

НУКЛЕАЦІЯ ПЛАЗМОННО РЕЗОНАНСНИХ НАНОЧАСТИНОК СФЕРОЇДАЛЬНОЇ ФОРМИ

М. І. Григорчук¹, В. Г. Карпов²

¹*Інститут теоретичної фізики ім. М. М. Боголюбова НАН України,
вул. Метрологічна, 14-б, Київ, 03680, Україна
e-mail: ngrigor@bitp.kiev.ua*

²*Відділення фізики та астрономії, Толедський університет,
Толедо, Огайо, 43606, США
e-mail: victor.karpov@utoledo.edu*

(Отримано 31 березня 2015 р.; в остаточному вигляді — 30 червня 2015 р.)

Ми передбачаємо можливість керованої електромагнітним полем нуклеації наночастинок сфероїдальної форми, зумовленої осциляціями електронів, які перебувають у плазмонному резонансі з частотою зовнішнього поля. Такі осциляції сприяють максимізації поляризації частинки та приріст її енергії завдяки нуклеації. Отримано вирази для відповідних бар'єра нуклеації та розміру частинки залежно від частоти поля та його сили, плазмової частоти електронів металу, а також діелектричної проникності середовища, у якому перебувають частинки. Показано, що плазмонна поляризація сприяє нуклеації частинок, яка не може бути стійкою за відсутності поля.

Ключові слова: нуклеація, плазмонний резонанс, несферичні наночастинок.

PACS number(s): 78.67.Bf, 42.50.Md, 32.80.Lg

I. ВСТУП

Металеві наночастинок (МН) і їх ансамблі завдяки своїм унікальним властивостям [1] широко застосовують у науці і техніці, починаючи від направленої зміни відбивальних властивостей різних поверхонь [2] до їх використання в біосенсоріці [3] і геноміці для візуалізації клітинних структур [4] та для збереження інформації [5]. Новітні досягнення у вивченні й застосуванні МН можна почерпнути з оглядів [6], [7] і цитованої там літератури.

У цій праці ми вивчатимемо явище нуклеації (від “nucleation” — зародкоутворення), коли з перенасиченого твердого розчину кристалізуються зародки МН. Завдяки флуктуаціям в однорідній фазі такого розчину утворюються невеликі скупчення іншої фази. Нуклеацію можна розглядати як фазовий перехід, за якого утворюється основна кількість зародків нової стабільної фази. Початок цього процесу викликаний зовнішніми чинниками, які створюють метастабільність, а закінчення — спад степеня метастабільності внаслідок переходу частини речовини з метастабільної фази в зародки стабільної фази.

Нуклеацію, стимульовану постійним або лазерним електричним полем, спостерігали в багатьох системах [8–15]. Це явище, як правило, приписують зниженню порога нуклеації за допомогою індукованої полем, поляризації нової фази частинок. Подібні спостереження для наночастинок різних форм були опубліковані у працях [16–18]. Найвні теоретичні моделі [14, 15, 19–21] розглядають лише статичне поле. Однак для змінних електричних полів, особливо поблизу плазмонних резонансів, залежні від частот ефекти можуть сильно модифікувати поляризацію зарод-

ків та експоненціально змінити швидкість нуклеації. Ця стаття вводить концепцію плазмонно опосередкованої нуклеації. Ідея базується на тому, що частинки, які нуклеазуються, забезпечують вузький резонанс та фазу плазмонних коливань, що максимізує їх поляризованість у зовнішньому електромагнітному полі; це робить такі частинки енергетично більш сприятливими та знижує їх бар'єри нуклеації. У результаті змінне електричне поле сприятиме зародкоутворенню частинок певної геометричної форми, таких, у яких плазмонна частота перебуває в резонансі з частотою поля. Ми покажемо, що приріст енергії, пов'язаний із плазмонним резонансом, може бути досить суттєвим для того, щоб змінити фазову рівновагу і тим самим сприяти нуклеації частинок, яка не може відбуватися за відсутності поля.

Як згадані вище публікації, так і наш розгляд припускають нуклеації з можливим незначним поглинанням світла, тобто не беруться до уваги фотохімічні перетворення. Такі явища часто відносять до нефотохімічної лазерно-стимульованої нуклеації (НФЛ-СН) [22, 23].

II. ВПЛИВ ЕЛЕКТРИЧНОГО ПОЛЯ В КЛАСИЧНІЙ ТЕОРІЇ НУКЛЕАЦІЇ

Наш підхід базується на класичній теорії нуклеації (КТН) [20, 24, 25], у якій вільна енергія системи апроксимована сумою внесків об'ємної і поверхневої складових нової фази частинок. Із доданою складовою, залежною від усередненого за часом значення електричного поля \bar{F}_E , вільна енергія має вигляд

$$F = \bar{F}_E \pm \mu V + \sigma S. \quad (1)$$

Тут μ — різниця хімічних потенціалів (нормована на об'єм) завдяки нуклеації, σ — поверхневий натяг, V і S — об'єм частинки та площа її поверхні відповідно. Випадок $\mu < 0$ відповідає метастабільним системам, у яких нуклеація є природно очікуваною і без наявності електричного поля. Протилежна нерівність $\mu > 0$ описує випадок, коли металеві частинки енергетично не вигідні за відсутності поля, проте, як буде показано далі, вони можуть з'являтися за достатнього електромагнітного поля.

Для статичного поля [15, 19–21] F_E представляє приріст енергії поляризації подібно до того, якого набуває індукований диполь $\mathbf{d} = \alpha \mathbf{E}$ в електричному полі \mathbf{E} . Для певної частинки з поляризованістю α , яка розміщена в діелектричному матеріалі з проникністю ϵ_m , миттєвий приріст енергії індукованої поляризації у статичному полі можна записати як [20]

$$F_E(t) = -\epsilon_m \alpha E^2(t). \quad (2)$$

Хоча не відразу очевидно, множник ϵ_m відрізняє рівність (2) від енергії диполя в зовнішньому полі. Він відображає внески від усіх зарядів у системі, включно з тими, які відповідають за поле; цю обставину підтвердили кілька авторів [19–21]. Для того щоб ввести корисні позначення, ми коротко розглянемо випадок сферичних металевих частинок із радіусом R у статичному полі, у якому $\alpha = R^3$, $V = 4\pi R^3/3$ та $S = 4\pi R^2$. Вважаючи $\mu < 0$, роботу, затрачену для утворення зародка (бар'єр нуклеації) W та радіус нуклеації R , які визначаємо через екстремум енергії в рівнянні (1), можна подати так:

$$W = \frac{W_0}{(1 + \xi/2)^2}, \quad R = \frac{R_0}{1 + \xi/2}. \quad (3)$$

Відповідні величини КТЕ в нульовому полі та параметр безрозмірної величини поля ξ мають вигляд:

$$W_0 = \frac{16\pi \sigma^3}{3 \mu^2}, \quad R_0 = \frac{2\sigma}{|\mu|}, \quad \xi = \frac{\epsilon_m E^2 R_0^3}{W_0}. \quad (4)$$

Їх наближені значення такі: $W_0 \sim 1$ eV, $R_0 \sim 1$ nm за умови $\xi \ll 1$ (а саме, $\xi \sim 10^{-5}$), для помірно великого поля $E = 30$ kV/cm та $\epsilon_m = 2$.

Оскільки ми розглядаємо електромагнітні поля з частотами $\omega \gg \omega_{at}$, де $\omega_{at} \sim 10^{13}$ s⁻¹ є характерною частотою атомних коливань, то індукована поляризація буде переважно електронного походження. Відповідна частина електронної енергії, пропорційна $-\mathbf{d} \cdot \mathbf{E}$, буде осцилювати в часі з частотою ω . Відповідно до стандартної процедури адиабатичного (Борна–Опенгаймера) наближення, її часове усереднення можна розглядати як внесок у потенціальну енергію атомної підсистеми. Використовуючи відому процедуру для часових усереднень [24], внесок останньої у вільну енергію можна записати так:

$$\bar{F}_E = -\epsilon_m \frac{E^2}{2} \text{Re}(\alpha), \quad (5)$$

де E — амплітуда поля, а $\text{Re}(\alpha)$ — становить реальну частину поляризованості.

Прокоментуємо останнє наближення, у якому внесок електронів в енергію атома описано в термінах динамічної електронної поляризованості $\alpha(\omega)$, яка, взагалі кажучи, визначається процесами згасання з відповідним їм часом релаксації τ . Той факт, що $\alpha(\omega)$ має параметричну залежність від формального кінетичного параметра τ у формулі (5), не суперечить концепції адиабатичної потенціальної енергії F_E , де динаміку електронів розглядають усередненою за часом. Зауважимо, що подібне наближення діє і в теорії фонових спектрів у металах, де внесок електронів враховано також в адиабатичному наближенні (див., наприклад, роботу [26] та наведені там посилання).

У сфероїдальних МН поляризованість має дві компоненти [1]:

$$\alpha_{\parallel} = \frac{V}{4\pi L_{\parallel}} \left[\frac{\epsilon_p(\omega) - \epsilon_m}{\epsilon_p(\omega) + (1/L_{\parallel} - 1)\epsilon_m} \right], \quad (6)$$

$$\alpha_{\perp} = \frac{V}{4\pi L_{\perp}} \left[\frac{\epsilon_p(\omega) - \epsilon_m}{\epsilon_p(\omega) + (1/L_{\perp} - 1)\epsilon_m} \right],$$

вздовж (\parallel) осі обертання сфероїда та впоперек цієї осі (\perp). Тут $\epsilon_p(\omega)$ — залежна від частоти діелектрична проникність металеві частинки, ϵ_m — діелектрична проникність середовища, у якому перебуває частинка, L_j — фактор деполаризації j -ої компоненти ($j = \parallel, \perp$). Для витягнутої ($R_{\parallel} \gg R_{\perp}$) МН

$$L_{\parallel, \text{pr}} \approx \left(\frac{R_{\perp}}{R_{\parallel}} \right)^2 \left[\ln \left(2 \frac{R_{\parallel}}{R_{\perp}} \right) - 1 \right] \equiv \left(\frac{R_{\perp}}{R_{\parallel}} \right)^2 \Lambda \ll 1. \quad (7)$$

Для сплющеної ($R_{\parallel} \ll R_{\perp}$) МН

$$L_{\parallel, \text{ob}} \approx 1 - \frac{\pi R_{\parallel}}{2 R_{\perp}} + \frac{5}{3} \left(\frac{R_{\parallel}}{R_{\perp}} \right)^2 - \dots \quad (8)$$

Поперечна компонента

$$L_{\perp, (\text{ob})} = \frac{1}{2} \left(1 - L_{\parallel, (\text{ob})} \right). \quad (9)$$

Для діелектричної проникності метала використаємо вираз [27],

$$\epsilon_p(\omega) = 1 - \left(1 - \frac{i}{\omega\tau} \right) \left(\frac{\omega_{\text{pl}}}{\omega} \right)^2, \quad (10)$$

де $\omega_{\text{pl}} = \sqrt{4\pi n e^2 / m}$ — плазмова частота коливань електронів, n — концентрація електронів, m — маса електрона і e — його заряд. Частота ω може змінюватись у межах $\tau^{-1} \ll \omega \ll \omega_{\text{pl}}$. Підставмо (10) в (6) і знайдемо реальну частину поляризованості, виражену в термінах плазмонної резонансної частоти ω_{res} . Після нескладних обчислень маємо

$$\operatorname{Re}(\alpha_j) = \frac{V}{4\pi L_j} \frac{[(1 - \zeta_m)\omega^2 - \omega_{\text{res}}^2](\omega^2 - \omega_{\text{res}}^2) + (2\omega\gamma_j)^2}{(\omega^2 - \omega_{\text{res}}^2)^2 + (2\omega\gamma_j)^2}, \quad (11)$$

де

$$\zeta_m = \frac{\epsilon_m/L_j}{1 + (1/L_j - 1)\epsilon_m}, \quad (12)$$

$$\omega_{\text{res}}^2 = \frac{\omega_{\text{pl}}^2}{1 + (1/L_j - 1)\epsilon_m}, \quad (13)$$

і

$$\gamma_j = \frac{(\omega_{\text{pl}}/\omega)^2}{2\tau[1 + (1/L_j - 1)\epsilon_m]}. \quad (14)$$

Вираз (11) зручно, однак, подати через різницю факторів деполяризації — звичайного L_j і залежного від частоти L_ω . Після громіздких, але нескладних перетворень знаходимо

$$\operatorname{Re}(\alpha_j) = \frac{V}{4\pi} \frac{(L_j - L_\omega) + bL_j}{(L_j - L_\omega)^2 + bL_j^2}, \quad (15)$$

де

$$L_\omega = \frac{\epsilon_m\omega^2}{\omega_{\text{pl}}^2 + (\epsilon_m - 1)\omega^2}, \quad (16)$$

$$b = \left(\frac{1}{\omega\tau}\right)^2 \left(\frac{\omega_{\text{pl}}^2}{\omega_{\text{pl}}^2 + (\epsilon_m - 1)\omega^2}\right)^2.$$

В області частот $\omega \ll \omega_{\text{pl}}$

$$L_\omega \approx \epsilon_m \left(\frac{\omega}{\omega_{\text{pl}}}\right)^2 \ll 1, \quad b \approx \left(\frac{1}{\omega\tau}\right)^2. \quad (17)$$

Тоді як при високих частотах $\omega \approx \omega_{\text{pl}}$

$$L_\omega \approx 1, \quad b \approx \left(\frac{1}{\epsilon_m\omega\tau}\right)^2. \quad (18)$$

Дійсна частина поляризованості $\operatorname{Re}(\alpha)$ має гострий максимум, коли

$$L_j = \frac{1 + \sqrt{b}}{1 + b} L_\omega, \quad (19)$$

що демонструє наявність плазмонного резонансу. При такому значенні L_j

$$[\operatorname{Re}(\alpha_j)]_{\max} = \frac{V}{8\pi L_\omega} \left(\frac{1}{\sqrt{b}} + \sqrt{b}\right). \quad (20)$$

Отже, в області частот $\omega \ll \omega_{\text{pl}}$ за допомогою (17) знаходимо

$$[\operatorname{Re}(\alpha_j)]_{\max} = \frac{V}{8\pi\epsilon_m} \left(\frac{\omega_{\text{pl}}}{\omega}\right)^2 \left(\omega\tau + \frac{1}{\omega\tau}\right). \quad (21)$$

Якщо $\omega\tau \approx 1$, то вираз (21) подвоюється. В області ж високих частот

$$[\operatorname{Re}(\alpha_j)]_{\max} = \frac{V}{8\pi} \left(\epsilon_m\omega\tau + \frac{1}{\epsilon_m\omega\tau}\right). \quad (22)$$

Оскільки відповідно до (7) $L_j \sim (R_\perp/R_\parallel)^2$, то в області частот $\omega \ll \omega_{\text{pl}}$ і $\omega\tau \gg 1$ з (17) та (19) випливає результат, представлений далі виразом (24).

III. ПЛАЗМОННО-СТИМУЛЬОВАНА НУКЛЕАЦІЯ ГОЛКОПОДІБНИХ МЕТАЛЕВИХ НАНОЧАСТИНОК

А. Якісний аналіз. Перш ніж перейти до точних обчислень, покажемо, що головні результати цього розділу можна отримати якісно (формули (23)–(26)). Розгляньмо витягнутий сфероїд чи циліндр заввишки $2R_\parallel$ з радіусом $R_\perp (\ll R_\parallel)$, орієнтованим уперек напрямку електричного поля (рис. 1). Його поляризованість описує коефіцієнт пропорційності між індукованим дипольним моментом d і прикладеним полем E . Перший можна оцінити як добуток індукованих полем зарядів $\pm q$ (на кінцях сфероїда) та довжини диполя $2R_\perp$. Своєю чергою величину індукованих зарядів $\pm q$ на протилежних полюсах МН можна оцінити з балансу сил: $q^2/(\epsilon_m R_\parallel^2) = q\epsilon_m E$, який відображає екранування зовнішнього поля вільними електронами. Це дає змогу оцінити величину дипольного моменту як $d \sim qR_\parallel \sim \epsilon_m^2 ER_\parallel^3 \sim \epsilon_m^2 E(R_\parallel/R_\perp)^2 V \equiv \alpha\epsilon_m E$. Отже, статична поляризованість набуває вигляду

$$\alpha_{\text{pr}} \sim \epsilon_m (R_\parallel/R_\perp)^2 V \gg V. \quad (23)$$

Іншим підсилювальним чинником, що дає внесок у високу поляризованість є плазмонний резонанс. Якісно такий резонанс у голкоподібній металевій частинці можна пояснити, розглядаючи дипольні осциляції електронів в її об'ємі. Зміщуватимемо вільні електрони на малі віддалі $x \ll R_\parallel$ вздовж осі циліндра. У підсумку це приведе до виникнення малих зарядів $q \sim \pm\pi R_\parallel^2 n e x$ на протилежних полюсах циліндра. Відповідні сили $-qe/(4\epsilon_m R_\parallel^2)$, які діють на окремі електрони, можна проінтерпретувати як повертальні сили $-m\omega_{\text{res}}^2 x$. Порівнюючи їх між собою, у результаті одержимо резонансну частоту

$$\omega_{\text{res,pr}} \sim \frac{\omega_{\text{pl}}}{\sqrt{\epsilon_m}} \frac{R_\perp}{R_\parallel} \ll \omega_{\text{pl}}. \quad (24)$$

Видно, що зі збільшенням видовження МН резонансна частота “зміщується” у червоний бік спектра. Цьому також сприяють середовища з усе більшим ϵ_m . Плазмонну частоту ω_{res} експериментально спостерігають за розсіювання світла [28].

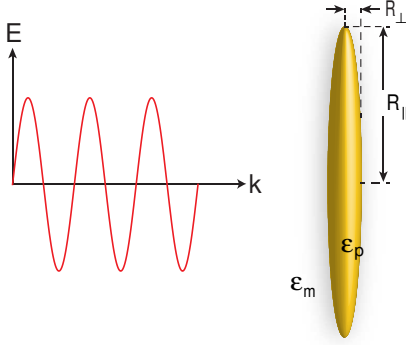


Рис. 1. Витягнута металева частинка з напіввісьями R_{\parallel} (направленою вздовж електричного поля E) та R_{\perp} формується за співвідношення її геометричних розмірів, яке регулюється частотою ω змінного електричного поля, такою, що $R_{\parallel}/R_{\perp} \approx \omega_{\text{pl}}/\omega$, де ω_{pl} — плазмова частота, ϵ_m і ϵ_p — діелектричні проникності середовища і частинки відповідно.

Коли ω є в резонансі з ω_{res} , то енергія плазмонних коливань акумулюється в частинці в межах, які дозволяє їй фактор добротності (Q фактор), оцінюваний як $Q \sim \omega_{\text{res}}\tau \gg 1$, з часом релаксації електронів τ . Оскільки ця енергія пропорційна квадрату внутрішнього електричного поля, то можна сказати, що останнє ефективно збільшує поляризованість на величину Q фактора.

Максимальна поляризованість досягається на частоті плазмонного резонансу. Вона більша за статичну поляризованість (23) на величину Q фактора. Поєднання сказаного з рівностями (23) і (24) дає резонансну ($\omega \approx \omega_{\text{res}}$) поляризованість у вигляді

$$\alpha_{\text{res}} \sim V(\omega_{\text{pl}}/\omega_{\text{res}})^2 \omega \tau \sim \epsilon_m R_{\parallel}^3 \omega_{\text{res}} \tau \gg V. \quad (25)$$

Таке гігантське зростання поляризованості дає змогу нам зробити головне передбачення цієї роботи: змінне електричне поле з частотою ω може керувати нуклеацією голкуватих частинок із резонансним співвідношенням геометричних розмірів $R_{\parallel}/R_{\perp} \sim \omega_{\text{pl}}/(\sqrt{\epsilon_m}\omega_{\text{res}}) \gg 1$.

Зауважимо, що перший коефіцієнт підсилення $(\omega_{\text{pl}}/\omega_{\text{res}})^2 \sim (\sqrt{\epsilon_m}R_{\parallel}/R_{\perp})^2 \gg 1$ відображає геометрію частинки і залишається таким і в статичному полі [15], тоді як поява Q фактора з $\omega \tau \gg 1$ характерна лише для змінних електричних полів.

Згадане резонансне збільшення поляризованості передбачає, що змінне електричне поле з частотою ω може керувати нуклеацією МН голкоподібної форми з резонансним співвідношенням геометричних розмірів $R_{\parallel}/R_{\perp} \sim \omega_{\text{pl}}/(\sqrt{\epsilon_m}\omega_{\text{res}}) \gg 1$. Беручи до ува-

ги ступінь підсилення в рівнянні (25), можна приблизно передбачити результат для бар'єра нуклеації в резонансному змінному електричному полі з виразу для вільної енергії $F \simeq -\omega \tau R_{\parallel}^3 \epsilon_m E^2 + R_{\parallel}^2 \sigma$, або навіть з рівняння (3). Із заміною в цьому рівнянні: $\xi \rightarrow \xi \cdot \omega \tau (\omega_{\text{pl}}/\omega)^{3/2} \gg 1$, одержимо

$$W \sim \frac{\omega}{\omega_{\text{pl}}^3 \tau^2} \left(\frac{W_0}{\epsilon_m E^2 R_0^3} \right)^2 W_0. \quad (26)$$

Б. Послідовний розгляд. Взаємозв'язок між геометричними розмірами частинки й резонансною частотою поля, на якій вона поглинає випромінювання, проілюстровано на рис. 2.

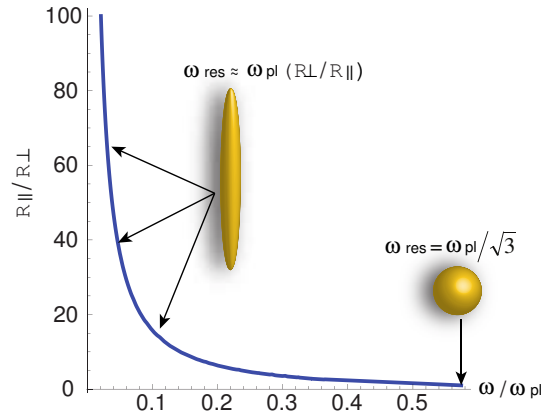


Рис. 2. Залежність відношення геометричних розмірів МН від частоти. Для МН сферичної форми ($R_{\parallel}/R_{\perp} = 1$) резонансна частота є $\omega_{\text{res}} = \omega_{\text{pl}}/\sqrt{3}$, тоді як для витягнутого сфероїда величина ω_{res} змінюється зі зміною відношення R_{\parallel}/R_{\perp} .

Виразимо об'єм і площу поверхні сфероїда через параметр деполаризації. Із виразу (7)

$$R_{\perp} \approx R_{\parallel} \sqrt{\frac{L_{\parallel, \text{pr}}}{\Lambda}}. \quad (27)$$

Використовуючи (27), об'єм і площу поверхні витягнутого сфероїда можна подати як

$$V \approx \frac{4\pi}{3} R_{\parallel}^3 \frac{L_{\parallel, \text{pr}}}{\Lambda}, \quad (28)$$

$$S \approx 2\pi R_{\parallel}^2 \sqrt{\frac{L_{\parallel, \text{pr}}}{\Lambda}} \left(1 + \sqrt{\frac{L_{\parallel, \text{pr}}}{\Lambda}} \right).$$

Гостроту резонансу, а також усю решту залежних від $L_{\parallel, \text{pr}}$ величин, можна оцінити при $L_{\parallel, \text{pr}} \approx L_{\omega}$, тобто для випадку $\omega \tau \gg 1$. З урахуванням (28) і лише першого доданка у (21) одержимо

$$[\text{Re}(\alpha)]_{\text{max, pr}} \approx \frac{1}{6} \frac{R_{\parallel}^3}{\Lambda} \omega \tau. \quad (29)$$

Якщо тепер пронормувати вільну енергію на величину W_0 з формули (4), то, підставивши вирази (29)

в (5), а (5) і (28) в (1), отримаємо

$$\frac{F_{\text{pr}}}{W_0} = 2 \frac{\epsilon_m}{\Lambda} \left(\frac{\omega}{\omega_{\text{pl}}} \right)^2 \left(\frac{R_{\parallel}}{R_0} \right)^3 \left[- \left(\frac{E}{E_c} \right)^2 \omega \tau \left(\frac{\omega_{\text{pl}}}{\omega} \right)^2 \pm 1 \right] + \frac{3}{2} \sqrt{\frac{\epsilon_m}{\Lambda}} \frac{\omega}{\omega_{\text{pl}}} \left(\frac{R_{\parallel}}{R_0} \right)^2, \quad (30)$$

де ми скористалися першим виразом з (17) та співвідношеннями

$$E_c \equiv 2 \sqrt{\frac{6W_0}{R_0^3}}, \quad \frac{\mu}{\sigma} = \frac{2}{R_0}, \quad \sigma = \frac{3}{4\pi} \frac{W_0}{R_0^2}. \quad (31)$$

Знак \pm відповідає випадкам, коли початкова фаза ϵ метастабільною ($-$) і стабільною ($+$). В останньому випадку нуклеація неможлива за відсутності поля. Величина Λ у заданому наближенні ϵ

$$\Lambda \approx \ln \left(\frac{\omega_{\text{pl}}}{\omega} \sqrt{\frac{2}{\epsilon_m}} \right) - 1. \quad (32)$$

Прояв резонансу у вільній енергії проілюстровано на рис. 3.

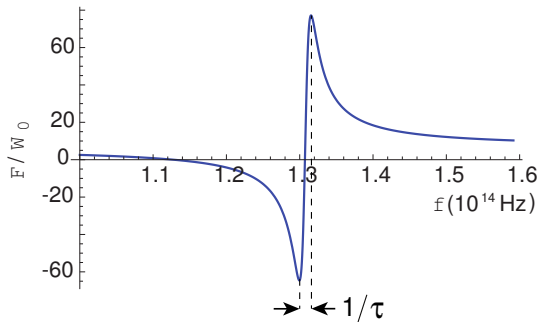


Рис. 3. Залежність нормалізованої вільної енергії витягнутої сферіодальної металеві частинки від частоти поля $f = \omega/2\pi$, з $E = 3 \times 10^5$ V/cm. Гострий резонанс шириною $1/\tau$ визначає співвідношення геометричних розмірів частинки $R_{\parallel}/R_{\perp} \approx \omega_{\text{pl}}/\omega \approx 10$. Значення параметрів вибрані типовими для нуклеації твердих речовин: $R_0 = 1$ nm, $W_0 = 1$ eV, $\omega_{\text{pl}} = 10^{16}$ rad/s, $\tau = 10^{-13}$ s та $\epsilon_m = 1$.

Із виразу (30) випливає, що плазмонний резонанс може суттєво прискорити зародкоутворення в метастабільній системі. У стабільних системах, поле може впливати на цей процес лише тоді, коли

$$E > E_c \frac{1}{\sqrt{\omega \tau}} \frac{\omega}{\omega_{\text{pl}}}. \quad (33)$$

Нижче ми зосередимося на випадку нуклеації за домінування поля, що задовольняє умову (33), і знехтуємо другим доданком у квадратних дужках рівності (30). Мінімізуючи F щодо R_{\parallel} , у результаті отримуємо для величин половини головної осі МН та бар'єра нуклеації ($F_{\text{pr},\text{min}} \equiv W_{\text{pr}}$) відповідно вирази

$$R_{\parallel} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\Lambda}{\epsilon_m}} \frac{1}{\omega_{\text{pl}} \tau} \left(\frac{E_c}{E} \right)^2 R_0, \quad (34)$$

$$W_{\text{pr}} = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{\Lambda}{\epsilon_m}} \frac{\omega}{\omega_{\text{pl}}^3 \tau^2} \left(\frac{E_c}{E} \right)^4 W_0. \quad (35)$$

Подібно далі опишемо резонансну нуклеацію сплюснених МН.

IV. ПЛАЗМОННО СТИМУЛЬОВАНА НУКЛЕАЦІЯ СПЛЮЩЕНИХ МЕТАЛЕВИХ НАНОЧАСТИНОК

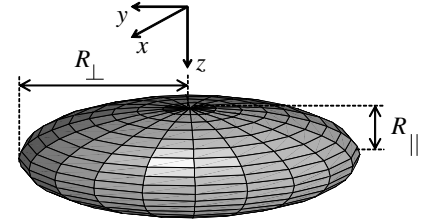


Рис. 4. Сплющений сфероїд із напіввісями R_{\parallel} та R_{\perp} .

А. Якісний аналіз. Направимо електричне поле впоперек осі обертання дископодібної МН. Для МН такої форми ($R_{\parallel} \ll R_{\perp}$, рис. 4) зміщення позитивних і негативних компонент в оточувальній їх плазмі на малу віддаль $x \ll R_{\perp}$ вздовж R_{\perp} створює на двох протилежних половинах сфероїда заряди $q \sim nexR_{\parallel}R_{\perp}$. У кожній з них на окремі електрони діють сили $\sim -qe/(\epsilon_m R_{\perp}^2)$. Інтерпретуючи останні як повертальні сили $\sim m\omega^2 x$, одержимо

$$\omega_{\text{res,ob}} \sim \frac{\omega_{\text{pl}}}{\sqrt{\epsilon_m}} \sqrt{\frac{R_{\parallel}}{R_{\perp}}} \ll \omega_{\text{pl}}. \quad (36)$$

Бачимо, що зростання сплюсненості МН також сприяє зміщенню резонансної частоти в бік менших частот.

Судження, подібні до попередніх, у випадку сплюснених МН дають змогу одержати таку якісну оцінку:

$$\alpha_{\text{ob}} \sim \epsilon_m (R_{\perp}/R_{\parallel}) V \omega_{\text{res}} \tau \sim \epsilon_m R_{\perp}^3 \omega_{\text{res}} \tau \gg V. \quad (37)$$

Поєднання рівностей (37) і (36) дає таку ж резонансну ($\omega \approx \omega_{\text{res}}$) поляризованість, що й вираз (25) для витягнутих МН. Отже, знову маємо гігантське зростання поляризованості, і змінне електричне поле з частотою ω може керувати нуклеацією дископодібних частинок за наявності резонансного співвідношення геометричних розмірів: $R_{\perp}/R_{\parallel} \sim (\omega_{\text{pl}}/(\sqrt{\epsilon_m} \omega_{\text{res}}))^2 \gg 1$. Цей множник, окрім геометрії частинки, описує також підсилення її поляризації. Зауважимо, що зростання $[\text{Re}(\alpha_j)]_{\text{max}}$ у (21) для голкуватих чи дископодібних МН буде на Q -фактор більшим (відповідно до (25), (37)), ніж статична поляризованість.

Беручи до уваги ступінь підсилення в рівнянні (37), можна приблизно передбачити результат для бар'єра нуклеації в резонансному змінному електричному полі, з виразу для вільної енергії $F \simeq -\omega \tau R_{\perp}^3 \epsilon_m E^2 + R_{\perp}^2 \sigma$. Знайшовши R_{\perp} , за якого значення F досягає

екстремального значення, і підставивши його назад в F , одержимо

$$W_{\text{ob}} \sim \frac{1}{(\omega\tau)^2} \left(\frac{W_0}{\epsilon_m E^2 R_0^3} \right)^2 W_0. \quad (38)$$

Б. Послідовний розгляд. За прийнятого в цьому випадку напрямку електричного поля, компоненти фактора деполаризації, представлені формулами (8), (9), міняються місцями. Отже, із перших двох доданків виразу (8) з урахуванням (9) випливає, що

$$R_{\parallel} \approx \frac{4}{\pi} L_{\perp, \text{об}} R_{\perp}. \quad (39)$$

У цьому випадку об'єм і площа поверхні сплющеного сфероїда мають вигляд

$$V \approx \frac{16}{3} R_{\perp}^3 L_{\perp, \text{об}}, \quad S \approx 2\pi R_{\perp}^2. \quad (40)$$

З урахуванням (17), (21), (40) та при $L_{\perp, \text{об}} \approx L_{\omega}$ максимальну величину резонансу в цьому випадку можна оцінити як

$$[\text{Re}(\alpha)]_{\text{max, об}} \approx \frac{2}{3\pi} R_{\perp}^3 \omega\tau, \quad (41)$$

що сумісно з нашою попередньою оцінкою, відображеною вище виразом (37).

Із формул (39) та (17) легко бачити, що, подібно до (24), співвідношенням осей сфероїда нуклеації можна керувати зовнішньою частотою, а саме

$$\frac{R_{\perp}}{R_{\parallel}} \approx \frac{1}{\epsilon_m} \left(\frac{\omega_{\text{pl}}}{\omega_{\text{res, пр}}} \right)^2. \quad (42)$$

Цей результат відповідає якісній оцінці, зробленій після виразу (36).

Нормалізуючи вільну енергію у формулі (1) щодо енергії класичного бар'єра, за аналогією з (30), знаходимо

$$\frac{F_{\text{об}}}{W_0} = \frac{8\epsilon_m}{\pi} \left(\frac{\omega}{\omega_{\text{pl}}} \right)^2 \left(\frac{R_{\perp}}{R_0} \right)^3 \left[- \left(\frac{E}{E_c} \right)^2 \omega\tau \left(\frac{\omega_{\text{pl}}}{\omega} \right)^2 \pm 1 \right] + \frac{3}{2} \left(\frac{R_{\perp}}{R_0} \right)^2. \quad (43)$$

Із виразу (43) випливає, що плазмонний резонанс може суттєво прискорити процес нуклеації в метастабільній системі. У стабільних системах, поле може впливати на нуклеацію, як і у витягнутих МН, за умови (33).

Зосередимося далі на випадку нуклеації за домінування поля, що задовольняє умові (33), і знехтуємо другим доданком у квадратних дужках рівності (43). Мінімізуючи F щодо R_{\perp} , отримуємо в результаті для величин половини головної осі сплющеної МН та бар'єра нуклеації ($F_{\text{об, min}} \equiv W_{\text{об}}$) відповідно, такі вирази:

$$R_{\perp} = \frac{\pi}{8\epsilon_m \omega\tau} \left(\frac{E_c}{E} \right)^2 R_0, \quad (44)$$

$$W_{\text{об}} = \frac{1}{2} \left(\frac{\pi}{8\epsilon_m \omega\tau} \right)^2 \left(\frac{E_c}{E} \right)^4 W_0. \quad (45)$$

Порівнюючи висоту бар'єрів для сплющеної (45) та витягнутої (35) частинок,

$$\frac{W_{\text{об}}}{W_{\text{пр}}} = \left(\frac{\pi}{2} \right)^2 \frac{1}{\epsilon_m^{3/2} \sqrt{\Lambda}} \left(\frac{\omega_{\text{pl}}}{2\omega} \right)^3, \quad (46)$$

знаходимо, що за умови $\omega \ll \omega_{\text{pl}}$ для сплющених частинок вона вища.

За дії сильних полів величини радіусів R_{\perp} та R_{\parallel} у рівностях (44) та (34) відповідно можуть стати меншими від масштабу атомних довжин, тобто за межами запропонованого макроскопічного опису. Проте передбачуваний виграш енергії, зумовлений резонансною нуклеацією голко- та дископодібних МН, залишається правомірним в області макроскопічних постнуклеаційних розмірів попри те, що швидкості переходу в найнижчі енергетичні стани оцінити важко.

V. НУКЛЕАЦІЯ СПЛЮЩЕНИХ МЕТАЛЕВИХ НАНОЧАСТИНОК У ЦИРКУЛЯРНО ПОЛЯРИЗОВАНОМУ СВІТЛІ

Вище ми вивчали нуклеацію голкуватих та дископодібних МН для випадків, коли поле лінійно поляризованого світла було орієнтоване вздовж площини утворення зародків або було впоперек до неї. У цьому розділі ми розглянемо нуклеацію МН, стимульовану циркулярно поляризованим світлом. Електричний вектор, що обертається у площині, перпендикулярній до напрямку поширення хвилі, може індукувати циркулярну електронну поляризацію (див. рис. 5). Відповідно можна очікувати, що циркулярно поляризоване світло сприятиме зародкоутворенню МН із круговим перерізом. Кожна з таких МН може мати гострі плазмонні резонанси, що, як було вже показано вище, посилюють їх поляризацію. Тому виникнення зародків із круговим перерізом може бути енергетично вигідним.

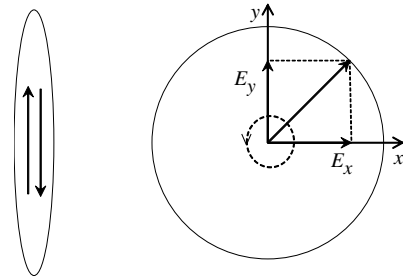


Рис. 5. Переріз площини поляризації (x, y) МН, який забезпечує максимізацію дипольних моментів, індукованих полем. Жирні стрілки відповідають векторам електричного поля. Ліворуч: голкоподібний витягнутий сфероїд для лінійної поляризації. Дві стрілки, розділені половиною періоду осциляції змінного поля, відповідають векторам електричного поля. Праворуч: дископодібний сплющений сфероїд за циркулярної поляризації. Штрихове коло зі стрілкою вказує бік обертання електричного поля.

Оскільки циркулярна поляризація є суперпозицією двох лінійних поляризацій, то циркулярно поляризоване світло може сприяти також нуклеації згаданих вище голкуватих МН з характерною для них лінійною поляризацією. Отже, для циркулярно поляризованого світла можна очікувати нуклеації як диско-, так і голкоподібних МН.

Обмежимося випадком нормального падіння світла. Вектор електричного поля циркулярно поляризованого світла є

$$\mathbf{E} = (\mathbf{i} + i\mathbf{j})E \exp[i(kz - \omega t)], \quad (47)$$

де \mathbf{i} і \mathbf{j} — одиничні вектори вздовж x і y осей відповідно, а вісь z направлена вздовж напрямку поширення світла; k і ω — хвильовий вектор і частота, $i = \sqrt{-1}$. Тоді залежний від поля доданок у вільній енергії стає

$$\bar{F}_E = -\epsilon_m \frac{E^2}{2} [\operatorname{Re}(\alpha_x) + \operatorname{Re}(\alpha_y)] \equiv -\epsilon_m E^2 \operatorname{Re}(\alpha). \quad (48)$$

Тут, $\alpha_y = \alpha_x \equiv \alpha_{\perp}$ — поляризованості вздовж x та y осей.

Не дивлячись на те, що, як відомо, суперпозиція x - та y -лінійних компонент у рівнянні (47) створює циркулярно поляризоване світло, вільна енергія у формулі (48) оманливо виглядає подібною до такої за лінійної поляризації, хоча формально вона удвічі більша (завдяки внескам x - та y -компонент). Незважаючи на цю подібність, поляризованість α_{\perp} для циркулярної поляризації вирізняється тим, що описує динаміку електронів, які одночасно рухаються в x - та y -напрявках, формуючи, таким чином, циркулярно поляризований плазмон.

Якісний аналіз у цьому випадку збігається з наведеним вище для сплюснених МН. Тому перейдімо до кількісних оцінок, що ґрунтуються на виразі для поляризованості (6), із частотною залежністю (10).

Для сильно сплющеного сфероїда фактори деполяризації

$$L_x = L_y \equiv L_{\perp} \simeq \frac{\pi R_{\parallel}}{4 R_{\perp}}, \quad (49)$$

де співвідношення радіусів R_{\parallel}/R_{\perp} при резонансі задається оберненим виразом (42), а об'єм і площа поверхні відповідно — виразами (40).

Подальший формальний розгляд базується на рівностях (1), (48), (40), (41) та (17), він подібний до проведеного вище, і дає такі результати для розміру зародка нуклеації та величини бар'єра (за умов $\omega \ll \omega_{\text{pl}}$, $\omega\tau \gg 1$, $L_{\perp} \approx L_{\omega}$):

$$\frac{R_{\perp}}{R_0} = -\frac{\pi}{8\epsilon_m} \left(\frac{\omega_{\text{pl}}}{\omega}\right)^2 \left[-\left(\frac{E}{E_{\omega}}\right)^2 \pm 1 \right]^{-1}, \quad (50)$$

де

$$E_{\omega} \equiv E_c \sqrt{\omega/2\omega_{\text{pl}}^2\tau}, \quad (51)$$

а E_c задається першим виразом у (31). За такого значення R_{\perp} відношення W/W_0 набуває екстремального значення, рівного

$$\frac{W}{W_0} = 2 \left(\frac{\pi}{8\epsilon_m}\right)^2 \left(\frac{\omega_{\text{pl}}}{\omega}\right)^4 \left[-\left(\frac{E}{E_{\omega}}\right)^2 \pm 1 \right]^{-2}. \quad (52)$$

У режимі високих полів, коли $E \gg E_{\omega}$, цей вираз, з точністю до цифрових коефіцієнтів збігається з результатом якісного аналізу, поданим рівністю (38).

Наведені результати можна застосовувати доти, доки вираз у квадратних дужках (50) буде негативним і $R_{\perp}/R_{\parallel} \gg 1$. Інше обмеження впливає зі згаданого вище наближення однорідності електричного поля, яке еквівалентне дипольному наближенню в теорії Мі (див. [1] та недавній огляд [29]). Воно обмежує геометричні розміри МН, наприклад, у [29] для сферичних золотих частинок, $R \lesssim 200 \text{ \AA}$. Для розглядуваного випадку поле змінюється вздовж короткої ($2R_{\parallel} = c/(\sqrt{\epsilon_m}\omega)$) осі сфероїда; відповідне обмеження на довжину цієї піввісі є таким:

$$R_{\parallel} \ll \frac{\pi c}{8} \frac{\omega_{\text{pl}}^2}{\epsilon_m^{3/2} \omega^3}, \quad (53)$$

де c — швидкість світла. Права частина цієї нерівності з використаними чисельними значеннями величин, поданих вище, за порядком величини сягає кілька сотень мікрон, тоді як обмеження на R_{\parallel} залишається в межах десяти мікрон, подібно до значень, наведених у роботі [29].

Інша необхідна умова обмежує товщину сплющеного сфероїда R_{\perp} до величини глибини скін-шару металу l_s , щоб дозволити полю взаємодіяти з усією МН. Із застосованим стандартним виразом [27] для l_s , ця умова набуває вигляду

$$R_{\perp} < \frac{c}{\omega_{\text{pl}}} \sqrt{\frac{\omega\tau}{2\epsilon_m}}. \quad (54)$$

Базуючись на рівностях (53) та (54), критерій дископодібної форми $R_{\perp} \gg R_{\parallel}$ виконується в області субплазмонних частот $\omega \ll \omega_{\text{pl}}(\omega\tau)^{-1/6}$. Нерівність (54) вимагає чисельних значень R_{\perp} , які відповідають субмікронній області, що завжди наявні для актуальних розмірів зародків у нанометровій області.

Ми доходимо висновку, що існує область частот та потужностей лазера, у якій зародки МН дископодібної форми утворюються простіше, ніж зародки МН голкуватої чи сферичної форми. Характерні радіуси дисків R_{\perp} очікуються більшими за 100 \AA . Найбільш обмежувальною умовою на ці частоти є та, що частота циркулярно поляризованого світла повинна бути меншою, ніж плазмова частота; область цих менших частот буде сприятливою також для зародження орієнтованих випадково голкуватих МН, які ростимуть перпендикулярно до напрямку поширення світла.

VI. ПЛАЗМОННО СТИМУЛЬОВАНА НУКЛЕАЦІЯ ПОБЛИЗУ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДУ

Ідеться про перехід I-го роду між фазами: перенасичений розчин–кристалічна МН. Наша теорія найбільш просто може бути застосована для систем близьких до деяких, з об'ємним фазовим переходом за температури T_c . У такому разі їх хімічний потенціал можна оцінити як $\mu = \mu_0(1 - T/T_c)$. Відповідно, радіус класичної нуклеації і бар'єр стають

$$R_0 = \frac{R_{00}}{1 - T/T_c}, \quad W_0 = \frac{W_{00}}{(1 - T/T_c)^2}, \quad (55)$$

і $E_c = E_{c0}(1 - T/T_c)^{1/2}$, де величини R_{00} , W_{00} , і E_{c0} отримані з їх визначення рівностями (4) та (31) при $\mu = \mu_0$. Це дає змогу порівняти макроскопічно велике R_0 зі значенням, одержаним у КТН; також це відповідає нижчому полю E_c , що значно полегшує спостереження процесу плазмонно стимульованої нуклеації.

Унаслідок використання запропонованого вище масштабного перетворення, вирази для довжини нуклеації частинки та висоти бар'єра нуклеації стають, як виявилось, незалежними від температури: вони зберігають свій вигляд, що задається формулами (34) і (35) для голкуватих МН чи (44) і (45) — для сплюснених МН, при виконанні тривіальної заміни

$$R_0 \rightarrow R_{00}, \quad W_0 \rightarrow W_{00}, \quad E_c \rightarrow E_{c0}.$$

У цьому полягає значна відмінність від КТН, яка за температури фазового переходу передбачає в (55) розбіжні значення радіуса нуклеації R_0 та бар'єра W_0 . Зауважимо, що висновок стосовно незалежних від температури радіуса нуклеації та бар'єра є також непорушним для нуклеації, стимульованої статичним полем.

Утворення МН поблизу фазового переходу якнайкраще можна спостерігати експериментально. Практичне значення останнього результату полягає в тому, що він викликає увагу (з боку КТН та пов'язаних теорій) до ролі латентної теплоти поглинання чи випромінювання внаслідок акту зародкоутворення. У згаданих теоріях стверджувалося, що наявність незалежного від температури бар'єра нуклеації не впливатиме на швидкість нуклеації і означає просто, що охолодження чи нагрівання зумовлене латентною теплою.

VII. ЧИСЕЛЬНІ ОЦІНКИ

Чисельно є широкий діапазон частот, де наявна плазмон-резонансна нуклеація. Справді, Q -фактор у (33) можна оцінити [30] як $\omega_{p1}\tau = 160/(\rho\sqrt{na_B^3}) \sim 10^3$, де a_B — радіус Бора, $1/\sqrt{na_B^3}$ є в межах 5–10 і питомий опір ρ (в одиницях $\mu\Omega$ см) типowo менший від одиниці. Також резонно припустити, що $\omega \leq 0.1\omega_{p1}$.

Більш специфічними механізмами розпаду поверхневого плазмона [29, 31, 32]) є радіаційне згасання

та поверхневе розсіювання. Останнє відносно слабке в сильно анізотропних МН порівняно з таким у сферичних МН з близькими лінійними розмірами [32]. Однак в анізотропних МН поверхневе розсіювання може домінувати, сильно зменшуючи при цьому добуток $\omega\tau$ [33, 34]. Наявні дані [34] показують, що насправді ширини плазмонних ліній можуть сягати їхніх резонансних (плазмонних) частот $\omega\tau \sim 3$, де ω — резонансна (плазмонна) частота. Окрім сказаного, користуючись попередніми оцінками [15], дістаємо $E_c \sim 10^6$ V/cm та $E_\omega \sim 30$ kV/cm. За $\omega\tau \sim 3$ вираз (50) передбачає (контрольовану полем) величину бар'єра нуклеації W дископодібних МН меншу, ніж відповідна для сферичних зерен W_0 за умови $E > 0.1E_c \sim 10^5$ V/cm, яка досяжна навіть за помірних лазерних потужностей.

Для того щоб оцінити E_c в (31) та (33), візьмемо $R_0 \sim 3$ nm і $W_0 \sim 2$ eV типові, наприклад, для провідних (кристалічних) зародків у дослідних зразках матеріалу зі зміною фази $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ (див. [15, 35] і наведені там посилання) та інших металевих зародках [20, 36]. Для $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, ми використали $\epsilon_m = 16$, що дає $E_c = 4 \times 10^6$ V/cm. Інші множники в (33) роблять E_ω набагато меншим, скажімо, $E_\omega \sim 30$ kV/cm, що відповідає густині потужності лазера $P \sim 10$ W/ μm^2 , меншій від порядку величини потужності, яка використовується DVD-записувачами. Припускаючи, що набагато менша діелектрична проникність ($\epsilon_m \sim 3-5$ при зародкоутвореннях у рідині чи склі) збільшуватиме згадуване P на величину $16/\epsilon_m$, вона все ж є досить низькою.

Оцінки, зроблені вище для Q -фактора і P , можуть стати менш оптимістичними, якщо τ зменшується, наприклад, при поверхневому розсіюванні, коли розмір частинки малий [33]. До того ж в області дуже малих розмірів частинки (≤ 1 nm) виникають квантові ефекти, що призводять до розширення і притуплення плазмонних резонансів [37]. Однак зауважимо, що механізм, який ми розглядаємо, лежить за межами квантової області, оскільки важливі резонанси, наприклад, для голчастих МН припадають на її довгу вісь з $R_{||} \geq 10$ nm (див. підпис до рис. 3).

VIII. ОБГОВОРЕННЯ ТА ВИСНОВКИ

Обговоримо можливі застосування нашої теорії. Найбільш придатною для експериментальної перевірки може бути система поблизу фазового переходу, що перебуває під дією лазерного поля помірної інтенсивності. Передбачувані частинки з високим співвідношенням геометричних розмірів можна ідентифікувати оптично завдяки унікальним рисам витягнутих сфероїдів, що проявляються при розсіюванні й поглинанні світла [28, 33]. Іншою унікальною рисою є те, що лазерні промені, які утворюють наночастинки, можуть одночасно відігравати роль оптичних пінцетів. Останні можна бути застосувати для спостереження й контролю за місцезнаходженням зароджених МН, які за відсутності поля були б нестабільними.

Нуклеацію голкоподібних МН зі співвідношенням півосей, яке керується частотою лінійно поляризованого світла, спостерігали в роботах [16,38], хоча й віднесли її до фотохімічних перетворень. Для того, щоб перевірити механізми, запропоновані в роботі [15] і тут, названі експерименти повинні бути модифікованими в напрямках (а) зменшення частоти світла, щоб мінімізувати вплив поглинання, пов'язаного з фотохімією, і (б) вивчення можливих ефектів, зумовлених поляризацією світла.

Відомо декілька спостережень, які можуть узгоджуватися з передбаченням у цій роботі механізмом. Частина з них стосується формування металевих наностержнів під дією лазерних променів, зародження яких не можливе було б за відсутності поля [16]. Інша частина вивчає: а) прискорення (на кілька порядків) формування МН при лазерному опроміненні [17]; б) стимулювання лазером нуклеації нанодротів [39] та наночастинок срібла у склі [18]. У всіх цих випадках різні механізми є відповідальними за спостережувані явища (за винятком, можливо, випадку [16], який специфічно ідентифікує залежний від частоти ефект і можливу роль плазмонних збуджень). Необхідна подальша експериментальна перевірка, щоб поєднати спостереження з передбаченням тут явищем. Ознаками, які можна проконтролювати, є залежні від частоти нуклеація МН, її форма та швидкість, яка експоненційно прискорюється зі зростанням потужності лазера відповідно до температурної залежності Арреніуса.

Окрім сказаного, було спостережено, що поляризація світла помітно впливає на морфологію наночастинок, які виростають за збудження способом НФЛСН [22,40]: лінійно та циркулярно поляризовані поля породжують по-різному орієнтовані n -мери зі стержне- чи дископодібними поляризованостями. Однак наночастинок, спостережуваних в цих роботах, були діелектриками на противагу до розглянутих вище металевих зародків. У [41] обґрунтовувано, що виявлені діелектричні частинки в експериментах із НФЛСН могли б походити від подальших структурних перетворень первісно металевих зародків. Припустивши останнє, наша теорія може пояснити морфологічну специфіку поляризації, виникнення відповідної геометрії зародка (диско- чи голкоподібної форми). На підтримку сказаного зауважимо, що механізм нуклеації діелектричних частинок дає лише пояснення спостережуваних екстремально високих швидкостей НФЛСН [41], що поєднує їх з високою поляризованістю металів.

Як окремий приклад практичних застосувань виокремимо ще можливість фазової зміни пам'яті шляхом індукованої електричним полем нуклеації металевих частинок у діелектричній матриці. Така можливість була раніше проаналізована в статичному наближенні [42]. Розгляд, проведений у цій роботі, показує, що відповідний бар'єр є нижчим, ніж оцінений у роботі [42], на величину $\sim 1/Q \ll 1$, яка робить швидкість нуклеації експоненційно більшою.

Також передбачається утворення дископодібних зародків МН, викликане циркулярно поляризованим світлом. Така форма зароджується на частотах, які не надто менші від плазмової частоти. За менших частот передбачається, що циркулярно поляризоване світло викликає нуклеацію голкуватих МН (зі співвідношенням осей, залежним від частоти), орієнтованих випадковим чином у площині поляризації.

Тут доречний коментар стосовно можливого плавлення металевого зародка, який виникає в процесі плазмонно стимульованої нуклеації. Проведений вище розгляд не встановлює стану щойно виниклих зародків, за винятком їх металопоподібної провідності. Щобільше, аналіз у розділі VI показав, що фазовий перехід при плавленні не матиме будь-якого впливу на існуючий плазмонний бар'єр нуклеації.

Інший коментар стосується післязародкових трансформацій, які запускаються в дію плазмонами. За умови тривалого лазерного пучка передбачувани голко- чи дископодібні зерна будуть далі еволюціонувати в параметричному просторі вздовж траєкторій, що зберігають їх мінімальні енергії та відповідне співвідношення геометричних розмірів $R_{\perp}/R_{\parallel} \sim \sqrt{\epsilon_m \omega / \omega_{pl}} \ll 1$. У результаті частинки, що спостерігалися при відведенні лазерного пучка, можуть бути значно більшими, ніж це впливає, наприклад, з формули (34), але такими, що зберігають ще характеристики їх початкової геометрії. Зауважимо, що часто використовувани пучки діаметром у 10 – 100 разів більшим, ніж розмір частинки, можуть генерувати численні акти нуклеації в освітленій плямі.

На завершення ми передбачили явище плазмонно керованої нуклеації металевих наночастинок та вказали на можливість важливих практичних застосувань. Завдяки резонансній природі, механізм, запропонований у цій роботі, може бути корисним для контролювання розмірів, форми та розподілу металевих наночастинок. Ці передбачення відкривають поле діяльності для вирощування металевих наночастинок бажаних форм, контрольованих частотою та поляризацією.

[1] C. F. Bohren, D. R. Huffman, *Absorption and Scattering of Light by Small Particles* (Wiley, Weinheim, 2004).
 [2] J. A. A. J. Perenboom, P. Wyder, F. Meier, *Phys. Rep.* **78**, 173 (1981).
 [3] K. M. Mayer, J. H. Hafner, *Chem. Rev.* **111**, 3828 (2011).
 [4] N. L. Rosi, C. A. Mirkin, *Chem. Rev.* **105**, 1547 (2005).

[5] P. Zijlstra, J. W. M. Chon, M. Gu, *Nature* **459**, 410 (2009).
 [6] A. Alabastri *et al.*, *Materials*, **6**, 4879 (2013).
 [7] A. Crut, P. Maioli, N. del Fatti, F. Vallée, *Chem. Soc. Rev.* **43**, 3921 (2014).
 [8] M. R. Ward, S. McHugh, A. J. Alexander, *Phys. Chem.*

- Chem. Phys. **14**, 90 (2012).
- [9] R. C. deVekey, A. J. Majumdar, Nature (London) **225**, 172 (1970).
- [10] W. Liu, K. M. Liang, Y. K. Zheng, S. R. Gu, H. Chen, J. Phys. D: Appl. Phys. **30**, 3366 (1997).
- [11] B.-J. Kim, Y. W. Lee, B.-G. Chae, S. J. Yun, S.-Y. Oh, H.-T. Kim, Appl. Phys. Lett. **90**, 023515 (2007).
- [12] K. Okimura, N. Ezreena, Y. Sasakawa, J. Sakai, Jpn. J. Appl. Phys. **48**, 065003 (2009).
- [13] V.I. Mikla, I. P. Mikhalko, V. V. Mikla, Mater. Sci. Eng. B **83**, 74 (2001).
- [14] V. G. Karpov, M. Nardone, A. V. Subashiev, Appl. Phys. Lett. **101**, 031911 (2012).
- [15] M. Nardone, V. G. Karpov, Appl. Phys. Lett. **100**, 151912 (2012).
- [16] H. Lin *et al.*, J. Photochem. Photobiol. A: Chem. **221**, 220 (2011).
- [17] S. J. Kim, C. S. Ah, D.-J. Jang, J. Nanopart. Res. **11**, 2023 (2008).
- [18] J. Qiu *et al.*, Appl. Phys. Lett. **81**, 3040 (2002).
- [19] V. B. Warshavsky, A. K. Shchekin, Colloids Surf. A **148**, 283 (1999).
- [20] D. Kashchiev, *Nucleation: Basic Theory with Applications* (Butterworth-Heinemann, Oxford, Amsterdam, 2000).
- [21] J. O. Isard, Philos. Mag. **35**, 817 (1977).
- [22] B. A. Garetz, J. Matic, A. S. Myerson, Phys. Rev. Lett. **89**, 175501 (2002).
- [23] M.R. Ward, S. McHugh, A. J. Alexander, Phys. Chem. Chem. Phys. **14**, 90 (2012).
- [24] Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Статистическая физика. Ч. 1, 3-е изд.* (Наука, Москва, 1976).
- [25] E. M. Lifshitz, L. P. Pitaevskii, *Physical Kinetics* (Elsevier, Amsterdam, Boston, 2008).
- [26] S. Y. Savrasov, D. Y. Savrasov, Phys. Rev. B **54**, 16487 (1996).
- [27] W. A. Harrison, *Solid State Theory* (McGraw-Hill Book Co., New York, London, Toronto, 1970).
- [28] S. A. Maier, *Plasmonics: Fundamentals and Applications* (Springer, New York, 2007).
- [29] S. Link, M. A. Al-Sayed, Int. Rev. Phys. Chem. **19**, 409, (2000).
- [30] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin, *Solid State Physics* (Harcourt College Publishers, New York, 1976).
- [31] E. J. Heilweil, R. M. Hochstrasser, J. Chem. Phys. **82**, 4762 (1985).
- [32] C. Sönnichsen, T. Franzl, T. Wilk, G. von Plessen, J. Feldmann, Phys. Rev. Lett. **88**, 077402 (2002).
- [33] N. I. Grigorichuk, J. Opt. Soc. Am. B **29**, 3404 (2012).
- [34] N. I. Grigorichuk, J. Appl. Phys. **112**, 064306 (2012).
- [35] Y. Jung, S.-W. Nam, R. Agarwal, Nanoletters **11**, 1364 (2011).
- [36] W. T. Wallace, B. K. Min, D. W. Goodman, Top. Catal. **34**, 17 (2005).
- [37] J. A. Scoll, A. L. Koh, J. A. Dionne, Nature (London) **483**, 421 (2012).
- [38] H. Ouacha C. Hendrich, F. Hubenthal, F. Trager, Appl. Phys. B **81**, 663 (2005).
- [39] K. Miura, K. Hirao, Y. Shimotsuma, in *Nanowires-Fundamental Research*, edited by A. Hashim (InTech, Croatia, 2011), p. 395.
- [40] X. Sun, B. A. Garetz, A. S. Myerson, Crystal Growth & Design **8**, 1721 (2008).
- [41] V. G. Karpov, M. Nardone, N. I. Grigorichuk, Phys. Rev. B **86**, 075463 (2012).
- [42] V. G. Karpov, Appl. Phys. Lett. **97**, 033505 (2010).

NUCLEATION OF PLASMONIC RESONANCE NANOPARTICLES WITH A SPHEROIDAL SHAPE

N. I. Grigorichuk¹, V. G. Karpov²

¹*Bogolyubov Institute for Theoretical Physics, NAS of Ukraine,
14-b Metrologichna St., Kyiv, UA-03680, Ukraine
e-mail: ngrigor@bitp.kiev.ua*

²*Department of Physics and Astronomy, University Toledo, Toledo, Ohio 43606, USA
e-mail: victor.karpov@utoledo.edu*

Accelerated nucleation in response to laser or dc electric fields has been observed in a number of systems. The phenomenon is typically attributed to the lowering of the nucleation barrier by the field-induced polarization of the new phase particle.

This paper introduces the concept of plasmonic mediated nucleation. The underlying idea is that the nucleated particle provides a narrow resonance and phase of plasmonic oscillations that maximize its polarizability in the external electromagnetic field; that makes such particles energetically more favorable and lowers their nucleation barriers. As a result, an ac field will favor the nucleation of a particular geometry, such that the plasmonic frequency of the particle is in resonance with the field frequency. The nucleation of both the pancake and needle shaped nuclei for both cases of linearly and circularly polarized light has been considered. We predict the electromagnetic field driven nucleation of nanoparticles that provide plasmonic oscillations in resonance with the field frequency. The oscillations assume a phase that maximizes the particle polarization and energy gain due to nucleation. We derive closed-form expressions for the corresponding nucleation barrier and particle shape vs field frequency and strength, electron plasma frequency in metal, and the host dielectric permittivity. We show that the plasmonic polarization allows for the nucleation of particles that would not be stable in zero field.