

К теории плазменных колебаний в металлических наночастицах

Л. Яцак¹, Ю.П. Красный^{1,2}, А.О. Чепок²

¹*Институт Физики, Вроцлавский политехнический университет,
наб. Высянского, 27, Вроцлав, 50-370, Польша.*

²*Международный гуманитарный университет, Фонтанская дорога, 33, г. Одесса, Украина
E-mail: ch_a_o@mail.ru*

Статья поступила в редакцию 22 сентября 2008 г., после переработки 12 января 2009 г.

В «приближении хаотических фаз» получены уравнения, описывающие поведение плазменных колебаний, которые могут возникнуть как на поверхности, так и внутри металлических сферических наночастиц. Найдены частоты всех собственных плазменных колебаний, возникающих на поверхности и в объеме частицы. Показано, что объемные плазменные колебания могут вызвать вынужденные колебания на поверхности наночастицы. Определено, какое влияние оказывают плазменные колебания на оптические свойства диэлектрической среды, в которой находятся металлические наночастицы.

В «наближенні хаотичних фаз» отримано рівняння, що описують поведінку плазмових коливань, які можуть виникнути як на поверхні, так і усередині металевих сферичних наночастинок. Знайдено частоти всіх власних плазмових коливань, що виникають на поверхні та в об'ємі частинки. Показано, що об'ємні плазмові коливання можуть викликати змушені коливання на поверхні наночастинок. Визначено, який вплив роблять плазмові коливання на оптичні властивості діелектричного середовища, у якому перебувають металеві наночастинок.

PACS: 78.67.Bf Нанокристаллы и наночастицы;
73.20.Mf Коллективные возбуждения;
71.10.Sa Электронный газ, ферми-газ;
77.22.Ch Диэлектрическая проницаемость.

Ключевые слова: плазмоны, металлические наночастицы, диэлектрическая проницаемость.

1. Введение

Изучение оптических свойств малых металлических частиц, кроме чисто научного интереса, имеет большое прикладное значение. Например, металлические частицы, находящиеся в полупроводнике, существенно влияют на поглощение света в этом полупроводнике, что приводит к повышению возникающего в нем фототока [1,2]. Нанося на твердую поверхность краску, которая содержит металлические частицы, можно существенно менять поглощение и отражение электромагнитных волн в определенном диапазоне частот.

Следует отметить, что оптические свойства малых металлических частиц исследуются сравнительно давно и полученные результаты достаточно полно отражены в работах [3–7]. Оказывается, что оптические свойства металлических частиц в основном определя-

ются коллективными колебаниями плотности газа электронов проводимости, которые возникают вследствие кулоновского взаимодействия электронов между собой и с ионной подсистемой. Эти колебания называются плазменными колебаниями. Теория плазменных колебаний в массивных металлических образцах построена Бомом и Пайнсом и развита в ряде последующих работ [8].

В настоящей работе сделана попытка, используя «приближение хаотических фаз», обобщить результаты, полученные Бомом и Пайнсом, на случай металлических частиц сферической формы.

2. Постановка задачи

Предположим, что металлический шар радиусом a находится в вакууме, а металл, из которого сделан этот

шар, является простым. Согласно современным представлениям, простой металл представляет собой систему, состоящую из положительно заряженных ионов и электронов проводимости; электрон-ионное взаимодействие в таких металлах описывается слабым локальным псевдопотенциалом [9,10]. К простым металлам с достаточной хорошей точностью можно отнести щелочные, поливалентные и благородные металлы. Поэтому для описания поведения валентных электронов простых металлов можно воспользоваться моделью, в которой периодически распределенный заряд ионов заменен равномерно размазанным по всему объему металлического шара положительным компенсирующим зарядом. В такой модели валентные электроны ведут себя почти как свободные, т.е. периодический потенциал можно рассматривать как малое возмущение. В пределах рассматриваемой модели гамильтониан валентных электронов простых металлов \hat{H}_e имеет вид:

$$\hat{H}_e = \sum_{i=1}^{N_e} \left(-\frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2m} \right) + W. \quad (1)$$

Первое слагаемое представляет собой оператор кинетической энергии электронного газа, а величина W является потенциальной энергией взаимодействия электронов между собой и с положительно заряженным фоном. Если в выражении для W перейти к фурье-представлению, то эта величина принимает вид:

$$W = \frac{1}{2} \sum_{\substack{j,j' \\ (j \neq j')}} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_{j'}|} + \sum_{j=1}^{N_e} e^2 \int \frac{n_e(\mathbf{r}) d^3r}{|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}|} + \Delta E = \frac{e^2}{4\pi^2} \int \frac{f(\mathbf{k})}{k^2} d^3k, \quad (2)$$

где

$$f(\mathbf{k}) = [\hat{\rho}^+(\mathbf{k})\hat{\rho}(\mathbf{k}) - N_e] - [\tilde{n}_e(\mathbf{k})(\hat{\rho}^+(\mathbf{k}) + \hat{\rho}(\mathbf{k})) - 2\tilde{n}_e(\mathbf{k})] + [\tilde{n}_e^+(\mathbf{k}) \cdot \tilde{n}_e(\mathbf{k}) - \tilde{n}_e(\mathbf{k})]. \quad (3)$$

В выражениях (1)–(3) величины \mathbf{r}_j и m представляют собой радиус-векторы и массы электронов проводимости соответственно, а величина $N_e = n_e V$ равна числу электронов проводимости, находящихся в металлическом шаре объемом V . Кроме того, в формулах (2) и (3) учтено, что:

$$n_e(\mathbf{r}) = n_e \theta(a-r) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int \tilde{n}_e(\mathbf{k}) \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}) d^3k; \\ \hat{\rho}(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^{N_e} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int \hat{\rho}(\mathbf{k}) \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}) d^3k; \\ \frac{1}{r} = \frac{4\pi}{(2\pi)^3} \int \frac{\exp(i\mathbf{k}\mathbf{r})}{k^2} d^3k; \quad \theta(a-r) = \begin{cases} 1; & \text{при } (r < a); \\ 0; & \text{при } (r > a). \end{cases}$$

Первое слагаемое в (3) описывает взаимодействие электронов между собой, второе — взаимодействие электронов с положительно заряженным фоном, а последнее слагаемое представляет собой электростатическую энергию положительно заряженного фона.

Так как $\lim_{\mathbf{k} \rightarrow 0} \hat{\rho}(\mathbf{k}) = N_e$, $\lim_{\mathbf{k} \rightarrow 0} \tilde{n}_e(\mathbf{k}) = N_e$, то $\lim_{\mathbf{k} \rightarrow 0} f(\mathbf{k}) = 0$, т.е. в (2) интегрирование производится в смысле главного значения.

При переходе к объемному кристаллу (т.е. при $a \rightarrow \infty$ и переходе к периодическим граничным условиям) величина $\tilde{n}_e(\mathbf{k}) = N_e \delta_{0\mathbf{k}}$ и

$$W = \frac{2\pi e^2}{V} \sum_{\mathbf{k}} \frac{f(\mathbf{k})}{k^2} = \frac{2\pi e^2}{V} \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \frac{(\hat{\rho}^+(\mathbf{k}) \cdot \hat{\rho}(\mathbf{k}) - N_e)}{k^2},$$

т.е. для потенциальной энергии W объемного кристалла получаем известное выражение (см. [8]). Зная гамильтониан \hat{H}_e , из уравнения Шредингера $i\hbar(\partial\Phi_e/\partial t) = \hat{H}_e\Phi_e$ можно найти волновую функцию $\Phi_e(t)$, описывающую поведение электронного газа. Тогда средняя плотность $\rho(\mathbf{r}, t)$ электронов в точке \mathbf{r} и в момент времени t будет определяться выражением

$$\rho(\mathbf{r}, t) = \left\langle \Phi_e(t) \left| \sum_{j=1}^{N_e} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) \right| \Phi_e(t) \right\rangle.$$

Чтобы получить уравнение для функции $\rho(\mathbf{r}, t)$, первоначально получим уравнение для ее фурье-образа:

$$\tilde{\rho}(\mathbf{k}, t) = \int \rho(\mathbf{r}, t) \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{r}) d^3r = \langle \Phi_e(t) | \hat{\rho}(\mathbf{k}) | \Phi_e(t) \rangle, \quad (4)$$

где $\hat{\rho}(\mathbf{k}) = \sum_{j=1}^{N_e} \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{r}_j)$.

Уравнение движения для оператора $\hat{\rho}(\mathbf{k})$ можно найти с помощью обычных соотношений:

$$\frac{d^2 \hat{\rho}(\mathbf{k})}{dt^2} = \hat{\rho}(\mathbf{k}) = \frac{1}{(i\hbar)^2} \{ [\hat{\rho}(\mathbf{k}); \hat{H}_e]; \hat{H}_e \} = \\ = - \sum_{j=1}^{N_e} \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{r}_j) \left[-\frac{\hbar^2}{m^2} (\mathbf{k}\nabla_j) + \frac{\hbar^2 k^2}{m} i \mathbf{k}\nabla_j + \frac{\hbar^2 k^4}{4m^2} \right] + \\ + \frac{4\pi e^2}{8\pi^3 m} \int \hat{\rho}(\mathbf{k}-\mathbf{q}) \frac{(\mathbf{k}\mathbf{q})}{q^2} \tilde{n}_e(\mathbf{q}) d^3q - \\ - \frac{4\pi \cdot e^2}{8\pi^3 m} \int \hat{\rho}(\mathbf{k}-\mathbf{q}) \frac{(\mathbf{k}\mathbf{q})}{q^2} \hat{\rho}(\mathbf{q}) d^3q. \quad (5)$$

Введем оператор флуктуации плотности электронного газа:

$$\delta\hat{\rho}(\mathbf{k}) = \hat{\rho}(\mathbf{k}) - \tilde{n}_e(\mathbf{k}). \quad (6)$$

Уравнение для этого оператора можно получить, подставив (6) в (5):

$$\begin{aligned} \delta\hat{\rho}(\mathbf{k}) = & -\sum_{j=1}^{N_e} \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{r}_j) \left[-\frac{\hbar^2}{m^2} (\mathbf{k}\nabla_j)^2 + \frac{\hbar^2 k^2}{m^2} i\mathbf{k}\nabla_j + \frac{\hbar^2 k^4}{4m^2} \right] - \\ & -\frac{4\pi e^2}{8\pi^3 m} \int \tilde{n}_e(\mathbf{k}-\mathbf{q}) \frac{(\mathbf{k}\cdot\mathbf{q})}{q^2} \delta\hat{\rho}(\mathbf{q}) d^3q - \frac{4\pi e^2}{8\pi^3 m} \int \delta\hat{\rho}(\mathbf{k}-\mathbf{q}) \frac{(\mathbf{k}\cdot\mathbf{q})}{q^2} \delta\hat{\rho}(\mathbf{q}) d^3q. \end{aligned}$$

Произведем квантово-механическое усреднение левой и правой частей данного равенства и учтем, что

$$\delta\tilde{\rho}(\mathbf{k}, t) = \langle \Phi_e | \delta\hat{\rho}(\mathbf{k}) | \Phi_e \rangle = \tilde{\rho}(\mathbf{k}, t) - \tilde{n}_e(\mathbf{k}); \quad \frac{\partial^2}{\partial t^2} \delta\tilde{\rho}(\mathbf{k}, t) = \langle \Phi_e | \delta\hat{\rho}(\mathbf{k}) | \Phi_e \rangle.$$

Тогда

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \delta\tilde{\rho}(\mathbf{k}, t) = & -\left\langle \Phi_e \left| \sum_{j=1}^{N_e} \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{r}_j) \left[-\frac{\hbar^2}{m^2} (\mathbf{k}\cdot\nabla_j)^2 + \frac{\hbar^2 k^2}{m^2} i\mathbf{k}\cdot\nabla_j + \frac{\hbar k^4}{4m^2} \right] \right| \Phi_e \right\rangle - \\ & -\frac{4\pi \cdot e^2}{8\pi^3 m} \left\{ \int \tilde{n}_e(\mathbf{k}-\mathbf{q}) \frac{(\mathbf{k}\cdot\mathbf{q})}{q^2} \delta\tilde{\rho}(\mathbf{k}, t) \cdot d^3q - \int \frac{(\mathbf{k}\cdot\mathbf{q})}{q^2} \langle \Phi_e | \delta\hat{\rho}(\mathbf{k}-\mathbf{q}) \cdot \delta\hat{\rho}(\mathbf{q}) | \Phi_e \rangle \cdot d^3q \right\}. \end{aligned} \quad (7)$$

Полученное уравнение можно значительно упростить, если предположить, что функция $\delta\rho(\mathbf{r}, t)$ медленно меняется на расстояниях порядка межатомного. Это означает, что в (7) следует учесть, что: $(k^2/k_{TF}^2) \ll 1$, где $k_{TF}^2 = 2m\varepsilon_F/\hbar^2 = m^2 v_F^2/\hbar^2$ (ε_F — энергия Ферми, а v_F — скорость электронов на поверхности Ферми). Тогда первое слагаемое правой части уравнения (7) будет порядка

$$\frac{\hbar^2 k^2}{m^2} k_{TF}^2 \delta\tilde{\rho}(\mathbf{k}, t) = k^2 v_F^2 \delta\tilde{\rho}(\mathbf{k}, t);$$

второе слагаемое — порядка

$$\frac{\hbar^2 k^3}{m^2} k_{TF} \delta\tilde{\rho}(\mathbf{k}, t) = \frac{k}{k_{TF}} k^2 v_F^2 \delta\tilde{\rho}(\mathbf{k}, t);$$

а третье — порядка

$$\frac{\hbar^2 k^2}{4m^2} \delta\tilde{\rho}(\mathbf{k}, t) = \frac{k^2}{4k_{TF}^2} k^2 v_F^2 \delta\tilde{\rho}(\mathbf{k}, t).$$

Следовательно, второе и третье слагаемые представляют собой малую поправку к первому, и их в первом приближении можно не учитывать.

Последнее слагаемое правой части уравнения (7) порядка произведения двух функций $\delta\tilde{\rho}(\mathbf{k}, t)$. Полагая, что флуктуации плотности $\delta\rho(\mathbf{r}, t)$ малы по сравнению с n_e (т.е. $\delta\rho(\mathbf{r}, t)/n_e \ll 1$), определяем, что последнее слагаемое будет мало по сравнению с предпоследним слагаемым правой части (7), и в первом приближении им также можно пренебречь. Данное приближение впервые было предложено Бомом и Пайнсом для объемного металла и получило название «приближение хаотических фаз» (RPA) [8].

Исходя из сферической симметрии первое слагаемое правой части (7) может быть представлено в виде:

$$\begin{aligned} \left\langle \Phi_e \left| \sum_{j=1}^{N_e} \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{r}_j) \frac{\hbar^2}{m^2} (\mathbf{k}\cdot\nabla_j)^2 \right| \Phi_e \right\rangle & \approx \\ & \approx \frac{2k^2}{3m} \left\langle \Phi_e \left| \sum_{j=1}^{N_e} \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{r}_j) \frac{\hbar^2 \nabla_j^2}{2m^2} \right| \Phi_e \right\rangle. \end{aligned}$$

С учетом вышесказанного, уравнение (7) значительно упрощается. В полученном уравнении перейдем к \mathbf{r} -представлению. Для этого его левую и правую стороны умножим на $(2\pi)^{-3} \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r})$ и проинтегрируем по \mathbf{k} :

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \delta\rho(\mathbf{r}, t) = & \frac{2}{3m} \nabla^2 \left\langle \Phi_e \left| \sum_{j=1}^{N_e} \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}_j) \left(-\frac{\hbar^2 \nabla_j^2}{2m} \right) \right| \Phi_e \right\rangle + \\ & + \frac{\omega_p^2}{4\pi} \nabla \left[\theta(a-r) \nabla \int \frac{d^3r_1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}_1|} \delta\rho(\mathbf{r}_1, t) \right]. \end{aligned} \quad (8)$$

Согласно приближению Томаса–Ферми, средняя плотность кинетической энергии электронного газа равна (см. [5]):

$$\begin{aligned} \left\langle \Phi_e \left| \sum_{j=1}^{N_e} \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}_j) \left(-\frac{\hbar^2 \nabla_j^2}{2m} \right) \right| \Phi_e \right\rangle & \approx \frac{3}{5} (3\pi^2)^{2/3} \frac{\hbar^2}{2m} \rho^{5/3}(\mathbf{r}, t) = \\ & = \frac{3}{5} (3\pi^2)^{2/3} \frac{\hbar^2}{2m} [n_e \theta(a-r) + \delta\rho(\mathbf{r}, t)]^{5/3} = \end{aligned}$$

$$= \frac{3}{5} (3\pi^2)^{2/3} \frac{\hbar^2}{2m} n_e^{5/3} \theta(a-r) \left[1 + \frac{5}{3} \frac{\delta\rho(\mathbf{r}, t)}{n_e} + \dots \right].$$

Ограничившись в данном выражении первыми двумя слагаемыми (приближение RPA) и учитывая, что

$$\nabla\theta(a-r) = -\frac{\mathbf{r}}{r} \delta(a-r) = -\frac{\mathbf{r}}{r} \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \delta(a+\varepsilon-r),$$

где $\delta(a-r)$ – δ -функция Дирака, уравнение (8) можно представить в виде:

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \delta\rho(\mathbf{r}, t) = & \left[\frac{2\varepsilon_F}{3m} \nabla^2 \delta\rho(\mathbf{r}, t) - \omega_p^2 \delta\rho(\mathbf{r}, t) \right] \cdot \theta(a-r) - \frac{2}{3m} \nabla \cdot \left\{ \left[\frac{3\varepsilon_F}{5} n_e + \varepsilon_F \delta\rho(\mathbf{r}, t) \right] \cdot \frac{\mathbf{r}}{r} \times \right. \\ & \left. \times \delta(a+\varepsilon-r) \right\} - \left[\frac{2\varepsilon_F}{3m} \cdot \frac{\mathbf{r}}{r} \cdot \nabla \delta\rho(\mathbf{r}, t) + \frac{\omega_p^2}{4\pi} \cdot \frac{\mathbf{r}}{r} \cdot \nabla \int \frac{d^3 r_1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}_1|} \cdot \delta\rho(\mathbf{r}_1, t) \right] \cdot \delta(a+\varepsilon-r), \end{aligned} \quad (9)$$

здесь $\varepsilon \rightarrow 0$, а $\omega_p = \sqrt{(4\pi e^2 n_e)/m}$ — плазменная частота электронного газа.

Из уравнения (9) видно, что его решение должно иметь вид:

$$\delta\rho(\mathbf{r}, t) = \begin{cases} \delta\rho_1(\mathbf{r}, t), & \text{при } (r < a); \\ \delta\rho_2(\mathbf{r}, t), & \text{при } (r > a), \end{cases}$$

а это означает, что уравнению (9) соответствует система двух уравнений:

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \delta\rho_1(\mathbf{r}, t) = & \frac{v_F^2}{3} \nabla^2 \delta\rho_1(\mathbf{r}, t) + \omega_p^2 \delta\rho_1(\mathbf{r}, t) \text{ при } r < a; \quad (10) \\ \frac{\partial^2}{\partial t^2} \delta\rho_2(\mathbf{r}, t) = & -\frac{2}{3m} \nabla \cdot \left\{ \left[\frac{3\varepsilon_F}{5} n_e + \varepsilon_F \cdot \delta\rho_2(\mathbf{r}, t) \right] \cdot \frac{\mathbf{r}}{r} \delta(a+\varepsilon-r) \right\} - \\ & - \left\{ \frac{2\varepsilon_F}{3m} \cdot \frac{\mathbf{r}}{r} \cdot \nabla \delta\rho_2(\mathbf{r}, t) + \frac{\omega_p^2}{4\pi} \cdot \frac{\mathbf{r}}{r} \cdot \nabla \int \frac{d^3 r_1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}_1|} \cdot [\theta(a-r) \delta\rho_1(\mathbf{r}_1, t) + \theta(r-a) \delta\rho_2(\mathbf{r}_2, t)] \right\} \delta(a+\varepsilon-r) \end{aligned}$$

при $r > a$ и $\varepsilon \rightarrow 0$. (11)

Уравнение (10) описывает поведение электронов, находящихся внутри наночастицы, а уравнение (11) — поведение электронов, вышедших из частицы и находящихся на его внешней поверхности. Определив из этих уравнений $\delta\rho(\mathbf{r}, t)$, можно найти плотность электронного газа в металлической сфере:

$$\rho(\mathbf{r}, t) = n_e \theta(a-r) + \delta\rho(\mathbf{r}, t) = \begin{cases} n_e + \delta\rho_1(\mathbf{r}, t), & \text{при } (r < a); \\ \delta\rho_2(\mathbf{r}, t), & \text{при } (r > a). \end{cases} \quad (12)$$

Полагаем, что при $t < 0$ электронный газ находился в равновесном состоянии. В момент $t = 0$ произошло мгновенное, δ -образное возмущение системы, например, возник и мгновенно исчез избыточный заряд или возникло и мгновенно исчезло внешнее электрическое поле [8]. В результате такого возмущения электронная плазма выходит из равновесия, следовательно, в ней около равновесного распределения плотности электронов возникают колебания плотности электрического заряда, т.е. возникают плазменные колебания.

Поэтому к уравнениям (10) и (11) следует добавить следующие начальные условия:

- 1) функция $\delta\rho(\mathbf{r}, t)$ не должна зависеть от времени при $t \leq 0$ и должна быть сферически симметричной;
- 2) функция $\delta\rho(\mathbf{r}, t) < \infty$ при $t \rightarrow \infty$.

Исходя из данных начальных условий, решение уравнений (10) и (11) следует искать в виде

$$\begin{aligned} \delta\rho_1(\mathbf{r}, t) = & n_e (f_1(r) + F(\mathbf{r}, t)) \quad \text{при } r < a; \\ \delta\rho_2(\mathbf{r}, t) = & \sigma(\Omega, t) \delta(r + \varepsilon' - a) + n_e f_2(r). \quad \text{при } r > a \text{ и } \varepsilon' \rightarrow 0 \end{aligned} \quad (13)$$

Функции $F(\mathbf{r}, t)$ и $\sigma(\Omega, t)$ удовлетворяют следующим начальным условиям:

$$F(\mathbf{r}, t)|_{t \leq 0} = 0; \quad \sigma(\Omega, t)|_{t \leq 0} = 0. \quad (14)$$

Функции $f_1(r)$ и $f_2(r)$ являются сферически симметричными, а величина $\Omega = (\theta, \varphi)$ определяет направляющие углы вектора \mathbf{r} .

К данным начальным условиям необходимо также добавить следующие граничные условия:

$$f_1(r)|_{r=0} < \infty; (1 + f_1(r))|_{r=a} = f_2(r)|_{r=a},$$

$$F(\mathbf{r}, t)|_{r=0} < \infty, \quad (15)$$

$$F(\mathbf{r}, t)|_{r=a} = 0 \quad (16)$$

и условие электронейтральности системы: $\int \rho(\mathbf{r}, t) d^3r = N_e$. Тогда решение системы уравнений (10) и (11) при $t > 0$ будет иметь вид (см. Приложение):

$$f_1(\mathbf{r}) = -\frac{k_{TF} a + 1 - \exp(-2k_{TF} r)}{2k_{TF} r \exp(k_{TF}(a-r))}, \quad \text{при } r < a;$$

$$f_2(\mathbf{r}) = \left[k_{TF} a - \frac{k_{TF} a + 1}{2} (1 - \exp(-2k_{TF} a)) \right] \times$$

$$\times \frac{\exp(-k_{TF}(r-a))}{k_{TF} r} \quad \text{при } r > a; \quad (17)$$

$$F(\mathbf{r}, t) = \sum_{l=1}^{\infty} \sum_{m=-l}^{+l} \sum_{n=1}^{\infty} A_{lm} j_l(k_{nl} r) Y_{lm}(\Omega) \sin(\omega_{nl} t), \quad (18)$$

$$\sigma(\Omega, t) = \sum_{l=1}^{\infty} \sum_{m=-l}^{+l} \frac{B_{lm}}{a^2} Y_{lm}(\Omega) \sin(\omega_{0l} t) +$$

$$+ \sum_{l=1}^{\infty} \sum_{m=-l}^{+l} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{A_{lm}(l+1)\omega_p^2}{l\omega_p^2 - (2l+1)\omega_{nl}^2} \times$$

$$\times Y_{lm}(\Omega) n_e \int_0^a \frac{r_1^{l+2} dr_1}{a^{l+2}} j_l(k_{nl} r_1) \sin(\omega_{nl} t). \quad (19)$$

Здесь $j_l(\xi) = \sqrt{\pi/\xi} I_{n+1/2}(\xi)$ — сферическая функция Бесселя; $Y_{lm}(\Omega)$ — сферическая функция; $k_{TF} = \sqrt{6\pi n_e e^2/\epsilon_F} = \sqrt{3\omega_p^2/v_F^2}$ — обратный радиус Томаса-Ферми; X_{nl} — корни функции $j_l(\xi)$; $\omega_{nl} = \omega_p \sqrt{1 + X_{nl}^2/(k_{TF}^2 a^2)}$ — частоты собственных плазменных колебаний, возникающих внутри металлического шара; $\omega_{0l} = \omega_p \sqrt{l/(2l+1)}$ — частоты собственных плазменных колебаний, возникающих на поверхности металлического шара; $k_{nl} = X_{nl}/a$. Произвольные постоянные A_{lm} и B_{lm} определяются из условий поставленной задачи.

Таким образом, неравновесная плотность электронного газа, согласно (12), может быть представлена в виде

$$\rho(\mathbf{r}, t) = \rho_0(r) + \rho_1(\mathbf{r}, t), \quad (20)$$

$$\text{где } \rho_0(r) = \begin{cases} n_e(1 + f_1(r)) & \text{при } (r < a), \\ n_e f_2(r) & \text{при } (r > a); \end{cases}$$

$$\rho_1(\mathbf{r}, t) = \begin{cases} n_e F(\mathbf{r}, t) & \text{при } (r < a); \\ \sigma(\Omega, t) \delta(a + \epsilon' - r) & \text{при } (r > a); \epsilon' \rightarrow 0, \end{cases}$$

$\rho_0(r)$ представляет собой равновесное распределение электронов в металлическом шаре. Графики данной функции представлены на рис.1 для разных значений величины $k_{TF} a$. Эти графики качественно согласуются с графиками, полученными с помощью численных методов (см. [5]).

Функция $\rho_1(\mathbf{r}, t)$ описывает колебания плотности электронного газа. При этом функция $F(\mathbf{r}, t)$ описывает собственные плазменные колебания, возникающие внутри шара (объемные плазменные колебания). Функция $\sigma(\Omega, t)$ описывает плазменные колебания на поверхности шара (поверхностные плазменные колебания). Первое слагаемое в выражении (19) для $\sigma(\Omega, t)$ описывает собственные колебания, а второе слагаемое — вынужденные колебания, возникающие на поверхности шара под действием объемных плазмонов. Частоты собственных поверхностных плазменных колебаний определяются выражением $\omega_{0l} = \omega_p \sqrt{l/(2l+1)}$, что согласуется с выражениями, ранее полученными в работах [5, 11]. При $l = 1$ имеем дело с дипольными плазменными колебаниями. Частота этих колебаний совпадает с частотой Mie: $\omega_{01} = \omega_p/\sqrt{3}$.

Если металлическая частица находится в диэлектрической среде с проницаемостью $\epsilon_0 > 1$, то ее характерной особенностью является зависимость собственных частот поверхностных плазменных колебаний от диэлектрической проницаемости окружающей среды. Действительно, если учесть, что энергия взаимодействия положительного фона с электронами, находящимися внутри шара, в ϵ_0 раз больше, чем та же энергия для электронов, находящихся вне шара, то уравнение (11) следует обобщить и оно принимает вид:

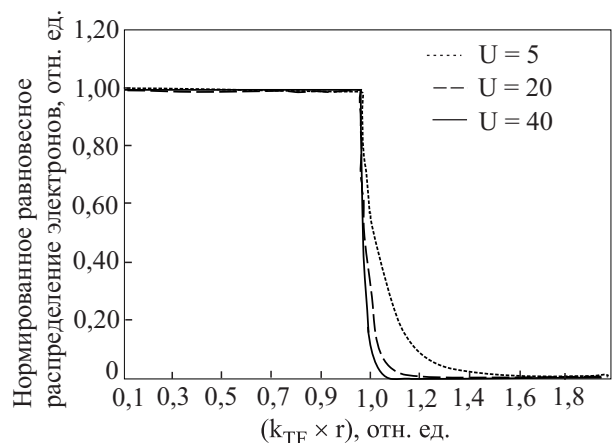


Рис. 1. Зависимость $\rho_0(k_{TF} a)/n_e$ равновесного распределения электронов в металлической сферической частице, нормированного на концентрацию носителей, от «безразмерного радиуса» $k_{TF} r$ для разных величин $k_{TF} a = U$, где a — радиус наночастицы.

$$\frac{\partial^2}{\partial t^2} \delta \rho_2(\mathbf{r}, t) = -\frac{2}{3m} \nabla \left\{ \left[\frac{3\varepsilon_F n_e}{5} + \varepsilon_F \delta \rho_2(\mathbf{r}, t) \right] \frac{\mathbf{r}}{r} \delta(a + \varepsilon - r) \right\} - \left\{ \frac{2\varepsilon_F}{3m} \frac{\mathbf{r}}{r} \cdot \nabla \delta \rho_2(\mathbf{r}, t) + \frac{\omega_p^2}{4\pi} \frac{\mathbf{r}}{r} \cdot \nabla \int \frac{d^3 r_1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_1|} \left[\theta(a - r_1) \delta \rho_1(\mathbf{r}_1, t) + \frac{\theta(r_1 - a)}{\varepsilon_0} \delta \rho_2(\mathbf{r}_2, t) \right] \right\} \delta(a + \varepsilon - r). \quad (21)$$

Из этого соотношения непосредственно следует, что собственная частота поверхностных плазмонов имеет вид $\omega_{0l} = \omega_p / \sqrt{(\varepsilon_0/l)(l+1)}$.

С другой стороны, из теории Мие (см. [7]), рассматривающей сечения поглощения и рассеяния плоской электромагнитной волны сферическими металлическими частицами, следует, что пики поглощения света обуславливаются возбуждением поверхностных плазменных колебаний с частотами $\omega_{0l} = \omega_p / \sqrt{1 + (\varepsilon_0/l)(l+1)}$. Наконец, если $\text{Re}(\varepsilon_a) \neq 1$ (ε_a — диэлектрическая проницаемость металлической частицы), то это уравнение обобщается и принимает следующий вид (см. [7]): $\omega_{0l} = \omega_p / \sqrt{\varepsilon_a + (\varepsilon_0/l)(l+1)}$, величина ε_a подбирается из сравнения теории с экспериментом.

3. Влияние металлических наночастиц на оптические свойства диэлектрической среды

Рассмотрим, какое влияние оказывают на оптические свойства диэлектрической среды металлические сферические частицы, находящиеся в ней. Предположим, что N_s металлических частиц радиусом a случайным образом размещены в объеме V , который заполнен диэлектриком с проницаемостью, совпадающей с электростатической диэлектрической постоянной $\varepsilon_0 > 1$.

Рассмотрим случай, когда частицы не взаимодействуют между собой, а металл, находящийся в них, является простым. Тогда электронный гамильтониан всех частиц, находящихся в диэлектрике, может быть представлен в виде: $\hat{H}_s = \sum_{l=1}^{N_s} \hat{H}_e(\mathbf{r}_l)$, где \mathbf{r}_l — радиус-вектор

центра l -го металлического шара, а $\hat{H}_e(\mathbf{r}_l)$ является гамильтонианом электронов l -го шара. Следовательно, волновая функция, описывающая поведение электронной подсистемы всех сферических частиц, должна иметь вид: $\Phi_s = \prod_{l=1}^{N_s} \Phi_e^{(l)}$, где $\Phi_e^{(l)}$ — волновая функция, описывающая поведение электронов l -го шара и удовлетворяющая уравнению $i\hbar \frac{\partial \Phi_e^{(l)}}{\partial t} = \hat{H}_e^{(l)} \Phi_e^{(l)}$. Плотность электронного газа N_s металлических сферических частиц в точке \mathbf{r} и в момент времени t определяется

выражением $\rho_s(\mathbf{r}, t) = \sum_{l=1}^{N_s} \rho(\mathbf{r} - \mathbf{r}_l, t)$, где $\rho(\mathbf{r} - \mathbf{r}_l, t)$ —

вклад в плотность электронного газа N_s металлических частиц от частицы, центр которой находится в точке \mathbf{r}_l : $\rho(\mathbf{r} - \mathbf{r}_l, t) = \left\langle \Phi_e^{(l)} \left| \sum_{j=1}^{N_e} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_l - \mathbf{r}_j) \right| \Phi_e^{(l)} \right\rangle$. Отсюда

фурье-образ функции $\rho_s(\mathbf{r}, t)$ будет равен:

$$\begin{aligned} \tilde{\rho}_s(\mathbf{k}, \omega) &= \frac{1}{(2\pi)^4} \int dt \int d^3 r \rho_s(\mathbf{r}, t) \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{r} + i\omega t) = \\ &= \tilde{\rho}(\mathbf{k}, \omega) \sum_{l=1}^{N_s} \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{r}_l), \end{aligned}$$

где $\tilde{\rho}(\mathbf{k}, \omega)$, согласно (38), (36) и (37), имеет вид $\tilde{\rho}(\mathbf{k}, \omega) = \tilde{\rho}_0(\mathbf{k})\delta(\omega) + \tilde{\rho}_1(\mathbf{k}, \omega)$. Здесь

$$\tilde{\rho}_0(\mathbf{k}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int \rho_0(r) \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{r}) d^3 r;$$

$$\begin{aligned} \tilde{\rho}_1(\mathbf{k}, \omega) &= \frac{1}{(2\pi)^3} \sum_{l=1}^{\infty} \sum_{m=-l}^{+l} B_{lm} \int Y_{lm}(\Omega'_1) \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{a}) d\Omega'_1 \frac{\delta(\omega + \omega_{0l}) - \delta(\omega - \omega_{0l})}{2i} + \\ &+ \frac{1}{(2\pi)^3} \sum_{l=1}^{\infty} \sum_{m=-l}^{+l} \sum_{n=1}^{\infty} A_{lm} \left\{ n_e \frac{(l+1)\omega_p^2}{l\omega_p^2 - (2l+1)\omega_{nl}^2} \int_0^a \frac{r_1^{l+2} dr_1}{a^l} j_l(k_{nl}r_1) \int Y_{lm}(\Omega'_1) \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{a}) d\Omega'_1 + \right. \\ &\left. + n_e \int_0^a r_1^2 dr_1 \int d\Omega_1 \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{r}_1) j_l(k_{nl}r_1) Y_{lm}(\Omega_1) \right\} \frac{\delta(\omega + \omega_{nl}) - \delta(\omega - \omega_{nl})}{2i}. \end{aligned}$$

Из уравнения непрерывности $-\operatorname{div} \mathbf{j}_s(\mathbf{r}, t) = \frac{\partial}{\partial t} \rho_s(\mathbf{r}, t)$, где $\mathbf{j}_s(\mathbf{r}, t)$ — плотность тока электронов всех наночастиц, следует:

$$\mathbf{k} \cdot \tilde{\mathbf{j}}_s(\mathbf{k}, \omega) = \omega \tilde{\rho}_s(\mathbf{k}, \omega), \quad (22)$$

где $\tilde{\mathbf{j}}_s(\mathbf{k}, \omega)$ — фурье-образ плотности тока $\mathbf{j}_s(\mathbf{r}, t)$. Так как $\omega \delta(\omega) \equiv 0$, то равенство (22) может быть переписано в виде

$$\mathbf{k} \tilde{\mathbf{j}}_s(\mathbf{k}, \omega) = \omega \tilde{\rho}_1(\mathbf{k}, \omega) \sum_{l=1}^{N_s} \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{r}_l). \quad (23)$$

В дальнейшем нас будет интересовать случай $ka \ll 1$. Если в соотношении (23) ограничиться линейными по k членами, то левую часть данного уравнения следует заменить выражением $\mathbf{k} \cdot \tilde{\mathbf{j}}_s(\mathbf{k}, \omega) \approx \mathbf{k} \cdot \tilde{\mathbf{j}}_s(0, \omega)$. В правой части (23) полагаем, что $\exp(-i\mathbf{k}\mathbf{r}_l) \approx 1 - i\mathbf{k}\mathbf{r}_l$ и $\exp(-i\mathbf{k}\mathbf{a}) \approx 1 - i\mathbf{k}\mathbf{a}$. Так как $\int Y_{lm}(\Omega_1) d\Omega_1 = 0$ при $l \geq 0$, то в рассматриваемом приближении в (23) следует положить, что $\sum_{l=1}^{N_s} \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{r}_l) \approx N_s$. При получении выражения для $\rho(\mathbf{r}, t)$ мы полагали, что в рассматриваемой системе происходит мгновенное возмущение. Это означает, что напряженность возмущающего систему электрического поля должна иметь следующую зависимость от t [12]: $\mathbf{E}(t) = 2\pi \mathbf{E}_0 \delta(t)$. Фурье-образ этого выражения равен $\mathbf{E}(\omega) = \mathbf{E}_0$.

Воспользуемся связью между потоком электронов и высокочастотной проводимостью системы. Эта связь при наличии внешнего электрического поля имеет следующий вид (см. [12]): $-e\tilde{\mathbf{j}}_{ss}(0, \omega) = \sigma(\omega)\mathbf{E}_0$. Тогда правая сторона равенства (23) может быть переписана в виде

$$e\mathbf{k} \cdot \tilde{\mathbf{j}}(0, \omega) = -\sigma\mathbf{k} \cdot \mathbf{E}_0. \quad (24)$$

Если вектор \mathbf{E}_0 направить вдоль оси z , то направление вектора \mathbf{k} будет определяться углами θ и $\varphi = 0$.

Пусть направление векторов \mathbf{r}_1 и \mathbf{a} определяется углами $\Omega_1 = (\theta_1, \varphi_1)$ и $\Omega'_1 = (\theta'_1, \varphi'_1)$ соответственно. Тогда $\mathbf{k} \cdot \mathbf{E}_0 = kE_0 \cos \theta$ и

$$\begin{aligned} \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_1 &= kr_1 \sqrt{\frac{4\pi}{3}} \left[\cos \theta Y_{1,0}(\Omega_1) + \frac{\sin \theta}{\sqrt{2}} (Y_{1,+1}(\Omega_1) + Y_{1,-1}(\Omega_1)) \right], \\ \mathbf{k} \cdot \mathbf{a} &= ka \sqrt{\frac{4\pi}{3}} \left[\cos \theta Y_{1,0}(\Omega'_1) + \frac{\sin \theta}{\sqrt{2}} (Y_{1,+1}(\Omega'_1) + Y_{1,-1}(\Omega'_1)) \right]. \end{aligned} \quad (25)$$

Подставляя полученные выражения в соотношение (23) и приравнявая коэффициенты при $\cos \theta$ и $\sin \theta$, получаем:

$$\begin{aligned} A_{1,+1} + A_{1,-1} &= B_{1,+1} + B_{1,-1} = 0; \quad A_{10} = \gamma E_0; \\ B_{10} &= \beta n_e a^3 E_0. \end{aligned} \quad (26)$$

Наконец, если учесть, что $k_{n1} = X_{n1}/a$ и $\omega_{n1}^2 = \omega_p^2 (1 + X_{n1}^2 / (a^2 k_{TF}^2))$, то равенство (24) может быть представлено в виде:

$$\begin{aligned} \sigma(\omega) &= \frac{|e|N_s \omega}{16\pi^3} \sqrt{\frac{4\pi}{3}} n_e a^4 \left[\beta (\delta(\omega - \omega_{01}) - \delta(\omega + \omega_{01})) + \right. \\ &\quad \left. + \gamma \sum_{n=1}^{\infty} \frac{3X_{n1}^2}{X_{n1}^4 \cdot (2k_{TF}^2 a^2 + 3X_{n1}^2)} \times \right. \\ &\quad \left. \times \int_0^{X_{n1}} X^3 dX j_1(X) (\delta(\omega - \omega_{01}) - \delta(\omega + \omega_{01})) \right]. \end{aligned} \quad (27)$$

Скалярная продольная диэлектрическая проницаемость среды $\epsilon(\omega) = \epsilon'(\omega) + i\epsilon''(\omega)$ связана с электропроводностью $\sigma(\omega)$ соотношениями [12]:

$$\epsilon'(\omega) = \epsilon_0 + \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\epsilon''(x) dx}{x - \omega}; \quad \epsilon''(\omega) = \frac{4\pi}{\omega} \sigma(\omega). \quad (28)$$

Подставляя (27) в (28), получаем следующее:

$$\begin{aligned} \epsilon''(\omega) &= \frac{4\pi|e|N_s n_e a^4}{16\pi^3} \sqrt{\frac{4\pi}{3}} \left\{ \beta (\delta(\omega - \omega_{01}) - \delta(\omega + \omega_{01})) + \right. \\ &\quad \left. + \gamma \sum_{n=1}^{\infty} \frac{3X_{n1}^2}{X_{n1}^2 (2k_{TF}^2 a^2 + 3X_{n1}^2)} \int_0^{X_{n1}} X^3 dX j_1(X) (\delta(\omega - \omega_{01}) - \delta(\omega + \omega_{01})) \right\}, \quad (29) \\ \epsilon'(\omega) &= \epsilon_0 + \frac{4|e|N_s n_e a^4}{8\pi^3} \sqrt{\frac{4\pi}{3}} \beta P \frac{\omega_{01}}{\omega_{01}^2 - \omega^2} + \end{aligned}$$

$$+ \frac{4|e|N_s n_e a^4}{16\pi^3} \sqrt{\frac{4\pi}{3}} \gamma \sum_{n=1}^{\infty} \frac{3X_{n1}^2}{X_{n1}^4(2k_{TF}^2 a^2 + 3X_{n1}^2)} \int_0^{X_{n1}} X^2 dX j_1(X) P \frac{\omega_{01}}{\omega_{n1}^2 - \omega^2}. \quad (30)$$

Параметры γ и β , входящие в данные выражения, можно определить, если воспользоваться известным «правилом сумм» [12]:

$$\int_0^{\infty} \omega \varepsilon''(\omega) d\omega = \int_0^{\infty} 4\pi\sigma(\omega) d\omega = n \frac{2\pi^2 e^2}{m}, \quad (31)$$

где n — число электронов проводимости металлических наносфер, находящихся в единице объема рассматриваемой среды. Если в объеме V находится N_s наночастиц, каждая из которых содержит N_e электронов проводимости, то полное число этих электронов в объеме V равно $N = N_s N_e = N_s v_0 n_e$, где v_0 — объем одной сферы. Отсюда следует, что $n = N/V = (N_s v_0/V) n_e = C_0 n_e$, где $C_0 = N_s v_0/V$ — доля объема, приходящаяся на металлические сферы. В этом случае правая часть уравнения (31) может быть представлена в виде $\pi C_0 \omega_p^2/2$.

Второе уравнение, с помощью которого можно определить искомые параметры β и γ , можно записать, если предположить, что нам известна диэлектрическая проницаемость рассматриваемой среды при $\omega = 0$, т.е. известна $\varepsilon(0)$. Поскольку $\varepsilon''(0) = 0$, то:

$$\varepsilon(0) - \varepsilon_0 = 8 \int_0^{\infty} P \frac{\sigma(\omega)}{\omega^2} d\omega. \quad (32)$$

Подставив в (31) и (32) выражение (27) для $\sigma(\omega)$, находим уравнения для β и γ , и решения этих уравнений имеют вид:

$$\gamma = \frac{C_0 \omega_p^2}{\omega_{01} \Delta (\alpha_1 - \alpha_2)} \left(1 - \frac{\varepsilon(0) - \varepsilon_0}{3C_0 \varepsilon_0} \right);$$

$$\beta = \frac{C_0 \omega_p^2}{\omega_{01} \Delta (\alpha_1 - \alpha_2)} \left(\alpha_1 \frac{\varepsilon(0) - \varepsilon_0}{3C_0 \varepsilon_0} - \alpha_2 \right), \quad (33)$$

где

$$\left\{ \begin{aligned} \Delta &= \frac{4|e|N_s n_e a^4}{16\pi^3} \sqrt{\frac{4\pi}{3}} \\ \alpha_1 &= \sum_{n=1}^{\infty} \frac{3X_{n1}^2}{X_{n1}^4(2k_{TF}^2 a^2 + 3X_{n1}^2)} \int_0^{X_{n1}} X^3 dX j_1(X) \frac{\omega_{n1}}{\omega_{01}} \\ \alpha_2 &= \sum_{n=1}^{\infty} \frac{3X_{n1}^2}{X_{n1}^4(2k_{TF}^2 a^2 + 3X_{n1}^2)} \int_0^{X_{n1}} X^3 dX j_1(X) \frac{\omega_{01}}{\omega_{n1}}. \end{aligned} \right.$$

Выражения (29) и (30) можно значительно упростить, если ввести величину

$$f(\omega) = \frac{2}{\pi} \frac{\omega \varepsilon''(\omega)}{C_0 \omega_p^2}. \quad (34)$$

Величина $f(\omega)d\omega$ называется силой осцилляторов в интервале частот $d\omega$ [12].

Если воспользоваться выражениями (29) для $\varepsilon'(\omega)$ и (33) для β и γ , то соотношение (34) можно переписать в виде

$$f(\omega) = \sum_{n=0}^{\infty} f_n (\delta(\omega - \omega_{n1}) + \delta(\omega + \omega_{n1})), \quad (35)$$

где

$$f_0 = \frac{1}{\alpha_1 - \alpha_2} \left(\frac{\varepsilon(0) - \varepsilon_0}{3C_0 \varepsilon_0} \alpha_1 - \alpha_2 \right);$$

$$f_n = \frac{1}{\alpha_1 - \alpha_2} \left(1 - \frac{\varepsilon(0) - \varepsilon_0}{3C_0 \varepsilon_0} \right) \frac{3X_{n1}^2}{X_{n1}^4(2k_{TF}^2 a^2 + 3X_{n1}^2)} \times$$

$$\times \frac{\omega_{n1}}{\omega_{01}} \int_0^{X_{n1}} X^3 dX j_1(X).$$

Легко показать, что $\int_0^{\infty} f(\omega)d\omega = \sum_{n=0}^{\infty} f_n = 1$. Величина

f_0 представляет собой силу осциллятора поверхностных плазменных колебаний с частотой ω_{01} , а величины $f_n (n \geq 1)$ — силы осцилляторов плазменных колебаний с частотами ω_{n1} . Используя выражения (28) и (35), величины $\varepsilon'(\omega)$ и $\varepsilon''(\omega)$ можно представить в виде

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_0 + C_0 \omega_p^2 \sum_{n=0}^{\infty} \frac{f_n}{\omega_{n1}^2 - \omega^2}, \quad (36)$$

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{\pi}{2} C_0 \omega_p^2 \sum_{n=0}^{\infty} \frac{f_n}{\omega_{n1}} (\delta(\omega - \omega_{n1}) + \delta(\omega + \omega_{n1})). \quad (37)$$

Соотношение (36) определяет зависимость $\varepsilon'(\omega)$ от частоты падающего света, т.е. определяет закон дисперсии света, проходящего через среду (диэлектрик с $\varepsilon_0 > 1$, в котором помещены металлические шары). Выражение (37) для $\varepsilon''(\omega)$ определяет поглощение электромагнитных волн, проходящих через эту же среду. Из этого равенства следует, что частоты поглощаемых волн совпадают с частотами плазменных колебаний,

возникающих в сферической наночастице. Наконец, из соотношений (36) и (37) при $\gamma \rightarrow 0$ следует, что

$$\begin{aligned} \varepsilon(\omega) &= \varepsilon'(\omega) + i\varepsilon''(\omega) = \\ &= \varepsilon_0 + C_0 \omega_p^2 \sum_{n=0}^{\infty} \frac{f_n}{2\omega_{n1}} \left[\frac{1}{\omega_{n1} - \omega - i\gamma} + \frac{1}{\omega_{n1} + \omega - i\gamma} \right]. \end{aligned} \quad (38)$$

Если в гамильтониане \hat{H} (см. (1)) учесть взаимодействие электронов проводимости с кристаллической решеткой, то это приводит к затуханию плазменных колебаний. Предположив, что время жизни плазменных

колебаний с частотой ω_{n1} равно τ_n , учет этого времени жизни в выражении (38) можно осуществить формальной заменой величины γ на $(1/\tau_n) > 0$ [13, 14]:

$$\begin{aligned} \varepsilon(\omega) &= \varepsilon'(\omega) + i\varepsilon''(\omega) = \\ &= \varepsilon_0 + C_0 \omega_p^2 \sum_{n=0}^{\infty} \frac{f_n}{2\omega'_{n1}} \left[\frac{1}{\omega'_{n1} - \omega - \frac{i}{\tau_n}} + \frac{1}{\omega'_{n1} + \omega - \frac{i}{\tau_n}} \right], \end{aligned} \quad (39)$$

где $\omega'_{n1} = \sqrt{\omega_{n1}^2 - \tau_n^{-2}}$. Тогда величины $\varepsilon'(\omega)$ и $\varepsilon''(\omega)$ будут иметь вид:

$$\begin{aligned} \varepsilon'(\omega) &= \varepsilon_0 + C_0 \omega_p^2 \sum_{n=0}^{\infty} \frac{f_n}{2\omega'_{n1}} \left[\frac{\omega'_{n1} - \omega}{(\omega'_{n1} - \omega)^2 - \frac{1}{\tau_n^2}} + \frac{\omega'_{n1} + \omega}{(\omega'_{n1} + \omega)^2 - \frac{1}{\tau_n^2}} \right]; \\ \varepsilon''(\omega) &= C_0 \omega_p^2 \sum_{n=0}^{\infty} \frac{f_n}{2\omega'_{n1} \tau_n} \left[\frac{1}{(\omega'_{n1} - \omega)^2 - \frac{1}{\tau_n^2}} + \frac{1}{(\omega'_{n1} + \omega)^2 - \frac{1}{\tau_n^2}} \right]. \end{aligned}$$

В дальнейшем будем полагать, что время жизни всех объемных плазмонов одинаково и равно τ_1 , время жизни поверхностных плазмонов также равно τ_0 . Тогда, чтобы получить выражение (39), необходимо обобщить уравнения (10) и (21), а именно при $r < a$ вместо (10) следует рассматривать уравнение:

$$\frac{\partial^2}{\partial t^2} \delta\rho_1(\mathbf{r}, t) + \frac{2}{\tau_1} \frac{\partial}{\partial t} \delta\rho_1(\mathbf{r}, t) = \frac{v_F^2}{3} \cdot \nabla^2 \cdot \delta\rho_1(\mathbf{r}, t) + \omega_p^2 \delta\rho_1(\mathbf{r}, t).$$

Решение данного уравнения имеет вид: $\delta\rho_1(\mathbf{r}, t) = n_e (f_1(r) + F(\mathbf{r}, t))$, где $f_1(r)$ совпадает с выражением (17), а $F(\mathbf{r}, t)$ равно

$$F(\mathbf{r}, t) = \sum_{l=1}^{\infty} \sum_{m=-l}^{+l} \sum_{n=1}^{\infty} A_{lm} j_l(k_{nl}r) Y_{lm}(\Omega) \sin(\omega'_{nl}t) \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right), \quad \text{где } \omega'_{nl} = \sqrt{\omega_{nl}^2 - \frac{1}{\tau_1^2}}.$$

При $r > a$ и $\varepsilon \rightarrow 0$ вместо уравнения (21) следует рассматривать уравнение

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \delta\rho_2(\mathbf{r}, t) + \frac{2}{\tau_0} \frac{\partial}{\partial t} \delta\rho_2(\mathbf{r}, t) &= -\frac{2}{3m} \nabla \cdot \left\{ \left[\frac{3\varepsilon_F}{5} n_e + \varepsilon_F \delta\rho_2(\mathbf{r}, t) \right] \frac{\mathbf{r}}{r} \delta(a + \varepsilon - r) \right\} - \\ &- \left\{ \frac{2\varepsilon_F}{3m} \frac{\mathbf{r}}{r} \cdot \delta\rho_2(\mathbf{r}, t) + \frac{\omega_p^2}{4\pi} \frac{\mathbf{r}}{r} \cdot \nabla \int \frac{d^3r_1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_1|} \left[\theta(a - r_1) \delta\rho_1(\mathbf{r}_1, t) + \frac{\theta(r_1 - a)}{\varepsilon_0} \delta\rho_2(\mathbf{r}_2, t) \right] \right\} \delta(a + \varepsilon - r). \end{aligned}$$

Решение данного уравнения имеет вид $\delta\rho_2(\mathbf{r}, t) = \sigma(\Omega, t) \delta(a + \varepsilon' - r) + n_e f_2(r)$, где $f_2(r)$ определяется выражением (17), а $\sigma(\Omega, t)$ определяется так:

$$\begin{aligned} \sigma(\Omega, t) &= \sum_{l=1}^{\infty} \sum_{m=-l}^{+l} \frac{B_{lm}}{a^2} Y_{lm}(\Omega) \sin(\omega'_0 t) \exp\left(-\frac{t}{\tau_0}\right) + \\ &+ \sum_{l=1}^{\infty} \sum_{m=-l}^{+l} \sum_{n=1}^{\infty} A_{lm} \frac{(l+1)\omega_p^2}{l\omega_p^2 - (2l+1)(\omega'_{nl})^2} Y_{lm}(\Omega) n_e \int_0^a \frac{r_1^{l+2} dr_1}{a^{l+2}} j_l(k_{nl}r_1) \sin(\omega'_{nl}t) \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right), \end{aligned}$$

где

$$\omega'_{0l} = \sqrt{\omega_{0l}^2 - \frac{1}{\tau_0^2}}.$$

Поскольку энергия плазменных колебаний достаточно велика (порядка нескольких электронвольт), то их взаимодействием с фононами и дефектами можно пренебречь. Энергия межзонных переходов также велика — порядка энергии плазменных колебаний. Поэтому затухание объемных плазмонов в случае маленьких металлических сфер, так же, как и для бесконечного кристалла, в основном будет определяться межзонными переходами [8].

Время релаксации τ_0 поверхностных плазмонов также определяется переходами между энергетическими уровнями поверхностных состояний электронов (уровнями Тамма). Однако следует отметить, что взаимодействие поверхностных плазмонов с окружающей средой может давать большой вклад в их затухание.

Заключение

В «приближении хаотических фаз» получены уравнения, описывающие поведение плазменных колебаний внутри и на поверхности металлических частиц сферической формы. В дальнейшем эти уравнения были обобщены на случай наличия затухания плазменных колебаний. Найдены решения этих уравнений. Показано, что собственные плазменные колебания, возникающие как внутри, так и на поверхности металлического шара, имеют мультипольный характер. Найдены их собственные частоты. Оказывается, что плазменные колебания, возникающие внутри металлического шара, могут вызвать на его поверхности вынужденные колебания. Наконец, было показано, какое влияние оказывают плазменные колебания на оптические свойства диэлектрической среды, в которую помещены металлические частицы, чьи размеры меньше длины волны падающего света.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки Республики Польша (Проект N202-260734).

Приложение

Первоначально найдем решение уравнения (10), т.е. рассмотрим случай $r < a$. Решение будем искать в виде

$$\delta\rho_1(\mathbf{r}, t) = n_e [f_1(r) + F(\mathbf{r}, t)]. \quad (\text{П.1})$$

Подставляя данное выражение в (10), находим уравнения для функций $f_1(r)$ и $F(\mathbf{r}, t)$:

$$\nabla^2 f_1(r) - k_{TF}^2 f_1(r) = 0; \quad (\text{П.2})$$

$$\frac{\partial^2 F(\mathbf{r}, t)}{\partial t^2} = \frac{v_F^2}{3} \nabla^2 F(\mathbf{r}, t) - \omega_p^2 F(\mathbf{r}, t). \quad (\text{П.3})$$

Согласно граничному условию $f_1(r)|_{r=0} < \infty$, решение уравнения (П.2) имеет вид:

$$f_1(r) = \frac{\alpha (\exp(-k_{TF}r) - \exp(k_{TF}r))}{k_{TF}r \exp(k_{TF}a)}, \quad (\text{П.4})$$

где α — произвольная постоянная.

Так как $F(\mathbf{r}, t)|_{t=0} = 0$, то решение уравнения (П.3) ищем в виде

$$F(\mathbf{r}, t) = F_\omega(\mathbf{r}) \sin(\omega t),$$

причем функция $F_\omega(\mathbf{r})$ удовлетворяет уравнению $\nabla^2 F_\omega(\mathbf{r}) + k^2 F_\omega(\mathbf{r}) = 0$, где

$$k^2 = \frac{3(\omega^2 - \omega_p^2)}{v_F^2} \quad (\text{П.5})$$

Решение данного уравнения, с учетом того, что $F_\omega(\mathbf{r})|_{r=0} < \infty$, равно (см. [14]) $F_\omega(\mathbf{r}) = A \cdot j_l(kr) Y_{lm}(\Omega)$, где: A — произвольная постоянная; $j_l(\xi) = \sqrt{\pi/2\xi} I_{n+1/2}(\xi)$ — сферическая функция Бесселя; $I_n(\xi)$ — функция Бесселя I рода.

Так как $F(\mathbf{r}, t)|_{r=a} = 0$, то следует потребовать, чтобы $j_l(ka) = 0$. Если обозначить корни функции Бесселя $j_l(ka)$ через X_{nl} ($n = 1, 2, 3, \dots$ означает номер корня в порядке возрастания его величины), то получим дискретные значения величины k :

$$k_{nl} = \frac{X_{nl}}{a}.$$

Подставляя данные значения для k_{nl} в (П.5), находим частоты собственных плазменных колебаний электронного газа внутри металлической наносферы:

$$\omega_{nl}^2 = \omega_p^2 \left(1 + \frac{X_{nl}^2}{k_{TF}^2 a^2} \right).$$

Таким образом, решение уравнения (П.3), удовлетворяющее начальному условию (14) и граничным условиям (15) и (16), имеет вид:

$$F(\mathbf{r}, t) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{+l} \sum_{n=1}^{\infty} A_{lm} j_l(k_{nl}r) Y_{lm}(\Omega) \sin(\omega_{nl}t). \quad (\text{П.6})$$

Из условия электронейтральности системы $\int \rho(\mathbf{r}, t) d^3r = 4\pi a^3 n_l / 3$ следует, что

$$\int_0^a \delta\rho_1(\mathbf{r}, t) d^3r + \int_a^{\infty} \delta\rho_2(\mathbf{r}, t) d^3r = 0. \quad (\text{П.7})$$

Если вместо $\delta\rho_1(\mathbf{r}, t)$ подставить выражение (П.1) и учесть (см. (13)), что

$$\delta\rho_2(\mathbf{r}, t) = \sigma(\Omega, t) \delta(a + \varepsilon' - r) + n_e f_2(r); \quad \varepsilon' \rightarrow 0, \quad (\text{П.8})$$

то легко увидеть, что (П.7) эквивалентно следующим равенствам:

$$\int_0^a F(\mathbf{r}, t) d^3r = 0; \quad \int_0^a f_1(r) r^2 dr = - \int_a^\infty f_2(r) r^2 dr;$$

$$\int \sigma(\Omega, t) d\Omega = 0. \quad (\text{П.9})$$

Если в первом из этих уравнений положить, что $f_2(r) = \beta / [k_{TF} r \exp(k_{TF}(r - a))]$, и к нему добавить

условие непрерывности равновесной плотности электронного газа на поверхности металлической сферы: $1 + f_1(a) = f_2(a)$, то получим два уравнения, из которых определяются коэффициенты α и β (см. (34)).

Если во второй интеграл из (П.9) подставить выражение (П.6) для $F(\mathbf{r}, t)$ и учесть, что $\int Y_{lm}(\Omega) d\Omega = 4\pi \delta_{0l} \delta_{0m}$, где $\delta_{ll'}$ — символ Кронекера, то это равенство выполняется при $A_{00} \equiv 0$. Таким образом, неравновесная плотность электронного газа внутри металлической наносферы определяется выражением:

$$\rho_1(\mathbf{r}, t) = \theta(a - r)(n_e + \delta\rho_1(r, t)) =$$

$$= n_e \theta(a - r) \left[1 - \frac{k_{TF} a + 1}{2k_{TF} r} \frac{1 - \exp(-2k_{TF} r)}{\exp(k_{TF}(a - r))} + \sum_{l=1}^{\infty} \sum_{m=-l}^{+l} \sum_{n=1}^{\infty} A_{lm} j_l(k_{nl} r) Y_{lm}(\Omega) \sin(\omega_{nl} t) \right].$$

Найдем теперь уравнение для функции $\sigma(\Omega, t)$. Для этого в уравнении (11) вместо функций $\delta\rho_1(\mathbf{r}, t)$ и $\delta\rho_2(\mathbf{r}, t)$ подставим их выражения из (П.1) и (П.8) с учетом того, что $\nabla\varphi(r) = \frac{\mathbf{r}}{r} \frac{\partial}{\partial r} \varphi(r)$. Затем обе части полученного уравнения умножаем на r^2 и интегрируем по r в пределах от 0 до ∞ , а затем параметры ε и ε' устремим к 0, полагая $\varepsilon < \varepsilon'$. Тогда

$$\frac{\partial}{\partial a} \frac{1}{\sqrt{a^2 + r_1^2 - 2ar_1 \cos \gamma}} = \frac{\partial}{\partial a} \sum_{l=0}^{\infty} \frac{a^l}{r_1^{l+1}} P_l(\cos \gamma) = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{la^{l-1}}{r_1^{l+1}} P_l(\cos \gamma),$$

где γ — угол между векторами \mathbf{a} и \mathbf{r}_1 , и

$$\frac{\partial}{\partial a} \frac{1}{\sqrt{a^2 + r_1^2 - 2ar_1 \cos \gamma}} = - \sum_{l=0}^{\infty} \frac{(l+1)r_1^l}{a^{l+2}} P_l(\cos \gamma).$$

Подставляя полученные выше выражения в (П.1), находим, что

$$\frac{\partial^2}{\partial t^2} \sigma(\Omega, t) = - \sum_{l=1}^{\infty} \sum_{m=-l}^{+l} \omega_{0l}^2 Y_{lm}(\Omega) \int d\Omega_1 \sigma(\Omega_1, t) Y_{lm}^*(\Omega_1) +$$

$$+ \omega_p^2 n_e \sum_{l=1}^{\infty} \sum_{m=-l}^{+l} \sum_{n=1}^{\infty} A_{lm} \frac{l+1}{2l+1} Y_{lm}(\Omega) \int_0^a \frac{r_1^{l+2} dr_1}{a^{l+2}} j_l(k_{nl} r_1) \sin(\omega_{nl} t), \quad (\text{П.10})$$

где $\omega_{0l}^2 = \omega_p^2 l / (2l+1)$. Решение данного уравнения ищем в виде:

$$\sigma(\Omega, t) = \sum_{l=1}^{\infty} \sum_{m=-l}^{+l} q_{lm}(t) Y_{lm}(\Omega).$$

Подставляя данное выражение в (П.10) и учитывая начальные условия: $q_{lm}(t) < \infty$ при $t \rightarrow \infty$, и $q_{lm}(0) = 0$, находим:

$$q_{00}(t) \equiv 0;$$

$$q_{lm}(t) = \frac{B_{lm}}{a^2} \sin(\omega_{0l} t) + \sum_{n=1}^{\infty} A_{lm} \frac{n_e(l+1)\omega_p^2}{l \cdot \omega_p^2 - (2l+1)\omega_{nl}} \times$$

$$\times \int_0^a \frac{r_1^{l+2} dr_1}{a^{l+2}} j_l(k_{nl} r_1) \sin(\omega_{nl} t).$$

Таким образом, искомая функция $\sigma(\Omega, t)$ имеет вид:

$$\begin{aligned} \sigma(\Omega, t) = & \sum_{l=1}^{\infty} \sum_{m=-l}^{+l} \frac{B_{lm}}{a^2} \cdot Y_{lm}(\Omega) \sin(\omega_{0l}t) + \\ & + \sum_{l=1}^{\infty} \sum_{m=-l}^{+l} \sum_{n=1}^{\infty} A_{lm} \frac{n_e(l+1)\omega_p^2}{l\omega_p^2 - (2l+1)\omega_{nl}} \times \\ & \times Y_{lm}(\Omega) \int_0^a \frac{r_1^{l+2} dr_1}{a^{l+2}} j_l(k_{nl}r_1) \sin(\omega_{nl}t). \end{aligned}$$

1. D.M. Schaadt, B. Feng, and E.T. Yu, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 063106 (2005).
2. S. Pillai, K.B. Catchpole, T. Trupke, G. Zhang, J. Zhao, and M.A. Green, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 161102 (2006).
3. S.A. Maier and H.A. Atwater, *J. Appl. Phys.* **98**, 011101 (2005).
4. C. Burda, X. Chen, R. Narayanan, and M.A. El-Sayed, *Chem. Rev.* **105**, 1025 (2005).
5. M. Brack, *Rev. Mod. Phys.* **65**, 677 (1993).
6. N.I. Grigorchuk and P.M. Tomchuk, *Ukr. J. Phys.* **51**, 921 (2006).
7. Ю.И. Петров, *Физика малых частиц*, Наука, Москва (1984).
8. Д. Пайнс, *Элементарные возбуждения в твердых телах*, Мир, Москва (1965).
9. W.A. Harrison, *Pseudopotentials in the Theory of Metals*, Benjamin, New York (1966).
10. N.P. Kovalenko, Y.P. Krasny, and U. Krey, *Physics of Amorphous Metals*, Wiley-VCH, Berlin (2001).
11. M. Brack, *Phys. Rev.* **B39**, 3533 (1989).
12. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц, *Электродинамика сплошных сред*, Наука, Москва (1982).

13. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц, *Квантовая механика*, Наука, Москва (1989).
14. А.С. Давыдов, *Квантовая механика*, Физматгиз, Москва (1963).

On plasmon oscillations in metal nanoparticles

L. Jacak, Y.P. Krasny, and A.O. Chepok

The random phase approach is used to derive equations describing the behavior of plasmon oscillations that arise both within metal spherical nanoparticles and on their surfaces. The proper frequencies of all originated plasmon oscillations at the surface and in the bulk are defined. It is demonstrated that the volume plasmon oscillations within metal nanospheres can induce forced plasmon oscillations at the surface naneparticles. It is found that the plasmon oscillations exert the influence on the optical properties of the dielectrical medium containing the metal nanospheres.

PACS: 78.67.Bf Nanocrystals and nanoparticles; 73.20.Mf Collective excitations (including excitons, polarons, plasmons and other charge-density excitations); 71.10.Ca Electron gas, Fermi gas; 77.22.Ch Permittivity (dielectric function).

Keywords: plasmons, metal nanoparticles, dielectric function.