

РОЗШИРЕННЯ ЛІНІЇ ПОВЕРХНЕВОГО ПЛАЗМОННОГО РЕЗОНАНСУ В СФЕРОЇДНИХ МЕТАЛЕВИХ НАНОЧАСТИНКАХ

М. І. Григорчук

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

(Отримано 12 квітня 2016 р.)

Наближення локального поля та метод кінетичних рівнянь застосовано, щоб обчислити розширення лінії поверхневого плазмона у сферіодній металевій наночастинці, поміщеній у довільне діелектричне середовище. Докладно вивчаємо радіаційне згасання поверхневого плазмона, залежно від радіуса частинки, її форми, діелектричної сталості середовища, що оточує частинку, та частоти падаючого світла. Знайдено, що радіаційне згасання посилюється квадратично зі збільшенням радіуса частинки і осцилює зі зміною розміру частинки чи діелектричної сталості середовища, що її оточує. Значну увагу приділено встановленню внеска в плазмонне згасання розсіювання електронів на поверхні наночастинки. Обчислення радіаційного згасання проілюстровані на прикладі наночастинок Au та Na.

Ключові слова: металеві наночастинки, поверхневий плазмонний резонанс, розширення лінії, радіаційне згасання.

PACS number(s): 78.67.Bf, 73.20.Mf, 46.40.Ff

I. ВСТУП

Поверхневі плаزمони (ПП), які збуджуються електромагнітним випромінюванням, що падає на металеву наночастинку (МН), викликають останніми роками фундаментальне зацікавлення [1–5], оскільки їхніми яскраво вираженими локальними резонансами, їх положенням, формою та інтенсивністю можна керувати в широкому спектральному інтервалі шляхом зміни розміру і форми МН, чи зміни середовища, що оточує частинку.

Будучи збудженими, плазмонні осциляції можуть згасати двома шляхами: безвипромінювально, шляхом передачі своєї енергії ґратці через електрон-фононну взаємодію або через випромінювання [6], стимульоване резонансними процесами розсіювання [7, 8]. Електрон-фононна взаємодія зі зменшенням розміру МН стає все помітнішим фактором унаслідок кінематичних обмежень, які накладаються законами збереження енергії та імпульсу. Проте в експериментах з розсіювання чи поглинання світла частинками [4, 5, 9–16] спостерігалися також значні розширення плазмонної лінії. Це означає, що попри електрон-фононну взаємодію інші механізми згасання повинні братися до уваги для того, щоб коректно інтерпретувати спостережуване розширення лінії поверхневого плазмонного резонансу (ППР).

Як правило, два механізми — поверхневе та радіаційне згасання — відіграють важливу роль у розпаді ПП. У роботі [16] показано, що як розсіювання електронів на поверхні частинки, так і радіаційне згасання можуть давати значний внесок у ширину лінії Γ (повна ширина на половині максимуму лінії ППР).

В МН малих радіусів глибина проникнення плазмонного поля в частинку зменшується, і поле стає більш локалізованим біля поверхні частинки [8]. Це зумовлено тим фактом, що екранування електронів

зростає зі зменшенням радіуса частинки. У результаті процеси втрат, зумовлені розсіюванням електронів в об'ємі, відіграють усе меншу роль і починають домінувати електронні збудження, згенеровані поверхневим потенціалом. З другого боку, коли електрони стають обмеженими в русі поверхнею наночастинки і їх середня довжина вільного пробігу стає порівняною з розмірами частинки, то починає вступати в гру розсіювання електронів на поверхні частинки [8] і поверхня частинки виступає як додатковий розсіювач.

Радіаційне згасання ППР є важливим параметром, оскільки він може допомогти аналізувати специфіку переходу енергії колективних електронних осциляцій у далеке оптичне поле.

Зацікавлення радіаційним згасанням ліній ППР зумовлене також явищем зростання локального поля, тобто ефектом, який збільшує на кілька порядків величини інтенсивність падаючого світла поблизу поверхні МН [7, 8]. Оскільки багато приладів, які містять металеві наночастинки, мають переваги на цьому ефекті, то Γ розглядають як важливий параметр в застосуваннях, таких, наприклад, як динаміка охолодження металевих наночастинок [17], плазмонна нанолітографія [18], ближньопольовий оптичний мікроскоп [19], астигматичні оптичні щипці [20], підсилене поверхнею раманівське розсіювання [21] і таке інше.

Згасання ППР в МН раніше вивчали теоретично в роботах [22–28]. Вплив поверхні на плазмонний резонанс в МН скінченного розміру досліджували в роботі [22] з урахуванням обох ефектів — радіаційного і швидко зникаючих відбитих від поверхні хвиль. У роботі [23] були знайдені осциляції плазмонної ширини лінії залежно від радіуса частинки за допомогою чисельних обчислень, базованих на залежному від часу наближенні локальної густини, без урахування радіаційного згасання. Вплив температури на радіаційний час життя ПП вивчали в роботі [24]. Для оцінки за-

лежності діелектричної проникності та спектра збудження МН від її розмірів і форми пропонували різні емпіричні формули для середньої довжини вільного пробігу електрона [25].

Радіаційне згасання, обчислене у працях [26–28], складається з добутку поляризованості (пропорційної об'єму частинки) на фактор $k^3 = (2\pi/\lambda)^3$, де k – хвильовий вектор і λ – довжина хвилі. Обчислення були проведені в електростатичному наближенні, у припущенні, що $V/\lambda^3 \ll 1$, де V – об'єм МН.

У згаданих вище роботах випав з уваги факт, що роль зовнішнього електричного поля (яке зумовлює дипольні осциляції електронів та радіаційне згасання) може відігравати внутрішнє електричне поле всередині МН. До того ж у цих роботах поверхневий і радіаційний розпади не розглядали як одночасні процеси, що відбуваються в несферичних МН.

Метою цієї статті є дослідити розширення лінії ППР під впливом внутрішнього електричного поля для випадку, коли середня довжина вільного пробігу (СДВП) електрона перевищує розміри частинки в довільному з напрямків і розсіювання електронів на поверхні частинки відіграє провідну роль.

У межах наближення локального поля та методу кінетичних рівнянь ми знайшли, що ширина лінії ППР квадратично зростає зі збільшенням радіуса частинки й демонструє осциляції залежно від радіуса частинки та показника заломлення середовища, що оточує МН.

Решта статті організовано так. У розділі II викладено теоретичні основи задачі. Розділ III присвячений вивченню радіаційного згасання. Розділ IV містить обчислення тензора провідності та обговорення отриманих результатів. У розділі V зроблено підсумки та висновки проведеного дослідження.

II. ШИРИНА ЛІНІЇ ПОВЕРХНЕВОГО ПЛАЗМОНА

Взаємодію світла з наночастинкою, поміщеною в довільне середовище, вивчаємо в межах класичної оптики, припускаючи, що частинка й середовище є неперервними, однорідними і характеризуються своїми діелектричними проникностями. Аби обминути проблему, пов'язану з неоднорідним розширенням лінії (зумовленим розподілом усередині ансамблю частинок за розмірами і формами), обмежимося лише *однією* МН, яка має гомогенну ширину лінії [11, 29, 30].

Загалом, ширину лінії можна розбити на окремі складники, зумовлені внесками від об'ємної діелектричної сталості, поверхневого розсіювання та радіаційного згасання [7]: $\Gamma = \Gamma_b + \Gamma_s + \Gamma_{\text{rad}}$.

У класичному випадку вільних електронів в об'ємі металу згасання $\Gamma_b (\equiv \nu)$ зумовлене непружним розсіюванням електронів на фонах, дефектах ґратки чи на домішках (ν – описує частоту електронних зіткнень), зменшує довжину вільного пробігу електрона [31]. Тоді маємо відношення $\Gamma_b = v_F/l_\infty$, де v_F – швидкість Фермі і l_∞ – середня довжина вільного

пробігу електрона провідності в об'ємі (коли радіус частинки прямує до нескінченності).

Подібно, щоб оцінити внесок впливу поверхні в розсіювання електронів на поверхні частинки, часто використовують таке емпіричне відношення [8, 25]:

$$\Gamma_s = A \frac{v_F}{l_{\text{eff}}}, \quad (1)$$

де A – феноменологічний множник і l_{eff} – зведена ефективна СДВП електрона. Для сфери, у випадку ізотропного розсіювання, класична теорія дає $l_{\text{eff}} = R$ або $l_{\text{eff}} = 4R/3$ – для дифузного розсіювання, тоді як квантова теорія для моделі ящика дає $l_{\text{eff}} = 1.16R$, або $l_{\text{eff}} = 1.33R$, де R – радіус сферичної МН [25].

Об'ємне розсіювання не спричиняє значного згасання у високочастотному випадку, коли $\omega\tau \gg 1$, де τ – час релаксації. З іншого боку, внесок у згасання від поверхневого розсіювання є незначним лише тоді, коли $l_\infty/2R \ll \sqrt{1 + \omega^2\tau^2}$. Отже, внесок поверхні стає важливим, якщо $\omega\tau \gg \max(1, l_\infty/2R)$.

Радіаційний внесок можна оцінити за допомогою такого виразу [11]:

$$\Gamma_{\text{rad}} = 2\hbar kV, \quad (2)$$

де V – об'єм частинки, а k – феноменологічна константа, яку можна взяти з експериментальних даних.

Для того щоб врахувати одночасно як вплив поверхні, так і радіаційний ефект для МН, поміщеної в гомогенне прозоре середовище, використовують, за правилом, діелектричні функції [16, 25]:

$$\epsilon'(\omega) = \epsilon_{\text{inter}}(\omega) + \left(1 - \frac{\omega_{\text{pl}}^2}{\omega^2 + (\Gamma_b + \Gamma_s + \Gamma_{\text{rad}})^2}\right), \quad (3)$$

$$\epsilon''(\omega) = \frac{\omega_{\text{pl}}^2}{\omega} \frac{\Gamma_b + \Gamma_s + \Gamma_{\text{rad}}}{\omega^2 + (\Gamma_b + \Gamma_s + \Gamma_{\text{rad}})^2}.$$

де ϵ' і ϵ'' – реальна та уявна частини діелектричної проникності матеріалу частинки, ϵ_{inter} враховує міжзонні електронні переходи, $\omega_{\text{pl}}^2 = 4\pi n_e e^2/m$, і n_e описує концентрацію електронів. Вираз у круглих дужках застосовують для врахування *внутрішньозонних* електронних переходів [32].

Видно, що вплив поверхні зводиться просто до додавання члена $\Gamma_s \equiv \Gamma_s(l_{\text{eff}})$ в знаменнику виразу (3) у вигляді (1), а радіаційний вплив враховується через доданок Γ_{rad} в тому ж знаменнику. Формули (1) і (2) можуть бути застосовані лише до МН сферичної форми тоді, коли СДВП електрона l менша, ніж розмір частинки d . Якщо форма частинки відрізняється від сферичної чи наявна нерівність $l > 2R$, то вирази (1) та (2) не можуть використовуватися.

Будемо розглядати МН поміркованих розмірів, для яких, з одного боку, умова $l > 2R$ все ще виконується (зіткнення електронів провідності з поверхнею частинки залишається важливим релаксаційним процесом), а з другого боку (при достатньо великих розмірах частинки), можна враховувати дисипацію енергії електронів, зумовлену випромінюванням плазмонами електромагнітних (ЕМ) хвиль, тобто так зване радіаційне згасання.

III. РАДІАЦІЙНЕ ЗАГАСАННЯ

Проблему втрат енергії, зумовлених випромінюванням частини енергії осциляцій колективу електронів через оптично далеке поле, широко вивчають у літературі [8, 11, 13, 24, 27].

Як можна бачити з виразу (1), поверхнєве згасання залежить від розмірів частинки. Відносний внесок радіаційних утрат через резонансне розсіювання та поглинання також сильно залежить від розмірів частинки. Зокрема, відомо [7, 8], що плазмонне поглинання — процес, який характерний радше для малих частинок, тоді як обидва процеси — поглинання і розсіювання — притаманні великим частинкам, і розсіювання стає все більш домінуючим, як тільки розмір частинки збільшується. Феномен базується на взаємодії дисипативного та радіаційного згасань.

Інше припущення в роботі про те, що довжина хвилі поглинутого світла λ є набагато більшою від характерних розмірів наночастинки (понад 25 нм для золотих частинок [8]), дозволяє розглядати МН як таку, що поміщена в просторово однорідне, але осцилює в часі електричне поле. Це припускає, що ЕМ поле довкола МН можна розглядати як гомогенне, а всередині частинки — однорідне, тобто таке, що дозволяє всім електронам провідності рухатись у фазі, утворюючи лише осциляції дипольного типу.

Зовнішнє електричне поле $\mathbf{E}^{(0)} \exp(-i\omega t)$ індукує внутрішнє (потенціальне) електричне поле \mathbf{E}_{in} всередині частинки, яке не залежить від координат. Поле \mathbf{E}_{in} можна лінійно виразити через $\mathbf{E}^{(0)}$, застосовуючи тензор деполіризації. У головних осях тензора деполіризації, що збігаються з головними осями еліпсоїда, співвідношення між компонентами зовнішнього та внутрішнього полів має вигляд [7]

$$E_j^{(0)} = E_{j,\text{in}}[1 + L_j(\epsilon/\epsilon_m - 1)], \quad (4)$$

де $E_{j,\text{in}}$ — компоненти електричного поля всередині МН і L_j — головне значення j -ої компоненти тензора деполіризації, відомого також як геометричний фактор. Точні вирази для L_j для МН певних форм можна знайти будь-де (див., для прикладу, роботи [33], [7] та [34]). Комплексна діелектрична проникність матеріалу частинки позначена як $\epsilon (= \epsilon' + \epsilon'')$, а ϵ_m описує діелектричну сталу середовища, що оточує частинку.

За наявності електричного поля всередині МН електрони прискорюються. Добре відомо з класичної електродинаміки [35], що прискорені заряди випромінюють електромагнітну радіацію у всіх напрямках. Щоб обчислити розширення лінії, зумовлене зростанням Γ_{rad} за рахунок ефекту випромінювання, використовуємо часову залежність класичного дипольного осцилятора. Силу сповільнення випромінювання диполя під дією внутрішнього електричного поля (представленого виразом (4)) можна подати як

$$\mathbf{F}_{\text{rad}}(t) = -\frac{2e}{3c^3} \sqrt{\epsilon_m} [1 + L(\epsilon/\epsilon_m - 1)] \ddot{\mathbf{d}}(t), \quad (5)$$

де \mathbf{d} — дипольний момент МН. Знак мінус означає, що ця сила є направленою протилежно до напрямку дипольного моменту. Для одного електрона і середовища з проникністю $\epsilon_m = \epsilon = 1$ вираз (5) переходить у добре відомий з класичної електродинаміки [35]. Ширину лінії, зумовлену радіаційним згасанням дипольних коливань, можна виразити через \mathbf{F} за допомогою

$$\Gamma_{\text{rad}} = \frac{e}{m} \text{Im} \left[\frac{F_{\text{rad}}(t)}{\dot{\mathbf{d}}(t)} \right] N \cos \varphi, \quad (6)$$

де $N = Vn_e$ — кількість електронів у наночастинці, V — об'єм частинки, а φ — кут між напрямками сили та дипольного моменту. Тут необхідно підкреслити, що швидкість радіаційного згасання є пропорційною повній кількості електронів, осцилюючих в МН.

Припускаючи, що $\mathbf{d}(t) = \mathbf{d}_0 \exp(-i\omega t)$, одержуємо для j -ої компоненти радіаційної ширини лінії таку формулу:

$$\Gamma_{j,\text{rad}} = \frac{2}{3} \frac{e^2 \omega^2}{mc^3} N \sqrt{\epsilon_m} \text{Im} [1 + L_j(\epsilon_{jj}/\epsilon_m - 1)]. \quad (7)$$

Поклавши тут $\epsilon''_{jj} \equiv \epsilon_m$, отримуємо відомий, наприклад, з роботи [24] вираз.

Для простоти будемо вважати, що діелектрична матриця, у якій перебуває МН, не впливає на МН і може бути охарактеризована значеннями

$$\epsilon'_m(\omega) = \text{const} \equiv \epsilon'_m, \quad \epsilon''_m(\omega) = 0, \quad (8)$$

тобто діелектрична проникність середовища, що оточує частинку, вважається не залежною від частоти. Однак може виявитись у деяких окремих випадках, що діелектричне середовище є сильно поглинальним на частотах, менших від ω_{pl} . Якщо це так, то ϵ''_m стає залежним від частоти і також дає внесок у згасання електронних осциляцій. З урахуванням властивостей діелектричної матриці, відображених виразом (8), формулу (7) можна переписати як

$$\Gamma_{j,\text{rad}}(\omega) = \frac{2}{3} \frac{e^2 \omega^2}{mc^3} N L_j \frac{\epsilon''_{jj}(\omega)}{\sqrt{\epsilon_m}}. \quad (9)$$

Якщо розглядати частоти, близькі до частоти плазмових коливань електронів в об'ємі металу ω_{pl} , то уявну частину тензора діелектричної проникності для газу вільних електронів можна в моделі Друде-Зоммерфельда виразити як [7, 8, 31]

$$\epsilon''_{jj}(\omega) = 4\pi \frac{\sigma'_{jj}(\omega)}{\omega}, \quad (10)$$

де σ'_{jj} — головні компоненти дійсної частини тензора провідності. Узавши до уваги вираз (10), одержимо

$$\Gamma_{j,\text{rad}}(\omega) = \frac{8\pi}{3} \frac{e^2 \omega}{mc^3} N L_j \frac{\sigma'_{jj}(\omega)}{\sqrt{\epsilon_m}}. \quad (11)$$

Дійсну частину тензора провідності можна записати через уявну частину тензора поляризованості α_{jj} за допомогою виразу

$$\sigma'_{jj}(\omega) = -\frac{\omega}{V} \epsilon_m |1 + L_j(\epsilon/\epsilon_m - 1)|^2 \text{Im} \alpha_{jj}(\omega). \quad (12)$$

У випадку ППР у виразі (3) для несферичної МН можна взяти частоту

$$\omega = \omega_{\text{sp}} = \frac{\omega_{\text{pl}}}{\sqrt{\varepsilon_{\infty} + (1/L_j - 1)n^2}}. \quad (13)$$

Тут $n^2 = \epsilon_m$ і $\varepsilon_{\infty} \equiv 1 + \epsilon_{\text{inter}}$ – високочастотна діелектрична стала, зумовлена міжзонними переходами та внутрішньооболонковими переходами електронів у матеріалі частинки.

Є різні можливості обчислення $\sigma'_{jj}(\omega)$ для різних частотних режимів. Нижче продемонструємо, як обчислювати σ'_{jj} для наночастинки.

IV. ОБЧИСЛЕННЯ ТЕНЗОРА σ'_{jJ}

Для обчислення тензора σ'_{jj} застосуємо метод кінетичних рівнянь. Якщо обмежитися лише частинками сферіодної форми, то, використовуючи згаданий метод для компонент тензора провідності й поляризації світла вздовж (\parallel) чи впоперек (\perp) осі обертання сферіодної МН, можна знайти [36]

$$\sigma'_{(\perp)}(\omega) = \frac{9\omega_{\text{pl}}^2}{16\pi} \times \text{Re} \left[\frac{1}{\nu - i\omega} \int_0^{\pi/2} \left(\frac{\sin \theta \cos^2 \theta}{\frac{1}{2} \sin^3 \theta} \right) \Psi(\theta) d\theta \right]_{v=v_F}, \quad (14)$$

де ν – частота електронних зіткнень і θ – кут між вісю обертання сферіода та напрямком швидкості електрона. Тут і нижче верхньому (нижньому) індексу в круглих дужках у лівій частині рівності (14) відповідає верхній (нижній) вираз у дужках у правій частині цієї рівності. Нижній індекс $v = v_F$ означає, що у фінальних виразах швидкість електрона потрібно брати на поверхні Фермі.

Комплексна функція Ψ , що входить у вираз (14), має вигляд

$$\Psi(q) = \Phi(q) - \frac{4}{q^2} \left(1 + \frac{1}{q} \right) e^{-q}, \quad (15)$$

де

$$\Phi(q) = \frac{4}{3} - \frac{2}{q} + \frac{4}{q^3}, \quad q = \frac{2R}{v'}(\nu - i\omega). \quad (16)$$

Із формули (16) можна бачити, що параметр q визначається “деформованою швидкістю” електрона, яка для сферіодної МН набуває форми

$$v' = vR \sqrt{\left(\frac{\sin \theta}{R_{\perp}} \right)^2 + \left(\frac{\cos \theta}{R_{\parallel}} \right)^2} \equiv v'(\theta), \quad (17)$$

де v позначає електронну швидкість у сферичній частинці з радіусом R ; а R_{\parallel} та R_{\perp} – півосі сферіода, направлені, відповідно, уздовж та впоперек осі обертання сферіода [37]. Вони пов'язані з радіусом сфери R еквівалентного об'єму виразом $R^3 = R_{\parallel}R_{\perp}^2$.

Останній доданок у виразі (15) представляє осцилюючу частину функції Ψ , а перший задає її гладку частину. Функція Ψ у виразі (15) змінюється зі зміною кута θ , оскільки параметр q для сферіодної частинки стає залежним від кута θ , а саме

$$q(\theta) = \frac{2}{v_F} \frac{\nu - i\omega}{\sqrt{\frac{\cos^2 \theta}{R_{\parallel}^2} + \frac{\sin^2 \theta}{R_{\perp}^2}}}. \quad (18)$$

A. Тензор провідності у високочастотній границі

Уведемо частоту електронних осциляцій між стінками частинки як

$$\nu_s = \frac{v_F}{2R}. \quad (19)$$

Залежно від розмірів МН, її форми і температури можна мати цілий набір співвідношень між частотами ν_s , ν і ω_{pl} . Наприклад, для наночастинки Na з радіусом $R < 2 \text{ \AA}$ частота $\nu_s \simeq \omega_{\text{pl}}$. З іншого боку, при $R > 126 \text{ \AA}$ частота електронних осциляцій стає $\nu_s < \nu$, де $\nu \simeq 4.24 \cdot 10^{13} \text{ c}^{-1}$, що оцінювалося при 300° K . Це веде до різних виразів для $\sigma(\omega)$, які можна використовувати у формулі (11) для обчислення ширини лінії плазмона.

Нижче розглянемо випадок, коли внеском об'ємного згасання в радіаційну ширину лінії ППР нехтується. Компоненти тензора провідності для сферіодних МН у високочастотній (ВЧ) границі ($\omega \gg \nu_s$) та за умови $\nu_s \gg \nu$ можна представити як [38]

$$\sigma'_{(\perp)}(\omega) = \frac{9}{32\pi} \left(\frac{\omega_{\text{pl}}}{\omega} \right)^2 \frac{v_F}{R_{\perp}} \left(\frac{\eta(e_p)}{\rho(e_p)} \right), \quad (20)$$

де $R_{\perp} (= Rx^{1/3}, x = R_{\perp}/R_{\parallel})$ – півосі сферіода, направлені впоперек осі обертання сферіода, і $\eta(e_p)$ та $\rho(e_p)$ – деякі гладкі функції [39], залежні лише від ексцентриситета сферіода $e_p = \sqrt{1 - x^2}$ (для витягнутого сферіода), чи $e_p = \sqrt{x^2 - 1}$ (для сплюсненого сферіода).

У граничних випадках дуже малих, чи дуже великих відношень осей маємо відповідно, такі асимптотичні вирази для функцій $\eta(x)$ і $\rho(x)$:

$$\eta(x) \simeq \begin{cases} \pi/8 + 3\pi x^2/16, & \text{для витягнутого сферіода} \\ x/2 + 1/(4x), & \text{для сплюсненого сферіода} \end{cases},$$

$$\rho(x) \simeq \begin{cases} 3\pi/16 + \pi x^2/32, & \text{для витягнутого сферіода} \\ \frac{x}{4} + \frac{-1+4 \ln 2x}{8x}, & \text{для сплюсненого сферіода} \end{cases}. \quad (21)$$

Якщо розглядати нанодоти або наностержні, форму яких апроксимувати витягнутим сферіодом, то можна з достатім ступенем точності припускати, що $\eta \simeq \pi/8$ і $\rho \simeq 3\pi/16$. У випадку МН сферичної форми $\eta = \rho = 2/3$.

1. Радіаційне згасання для сферіодної МН у ВЧ-границі

У високочастотній границі, коли можна застосувати (20), для двох компонент ширини лінії сферіодної МН, поміщеної в середовище з ϵ_m , одержуємо такі вирази:

$$\Gamma_{(\perp),\text{rad,sp}} = \frac{3}{4} \frac{e^2 \omega_{\text{pl}}^2}{m \omega c^3} \frac{N v_{\text{F}}}{R_{\perp} \sqrt{\epsilon_m}} L_{(\perp)} \left(\frac{\eta(e_p)}{\rho(e_p)} \right), \quad (22)$$

де точні вирази для функцій $\eta(e_p)$ та $\rho(e_p)$ можна знайти в роботі [39]. Ураховуючи, що

$$N = \frac{4}{3} \pi R_{\parallel} R_{\perp}^2 n_e = \frac{m}{3e^2} \omega_{\text{pl}}^2 R_{\parallel} R_{\perp}^2, \quad (23)$$

вираз (22) на резонансній частоті (13) переписемо як

$$\Gamma_{(\perp),\text{rad,sp}} = \frac{\omega_{\text{pl}}^3}{4c^3} v_{\text{F}} \times R_{\parallel} R_{\perp} L_{(\perp)} \sqrt{\frac{(1/L_{(\perp)} - 1)n^2 + \epsilon_{\infty}}{n^2}} \left(\frac{\eta(e_p)}{\rho(e_p)} \right). \quad (24)$$

Коефіцієнти деполаризації $L_{(\perp)}$ для сферіодної МН можна знайти будь-де [7, 8]. У випадку МН дуже витягнутої форми ($x \ll 1$) вони набирають вигляду

$$L_{\parallel}(x) \simeq x^2 \left[\ln \left(\frac{2}{x} - \frac{x}{4} \right) - 1 \right], \quad (25)$$

$$L_{\perp}(x) = [1 - L_{\parallel}(x)]/2.$$

2. Радіаційне згасання для сферичних МН у ВЧ границі

Для частинок сферичної форми в попередніх формулах (4), (5), (7)–(13), (11), і (22) слід покласти $R_{\parallel} = R_{\perp} \equiv R$, а фактор деполаризації стає $L_{\parallel} = L_{\perp} = 1/3$.

Тоді вираз (24) для МН сферичної форми можна переписати у вигляді

$$\Gamma_{\text{rad,sp}} = \frac{1}{18} \left(\frac{\omega_{\text{pl}}}{c} \right)^3 v_{\text{F}} R^2 \sqrt{\frac{2n^2 + \epsilon_{\infty}}{n^2}}. \quad (26)$$

Збільшення ширини лінії радіаційного згасання (як можна бачити з формул (24) і (26)) є пропорційним площі поверхні МН. Це можна трактувати, як факт того, що поверхневе розсіювання стає єдиним механізмом для зміни швидкості електрона та його прискорення. У нашій теорії ми не враховуємо ніяких інших радіаційних механізмів, як наприклад, електрон-електронні зіткнення.

Оцінки Γ для сферичних частинок Au ($\epsilon_{\infty} = 9.84$) та Na ($\epsilon_{\infty} = 1.14$) [40] з $2R = 400 \text{ \AA}$, розміщених у вакуумі ($n = 1$), згідно з формулою (26), дають: 6.7 та 0.795 мев (чи 98 та 1209 фс) відповідно.

Якщо МН помістити в діелектричне середовище з $\epsilon_m > 1$, то необхідно враховувати в такій задачі вплив оточення.

В. Врахування впливу середовища, що оточує частинку

Оскільки вплив електричного поля на частинку, поміщену в діелектричне середовище, ослаблюється пропорційно показнику заломлення, то вплив середовища, що оточує частинку, на оптичні властивості МН відіграє важливу роль. Спектральні особливості впливу оточення останнім часом досліджували для наночастинок Ag та Au, наприклад, у роботі [28].

Для того щоб вивчити важливість поведінки радіаційної ширини лінії у загальнішій ситуації, ніж подано вище, необхідно провести чисельні обчислення у формулі (11) з використанням загального виразу для тензора провідності, заданого виразом (14). Тоді радіаційну ширину лінії ППР з урахуванням формул (13) і (23) можна записати у вигляді

$$\Gamma_{\text{rad},(\perp)} = \frac{8\pi}{9n} \left(\frac{\omega_{\text{pl}}}{c} \right)^3 \frac{R_{\parallel} R_{\perp}^2 L_{(\perp)} \sigma'_{(\perp)}}{\sqrt{\epsilon_{\infty} + (1/L_{(\perp)} - 1)n^2}}. \quad (27)$$

Це дозволяє врахувати інший важливий фактор, а саме, залежність радіаційного згасання від форми частинки. Як уже зазначалось [7, 8, 41], будь-яке відхилення форми частинки від сферичної, яке створює анізотропію, приводить до розщеплення лінії ППР на дві моди: поперечної (Γ_{\perp} — перпендикулярної до осі обертання сферіода) та поздовжньої (Γ_{\parallel} — паралельної до цієї осі).

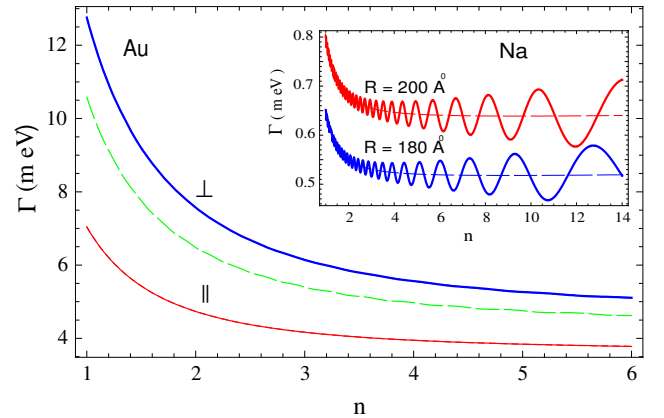


Рис. 1. Радіаційна ширина компонент ліній ППР (поздовжньої \parallel і поперечної \perp) залежно від показника заломлення для витягнутої наночастинки Au зі співвідношенням осей $R_{\perp}/R_{\parallel} = 0.618$. Штрихова лінія відповідає сферичній частинці Au з радіусом $R = 200 \text{ \AA}$. Вставка показує таку ж залежність для двох сферичних наночастинок Na з радіусами 180 та 200 \AA (суцільна лінія). Штрихова лінія зображає $\Gamma(n)$ у випадку, коли осциляційними доданками у виразі (30) знехтувати.

На рис. 1 проілюстровано поведінку компонент радіаційного згасання залежно від показника заломлення середовища при фіксованому значенні відношення осей сферіода.

Обчислення проведено для наночастинки Au з використанням формул (27) і (14) та таких значень параметрів [40]: $n_e \simeq 5.9 \times 10^{22} \text{ см}^{-3}$, $v_F = 1.39 \times 10^8 \text{ см/с}$, $\omega_{pl} = 1.37 \times 10^{16} \text{ с}^{-1}$ та $\epsilon_\infty = 9.84$.

Із рис. 1 бачимо, що обидві радіаційні компоненти згасання спадають зі зростанням показника заломлення, інакше кажучи, ефект слабшає в середовищах із більшими діелектричними сталими. Що більший радіус частинки або менший показник заломлення, то більшим є обчислене радіаційне згасання.

Загалом, резонансне плазмонне згасання у *витягнутих* наночастинках Au є слабшим уздовж осі обертання сфероїда, ніж уперек цієї осі. Для *сплюснених* наночастинок Au, навпаки, згасання вздовж осі обертання є сильнішим, ніж уперек цієї осі. Цей результат не змінюється залежно від того, чи енергія фотозбудження є близькою до ППР, чи далекою від нього.

Положення резонансного піка зміщується зі зміною показника заломлення середовища, що оточує МН. Спектральний напрямок зсуву залежить від низки факторів, які детально вивчались у більш ранніх публікаціях [6–8, 16, 28].

С. Ширина радіаційної плазмонної лінії для сферичних МН у більш загальному випадку

Ми розглядаємо тут випадок $v' = v$, коли функція Ψ перестає залежати від кута θ . Тоді інтегрування за θ у формулі (14) дає $1/3$ і ми для σ' одержуємо

$$\sigma'_{\text{sph}} = \frac{3\omega_{pl}^2}{16\pi} \text{Re} \left(\frac{\Psi(q)}{\nu - i\omega} \right), \quad (28)$$

з $q = 2R(\nu - i\omega)/v$, узятим при $v = v_F$.

Для ілюстрації розглянемо випадок $\nu \ll \nu_s$. Після простих алгебричних перетворень із використанням формул (15) і (16) у цьому випадку знаходимо:

$$\sigma'_{\text{sph}} \simeq \frac{3}{8\pi} \nu_s \frac{\omega_{pl}^2}{\omega^2} \left[1 - \frac{2\nu_s}{\omega} \sin \frac{\omega}{\nu_s} + \frac{2\nu_s^2}{\omega^2} \left(1 - \cos \frac{\omega}{\nu_s} \right) \right]. \quad (29)$$

Підставляючи вирази (29) і (23) у (11), отримуємо

$$\Gamma_{\text{sph}} \simeq \frac{\omega_{pl}}{9n\xi} \left(\frac{R\omega_{pl}}{c} \right)^3 \left[1 - \frac{2}{\xi} \sin \xi + \frac{2}{\xi^2} (1 - \cos \xi) \right] \quad (30)$$

з

$$\xi \equiv \xi(n, R) = \frac{2R\omega_{pl}}{v_F \sqrt{2n^2 + \epsilon_\infty}}. \quad (31)$$

Із виразу (30) можна побачити, що радіаційне згасання у сферичних МН осцилює зі зміною як радіуса МН, так і показника заломлення середовища, що оточує частинку. Вираз (30) при $\xi \gg 1$ переходить у вираз (26).

Вставка в рис. 1 демонструє поведінку ширини лінії ППР для сферичних наночастинок Na різних радіусів. Для обчислень ми використали формулу (30)

та такі параметри: $n_e \simeq 2.65 \times 10^{22} \text{ см}^{-3}$, $v_F = 1.07 \times 10^8 \text{ см/с}$, $\omega_{pl} = 9.18 \times 10^{15} \text{ с}^{-1}$, та $\epsilon_\infty = 1.14$.

Штрихові (гладкі) криві на вставці до рис. 1 відповідають простому випадку, коли нехтують обома — другим та останнім доданками у квадратних дужках формули (30). У цьому простому випадку радіаційна ширина лінії ППР спадає зі зростанням показника заломлення n середовища, що оточує МН. Це відбувається тому, що радіаційний розпад плазмона послаблюється в середовищах з більшими показниками заломлення внаслідок ослаблення зовнішнього ЕМ поля всередині МН.

Як можна бачити зі вставки в рис. 1, осциляції Γ довкола його гладкої кривої дають суттєві поправки до гладкої залежності, особливо за великих n . Осциляції добре виражені для наночастинок Na малих радіусів і зникають для наночастинок більших радіусів. Це може бути пов'язане з кількістю електронних осциляцій між стінками частинки, яке зменшується зі зростанням радіуса частинки. Ці осциляції помітно згасають зі зменшенням n і практично зникають, якщо $n < 2$. Згасання зростає зі збільшенням радіуса МН.

Д. Вплив розміру частинки

Рисунок 2 відображає поведінку радіаційної ширини лінії ППР залежно від радіуса МН за деяких фіксованих значень показника заломлення середовища. Обчислення проведені для наночастинки Au з використанням формули (30) та деяких значень параметрів, які подані вище.

Як можна бачити з рис. 2, а також з формули (30), Γ зростає квадратично з R (штрихові лінії). Вважаю, це зумовлено тим фактом, що радіаційне згасання в МН сферичної форми МН є пропорційним площі сфери. Зростання Γ відбувається слабше в середовищах із більшим показником заломлення. Зменшення радіаційного згасання в середовищах із більшим n передбачає зменшення дефазування плазмонної моди. Оскільки вплив зовнішнього електричного поля на частинки, поміщені в певне середовище, слабшає в діелектричних середовищах із більшим показником заломлення, то резонансне радіаційне розсіювання електронів усередині наночастинки зменшується.

Значення Γ зі зростанням радіуса частинки осцилює довкола гладкої кривої. Період цих осциляцій зростає для МН, оточених середовищем із більшим показником заломлення. Амплітуда цих осциляцій є вищою за більших показників заломлення. Осциляції Γ зі зміною R описуються також квадратичною залежністю. Вставка в рис. 2 відтворює таку ж залежність для наночастинки Na, поміщеної в середовища з $n = 1$ та $n = 9$.

На осциляції часу життя ПП, як функції розміру частинки, уперше вказано в праці [23], у якій для оцінки ППР у МН використано напівкласичну теорію.

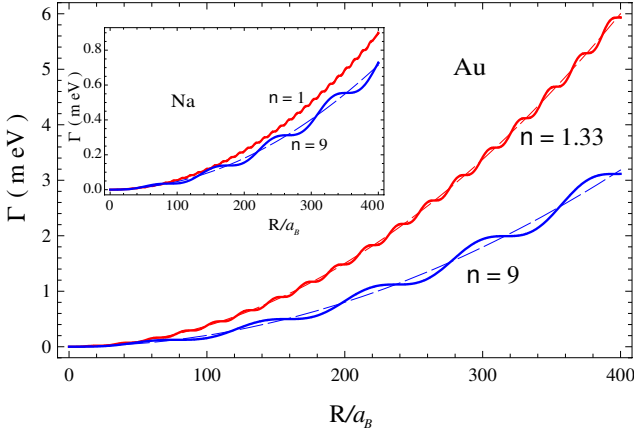


Рис. 2. Радіаційна ширина лінії ППР залежно від радіуса сферичної наночастинки Au (в одиницях радіуса Бора $a_B = 0.53 \text{ \AA}$), оточеної водою з $n \simeq 1.33$, або середовищем із показником заломлення $n = 9$. Штрихові лінії відповідають $\Gamma(R)$ у випадку, коли осциляційними членами у виразі (30) знехтувати. Вставка показує таку ж залежність для наночастинки Na.

Поведінка Γ за малих радіусів частинки $R/a_B < 40$ у нашому підході практично не залежить ні від радіуса частинки, ні від показника заломлення середовища і може бути точніше описана в межах квантової теорії.

Досі ми розглядали лише радіаційні процеси. Далі звернемо увагу коротко на безвипромінювальні процеси, коли за розсіювання електронів у МН енергія осциляцій дисипується в тепло.

Е. Ширина лінії в безвипромінювальних процесах

Інший шлях для обчислення $\Gamma_{j,\text{rad}}$ вимагає знання величини випромінювального згасання $\Gamma_{j,\text{nonrad}}$. Зв'язок між ними такий:

$$\Gamma_{j,\text{rad}} = \frac{\sigma_{\text{sca}}}{\sigma_{\text{abs}}} \Gamma_{j,\text{nonrad}}, \quad (32)$$

де σ_{sca} і σ_{abs} — перерізи розсіювання та поглинання світла відповідно.

Безвипромінювальну швидкість згасання ПП можна виразити як [41]

$$\Gamma_{j,\text{nonrad}}(\omega) = \frac{4\pi L_j}{\epsilon'_m + L_j(1 - \epsilon'_m)} \sigma'_{jj}(\omega), \quad (33)$$

з σ'_{jj} , поданою в розділі IV. Вираз (33) визначає ширину лінії чи, відповідно, час розпаду плазмонного резонансу, зумовленого розсіюванням електронів як в об'ємі частинки, так і на її поверхні.

Для середовищ з $\epsilon'_m \rightarrow 1$ вираз (33) скорочується до

$$\Gamma_{j,\text{nonrad}}(\omega) = 4\pi L_j \sigma'_{jj}(\omega). \quad (34)$$

Отже, час розпаду плазмонного резонансу визначається через оптичну провідність МН на частоті світла,

помножену на геометричний фактор. Для вивчення безвипромінювальної ширини лінії для МН із заданим L_j досить обчислити залежну від частоти реальну частину тензора провідності.

Як можна побачити з виразу (32), швидкість радіаційного згасання починає домінувати, як тільки переріз розсіювання світла частинкою починає переважати переріз поглинання світла нею. Обчислення, проведені для сферичної МН у вакуумі, дають змогу знайти радіус МН, при якому обидва перерізи стають порівняними один з одним. У височастотній границі ми знайшли, що

$$R_{\text{HF}} \simeq \left(\frac{3}{2}\right)^{3/4} (c v_{\text{F}})^{1/4} \sqrt{\frac{c}{\omega \omega_{\text{pl}}}}. \quad (35)$$

Наприклад, для частинки Au на плазмонній частоті $\omega = \omega_{\text{pl}}/\sqrt{3}$, $R \simeq 100 \text{ \AA}$.

Для низьких частот маємо

$$R_{\text{LF}} \simeq \frac{c}{\omega_{\text{pl}}} \sqrt{\frac{6c}{v_{\text{F}} \sqrt{\epsilon_m}}}. \quad (36)$$

Остання формула для частинки Au, оточеної середовищем з $\epsilon_m = 1$, дає $R \simeq 7860 \text{ \AA}$.

Для того, щоб одночасно врахувати радіаційне згасання разом зі зіткненнями вільних носіїв з поверхнею частинки, необхідно запровадити ефективну швидкість згасання $\Gamma_{\text{eff}} = \Gamma_{\text{nonrad}} + \Gamma_{\text{rad}}$. Отже, для розуміння механізму розпаду осциляцій електронної плазми центральне значення має знання часу розпаду.

V. ОБГОВОРЕННЯ ТА ВИСНОВКИ

Для вивчення ширини лінії плазмонного резонансу в несферичних наночастинках, поміщених у довільне діелектричне середовище, використано підхід локального поля та метод кінетичних рівнянь. Він дає змогу обчислити випромінювальну (радіаційну) ширину лінії в МН різної геометрії з урахуванням розсіювання електронів від внутрішньої поверхні частинки.

Запропоновано загальну формулу для показника розпаду (чи часу розпаду) плазмона, зумовленого розсіюванням електрона в об'ємі та на поверхнях частинки. За допомогою цієї формули можна оцінити ширину лінії безпосередньо через тензор оптичної провідності МН.

Зі зміною форми частинки від сферичної до сферичної єдиний радіаційний плазмонний резонанс розщеплюється відносно осі обертання сфероїда на дві компоненти — поздовжню та поперечну. Знайдено, що компоненти радіаційного згасання для наночастинки Au спадають зі збільшенням показника заломлення середовища. Установлено, що резонансне плазмонне згасання у витягнутій наночастинці Au є слабшим уздовж осі обертання сфероїда, ніж уперек цієї осі.

Для наночастинки Na виявлено осциляції Γ зі збільшенням показника заломлення. Амплітуда цих осциляцій зростає в середовищах із більшою діелектричною проникністю. Осциляції добре виражені для наночастинок Na малих радіусів і зникають для наночастинок Na більших радіусів.

Для сферичних МН ясно показано, що радіаційна ширина лінії ППР зростає квадратично зі збільшенням радіуса частинки. Зростання Γ відбувається повільніше в середовищах із більшим показником заломлення. Величина Γ осцилює також зі зміною радіуса частинки. Амплітуда цих осциляцій помітно зростає

для наночастинок, поміщених у середовище з більшим показником заломлення.

Вплив обох факторів — радіуса частинки та її оточення — на радіаційну ширину ППР проілюстровано на прикладі наночастинок Au та Na.

Також обговорено внесок безвипромінювального розпаду плазмона.

Одержані теоретичні результати можуть бути важливими для аналізу експериментальних даних з оптичних і транспортних характеристик металевих наночастинок, поміщених у різні діелектричні середовища.

-
- [1] A. Alabastri *et al.*, *Materials* **6**, 4879 (2013).
- [2] A. Roy, T. Pal, Chapter 13 in *Surface Modification of Biopolymer* (Wiley, New York, 2015), edited by V. K. Thakur, A. S. Singha.
- [3] B. Chen, M. Mokume, C. Liu, K. Hayashi, *Vacuum* **110**, 94 (2014).
- [4] C. Langhammer, M. Schwind, B. Kasemo, I. Zorić, *Nano Lett.* **8**, 1461 (2008).
- [5] C. A. Thibodeaux *et al.*, *J. Phys. Chem. B* **118**, 14056 (2014).
- [6] М. И. Трибельский, *Журн. эксп. теор. физ.* **86**, 915 (1984).
- [7] C. F. Bohren, D. R. Huffman, *Absorption and Scattering of Light by Small Particles* (Wiley, Weinheim, 2004).
- [8] U. Kreibig, M. Vollmer, *Optical Properties of Metal Clusters* (Springer-Verlag, New York, 1995).
- [9] D. S. Kim *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 143901 (2003).
- [10] C. Novo *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **8**, 3540 (2006).
- [11] C. Sönnichsen *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 077402 (2002).
- [12] J.J. Mock, M. Barbic, D. R. Smith, D. A. Schultz, S. Schultz, *J. Chem. Phys.* **116**, 6755 (2002).
- [13] C. Dahmen, B. Schmidt, G. von Plessen, *Nano Lett.* **7**, 318 (2007).
- [14] M. Scharte *et al.*, *Appl. Phys. B* **73**, 305 (2001).
- [15] J. R. Lakowicz, *Anal. Biochem.* **324**, 153 (2004).
- [16] M. Hu *et al.*, *J. Mater. Chem.* **18**, 1949 (2008).
- [17] T. Stoll *et al.*, *J. Phys. Chem. C* **119**, 12757 (2015).
- [18] W. Srituravanich, N. Fang, C. Sun, Q. Luo, X. Zhang, *Nano Lett.* **4**, 1085 (2004).
- [19] U. Schröter, A. Dereux, *Phys. Rev. B* **64**, 125420 (2001).
- [20] A. Ambrosio, B. Piccirillo, A. Sasso, E. Santamato, *Opt. Commun.* **230**, 337 (2004).
- [21] S. Nie, S.R. Emory, *Science* **275**, 1102 (1997).
- [22] B. J. Soller, D.G. Hall, *J. Opt. Soc. Am. B* **19**, 1195 (2002).
- [23] R. A. Molina, D. Weinmann, R. A. Jalabert, *Eur. Phys. J. D* **24**, 127 (2003).
- [24] M. Liu, M. Pelton, P. Guyot-Sionnest, *Phys. Rev. B* **79**, 035418 (2009).
- [25] E. A. Coronado, G. C. Schatz, *J. Chem. Phys.* **119**, 3926 (2003).
- [26] A. Wokaun, J. P. Gordon, P.F. Liao, *Phys. Rev. Lett.* **48**, 957 (1982).
- [27] M. Meier, A. Wokaun, *Optic Lett.* **8**, 581 (1983).
- [28] K. L. Kelly, E. Coronado, L. L. Zhao, G. C. Schatz, *J. Phys. Chem. B* **107**, 668 (2003).
- [29] A. Crut, P. Maioli, N. Del Fatti, F. Vallee, *Chem. Soc. Rev.* **43**, 3921 (2014).
- [30] Z. Li, W. Mao, M. S. Devadas, G. V. Hartland, *Nano Lett.* **15** (11), 7731 (2015).
- [31] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin, *Solid State Physics* (Saunders College Publishing, Philadelphia, 1976).
- [32] Останній механізм вимагає порогової енергії E_{th} більшої за 2.38 eV для Au, у той час як енергія поверхневого плазмона в Au сягає 2.29 eV [8]. Для Ag, відповідно, $E_{th} \approx 4$ eV і $E_s \approx 3$ eV [8].
- [33] J. A. Osborn, *Phys. Rev.* **67**, 351 (1945).
- [34] L. D. Landau, E. M. Lifshitz, *Electrodynamics of Continuous Media* (Pergamon, New York, 1986).
- [35] J. D. Jackson, *Classical Electrodynamics* (Wiley, New York, 2001).
- [36] N. I. Grigorchuk, P. M. Tomchuk, *Phys. Rev. B* **84**, 085448 (2011).
- [37] Для витягнутого сфероїда ($a > b = c$): $R_{\parallel} \equiv a$ і $R_{\perp} \equiv b$, тоді як для сплюсненого ($a = b > c$): $R_{\parallel} \equiv b$ і $R_{\perp} \equiv a$.
- [38] N. I. Grigorchuk, P. M. Tomchuk, *Phys. Rev. B* **80**, 155456 (2009).
- [39] N. I. Grigorchuk, P. M. Tomchuk, *J. Phys. Stud.* **9**, 135 (2005).
- [40] Ch. Kittel, *Introduction to Solid State Physics* (Wiley, New York, 2005).
- [41] N. I. Grigorchuk, *J. Phys. Chem. C* **116**, 23704 (2012).

BROADENING OF SURFACE PLASMON RESONANCE LINE IN SPHEROIDAL METALLIC NANOPARTICLES

N. I. Grigorchuk

*Bogolyubov Institute for Theoretical Physics, NAS of Ukraine,
14-b, Metrologichna St., Kyiv, UA-03680, Ukraine*

The local field approach and kinetic equation method is applied to calculate the line broadening of the surface plasmon resonance (SPR) in a spheroidal metal nanoparticle (MN) embedded in any dielectric media. Usually, both the surface and the radiative damping mechanisms play an important role in the plasmon decay. In the MNs of a smaller radii, the penetration depth of the plasmon field reduces and becomes more localized near the surface. As a result, the bulk-induced loss processes play only a minor role and the electronic excitations generated by the surface potential dominate.

The radiative damping of the SPR is an important parameter since it would help to analyze the specificity of the transformation of the collective electron oscillation energy into the optical far field. In the former similar works, it was dropped from the account the fact that the role of an external electric field can play the inner electric field in MN. The purpose of this paper is to calculate the radiative damping of the SPR under the effect of inner electric field, for the case when the mean free path of the electrons is larger than the particle size and their scattering on the particle surface plays an important role.

In presented work the radiative damping of the SPR as a function of the particle radius, shape, dielectric constant of the surrounding medium, and the light frequency is studied in detail. It is found that the radiative damping grows quadratically with the particle radius and oscillates with altering both the particle size and the dielectric constant of a surrounding medium. Much attention is paid to the electron surface-scattering contribution to the plasmon decay. All calculations of the radiative damping are illustrated by examples on the Au and Na nanoparticles.