

ВОЗНИКНОВЕНИЕ ДОПОЛНИТЕЛЬНЫХ ПЛАЗМОННЫХ РЕЗОНАНСОВ В МАЛЫХ ЧАСТИЦАХ С ОБОЛОЧКОЙ

Л.Б. Лерман

*Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины
ул. Генерала Наумова 17, 03164 Киев–164*

На основании общих соотношений для определения поляризуемости слоистого эллипсоида проведено аналитическое исследование уравнения для определения частот плазмонных резонансов в случае частиц с оболочкой. Рассмотрены три случая строения частиц: диэлектрическое ядро – металлическая оболочка; металлическое ядро – диэлектрическая оболочка; металлическое ядро – металлическая оболочка. При проведении расчетов для описания диэлектрических функций использована модель Друде.

Введение

Оптические свойства малых частиц (наночастиц), размер которых намного меньше длины волны электромагнитного излучения (ЭМИ), с достаточной точностью могут быть найдены в электростатическом приближении [1]. При этом определяющую роль играет поляризуемость частиц. В случае частиц слоистого строения в экспериментальных спектрах поглощения суспензий частиц наблюдается возникновение дополнительных максимумов поглощения. Поэтому теоретическое объяснение таких явлений является актуальной задачей. В настоящей работе на основании общих соотношений для определения поляризуемости слоистого эллипсоида проведено аналитическое исследование уравнения для определения частот плазмонных резонансов в случае частиц с оболочкой. Рассмотрены три случая строения частиц: диэлектрическое ядро – металлическая оболочка; металлическое ядро – диэлектрическая оболочка; металлическое ядро – металлическая оболочка. Для шара с оболочкой приведены результаты численных расчетов.

Основные расчетные соотношения

Полное решение задачи электростатики для эллипсоидальной и сферической слоистых частиц с применением трансляционных матриц получено ранее [2, 3]. В частности, поляризуемость ϵ_3 слоистого эллипсоида в направлении приложенного внешнего поля, действующего в направлении одной из главных осей эллипсоида (индексы 1, 2, 3) определяется по формуле

$$\epsilon_3 = \frac{4p}{3} (a_n b_n c_n) \frac{(e_n - e_m)(a_n b_n c_n)t_{11} + 2(e_n - e_m)(L_3^{(n)} - e_n)t_{21}}{[(e_n - e_m)L_3^{(n)} + e_m](a_n b_n c_n)t_{11} + 2(e_n - e_m)L_3^{(n)}(L_3^{(n)} - 1)t_{21}}, \quad (1)$$

где t_{11}, t_{12} – элементы трансляционной матрицы $T_n(o_n, o_1)$ при переходе от 1-го к n -му слою

$$T_n(o_n, o_1) = \prod_{j=1}^{n-1} T_{n-j}. \quad (2)$$

При этом матрицы T_j при переходе j -й границы раздела t_j определяются соотношением

$$T_j = \begin{bmatrix} 1 + L_3^{(j)} \left(\frac{e_j}{e_{j+1}} - 1 \right) & L_3^{(j)} (1 - L_3^{(j)}) \left(1 - \frac{e_j}{e_{j+1}} \right) \\ \frac{v_j}{v_{j+1}} \left(1 - \frac{e_j}{e_{j+1}} \right) & \frac{v_j}{v_{j+1}} \left[1 + L_3^{(j)} \left(1 - \frac{e_j}{e_{j+1}} \right) \right] \end{bmatrix}, \quad (3)$$

где использованы так называемые геометрические факторы [1] (a_j, b_j, c_j – главные полуоси j -го из конфокальных эллипсоидов)

$$L_3^{(j)} = \frac{a_j b_j c_j}{2} \int_0^\infty \frac{dq}{(c_j^2 + q) f_j(q)}, \quad f_j(q) = \sqrt{(a_j^2 + q)(b_j^2 + q)(c_j^2 + q)}. \quad (4)$$

Если $n=1$, то формула (1) переходит в известную формулу для поляризуемости сплошного эллипсоида

$$\bar{\epsilon}_3 = \frac{4\pi}{3} a_1 b_1 c_1 \frac{e_1 - e_m}{(e_1 - e_m)L_3 + e_m}. \quad (5)$$

Для двухслойного эллипсоида (эллипсоид в оболочке) следует принять $n=2$, и после некоторых преобразований будем иметь

$$\bar{\epsilon}_3 = V \frac{(e_2 - e_m)[e_2 + (e_1 - e_2)(L_3^{(1)} - nL_3^{(2)})] + n e_2 (e_1 - e_2)}{[e_2 + (e_1 - e_2)(L_3^{(1)} - nL_3^{(1)})][e_m + (e_2 - e_m)L_3^{(2)}] + nL_3^{(2)} e_2 (e_1 - e_2)}, \quad (6)$$

где V – объем эллипсоида, v – часть полного объема, который занимает внутренний эллипсоид. Формулы (7) и (8) совпадают с результатами, приведенными в [1].

Аналогичные выражения будут иметь место и для поляризуемостей $\bar{\epsilon}_2$ и $\bar{\epsilon}_3$ в направлениях двух других главных осей соответственно. Для этого достаточно заменить во всех расчетных формулах геометрические факторы, то есть вместо $L_3^{(j)}$ использовать формулы

$$L_1^{(j)} = \frac{a_j b_j c_j}{2} \int_0^\infty \frac{dq}{(a_j^2 + q) f_j(q)} \quad \text{и} \quad L_2^{(j)} = \frac{a_j b_j c_j}{2} \int_0^\infty \frac{dq}{(b_j^2 + q) f_j(q)}. \quad (7)$$

Заметим, что всегда $L_1^{(j)} + L_2^{(j)} + L_3^{(j)} = 1$ и $L_k^{(j)} < 1$. Из общих формул для эллипсоида можно получить расчетные формулы для многослойного шара, если положить $a_j = b_j = c_j = r_j$ и $L_1^{(j)} = L_2^{(j)} = L_3^{(j)} = 1/3$, но в данном случае удобнее использовать непосредственно решение задачи электростатики для многослойного шара [3].

При изучении светорассеяния на малых металлических частицах нужно учитывать, что диэлектрические проницаемости слоев зависят от длины волны λ (частоты ω), то есть $\epsilon_j = \epsilon_j(\lambda)$. Тогда корни уравнения

$$D_f = \left\{ [(e_n - e_m)L_3^{(n)} + e_m](a_n b_n c_n) t_{11} + 2(e_n - e_m)L_3^{(n)}(L_3^{(n)} - 1) t_{21} \right\} = 0 \quad (8)$$

определяют частоты поверхностных мод, то есть максимумы поглощения и светорассеяния. Для эллипсоида общего вида фактически будем иметь три независимых уравнения вида

$$[(e_n - e_m)L_k^{(n)} + e_m](a_n b_n c_n)t_{11} + 2(e_n - e_m)L_k^{(n)}(L_k^{(n)} - 1)t_{21} = 0, \quad (k=1,2,3). \quad (9)$$

Следовательно, задача сводится к нахождению действительных корней нелинейных уравнений с комплексными коэффициентами. Аналитическое исследование этих уравнений практически невозможно, за исключением случаев сплошного эллипсоида и эллипсоида в оболочке. В общем случае его приходится решать численно.

Поверхностные плазмоны в сплошном эллипсоиде

Для нахождения резонансных частот в случае сплошного эллипсоида имеем уравнения

$$(e_1 - e_m)L_k^{(1)} + e_m = 0, \quad (k=1,2,3), \quad (10)$$

откуда сразу следует, что для эллипсоида общего вида может существовать три резонансных длины волны, в случае эллипсоида вращения – две, а в случае шара ($a_1 = b_1 = c_1 = R$) может существовать только одна, которая определяется из известного уравнения $2e_m + e_1 = 0$ [1]. Комплексное уравнение (10) формально эквивалентно системе двух действительных уравнений

$$\begin{cases} \operatorname{Re} e_1(\omega) = -\frac{1 - L_k^{(1)}}{L_k^{(1)}} e_m \\ \operatorname{Im} e_1(\omega) = 0 \end{cases} \quad (11)$$

Для многих металлов диэлектрическая функция хорошо описывается формулой Друде

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\gamma)} = \epsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \gamma^2} + i \frac{\omega_p^2 \gamma}{\omega(\omega^2 + \gamma^2)}, \quad (12)$$

где $\omega = 2\pi c/\lambda$ – частота, c – скорость света, ϵ_∞ – предельное значение диэлектрической проницаемости при $\omega \rightarrow \infty$, ω_p – плазменная частота, γ – частота поглощения.

Отделяя действительную часть и подставляя полученное выражение в (11), получим уравнение для нахождения резонансной частоты ($L_k = L_k^{(1)}$)

$$\frac{\omega^2}{\omega_p^2} = \frac{1}{\epsilon_\infty + e_m(1 - L_k)/L_k} - \frac{\gamma^2}{\omega_p^2}. \quad (13)$$

В большинстве случаев выполняется сильное неравенство $\gamma \ll \omega_p$ (например, для алюминия $\gamma/\omega_p = 0,04$, для серебра $\gamma/\omega_p = 0,0016$), потому вторым слагаемым в (13) можно пренебречь. Тогда получаем удобную формулу для нахождения зависимости резонансной частоты ω/ω_p от геометрического фактора эллипсоида

$$\omega/\omega_p = \frac{1}{\sqrt{\epsilon_\infty + e_m(1 - L_k)/L_k}} \omega_p. \quad (14)$$

Зависимость сдвига $t = 1 - \omega/\omega_p$ относительной резонансной частоты ω/ω_p от L_k при некоторых значениях e_m приведена в [2]. При расчетах было принято, что $\epsilon_\infty = 1$ (как для алюминия [1]). Расчеты показали, что наибольший сдвиг имеет место для малых значений L_k , а влияние диэлектрической проницаемости среды оказывается наиболее

существенным для средних значений L_k . С увеличением e_m в этой области изменения геометрического фактора сдвиг увеличивается. Поскольку для эллипсоида должно быть $L_1 + L_2 + L_3 = 1$, то резонансные частоты могут быть существенно разнесены. Следовательно, резонансная частота ω сдвигается относительно плазменной частоты в область низших частот. Для шара в воздухе ($e_m = 1$) при $e_\infty = 1$ будем иметь известное соотношение $\omega_r = \omega_p / \sqrt{3}$.

Поверхностные плазмоны в эллипсоиде и шаре с оболочкой

Рассмотрим эллипсоид общего вида в оболочке, для которого из (8) будем иметь три независимых уравнения

$$[e_2 + (e_1 - e_2)(L_k^{(1)} - \nu L_k^{(2)})][e_m + (e_2 - e_m)L_k^{(2)}] + \nu L_k^{(2)} e_2 (e_1 - e_2) = 0, \quad (k=1,2,3). \quad (15)$$

Для сферической частицы в оболочке все три уравнения (15) совпадают и принимают более простой вид

$$(e_2 + 2e_m)(e_1 + 2e_2) + 2\nu(e_2 - e_m)(e_1 - e_2) = 0. \quad (16)$$

Нетрудно заметить, что уравнения (15), (16) – это квадратные уравнения относительно диэлектрической проницаемости оболочки e_2

$$e_2^2 + 2p_k e_2 + q_k = 0, \quad (k=1,2,3), \quad (17)$$

где коэффициенты p_k, q_k для случая эллипсоида (уравнение (15)) находятся по формулам

$$p_k = \frac{\nu_k(\bar{\nu}_k + \nu)e_1 + (1 - \bar{\nu}_k)(1 - \nu_k)e_m}{2\nu_k(1 - \bar{\nu}_k - \nu)}, \quad q_k = \frac{\bar{\nu}_k(1 - \nu_k)}{\nu_k(1 - \bar{\nu}_k - \nu)} e_1 e_m \quad (18)$$

и для сокращения записи введены параметры $\bar{\nu}_k = L_k^{(1)} - \nu L_k^{(2)}$, $\nu_k = L_k^{(2)}$.

Корни уравнения (17) $\omega_1^{(k)}, \omega_2^{(k)}$ определяются формулами

$$\omega_{1,2}^{(k)} = -p_k \pm \sqrt{p_k^2 - q_k}. \quad (19)$$

В случае двухслойного шара (уравнение (16)) выражения (18) упрощаются и принимают вид

$$p_k = p = \frac{(1 + 2\nu)e_1 + 2(2 + \nu)e_m}{4(1 - \nu)}, \quad q_k = q = e_1 e_m, \quad (20)$$

а для определения корней сохраняется выражение (19).

Сначала рассмотрим случай, когда ядро эллипсоида и внешняя среда – это идеальные диэлектрики, то есть e_1, e_m вещественные числа и не зависят от частоты. Оболочку эллипсоида считаем металлической.

Непосредственной проверкой нетрудно установить, что в этом случае $p_k^2 - q_k > 0$ для $0 < \nu < 1$, и поэтому при действительных значениях e_1, e_m корни уравнения (17) всегда будут действительными.

Пусть диэлектрическая проницаемость оболочки описывается моделью Друде (12) при $e_\infty = 1$. Тогда для нахождения резонансных частот ω будем иметь уравнение

$$1 - \frac{\psi_p^2}{\psi_\gamma^2 + \Gamma^2} + i \frac{\psi_p^2 \Gamma}{\psi_\gamma^2 (\psi_\gamma^2 + \Gamma^2)} = o_{1,2}^{(k)}. \quad (21)$$

Если в уравнении (21), как выше было сделано для сплошного эллипсоида, пренебречь потерями и формально положить $\Gamma = 0$, то получим выражение

$$\frac{\psi_\gamma^2}{\psi_p^2} = \frac{1}{1 - o_{1,2}^{(k)}}. \quad (22)$$

Нетрудно видеть, что, согласно (21), для шара всегда $p_k > 0$, $q_k > 0$. Тогда оба корня $o_{1,2}^{(k)}$ будут отрицательными, и, следовательно, будем иметь два разных действительных значения резонансной частоты. Для эллипсоида этот случай реализуется тогда, когда

$$\frac{v_k (\bar{b}_k + v) e_1 + (1 - \bar{b}_k)(1 - v_k) e_m}{2v_k (1 - \bar{b}_k - v)} > 0, \quad (23)$$

Покажем, что это действительно так. Из определения факторов деполяризации следует, что $0 < L_k^{(j)} < 1$ и $L_k^{(1)} > L_k^{(2)}$. Тогда $0 < \bar{b}_k = L_k^{(1)} - v L_k^{(2)} < 1$ и $0 < v_k = L_k^{(2)} < 1$. Следовательно, числитель в неравенстве (23) всегда положителен, и поэтому знаменатель тоже должен быть положительным. В силу того, что $L_k^{(1)} > L_k^{(2)}$, имеем

$$v_k (1 - \bar{b}_k - v) = L_k^{(2)} [1 - v - L_k^{(1)} + v L_k^{(2)}] > L_k^{(2)} [1 - v - L_k^{(2)} + v L_k^{(2)}] = L_k^{(2)} (1 - v) [1 - L_k^{(2)}] > 0. \quad (24)$$

Следовательно, и в случае эллипсоида общего вида независимо от значений диэлектрической проницаемости ядра и окружающего среды корни уравнения (17) будут действительными и оба отрицательными. При этом условии формула (22) для эллипсоида определяет по два значения резонансной частоты соответственно для $k = 1, 2, 3$, следовательно, всего шесть резонансных частот

$$\psi_{\gamma 1}^{(k)} = \psi_p / \sqrt{1 - o_1^{(k)}}, \quad \psi_{\gamma 2}^{(k)} = \psi_p / \sqrt{1 - o_2^{(k)}}, \quad (k = 1, 2, 3). \quad (25)$$

Таким образом, наличие металлической оболочки приводит к расщеплению резонансной частоты сплошной частицы, как для шара, так и для эллипсоида. В последнем случае появляются дополнительные частоты, возникновение которых связано с отклонением формы частицы от сферической. Сдвиг частоты происходит в сторону меньших значений частот (больших длин волн), поскольку всегда $\sqrt{1 - o_2^{(k)}} > 1$. Следует заметить, что некоторые частоты могут быть достаточно близкими, потому в некоторых случаях их трудно обнаружить как в расчетных, так и на экспериментальных, спектрах. Кроме того, часть из них может быть неактивная в спектре поглощения (соответствующие силы осцилляторов этих плазмонов малые).

Расхождение резонансных частот фактически определяется разностью между корнями и зависит от коэффициентов уравнения (17). Для разности корней имеем выражение

$$|o_1^{(k)} - o_2^{(k)}| = 2\sqrt{p_k^2 - q_k}. \quad (26)$$

В случае шара будем иметь

$$|o_1^{(k)} - o_2^{(k)}| = \frac{2}{4(1-\nu)} \sqrt{[(1+2\nu)e_1 + 2(2+\nu)e_m]^2 - 16e_1e_m(1-\nu)^2}. \quad (27)$$

Приведем некоторые результаты расчетов. Рассмотрим диэлектрический шар с серебряной оболочкой в воздухе. Примем, что $\epsilon_1 = 10$, а диэлектрическая проницаемость оболочки ϵ_2 задается формулой Друде. На рис. 1, 2 приведены зависимости корней от объемной части ядра, а на рис. 3 – зависимость резонансных частот для этого случая.

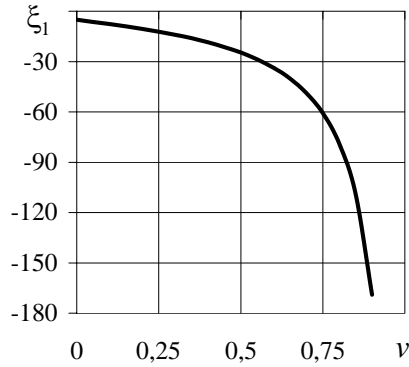


Рис. 1. Зависимость значения меньшего корня от объемного наполнения.

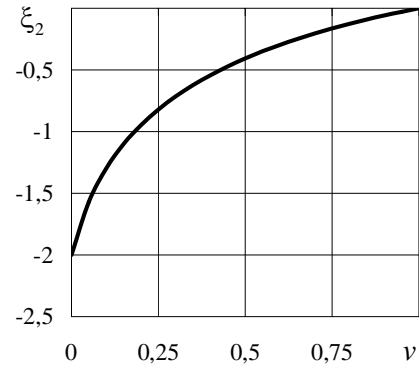


Рис. 2. Зависимость большего корня от объемного наполнения.

Как видно из рис. 1, 2, корни уравнения действительно отрицательные, и при этом при $\nu \rightarrow 1$ (сплошной диэлектрический шар) первый корень $o_1 = -p_k - \sqrt{p_k^2 - q_k} \rightarrow -\infty$, а второй корень $o_2 = -p_k + \sqrt{p_k^2 - q_k} \rightarrow 0$. Это значит, что соответствующая первая частота исчезает, а вторая стремится к ω_p , как на рис. 3. При $\nu \rightarrow 0$ (сплошной серебряный шар) первая частота не имеет смысла, а вторая стремится к величине $\omega_p / \sqrt{3}$.

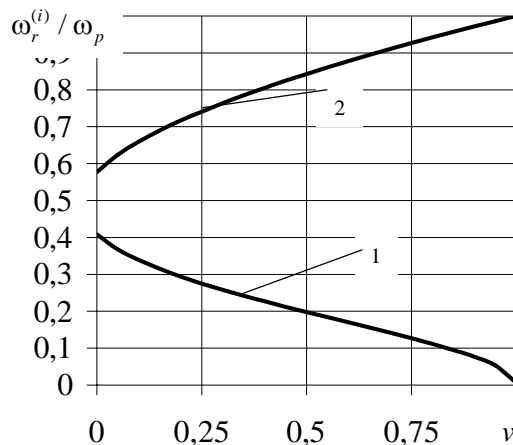


Рис. 3. Зависимость резонансных частот в диэлектрическом шаре с металлической оболочкой от объемной доли ядра.

Далее рассмотрим случай, когда, наоборот, частица имеет металлическое ядро и диэлектрическую оболочку. В этом случае диэлектрическая проницаемость ядра ϵ_1 входит в уравнение (18) в первой степени. Находим из него

$$e_1 = -e_2 \frac{[1 - (1 - \nu)L_k^{(1)}][e_2 + (e_2 - e_m)L_k^{(2)}] - \mathfrak{H}L_k^{(2)}e_2}{[L_k^{(1)} - \nu L_k^{(2)}][(1 - L_k^{(2)})e_m + e_2L_k^{(2)}] + \mathfrak{H}L_k^{(2)}e_2}, \quad (k = 1, 2, 3). \quad (28)$$

В случае шара уравнение (28) переходит в следующее

$$e_1 = -2e_2 \frac{(e_2 + 2e_m) - \mathfrak{H}(e_2 - e_m)}{(e_2 + 2e_m) + 2\mathfrak{H}(e_2 - e_m)}. \quad (29)$$

Из уравнения (29) видно, что если положить $\nu = 0$, то получим уравнение для сплошного шара с диэлектрической проницаемостью e_1 в среде с диэлектрической проницаемостью e_2 . Во втором предельном случае, когда $\nu \rightarrow 1$ будем иметь уравнение для сплошного шара с диэлектрической проницаемостью e_2 в среде с диэлектрической проницаемостью e_m .

Как и выше, примем для металла модель Друде. Тогда уравнение для определения резонансной частоты при условии малых потерь ($\gamma \rightarrow 0$) приобретает вид

$$\frac{\omega_r}{\omega_p} = \left\{ e_\infty + e_2 \frac{[1 - (1 - \nu)L_k^{(1)}][e_2 + (e_2 - e_m)L_k^{(2)}] - \mathfrak{H}L_k^{(2)}e_2}{[L_k^{(1)} - \nu L_k^{(2)}][(1 - L_k^{(2)})e_m + e_2L_k^{(2)}] + \mathfrak{H}L_k^{(2)}e_2} \right\}^{-\frac{1}{2}} \quad (30)$$

в случае эллипсоида и

$$\frac{\omega_r}{\omega_p} = \left\{ e_\infty + 2e_2 \frac{(e_2 + 2e_m) - \mathfrak{H}(e_2 - e_m)}{(e_2 + 2e_m) + 2\mathfrak{H}(e_2 - e_m)} \right\}^{-\frac{1}{2}}. \quad (31)$$

в случае шара.

Из уравнений (30), (31) следует, что в случае диэлектрической оболочки может существовать только одна резонансная частота, но и в этом случае имеет место ее сдвиг относительно частоты сплошной частицы в сторону уменьшения, поскольку дроби в фигурных скобках всегда положительны. Количественно величина сдвига определяется объемным наполнением ν и значениями диэлектрических проницаемостей e_2 , e_m . Эти результаты нашли свое подтверждение в экспериментальных исследованиях [4].

Наконец, рассмотрим самый сложный случай, когда и ядро частицы и ее оболочка металлические, например комбинация золота и серебра. В этом случае будем иметь снова уравнение второй степени относительно e_2 (17), но с комплексными коэффициентами. Для анализа уравнения положим

$$e_1 = e'_1 + ie''_1, \quad e_2 = e'_2 + ie''_2, \quad p_k = p'_k + ip''_k, \quad q_k = q'_k + iq''_k,$$

где в случае эллипсоида

$$p'_k = \frac{B_k(\bar{b}_k + \nu)_1}{2B_k(1 - \bar{b}_k - \nu)} e' + \frac{(1 - \bar{b}_k)(1 - B_k)}{2B_k(1 - \bar{b}_k - \nu)} e_m, \quad p''_k = \frac{B_k(\bar{b}_k + \nu)}{2B_k(1 - \bar{b}_k - \nu)} e''_1, \quad (32)$$

$$q'_k = \frac{\bar{b}_k(1 - B_k)}{B_k(1 - \bar{b}_k - \nu)} e_m e'_1, \quad q''_k = \frac{\bar{b}_k(1 - B_k)}{B_k(1 - \bar{b}_k - \nu)} e_m e''_1. \quad (33)$$

Подставляем эти соотношения в уравнение (17) и, разделяя действительную и мнимую части, получим следующую систему уравнений

$$(e'_2)^2 + 2p'_k e'_2 + q'_k - e''_2(1 + 2p''_k e''_2) = 0, \quad (k = 1, 2, 3), \quad (34)$$

$$2e_2' e_2'' + 2(p_k'' e_2' + p_k' e_2'') = 0. \quad (35)$$

Если пренебречь потерями, то уравнение (35) удовлетворяется тождественно, а уравнение (34) принимает вид

$$(e_2')^2 + 2p_k' e_2' + q_k' = 0. \quad (36)$$

Формально уравнение (36) не отличается от уравнения (17) для случая, когда ядро – это идеальный диэлектрик. Существенное отличие заключается в том, что в этот раз коэффициенты уравнения зависят от частоты, то есть $p_k' = p_k'(\omega)$, $q_k' = q_k'(\omega)$, и это существенно усложняет его анализ. Действительно, формулы (20) и (23) хотя и сохраняют свой вид, но мало что дают для анализа, поскольку формальные решения $\phi_{1,2}^{(k)}$ уравнения (34) будут зависеть от частоты. Поэтому в данном случае удобнее провести анализ непосредственно.

Для сокращения записи введем дополнительные обозначения

$$p_k' = c_1 e_1' + c_2 e_m, \quad p_k'' = c_3 e_1'', \quad q_k' = c_4 e_1', \quad q_k'' = c_4 e_1'', \quad (37)$$

где согласно равенствам (32)

$$c_1 = \frac{v_k (\bar{b}_k + v)}{2v_k (1 - \bar{b}_k - v)}, \quad c_2 = \frac{(1 - \bar{b}_k)(1 - v_k)}{2v_k (1 - \bar{b}_k - v)}, \quad c_3 = \frac{v_k (\bar{b}_k + v)}{2v_k (1 - \bar{b}_k - v)}, \quad c_4 = \frac{\bar{b}_k (1 - v_k)}{v_k (1 - \bar{b}_k - v)} e_m.$$

Как и выше, примем, что диэлектрическая проницаемость обоих металлов описывается моделью Друде. Тогда для действительных частей диэлектрических функций ядра и оболочки при $\gamma_1 \rightarrow 0$, $\gamma_2 \rightarrow 0$ будем иметь

$$e_1'(\omega) \approx e_{1,\infty} - \frac{\omega_{p1}^2}{\omega^2}, \quad e_2'(\omega) \approx e_{2,\infty} - \frac{\omega_{p2}^2}{\omega^2}. \quad (38)$$

Введем новую переменную $z = e_{2,\infty} - \frac{\omega_{p2}^2}{\omega^2}$. Тогда $e_1'(\omega) = e_{1,\infty} - \frac{\omega_{p1}^2}{\omega_{p2}^2} e_{2,\infty} + \frac{\omega_{p1}^2}{\omega_{p2}^2} z$ и

квадратное уравнение для определения новой неизвестной принимает вид

$$\left(1 + 2c_1 \frac{\omega_{p1}^2}{\omega_{p2}^2}\right) z^2 + 2 \left[c_1 \left(e_{1,\infty} - \frac{\omega_{p1}^2}{\omega_{p2}^2} e_{2,\infty} \right) + c_2 e_m + \frac{1}{2} \frac{\omega_{p1}^2}{\omega_{p2}^2} c_4 \right] z + \left(e_{1,\infty} - \frac{\omega_{p1}^2}{\omega_{p2}^2} e_{2,\infty} \right) c_4 = 0. \quad (39)$$

Обозначим корни уравнения (39) через $z_{1,2}$. Тогда для существования резонансных частот они должны быть действительными и удовлетворять неравенству $z_{1,2} < e_{2,\infty}$. Сами резонансные частоты при этом будут определяться по формулам (29)

$$\omega_{r1}^{(k)} = \omega_{p2} / \sqrt{e_{2,\infty} - z_1^{(k)}}, \quad \omega_{r2}^{(k)} = \omega_{p2} / \sqrt{e_{2,\infty} - z_2^{(k)}}, \quad (k = 1, 2, 3). \quad (40)$$

Для шара будем иметь

$$c_1 = \frac{1 + 2v}{4(1 - v)}, \quad c_2 = \frac{2 + v}{2(1 - v)}, \quad c_4 = e_m.$$

и уравнение (40) приобретает вид

$$\left(1 + \frac{1+2\nu}{2(1-\nu)} \frac{\omega_{p1}^2}{\omega_{p2}^2}\right) z^2 + 2 \left[\frac{1+2\nu}{4(1-\nu)} \left(\epsilon_{1,\infty} - \frac{\omega_{p1}^2}{\omega_{p2}^2} \epsilon_{2,\infty} \right) + \frac{2+\nu}{2(1-\nu)} \epsilon_m + \frac{\omega_{p1}^2}{2\omega_{p2}^2} \epsilon_m \right] z + \left(\epsilon_{1,\infty} - \frac{\omega_{p1}^2}{\omega_{p2}^2} \epsilon_{2,\infty} \right) \epsilon_m = 0. \quad (41)$$

Коэффициенты, а потому и решения уравнения (41), зависят от объемной доли ядра ν и параметров материалов $\epsilon_{1,\infty}$, $\epsilon_{2,\infty}$, ϵ_m , ω_{p1} , ω_{p2} . Заметим, что в уравнение входит только отношение квадратов плазмонных частот $f = \omega_{p1}^2 / \omega_{p2}^2$.

В некоторых случаях плазмонные частоты сплошных материалов достаточно близки, и тогда отношение частот $f \approx 1$ (например, для серебра $\omega_p^{Ar} = 1,46 \cdot 10^{16}$ 1/с, для золота $\omega_p^{Au} = 1,37 \cdot 10^{16}$ 1/с [1, 5]), а отношение частот $\omega_p^{Ar} / \omega_p^{Au} = 1,066$. Если принять дополнительно $\epsilon_{1,\infty} = \epsilon_{2,\infty} = 1$, то уравнение (41) будем всегда иметь один корень $z \approx 0$, независимо от объемной доли ядра в частице. Это значит, что всегда одна из резонансных частот $\omega_{p1} \approx \omega_{p2}$, то есть приблизительно равняется плазмонной частоте материала оболочки. При этом оценку второго корня можно найти непосредственно из уравнения по теореме Виета

$$z_2 \approx - \frac{(1+2\nu)(1-f) + 2(2+\nu)\epsilon_m + 2f(1-\nu)\epsilon_m}{2(1-\nu) + (1+2\nu)f}, \quad (42)$$

и, следовательно, в этом случае вторая частота зависит от объемного наполнения.

Выводы

На основании проведенного аналитического исследования уравнения для определения резонансных частот эллипсоидальной частицы (в частном случае шара) с оболочкой установлено следующее. В частицах с металлическим ядром и оболочкой из диэлектрика может возникать только одна плазмонная частота (для эллипсоида общего вида – три), а влияние оболочки проявляется в сдвиге плазмонной частоты ядра. Для частиц с диэлектрическим ядром и металлической оболочкой происходит расщепление частот. Разница между двумя резонансными частотами зависит от объемной доли ядра в частице. В частицах с металлическим ядром и металлической оболочкой также возникают две резонансные частоты. При этом, если частоты плазмонов для сплошных материалов близки между собой, одна из частот двухслойной частицы приблизительно совпадает с плазмонной частотой оболочки.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке общего проекта НАН Украины и Российского фонда фундаментальных исследований (договор № 28) и научного проекта «Моделирования процессов взаимодействия электромагнитного излучения с регулярными, стохастическими и фрактальными поверхностными структурами» программы НАН Украины «Наноструктурные системы, наноматериалы, нанотехнологии» (договор № 37/07-Н).

Литература

1. Борен К., Хафмен Д. Поглощение и рассеяние света маленькими частицами. Пер. с англ. – М: Мир, 1986. – 664 с.
2. Поверхневі моди в багатошарових частинках еліпсоїдальної форми / Л.Г. Гречко, Л.Б. Лерман, Л.М. Білокриницька, С.В. Шостак // Вісн. Київськ. ун-ту. Сер. фіз.-мат. – 2006. – № 4. – С. 416 – 425.

3. Поляризованість структурно-неоднорідних кульових частинок / Л.Г. Гречко, Л.Б. Лерман, Д.Л. Водоп'янов, С.В. Шостак // Вісник Київського університету. Сер. фіз.-мат. – 2007. – № 1. – С. 416 – 425.
4. Оптичні властивості малих частинок срібла в колоїдних розчинах / Л.Г. Гречко, Г.М. Єременко, Г.В. Крилова, Л.Б. Лерман, Н.П. Смірнова, Н.Г. Шкода // Вісн. Київськ. ун-ту. Сер. фіз.-мат. – 2004. – № 4. – С. 450 – 458.
5. Jonson P.V., Christy R.W. Optical Constants of the Noble Metals // Phys. Rev. B. – 1972. – V. 6, № 12. – P. 4370 – 4379.

ONSET OF ADDITIONAL PLASMON RESONANCES IN SMALL SHEATHED PARTICLES

L.B. Lerman

*Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine
General Naumov Str. 17, 03164 Kyiv-164*

Basing on general relations for determination of polarizability for laminated ellipsoid, an analytical investigation has been fulfilled of the equation for determination of plasmon resonance frequencies in case of sheathed particles. Three cases of particle structure are considered: a dielectric kernel with a metal shell; a metal kernel with a dielectric shell; a metal kernel with a metal shell. When calculated dielectric functions are described the Drude model.