогою пунктирної лінії. Як видно, нелокальна модель [27] передбачає аномальні осциляції $Q_{\text{ext}}(\omega)$, спектр $Q_{\text{ext}}(\omega)$ має подвійний максимум з провалом в області резонансу Фреліха. Подібні спектральні особливості не спостерігалися у досліджах, вони з'являються внаслідок інтерференції поперечних хвиль зі справжніми та фіктивними хвильовими числами. Отже, теорія попередньої роботи [27] виявляється непридатною для моделювання властивостей металевих частинок.

У розрахунковій роботі [34] було вивчено розсіяння світла на димерах срібних нанокул з однаковими радіусами 5 і 50 нм. Одним із основних висновків [34] був висновок про провал класичної теорії Мі і необхідність урахування поздовжніх електромагнітних хвиль у металі. В обчисленнях [34] було використано теорію розсіяння світла на кластерах металевих

кул роботи [38], яка, у свою чергу, використовувала нелокальну версію теорії Мі [26]. Теорія роботи [26] відрізняється від запропонованої лише вибором ДМУ у вигляді умови неперервності, нормальної до поверхні компоненти вектора напруженості електричного поля. Відповідно, формули [26] для узагальнених коефіцієнтів Мі можна використати лише у випадку, коли металеві кулі мають ідеалізовану діелектричну проникність з $\varepsilon_g = 1$ і знаходяться у повітрі [34]. Однак, роль величини $\varepsilon_g \neq 1$ у розсіянні світла, на практиці, може виявитися більш важливою, ніж роль залежності ε від k .

6. Висновки

Робота узагальнює теорію Лоренца–Мі врахуванням поздовжніх електромагнітних хвиль, що можуть існувати у кулі завдяки просторовій дисперсії діелектричної проникності. Модель застосовна, якщо поперечні електромагнітні хвилі кулі мають однозначну залежність хвильового числа від частоти. Теорія використовує умову непрозорості поверхні для електронів металеві частинки. Цю умову можна записати у вигляді рівності нулеві нормальної складової екситонної частини вектора поляризації на поверхні середовища з просторовою дисперсією діелектричної проникності. Таку ДМУ було використано в альтернативному підході робіт [1, 2], що розвинули концепцію ефективної діелектричної проникності малої кулі. На відміну від [1, 2] запропонована модель не будується на електростатичному наближенні. Відповідно до числових оцінок, проведених з використанням літературних даних для срібної кулі радіуса 10 нм, відносна помилка цього наближення поблизу плазмонного резонансу може перевищувати 2000%. Крім того, запропонована теорія не потребує спрощення залежності діелектричної проникності від частоти та хвильового числа світла.

1. V.B. Dasgupta and R. Fuchs, Phys. Rev. B **24**, 554 (1981).
2. R. Fuchs and F. Claro, Phys. Rev. B **35**, 3722 (1987).
3. P.T. Leung, Phys. Rev. B **42**, 7622 (1990).
4. J. Vielma and P.T. Leung, J. Chem. Phys. **126**, 194704 (2007).
5. P.T. Leung and M.H. Hider, J. Chem. Phys. **98**, 5019 (1993).
6. M.H. Hider and P.T. Leung, Phys. Rev. B **66**, 195106 (2002).
7. P.T. Leung and W.S. Tse, Sol. Stat. Comm. **95**, 39 (1995);

8. Z.E. Goude and P.T. Leung, Sol. Stat. Comm. **143**, 416 (2007).
9. R. Chang, P.T. Leung, S.H. Lin, and W.S. Tse, Phys. Rev. B **62**, 5168 (2000).
10. R. Chang, H.-P. Chiang, P.T. Leung, D.P. Tsai, and W.S. Tse, Sol. State Commun. **133**, 315 (2005).
11. R. Chang and P.T. Leung, Phys. Rev. B **73**, 125438 (2006).
12. C. Girard, Phys. Rev. B **45**, 1800 (1992).
13. C. Girard and A. Dereux, Phys. Rev. B **49**, 11344 (1994).
14. B. Labani, M. Boustimi, and J. Baudon, Phys. Rev. B **55**, 4745 (1997).
15. К. Борен, Д. Хафмен *Поглощение и рассеяние света малыми частицами* (Мир, Москва, 1986).
16. Дж.А. Стрэттон, *Теория электромагнетизма* (ГИИТЛ, Москва, 1948).
17. Г. ван де Хюлст, *Рассеяние света малыми частицами* (Изд. иностр. лит., Москва, 1961).
18. М. Борн, Э. Вольф *Основы оптики* (Наука, Москва, 1973).
19. A. Yildiz, Nuovo Cimento **30**, 5740 (1963).
20. В.Б. Гильденбург, И.Г. Кондратьев, Радиотехника и электроника **10**, 658 (1965).
21. В.С. Гвоздецкий, А.Г. Загородний, И.В. Кривцун, И.П. Якименко, Препринт ИТФ АН УССР 83-167Р (Киев, 1983).
22. A. Moroz, Ann. Phys. **315**, 352 (2005).
23. H.T. Dung, L. Knöll, D.-G. Welsch, Phys. Rev. A **62**, 05384 (2000).
24. L. Novotny, B. Hecht, *Principles of Nano-Optics* (Cambridge University Press, New York, 2006).
25. D.D. Smith, K.A. Fuller, J. Opt. Soc. Am. B **19**, 2449 (2002).
26. R. Ruppin, Phys. Rev. B **11**, 2871 (1975).
27. R. Ruppin, Opt. Commun. **30**, 380 (1979).
28. Y.V. Kryuchenko and V.I. Sugakov, Phys. Stat. Sol. B **111**, 177 (1982).
29. G.S. Agarwal and S.V. O'Neil, Phys. Rev. B **28**, 487 (1983).
30. С.И. Пекар, ЖЭТФ **33**, 1022 (1957).
31. С.И. Пекар, *Кристаллооптика и добавочные световые волны* (Наукова думка, Київ, 1982).
32. G.H. Coccoletzi and W.L. Mochán, Surf. Sci. Reports **57**, 1 (2005).
33. A. Pack, *Current problems in nano-optics* (Technischen Universität Chemnitz, 2001), Dissertation Dr. rer. nat.
34. A. Pack, M. Hietschold and R. Wannemacher, Opt. Commun. **194**, 277 (2001).
35. A. Hilger, M. Tenfelde, and U. Kreibig, Appl. Phys. B **73**, 361 (2001).
36. V.P. Drachev, U.K. Chettiar, A.V. Kildishev, H.-K. Yuan, W. Cai, and V.M. Shalaev, Opt. Express **16**, 1186 (2008).
37. Ф.М. Морс, Г. Фешбах, *Методы теоретической физики* (Изд. ин. лит., 1958).
38. J.M. Gérardy and M. Ausloos, Phys. Rev. B **25**, 4204 (1982).
39. J.D. Eversole and H.P. Broida, Phys. Rev. B **15**, 1644 (1977).
40. A. Curry, W.L. Hwang, and A. Wax, Opt. Express **14**, 6536 (2006).
41. C. Sönnichsen, *Ph.D. thesis* (Ludwig-Maximilians-Universität, München, 2001).

Одержано 04.03.09

ОБОБЩЕНИЕ ТЕОРИИ МІ ДЛЯ ШАРА С ПРОСТРАНСТВЕННОЙ ДИСПЕРСИЕЙ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ

В.В. Дацюк

Резюме

Теория Ми обобщена на случай шара с пространственной дисперсией диэлектрической проницаемости, учитывая существование продольных электромагнитных волн и поперечных волн с однозначной зависимостью волнового числа от частоты. Обобщенные коэффициенты Ми определены методом дополнительных граничных условий, используя условие непрозрачности поверхности для электронов. Теория применима для моделирования оптических процессов с участием металлов и не требует упрощения зависимости диэлектрической проницаемости от частоты и волнового числа света. Модель не использует электростатическое приближение. Показано, что относительная ошибка этого приближения при вычислении сечения экстинкции света серебряным шаром с радиусом 10 нм превышает 50% в широком интервале частот.

A GENERALIZATION OF THE MIE THEORY FOR A SPHERE WITH SPATIALLY DISPERSIVE PERMITTIVITY

V.V. Datsyuk

Faculty of Physics,
Taras Shevchenko National University of Kyiv
(64, Volodymyrska Str., Kyiv MSP 01601, Ukraine)

Summary

The Mie theory is generalized to the case of a sphere with spatially dispersive permittivity with regard for longitudinal electromagnetic waves and transverse ones with a single-valued dependence

of the wavenumber on the frequency. The generalized Mie coefficients are determined with the help of the method of additional boundary conditions using the condition of electron opacity of the surface. The theory is applicable for the modeling of optical processes involving metals, does not require to simplify the depen-

dence of the permittivity on the light frequency and wavenumber, and does not apply the electrostatic approximation. A relative error of this approximation in calculating the extinction cross-section of a 10 nm-radius silver sphere is shown to exceed 50% in a wide frequency interval.