

ЗАТУХАНИЕ ПЛАЗМЕННЫХ КОЛЕБАНИЙ В СФЕРИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦАХ СЕРЕБРА, ЗОЛОТА И МЕДИ С УЧЕТОМ СИЛЫ ТРЕНИЯ ЛОРЕНЦА

А.О. Чепок. Згасання плазмових коливань у наночастинках срібла, золота та міді з урахуванням сили тертя Лоренца. Для сферичних наночастинок срібла, золота та міді, занурених у різні діелектричні середовища, визначено величини радіусів $a_{i\ddot{0}}$, за яких згасання поверхневих плазмових коливань у цих частинках буде мінімальним.

А.О. Чепок. Затухание плазменных колебаний в сферических наночастицах серебра, золота и меди с учетом силы трения Лоренца. Для сферических наночастиц серебра, золота и меди, помещенных в разные диэлектрические среды, рассчитаны величины радиусов $a_{i\ddot{0}}$, при которых затухание поверхностных плазменных колебаний в этих частицах будет минимальным.

А.О. Чепок. Plasmon modes' damping in Ag, Au and Cu nanoparticles in consideration of Lorentzian frictional force. For individual spherical nanoparticles of Ag, Au and Cu merged into different dielectric mediums the values of their radii $a_{i\ddot{0}}$ have been computed wherein surface plasmon modes' damping in the nanoparticles is minimal.

Изучение оптических свойств мелких металлических частиц имеет большое прикладное значение. Оптические свойства металлических наночастиц (МНЧ) в основном определяются возникающими в них плазменными колебаниями. Цепочки, составленные из периодически расположенных МНЧ, представляют собой плазмонные волноводы и могут быть использованы как нанооптические волноводы [1...4]. Теория плазменных колебаний в массивных металлических образцах была построена с использованием метода приближения хаотических фаз (random phase approach) или RPA-метода [5]. В МНЧ сферической формы объемные плазменные колебания могут вызвать вынужденные поверхностные колебания [6].

Наноцепочки из благородных металлов способны проводить электромагнитные (ЭМ) волны с максимальной эффективностью $\eta \sim 40...45\%$ [3, 4, 7]. Поскольку до сих пор еще не ясен механизм затухания ЭМ волны, проходящей по линейной структуре из МНЧ, а известные методики расчетов затухания сигнала скорее эмпирические [3], то задача строгого расчета затухания плазменных колебаний в МНЧ весьма актуальна.

Полагалось, что в МНЧ сферической формы радиуса a , находящейся в среде с диэлектрической проницаемостью ϵ , внешнее магнитное поле равно нулю или пренебрежимо мало (рис. 1). Начало координат совпадает с источником электрического поля, координаты центра МНЧ определяются радиус-вектором \vec{R} . Пусть в МНЧ \vec{r}_j — радиус-вектор j -го электрона относительно ее центра, N_e — число электронов, $V = 4\pi a^3/3$ — ее объем, $n_e = N_e/V$ — средняя плотность электронов в частице.

Предполагается, что в отсутствие внешнего ЭМ поля электронный газ МНЧ находился в состоянии равновесия. Пусть в момент времени t_0 на МНЧ мгновенно воздействовало внешнее возмущающее электрическое поле $\vec{E}(\vec{R}, t)$, в результате чего на ее поверхности возникли дипольные плазменные колебания, и со временем локальная плотность электронного газа в МНЧ меняется, что приводит к излучению ЭМ волны, которое, в свою очередь, сопровождается силовым воздействием излучаемого поля на электроны МНЧ. Такое воздействие называется торможением излучения или силой трения Лоренца [8]. Наличие этой силы эквивалентно наличию внешнего эффективного электрического поля

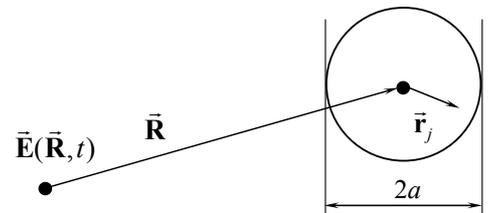


Рис. 1. МНЧ сферической формы радиуса a , находящаяся в среде с диэлектрической проницаемостью ϵ при воздействии внешнего возмущающего электрического поля $\vec{E}(\vec{R}, t)$.

напряженностью $\vec{E}_L(t)$, хотя источник его находится в центре наносферы [8]: $\vec{E}_L(t) = 2\ddot{\vec{D}}(t)/(3\varepsilon v^3)$, где $v = c/\sqrt{\varepsilon}$ — скорость света в данной среде; $\vec{D}(t)$ — дипольный момент МНЧ.

Предлагается исследование влияния силы трения Лоренца на затухание поверхностных плазменных колебаний в МНЧ сферической формы для определения ее оптимального радиуса $a_{\text{итд}}$.

Дипольный момент МНЧ $\vec{D}(\vec{R}, t) = e \int \vec{r} \rho(\vec{r}, t) d^3 r = e \vec{q}(\vec{R}, t) V$, при этом функция $\vec{q}(\vec{R}; t)$ удовлетворяет векторному уравнению для одного источника электрического поля

$$\frac{\partial^2 \vec{q}(\vec{R}, t)}{\partial t^2} + \frac{2}{\tau_\Phi} \frac{\partial \vec{q}(\vec{R}, t)}{\partial t} + \frac{\omega_p^2}{3\varepsilon} \vec{q}(\vec{R}, t) = \frac{en_e}{m} \vec{E}(\vec{R}, t),$$

где m — эффективная масса электрона;

ω_p — плазменная частота электронного газа;

$1/\tau_\Phi$ — коэффициент затухания плазменных колебаний за счет электрон-фононного взаимодействия.

Отсюда при $t > t_0$ можно получить уравнение, описывающее плазменные колебания, возникающие на поверхности МНЧ при наличии силы трения Лоренца,

$$\frac{\partial^2 \vec{q}(t)}{\partial t^2} + \frac{2}{\tau_\Phi} \frac{\partial \vec{q}(t)}{\partial t} + \frac{\omega_p^2}{3\varepsilon} \vec{q}(t) = \frac{2\omega_p^2 a^3}{9v^3 \varepsilon} \frac{\partial^3 \vec{q}(t)}{\partial t^3}. \quad (1)$$

Если предположить, что затухание плазменных колебаний достаточно мало, то в правой части уравнения (1) можно положить $\frac{\partial^3 \vec{q}(t)}{\partial t^3} \approx -\frac{\omega_p^2}{3\varepsilon} \frac{\partial \vec{q}(t)}{\partial t}$, и оно примет вид

$$\frac{\partial^2 \vec{q}(t)}{\partial t^2} + \frac{2}{\tau} \frac{\partial \vec{q}(t)}{\partial t} + \frac{\omega_p^2}{3\varepsilon} \vec{q}(t) = 0, \quad (2)$$

где $\frac{1}{\tau}$ — коэффициент затухания плазменных колебаний в МНЧ, $\frac{1}{\tau_\Phi} \approx \frac{v_F}{2\lambda_B} + \frac{v_F}{2a}$;

λ_B — длина свободного пробега электрона в объемном металле;

v_F — скорость электрона на поверхности Ферми [6].

Коэффициент затухания плазменных колебаний

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_\Phi} + \left(\frac{\omega_p^2}{3\varepsilon} \right)^2 \frac{a^3}{3v^3} \approx \frac{v_F}{2\lambda_B} + \frac{v_F}{2a} + \left(\frac{\omega_p^2}{3\varepsilon} \right)^2 \frac{a^3}{3v^3}; \quad (3)$$

Решением уравнения (2) при $t > t_0$ будет функция

$$\vec{q}(t) = \vec{A} \exp(i\omega_s t - t/\tau),$$

где ω_s — собственная частота дипольных плазменных колебаний на поверхности МНЧ;

\vec{A} — амплитудное значение функции $\vec{q}(\vec{R}; t)$, определяемая из начальных условий конкретной задачи.

Собственная частота дипольных плазменных колебаний

$$\omega_s = \sqrt{\frac{\omega_p^2}{3\varepsilon} - \frac{1}{\tau^2}}. \quad (4)$$

Из соотношения (3) видно, что величина $1/\tau$ существенно зависит от радиуса a наносферы (рис. 2) и принимает минимальное значение при

$$a = a_{\text{итд}} = \sqrt[4]{\frac{9v_F n^2 c^3}{2\omega_p^4}}, \quad (5)$$

где $n = \sqrt{\varepsilon}$ — показатель преломления окружающей МНЧ среды.

Таким образом, если $a > a_{i\dot{o}}$, то с увеличением радиуса МНЧ растет величина $1/\tau$, а следовательно, и затухание плазменных колебаний, т.е. оно в значительной степени обусловлено лоренцевским торможением излучения [8]; при $a < a_{i\dot{o}}$ величина $1/\tau$ растет с уменьшением радиуса МНЧ, основной вклад в затухание колебаний будет вносить рассеяние электронов на поверхности МНЧ, что согласуется с экспериментом [9, 10].

Для золотых, серебряных и медных наночастиц, находящихся в вакууме и в диоксиде кремния SiO_2 (табл. 1), получены значения радиуса $a_{i\dot{o}} \leq 10$ нм, что подтверждается экспериментом [9, 10], при этом расхождение расчетных значений с экспериментальными данными не превышает 6 %.

Таблица 1

Значения радиуса $a_{i\dot{o}}$ золотых, серебряных и медных наночастиц, помещенных в вакуум и диоксид кремния SiO_2

Окружающая среда	Показатель преломления среды, n	Материал МНЧ		
		Au	Ag	Cu
		$a_{i\dot{o}}, \text{ нм}$		
Вакуум	1	8,32	8,35	7,16
SiO_2	1,46	10,1	10,1	8,65

Согласно общей теории плазменных колебаний в МНЧ [6] максимальное поглощение ЭМ волн этими частицами происходит при частотах, совпадающих с частотами поверхностных плазменных колебаний. Из равенства (4) следует, что при $a > a_{i\dot{o}}$ с ростом радиуса МНЧ значения этих частот уменьшаются.

Вычислив по формуле (5) значения $a = a_{i\dot{o}}$ для золотых, серебряных и медных наночастиц, по формуле (3) можно найти соответствующие значения коэффициента $(1/\tau)_{\min}$ затухания плазменных колебаний в МНЧ, при котором затухание минимально (табл. 2). Приведенные данные также согласуются с экспериментальными данными для золотых наночастиц радиусом 6...13 нм [10]: коэффициенты $1/\tau$ затухания плазменных колебаний находятся в диапазоне $(0,67...1,11) \times 10^{14} \text{ с}^{-1}$.

Таблица 2

Значения коэффициента $(1/\tau)_{\min}$ затухания плазменных колебаний для золотых, серебряных и медных наночастиц радиуса $a_{i\dot{o}}$, помещенных в вакуум и диоксид кремния SiO_2

Окружающая среда	Коэффициент затухания $(1/\tau)_{\min}, \text{ с}^{-1}$	Материал МНЧ		
		Au	Ag	Cu
вакуум		$1,11 \cdot 10^{14}$	$1,24 \cdot 10^{14}$	$1,31 \cdot 10^{14}$
SiO_2		$1,07 \cdot 10^{14}$	$1,61 \cdot 10^{14}$	$1,70 \cdot 10^{14}$

В рамках RPA-метода выведены уравнения поверхностных плазменных колебаний в сферических МНЧ с учетом сил трения Лоренца (торможения излучением). Показано, что затухание этих колебаний существенно зависит от радиуса наночастиц. Для сферических золотых, серебряных и медных наночастиц, помещенных в разные среды, рассчитаны величины радиусов $a_{i\dot{o}}$, при которых затухание поверхностных плазменных колебаний будет минимальным, что подтверждается экспериментом: расхождение расчетных значений $a_{i\dot{o}}$ с экспериментальными данными не превышает 6 %.

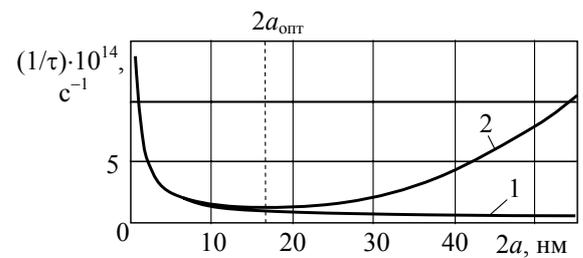


Рис. 2. Зависимость коэффициента затухания поверхностных плазменных колебаний от радиуса a серебряных наночастиц сферической формы, находящихся в вакууме, без учета (1) и с учетом силы трения Лоренца (2)

Литература

1. Степанов, А.Л. Оптические свойства металлических наночастиц, синтезированных в полимере методом ионной имплантации / А.Л. Степанов // Журн. техн. физики. — 2004. — Т. 74, вып. 2. — С. 1 — 12.
2. Chemistry and Properties of Nanocrystals of Different Shapes / C. Burda, X. Chen, R. Narayanan, M.A. El-Sayed // Chem. Rev. — 2005. — Vol. 105. — P. 1025 — 1102.
3. Brongersma, M.L. Electromagnetic energy transfer and switching in nanoparticle chain arrays below the diffraction limit / M.L. Brongersma, J.W. Hartman, H.A. Atwater // Phys. Rev. B — 2000. — Vol. 62, № 24. — P. 356 — 359.
4. Photochemistry on Metal Nanoparticles / K. Watanabe, D. Menzel, N. Nilius, H.-J. Freund // Chem. Rev. — 2006. — Vol. 106. — P. 4301 — 4320.
5. Пайнс, Д. Элементарные возбуждения в твёрдых телах / Д. Пайнс. — М.: Мир, 1965. — 383 с.
6. Яцак, Л. К теории плазменных колебаний в металлических наночастицах / Л. Яцак, Ю.П. Красный, А.О. Чепок // Физика низких температур. — 2009. — Т. 35, №5. — С. 491 — 502.
7. Чепок, А.О. Затухание электромагнитного сигнала, проходящего по линейному массиву из наночастиц золота / А.О. Чепок // Вісник ЧДТУ. — 2008. — №3. — С. 24 — 27.
8. Ландау, Л.Д. Теория поля / Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. — М.: Наука, 1988. — 512 с.
9. Decay times of surface plasmon excitation in metal nanoparticles by persistence spectral hole burning / Stietz F., Bosbach I., Wenzel T., Vartanyan T., Goldmann A., Träger F. // Phys. Rev. Lett. — 2000. — Vol. 84. — P. 5644 — 5647.
10. Dephasing times of surface plasmon excitation in Au nanoparticles determined by persistent spectral hole burning / Ziegler T., Hendrich C., Hubenthal F., Vartanyan T., Träger F. // Chemical Physics Letters — 2004. — Vol. 386. — P. 319 — 324.

Рецензент д-р техн. наук, проф. Одес. нац. политехн. ун-та Куценко А.Н.

Поступила в редакцию 1 июля 2009 г.