Оптика и спектроскопия, 2024, том 132, вып. 10

19

Локализованные плазмоны в проводящих наночастицах: метод поверхностного плазмонного резонанса

© М.В. Давидович

Национальный исследовательский Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, Саратов, Россия

e-mail: davidovichmv@info.sgu.ru

Поступила в редакцию 20.06.2024 г.
В окончательной редакции 31.10.2024 г.
Принята к публикации 31.10.2024 г.

На основе классического электродинамического подхода и приближенного подхода на основе метода поверхностного плазмонного резонанса рассмотрены локализованные плазмоны в малых металлических и проводящих частицах. Показано, что такой подход дает погрешность порядка процента в случае малых частиц с размерами от нескольких нанометров и более, если резонансные частоты близки к частотам поверхностного плазмонного резонанса. Приведены результаты, полученные на основе квазистатического интегрального уравнения для поверхностной плотности заряда, и приближенные аналитические результаты для резонансных частот.

Ключевые слова: локализованные плазмоны, поверхностная проводимость, графен, фуллерены, интегральные уравнения, поверхностный плазмонный резонанс.

DOI: 10.61011/OS.2024.10.59425.6264-24

Введение

В медицине, медицинской физике и в физике в целом для взаимодействия с лазерными пучками широко используются металлические и проводящие наночастицы, в частности золотые, а также фуллерены и углерные нанотрубки (УНТ) [1–5]. Проводящие наночастицы (нанокластеры) имеют сходство с молекулой, содержащей много атомов, которые имеют общие электроны проводимости [5–8]. Некий размер (радиус) таких кластеров может изменяться от одного нанометра (фуллерены C28, C60) до десятков и даже сотен нанометров. В частности, атомы в таких кластерах могут располагаться на поверхностях (фуллерены, УНТ, графен), а также в объеме (металлические наночастицы). Строгий подход при решении задачи взаимодействия частиц размера порядка 1 nm (метаатомов) с электромагнитной волной (фотоионизация) требует решения квантовой задачи с введением в гамильтониан вектора-потенциала волны. Однако если рассматриваются возбуждения с частотами не выше оптических, можно использовать классический подход. Этот подход вполне точен для проводящих частиц с размерами порядка 10 nm и выше (например, золотых наночастиц), поскольку частоты возникающих локализованных плазмонов (ЛП) лежат в оптическом диапазоне [1–3]. Для металлических шаровых частиц и частиц в форме прямоугольного параллелепипеда простейшая задача сводится к задаче об электроне в квантовом ящике соответствующей формы. Для кубического ящика волновая функция и энергия в приближении бесконечно высоких стенок имеют вид

$$\psi(\mathbf{r}) = A\sin(n_x\pi x/a)\sin(n_y\pi y/a)\sin(n_z\pi z/a),$$

$$E_{n_x n_y n_z} = \pi^2\hbar^2(n_x^2+n_y^2+n_z^2)/(2m_e a^2).$$

С поправкой на конечную высоту стенок порядка нескольких электрон-вольт уровни немного снизятся. Низшие уровни для $a = 10$ nm имеют значение $\pi^2\hbar^2/(2m_e a^2) = 0.003$ eV, порядка $k_B T$ при комнатной температуре, т. е. соответствуют частотам инфракрасного (ИК) диапазона. Линейный спектр перекрывается за счет тепловых флуктуаций, поэтому такой квантовый ящик можно рассматривать как частицу с непрерывным спектром электронов от нуля зоны проводимости до энергии Ферми, т. е. можно использовать методы плазмоники для вычисления спектра колебаний. В частицах с размером порядка одного нанометра энергии уровней на два порядка выше, т. е. уровням соответствует мягкий ультрафиолетовый (УФ) диапазон. Здесь уже целесообразно применять квантовый подход. Фуллерены, УНТ, фрагменты графена можно описывать как проводящие оболочки [9]. В силу малых размеров фуллеренов (порядка 1 nm) их резонансные частоты лежат в УФ диапазоне. При таких энергиях кванта рвутся связи –электронов с атомами углерода, т. е. обычная модель проводимости для графена [10] и фуллерена не имеет места. Следует использовать модель плазменной оболочки [9]. Число атомов может варьировать от десятков (фуллерены C28, C60) до сотен тысяч ($3.56 \cdot 10^5$ для медной наночастицы радиуса $r = 10$ nm). Рассматриваемые нанокластеры поддерживают ЛП — резонансные электромагнитные колебания с комплексными резонансными частотами [1–8]. Обычно требуется сопрячь собственные резонансные частоты этих частиц с частотами возбуждающих их лазеров. После возбуждения коротким лазерным импульсом свободные колебания в ЛП затухают тем медленнее, чем больше добротность. Наночастицы с плазмонами как метаатомы также могут использоваться в фотонных (электромагнитных) кристаллах.

Задача о возбуждении шаровой частицы дается классическим решением Ми, которое пригодно как для металлической, так и для диэлектрической частицы. Для фуллеренов подход, основанный на введении проводимости оболочки, рассмотрен в [9]. Кроме подходов на основе классической электродинамики часто используют методы квантовой химии, на которых основаны стандартные пакеты программ типа Gaussian 9.

Далее использован метод поверхностного плазмонного резонанса (ППР), заключающийся в том, что объемный резонанс возникает как наложение условий резонанса на движение поверхностного плазмона (ПП) вдоль поверхности частицы. Возможны условия набега фазы, кратного 2π, вдоль замкнутых траекторий при движении вдоль них ПП и условия резонанса при движении по разомкнутым траекториям (например, обращение в нуль тока на концах УНТ). Поскольку часто резонансы возникают вблизи частоты ППР, где ПП сильно замедленный, полученные результаты хорошо соответствуют квазистатическому подходу определения частот ЛП [1–3], а само поле носит квазистатический характер. Далее показано, что подход на основе ППР дает частоты, хорошо соответствующие и точному решению в случае, когда имеет место существенное замедление ПП. Для металлов оно характерно вблизи частоты ППР: $\omega)_{spr} = \sqrt{\omega_p^2/(\varepsilon_L+1) - \omega_{co}^2} \approx \omega_p/\sqrt{\varepsilon_L+1}$. Для серебра плазменная частота $\omega_p = 1.57 \cdot 1)^{16}$ Hz, диэлектрическая проницаемость (ДП) решетки $\varepsilon_L \approx 10$, тогда $\omega_{spr} = 47 \cdot 10^{15}$ Hz, а длина волны 400 nm. Диэлектрическую проницаемость металла берем в виде $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_L - \omega_p^2/(\omega^2 - i\omega\omega_c)$, где $\omega_p^2 = e^2N_e/(m_e\varepsilon_0)$ — квадрат плазменной частоты. Отметим, что член Лоренца начинает зависеть от частоты на частотах поляризации кристаллической решетки (обычно в УФ диапазоне), но он включает и межзонные переходы [2] на несколько более низких частотах. Для меди $\omega_p = 1.785 \cdot 10^{16}$ Hz, $\varepsilon_L \approx 20$ получим $\omega_{spr} = 3.7 \cdot 10^{15}$ Hz и длину волны 486 nm. Частоты ЛП лежат несколько ниже частот ППР, причем потери способствуют уменьшению частоты ППР. Частоты ЛП зависят от ДП среды, в которой находятся частицы (например, в прозрачной жидкости). Частоты столкновений ω_c для малых частиц, когда размер частицы существенно меньше длины свободного пробега электрона λ_e, обычно больше частот для массивных материалов. В этом случае рассеяние идет в основном от столкновений с оболочкой. При квазистатическом рассмотрении $(\nabla \cdot \mathbf{E} = 0)$ в частицах существуют объемные поперечные плазмоны с дисперсией $\omega = \sqrt{\omega_{spr}^2 + k_0^2c^2}$ и объемные продольные плазмоны с дисперсией $\varepsilon(\omega, \mathbf{k}) = 0$ [2]. Для таких плазмонов принципиален учет пространственной дисперсии, и мы их не рассматриваем.

Поскольку подход на основе ППР весьма прост в реализации и дает простые аналитические уравнения, он может быть перспективен для частиц сложной произвольной формы. Однако форма замкнутой поверхности должна быть такой, чтобы на поверхности можно было ввести три замкнутых контура в разных плоскостях. Под это определение подходят шаровые частицы, частицы в форме эллипсоида, цилиндрические частицы, частицы в форме гантель, бублика (тора) и ряд других. Интересна как задача о возбуждении заданным полем $\mathbf{E}_{\text{in}}(\mathbf{r}) = \mathbf{E}_0 \exp(-i\mathbf{kr})$ с зависимостью от времени $\exp(i\omega t)$, так и задача о свободных (собственных) колебаниях, когда ищутся комплексные частоты $\omega_m = \omega_m' + i\omega_m''$. Обычно добротности таких колебаний невелики. В настоящей работе рассмотрена вторая задача.

Электродинамическая постановка задачи

Вектор-потенциал рассеянного или собственного поля имеет вид

$$\mathbf{A}(bfr) \int\limits_V G(\mathbf{r} - \mathbf{r}', k_0)\mathbf{J}(\mathbf{r}')d^3r', \tag{1}$$

где функция Грина (ФГ) $G(\mathbf{r}, k_0) = 4\pi|\mathbf{r}| \exp(-ik_0|\mathbf{r}|)$, $k_0 = \omega/c$ — волновое число, $\mathbf{r}'$ — точка истока, $\mathbf{r}$ — точка наблюдения. Поля из (1) выражаются как

$$E(\mathbf{r}) = E_{\text{in}}(\mathbf{r}) + (ik_0)^{-1}\eta_0 \left(k_0^2\mathbf{A}(\mathbf{r}) + \nabla \otimes \nabla\mathbf{A}(\mathbf{r})\right), \tag{2}$$

$$\mathbf{H}(\mathbf{r}) = \mathbf{H}_{\text{in}}(\mathbf{r}) + \nabla \times \mathbf{A}(\mathbf{r}), \tag{3}$$

где $\eta_0 = \sqrt{\mu_0/\varepsilon_0}$ и введены возбуждающие поля. В (1) входит плотность тока поляризации $\mathbf{Jr} = i\omega\varepsilon_0(\varepsilon(\mathbf{r}) - 1)\mathbf{E}(\mathbf{r})$ в объеме частицы V. Эти уравнения позволяют сформулировать несколько видов объемных интегральных уравнений (ИУ) и интегродифференциальных уравнений (ИДУ) как для задач рассеяния, так и задач о свободных (собственных) колебаниях в произвольных наночастицах [11]. В настоящей работе будем рассматривать свободные колебания в однородных металлических наночастицах, описываемые ДП в форме Друде–Лоренца $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_L(\omega) - \omega_p^2/(\omega^2 - i\omega\omega_c)$, а также в углеродных нанокластерах. Терм Лоренца ε_L в ИК и оптическом диапазонах можно считать постоянным и положительным. Так, для серебра $\varepsilon_L = 9.3$, плазменная частота (ПЧ) $\omega_p = 1.57 \cdot 10^{16}$ Hz, а частота столкновений (ЧС) $\omega_c = 3.46 \cdot 10^{13}$ Hz. Соответственно проводимость серебра на постоянном токе равна $\sigma_0 = \omega_p^2\varepsilon_0/\omega_c = 6.29 \cdot 10^7$, а реальная часть ДП $\varepsilon'(\omega) = 0$ на частоте $\omega = 5.148 \cdot 10^{15}$Hz. Далее часто ЧС будем полагать равной нулю, т. е. пренебрегать диссипацией и учитывать только радиационные потери. В случае фуллеренов и УНТ интеграл (1) следует рассматривать как интеграл по их поверхности от поверхностной плотности тока $\mathbf{j}(\omega) = \sigma(\omega)\mathbf{E}_\tau(\omega)$, при этом удельную (объемную) проводимость $i\omega\varepsilon_0(\varepsilon(\mathbf{r}) - 1)$ следует заменить на поверхностную σ, что означает введение ИУ для поверхностного электрического поля $\mathbf{E}_\tau(\omega)$ или поверхностной плотности тока $\mathbf{j}(\omega)$. Использование ИУ и ИДУ приводит к достаточно сложным и неявным алгоритмам.

В настоящей работе мы сравниваем строгий подход, основанный на уравнении (1) с применением ИУ и ИДУ, с приближенным подходом, базирующимся на рассмотрении ПП с ППР. Также рассматриваем квазистатический подход [2,3] и сравниваем с основанными на нем результатами. Приближение ППР позволяет получать простые явные формулы для резонансных частот. Приближенный подход для проводящих оболочек может быть основан на том, что имеются уравнения для поверхностных E-плазмонов $k_s = k_0\sqrt{1 - 4/\varsigma^2(\omega)}$ и H-плазмонов $k_s = k_0\sqrt{1 - \xi^2(\omega)/4}$, где $\xi(\omega) = \sigma(\omega)\sqrt{\mu_e/\varepsilon_0}$ — нормированная поверхностная проводимость оболочки [12]. В случае нахождения металлической частицы в диэлектрике дисперсионное уравнение (ДУ) Ценнека [2,13] для поперечного E-плазмона дает для постоянной распространения ПП $k_s = k_0\sqrt{\varepsilon(\omega)\varepsilon_d(\omega)/[\varepsilon(\omega) + \varepsilon_d(\omega)]}$. Здесь $\varepsilon_d(\omega)$ — ДП диэлектрика. E-плазмон — это электромагнитная волна, не имеющая компоненты магнитного поля вдоль направления распространения. H-плазмон — это электромагнитная волна, не имеющая компоненты электрического поля вдоль распространения. Отметим, что H-плазмон для объемной частицы может существовать только при наличии магнитных свойств. Приведенные ДУ строго справедливы при достаточно больших радиусах кривизны (для плоских проводящих поверхностей типа графена) и двумерного электронного газа (2DEG). Однако при сильном замедлении их можно использовать и для малых частиц. Далее введены постоянные распространения k_s вдоль некой замкнутой дуги s с периметром L_s на поверхности частицы или разомкнутой линии (в случае частиц в виде нанонитей). В силу замкнутости имеем уравнения $k_s l_s = 2k\pi$, $k = 1, 2, \ldots$, или $\omega\sqrt{1 - 4/\xi^2(\omega)} = 2k\pi C/L_s$, $\omega\sqrt{1 - \xi^2(\omega)/4} = 2k\pi C/L_s$, $k = 1, 2, \ldots$. Они и определяют резонансные условия. Для фуллерена C60 имеем $L_s = 2.25\,\text{nm}$, т. е. даже при замедлениях порядка 100 возможные минимальные частоты лежат в УФ диапазоне, где обычная поверхностная проводимость теряет смысл. На УФ частотах с квантами более 3 eV все атомы углерода ионизируются, т. е. при воздействии жесткого УФ излучения оболочку фуллерена можно рассматривать как плазму, в которой каждый атом отдает в нее один, четыре или даже все шесть электронов. Такая оболочка описывается как 2DEG [9]. Более низкочастотные спектры соответствуют фуллеренам с большими радиусами и числами атомов. При радиусе r сферы с поверхностью $S = 4\pi r^2$ для поверхностной плотности атомов углерода $n_S = 3.82 \cdot 10^{19}\,\text{m}^{-2}$ имеем нормированную поверхностную проводимость $\xi = ik_0 t(1 - \omega_p^2/(\omega^2 - i\omega\omega_c)$. В ней $\omega_p^2 = e^2 n_S/(\varepsilon_0 m_e t)$, где t — толщина оболочки порядка 0.1 nm (порядка размера атома). Строгая толщина для графенового листа $t = 0.34\,\text{nm}$ — расстояние между листами графена в альфа-графите. В области плазмоники $\omega \sim \omega = 1.2 \cdot 10^{16}\,\text{Hz}$ проводимость мала: $xi \approx -i\omega(t/c)(\omega_p^2/\omega_2) \sim -i0.3 \cdot 10^{-2}$, поэтому максимальное замедление плазмонов $n = \sqrt{1 - 4/\xi^2(\omega)}$ не более 600, т. е. резонансные частоты могут быть в УФ диапазоне.

Квазистатические формулы

Локализованным плазмонам соответствуют квазистатические решения уравнений Максвелла, т. е. далее считаем $k_0 r = \omega r/c \ll 1$, где r — некий характерный размер частицы. Для дальнейшего удобно ввести частоту $\omega_r = c/r$, соответствующую обратному времени пролета светом дистанции r, а также характерные частоты $\omega_0 = \omega_p/\sqrt{\varepsilon_L}$, $\tilde{\omega}_p = \omega_p/\sqrt{\varepsilon_L + 1}$ соответственно объемного $\varepsilon(\omega_0) = 0$ и поверхностного $\varepsilon(\tilde{\omega}_p) = -1$ плазмонных резонансов. Частоты ω_0 и $\tilde{\omega}_p$ близки, а все резонансы группируются около них. Формулы можно записывать, используя как первую, так и вторую частоты. Здесь мы пренебрегли диссипацией. Если ее учесть, получим и

$$\omega_0 = \sqrt{\omega_p^2/\varepsilon_L - \omega_c^2} \approx \omega_p/\sqrt{\varepsilon_L} - \omega_c^2\sqrt{\varepsilon_L}/(2\omega_p),$$

т. е. значения этих частот немного уменьшаются. Для радиуса 1 nm $\omega_r = 3 \cdot 10^{17}\,\text{Hz}$, и для металлических частиц с радиусом $r < 10\,\text{nm}$ всегда $\omega_p/\omega_r < 1$. Для УНТ низкочастотные плазмоны соответствуют их длинам L, поскольку их радиусы существенно меньше: $r \ll L$. Эти частоты приближенно определяются из уравнения $k_0 L\sqrt{1 - 4/\xi^2(\omega)} = m\pi$, $m = 1,\ 2, \ldots$ и могут лежать в ИК диапазоне, а для длинных УНТ даже в терагерцевом диапазоне.

Квазистатическое уравнение для диэлектрического тела запишем в виде $\mathbf{E}(\mathbf{r}) = -\nabla\varphi(\mathbf{r})$, $\varphi(\mathbf{r}) = -\nabla\mathbf{A}(\mathbf{r})$, пренебрегая в (2) $k_0^2\mathbf{A}(\mathbf{r})$ по сравнению с $\nabla \otimes \nabla\mathbf{A}(\mathbf{r})$. В силу свойства $\nabla G(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = -\nabla' G(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ действие оператора ∇ на $\mathbf{A}(\mathbf{r})$ в (1) приводит к объемному интегралу от $G(\mathbf{r} - \mathbf{r}')\nabla'\mathbf{J}(\mathbf{r}')$ плюс поверхностный интеграл от потока вектора — $G(\mathbf{r} - \mathbf{r}')\mathbf{J}(\mathbf{r}')$. На поверхности $\boldsymbol{\nu}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{J}(\mathbf{r}) = 0$, и этот интеграл равен нулю. В силу закона сохранения заряда имеем $\nabla'\mathbf{J}(\mathbf{r}') = -i\omega\varsigma(\mathbf{r})\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$, где $\varsigma(\mathbf{r})$ — поверхностная плотность заряда, а точка $\mathbf{r}$ принадлежит поверхности. Действительно, для однородной частицы объемных зарядов нет. Поэтому на поверхности имеем уравнение для нормальной компоненты поля:

$$\nu(\mathbf{r})\mathbf{E}(\mathbf{r}) = -\nabla\varphi(\mathbf{r}) = -\frac{1}{\varepsilon_0}\oint \nu(\mathbf{r})\nabla G(\mathbf{r}-\mathbf{r}')\varsigma(\mathbf{r}')dr'^2. \quad (4)$$

Эта компонента E_V в (4) определяется как потенциал двойного слоя и имеет скачок при переходе точки наблюдения через поверхность — границу частицы. Обозначая в (4) интеграл I, имеем $\varepsilon_0 E_V^+ = \varepsilon_0 I + \varsigma/2$ и $\varepsilon_0 E_V^- = \varepsilon_0 I - \varsigma/2$. Определяя скачок, имеем результат $\varsigma = 2\varepsilon_0 I(\varepsilon-1)/(1+\varepsilon)$. Таким образом, квазистатическую задачу можно сформулировать на основе квазистатического ИУ для поверхностной плотности заряда $\varsigma(\mathbf{r})$ [2,3]:

$$\varsigma(\mathbf{r}) = 2\frac{1-\varepsilon}{1+\varepsilon}\oint\limits_S \nu(\mathbf{r})\nabla G(\mathbf{r}-\mathbf{r}', k_0)\varsigma(\mathbf{r}')d^2r'. \quad (5)$$

Уравнение (5) дает квазистационарное распределение поверхностного заряда ЛП [2,3]. Его частотная зависимость определяется зависимостью $\varepsilon(\omega)$. При переходе через поверхность частицы имеет место скачок нормальной компоненты напряженности электрического поля: $E_V(\mathbf{r}+0) = \varepsilon E_V(\mathbf{r}-\mathbf{0})$. Со значением напряженности поля можно связать поверхностную плотность заряда: $\varsigma(\mathbf{r}) = \varepsilon_0(1-1/\varepsilon)E_V(\mathbf{r}+0)$, поэтому ИУ можно сформулировать и относительно нее. Для плазмоники характерно условие $\varepsilon \approx -1$, и тогда для существования ненулевого распределения заряда интеграл на частоте $\tilde{\omega}_p$ должен быть близок к нулю. Уравнение (5) позволяет находить частоты квазистатического резонанса.

Рассмотрим частицу в форме шара. Для ФГ при $r > r'$ в сферической системе координат имеем [14] представление

$$G(\mathbf{r}-\mathbf{r}', k_0) = \frac{k_0}{4\pi i}\sum_{n=0}^{\infty}(2n+1)P_n(\cos(\gamma)) \times \psi_n(k_0 r')\xi_n^{(2)}(k_0 r),$$

$$\partial_r G(\mathbf{r}-\mathbf{r}', k_0) = \frac{k_0}{4\pi i}\sum_{n=0}^{\infty}(2n+1) \times P_n(\cos(\gamma))\psi_n(k_0 r')\partial_r\xi_n^{(2)}(k_0 r),$$

$$P_n(\cos(\gamma)) = \cos(\theta)\cos(\theta') + \sin(\theta)\sin(\theta')\cos(\varphi-\varphi').$$

Взяв распределение поверхностной плотности заряда $\varsigma_{nm}(\mathbf{r}) = P_n^m(\theta)\exp(-im\varphi)$, видим, что эта функция удовлетворяет ИУ (5). Действительно, выполняя интегрирование с разложением полиномов Лежандра по присоединенным функциям Лежандра, получим

$$1 = \frac{1-\varepsilon}{1+\varepsilon}\frac{-2ik_0 r^2}{2n+1}\psi_n(k_0 r')\partial_r\xi_n^{(2)}(k_0 r).$$

Это уравнение для определения резонансных частот. Как видно, они также вырождены по m. Выражая отсюда ДП, имеем $\varepsilon = -(1-\alpha_n)/(1+\alpha_n)$ или $\varepsilon = -1 + 2\alpha_n/(1+\alpha_n)$. Здесь величина

$$\alpha_n = -2i(k_0 r^2/(2n+1))\psi_n(k_0 r')\partial_r\xi_n^{(2)}(k_0 r). \quad (6)$$

Таким образом, частоты (6) спектра сгущаются к частоте ППР $\tilde{\omega}_p$.

Для металлических шаровых частиц с ДП $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_L - \omega_p^2/\omega^2$ спектр ЛП [2,3] хорошо описывается квазистатической формулой:

$$\omega_n = \omega_p/\sqrt{\varepsilon_L + 1 + 1/n - 4k_0 r/5}, \quad n = 1, 2, \dots. \quad (7)$$

В обозначениях $\tilde{\omega}_p$ и ω_r имеем

$$\omega_n \approx \tilde{\omega}_p\left(1 - \frac{1/n - 4(\tilde{\omega}_{p/\omega_r})/5}{2(\varepsilon_L+1)}\right), \quad (8)$$

т.е. частоты сгущаются к частоте $\tilde{\omega}_p$, а при больших n соотношение (8) близко к (6). Для учета диссипации достаточно сделать замену $\omega_m \to \omega_m + i\omega_c$. Как видно, приближенные решения приводит к условию $\varepsilon(\omega) \approx -1$, т.е. $\omega_m \approx \tilde{\omega}_p$. Для металлов $\tilde{\omega}_p \sim \omega_p/3$, т.е. это оптический диапазон.

Приближенно частоты металлического шара в вакууме можно также найти, рассматривая движение ПП по окружности максимального сечения, считая, что постоянная распространения описывается дисперсионным уравнением Ценнека: $k_\varphi = k_0\sqrt{\varepsilon(\omega)/\varepsilon/\omega) + 1}$ [2,13]. Накладываем условие резонанса $2\pi r k_\varphi = 2m\pi$. Тогда для замедления получим $\sqrt{\varepsilon(\omega_m)/(\varepsilon(\omega_m)+1)} = \alpha_m = m\omega_r/\omega_m$. Поскольку имеем три взаимно перпендикулярные максимальные сечения шара, имеется три поляризации ПП с одинаковыми частотами, т.е. имеем вырождение. Здесь величина α_m большая, т.е. соотношение выполняется при $\varepsilon(\omega_m) = -1 - 1/(\alpha_m^2 - 1) \approx -1$ или при $\omega_m = \tilde{\omega}_p/\sqrt{1 + 1/(\alpha_m^2-1)/(\varepsilon_L+1)}$. В правой части этого неявного уравнения заменим ω_m на $\tilde{\omega}_p$:

$$\omega_m \approx \tilde{\omega}_p - \frac{\tilde{\omega}_p}{2(\varepsilon_L+1)(m\omega_r/\tilde{\omega}_p)^2}. \quad (9)$$

Также можно записать

$$\omega_m = \omega_0\Big/\sqrt{1 + \frac{1}{\varepsilon_L\left[1 - (m\omega_r/\omega_m)^{-2}\right]}},$$

$$\omega_m \approx \tilde{\omega}_p\Big/\sqrt{1 + \frac{1}{(\varepsilon_L+1)(m\omega_r/\tilde{\omega}_p)^2}},$$

что согласуется с (9). Таким образом, зависимость (9) близка к (7), а частоты спектра также сгущаются к частоте $\tilde{\omega}_p$.

Рассмотрим цилиндрическую частицу высоты h и радиуса R. Функция Грина в цилиндрической системе [14] имеет вид

$$G = \frac{1}{4\pi i}\sum_{m=-\infty}^{\infty}\exp(-im(\varphi-\varphi'))$$
$$\int_0^{\infty}\frac{\exp\left(-\sqrt{\kappa^2-k_0^2}|z-z'|\right)J_m(\kappa\rho)J_m(\kappa\rho')}{\sqrt{\kappa^2-k_0^2}}\kappa d\kappa. \quad (10)$$

Рассматривая малую высоту $h \ll R$, можно пренебречь зарядом на боковой поверхности и рассмотреть только компоненту $E_{zn} = J\left(\rho k_0\sqrt{\varepsilon}\right)\exp(-in\varphi)$. Она удовлетворяет двумерному уравнению Гельмгольца с $\partial_z = 0$. Соответственно $\varsigma_n(\mathbf{r}) = \varepsilon_0(\varepsilon-1)J_n\left(\rho k_0\sqrt{e}\right)\exp(-in\varphi)$. При дифференцировании (10) по z возникает множитель $-i\sqrt{k_0^2-\kappa^2}\operatorname{sgn}(z-z')$. Образуем из (5) функционал, умножив на $\varsigma_n(\mathbf{r})$ и проинтегрировав по объему. Интеграл

$$I(\kappa) = -i\int_{-h/2}^{h/2}\int_{-h/2}^{h/2}\operatorname{sgn}(z-z')\exp\left(-\sqrt{k^2-k_0^2}|z-z'|\right)dz\,dz'$$

вычисляется довольно просто, и мы его не приводим. Интегрирование по углу дает $2\pi\delta_{nm}$, т. е. сумма исчезает. В результате получаем характеристическое уравнение

$$\frac{2(1-\varepsilon)\int\limits_0^{\infty}\int\limits_0^{R}\int\limits_0^{R} I(\kappa)J_n(\kappa\rho)J_n(\kappa\rho')\rho\rho' d\rho d\rho'\kappa d\kappa}{(1+\varepsilon)h\int\limits_0^{R} J_n^2\left(\rho k_0\sqrt{e}\right)\rho dr} = 1. \quad (11)$$

Оно приближенное и тем более точное, чем меньше высота. Записывая его в виде $(1-\varepsilon)/(1+\varepsilon) = \alpha_n^2$, находим резонансные частоты для больших величин α_n^2. При больших n функции Бесселя в числителе (11) осциллируют, и двойной интеграл мал, т. е. величина α_n^2 велика. Несколько более сложно получить приближения с учетом вариаций поля по высоте. В другом предельном случае $h \gg R$ можно взять только компоненту $E_{\rho nk} = J_k(\rho k_0\sqrt{\varepsilon})\exp(-ik\varphi)\cos(n\pi z/h)$. Обозначим

$$\tilde{I}_n(\kappa) = \int_{-h/2}^{h/2}\int_{-h/2}^{h/2}\cos^2(n\pi z/h)$$
$$\times\exp\left(-\sqrt{\kappa^2-k_0^2}|z-z'|\right)dz\,dz'.$$

Тогда характеристическое уравнение принимает вид

$$\frac{2(1-\varepsilon)\int\limits_0^{\infty}\int\limits_0^{R}\int\limits_0^{R}\frac{I_n(\kappa)J_k'(\kappa\rho)J_k(\kappa\rho'}{\sqrt{\kappa^2-k_0^2}}\rho\rho' d\rho d\rho'\kappa^2 d\kappa}{\left(1+\frac{(-1)^n}{2n\pi}\right)(1+\varepsilon)h\int\limits_0^{R} J_k^2\left(\rho k_0\sqrt{\varepsilon}\right)\rho dr} = 1. \quad (12)$$

Несколько первых резонансных частот ЛП приближенно определяются из уравнения $\sqrt{\varepsilon(\omega_m)/(\varepsilon(\omega_m)+1)} = \alpha_m = mc/(\omega_m R)$, т. е. описываются формулой (9) с заменой $r \to R$. При большом радиусе величина α_m может не быть большой и даже может быть порядка единицы. Это соответствует большой по модулю ДП $\varepsilon(\omega_m)$, что характерно для низкой резонансной частоты и малых индексов m. В этом случае $\omega_m = m(1+1/(2\varepsilon(\omega_m)))c/R$. Пусть, например, $m = 1$ и $R = 600\,\text{nm}$. Тогда $c/R = 5\cdot 10^{14}\,\text{Hz}$ и $\varepsilon = -347.4 - 59i$. Взяв в первом приближении $\omega_1 = 5\cdot 10^{14}\,\text{Hz}$, найдем уточнение $\omega_1 = 5\cdot 10^{14}(1 - 0.0014 + 0.00024i)\,\text{Hz}$. Это ЛП ИК диапазона. Увеличение m опять приводит к большим α_m и к сгущению спектра около частоты плазмонного резонанса. Здесь потери малы, поскольку ЛП образуется как резонанс ПП, идущего почти со скоростью света и имеющего малые потери. Рассмотренная частица имеет еще один характерный размер $L_s = 4R + 2h$. Он может быть больше $2\pi R$, и в случае частоты $\Omega_m = mc/L_s$, лежащей в ИК диапазоне, первые резонансные частоты могут быть еще более низкими. Для подтверждения этого запишем условие резонанса, обозначая $\Omega_m = mc/L_s$:

$$\omega_m = \Omega_m\sqrt{1+[\varepsilon_L-(\omega_p/\omega_m)^2]^{-1}}.$$

Если $\omega_p\Omega_m \gg \varepsilon_L$, реализуется случай $\omega_m \approx \Omega_m$. Если $\varepsilon_L - (\omega_p/\omega_n)^2 \approx -1$, квадратный корень становится малым, и тогда $\omega_m \approx \tilde{\omega}_p \ll \Omega_m$. Для цилиндра с ЛП вдоль окружности индекс m азимутальный. Для плазмона вдоль диаметров и образующих — этот индекс уже характеризует радиальные осевые зависимости полей. При большом радиусе можно ожидать, что потери на излучение малы. Рассмотрим еще цилиндрическую металлическую частицу высоты h и радиуса R с двумя полушарами радиуса R на концах. Низшие частоты ЛП такой капсулы приближенно опишем уравнением $\omega_m\sqrt{\varepsilon/(\varepsilon+1)} = \alpha_m = \Omega_m/\omega_m$, $\Omega_m = mc/(R+h/\pi)$. Оно такое же, как и (9) при замене $m\omega_r \to \Omega_m$. Однако для такой частицы возможны и моды (9) с заменой $r \to R$.

Строгие формулы

Для произвольной объемной частицы строгая задача может быть сформулирована на основе ИУ или ИДУ [11]. В случае сферической поверхности задача имеет аналитическое решение. Для задачи о возбуждении шара плоской волной это решение Ми. Используя потенциалы Дебая и сшивая поля при моделировании частицы проводящей оболочкой, нетрудно получить для E-мод и H-мод уравнения для поверхностных ЛП в фуллеренах:

$$\xi\partial_x\psi_n^-(\chi_0) = i\left[f_n\psi_n^+(\chi_0) - \varepsilon\psi_n^-(\chi_0)\right], \quad (13)$$

$$\xi\psi_n^-(\chi_0) = i\left[g_n\partial_y\psi_n^+(\chi_0) - \partial_x\psi_n^-(\chi_0)\right]. \quad (14)$$

В них $\xi = \sigma\eta_0$, $\chi_0 = k_0 r_0$, r_0 — радиус частицы, введены функции Риккати–Бесселя $\psi_n^-(x) = \sqrt{\pi x/2} J_{n+1/2}(x)$ и Риккати-Ханкеля $\psi_n^+(x) = \sqrt{\pi x/2} H_{n+1/2}^{(2)}(x)$, а также коэффициенты

$$f_n = \frac{\partial_r \psi_n^-(\chi_0)}{\partial_r \psi_n^+(\chi_0)} = \varepsilon^{1/4} \frac{\chi_0 J_{n-1/2}(\chi_0) - n J_{n+1/2}(\chi_0)}{\chi_0 H_{n-1/2}^{(2)}(\chi_0) - n H_{n+1/2}^{(2)}(\chi_0)}, \quad (15)$$

$$g_n = \frac{\psi_n^-(\chi_0)}{\psi_n^+(\chi_0)} = \varepsilon^{1/4} \frac{J_{n+1/2}(\chi_0)}{H_{n+1/2}^{(2)}(\chi_0)}. \quad (16)$$

В работе [9] на основе такого подхода исследованы ЛП в фуллеренах и дифракция на них. Свободные колебания для мод E_{nm} и H_{nm} шаровых частиц описываются [15] уравнениями

$$\frac{n}{k_0 r}(\varepsilon - 1) + \frac{J_{n-1/2}(k_0 r\sqrt{\varepsilon})}{J_{n+1/2}(k_0 r\sqrt{\varepsilon})} = \sqrt{\varepsilon} \frac{H_{n-1/2}^{(2)}(k_0 r)}{H_{n+1/2}^{(2)}(k_0 r)}, \quad (17)$$

$$\frac{J_{n-1/2}(k_0 r\sqrt{\varepsilon})}{J_{n+1/2}(k_0 r\sqrt{\varepsilon})} = \frac{H_{n-1/2}^{(2)}(k_0 r)}{\sqrt{\varepsilon} H_{n+1/2}^{(2)}(k_0 r)}. \quad (18)$$

Здесь $n = 1, 2, \ldots$ — меридиональный индекс, соответствующий зависимости $P_n^m(\theta)$, а по азимутальному индексу m с зависимостью $\exp(-im\varphi)$ имеет место вырождение. Уравнения (17) и (18) для $n = 1$ можно записать в виде

$$\frac{\sin(k_0 r\sqrt{\varepsilon})}{\sin(k_0 r\sqrt{\varepsilon})/(k_0 r\sqrt{\varepsilon}) - \cos(k_0 r\sqrt{\varepsilon})} = \frac{\sqrt{\varepsilon} k_0 r}{1 + i(k_0 r)} + \frac{1 - \varepsilon}{k_0 r} = \alpha, \quad (19)$$

$$\sqrt{\varepsilon} \frac{\sin(k_0 r\sqrt{\varepsilon})}{\sin(k_0 r\sqrt{\varepsilon})/(k_0 r/\sqrt{\varepsilon}) - \cos(k_0 r\sqrt{\varepsilon})} = \frac{k_0 r}{1 + i(k_0 r)} = \beta, \quad (20)$$

или как $\tan(k_0 r\sqrt{\varepsilon})(1 - \alpha/(k_0 r\sqrt{\varepsilon})) = -\alpha$ и $\tan(k_0 r\sqrt{\varepsilon})(1 - \beta/(k_0 r\varepsilon)) = -\beta/\sqrt{\varepsilon}$. Первое уравнение при $|k_0 r\sqrt{\varepsilon}| \ll 1$ принимает вид $\tan(k_0 r\sqrt{\varepsilon}) \approx \alpha(k_0 r)^3 \varepsilon/3$ и точно выполняется при $\varepsilon = 0$. Второе уравнение запишем $\sqrt{\varepsilon}\tan(k_0 r\sqrt{\varepsilon}) = \beta\lfloor(k_0 r\sqrt{\varepsilon})/(k_0 r\sqrt{\varepsilon}) - 1\rfloor$. Оно также точно выполняется при $\varepsilon = 0$, т.е. оба уравнения имеют вырожденное решение $\omega = \omega_0$. При этом уравнения не дают радиационные потери. С учетом омических потерь можно написать $\omega = \omega_0 + i\omega_c$. Учитывая диссипацию, можно уточнить резонансную частоту для (20):

$$\omega_1' = \operatorname{Re}(\omega_1) = \omega_0 \sqrt{1 + \frac{\omega_c}{3\omega_0}\left(3 - \frac{(k_0 r)^4}{1 + (k_0 r)^2}\right) - \frac{\omega_c^2}{3\omega_0^2}\left(3 - \frac{(k_0 r)^3}{1 + (k_0 r)^2}\right)}.$$

В этой формуле величина $k_0 r = \omega_0/\omega_r$ весьма малая, поэтому $\omega_1' \approx \omega_0 + \omega_c/2$. Аналогично уточняя корень в (19), получим $\varepsilon - (k_0 r)^2 \varepsilon^2/9 = 0$. Здесь вклад второго члена мал по сравнению с первым, поэтому достаточно положить нулю реальную часть ДП: $\varepsilon_L - \omega_p^2/(\omega^2 + \omega_c^2) = 0$, откуда $\omega' = \omega_0\sqrt{1 - \omega_c^2/\omega_0^2} = \omega_0 - \omega_c^2/(2\omega_0)$, т.е. диссипация снимает вырождение. Следующие моды $n = 2$ можно назвать квадрупольными. Их резонансные частоты без диссипации также удовлетворяют условию $\varepsilon = 0$, однако диссипация приводит к небольшому отличию их от ω_0. Используя разложения цилиндрических функций в (17) и (18), можно показать, что спектры ЛП сгущаются к частоте ω_0.

Для вывода части формул для сложных частиц мы использовали дисперсионное соотношение Ценнека, полученное для плоской поверхности. Конечно, это приближение. Однако для малых частиц оно приводит к резонансным частотам в области ППР, хорошо соответствующим результатам других методов, в том числе и точным результатам для сферических частиц. Приближенные резонансные частоты в ИК диапазоне, где ПП чуть замедленные, могут оказаться менее точными. Во всяком случае, такие плазмоны при движении по криволинейным поверхностям могут излучать энергию, смещая резонансную частоту и приводя к низкой добротности. В случае возбуждения ИК лазером низкая добротность не является критическим параметром. Проверку полученных результатов желательно провести по точным формулам. Рассмотрим симметричную моду E_{0n} металлического цилиндра. Пусть электрическое поле в нем имеет вид $E_z = E_0 J_0(\rho\sqrt{k_0^2\varepsilon - k_{zn}^2})\cos(k_{zn}z)$, $E_\rho = ik_z E_0 J_1(\rho\sqrt{k_0^2\varepsilon - k_{zn}^2})\cos(k_z z)/\sqrt{k_0^2\varepsilon - k_{zn}^2}$, $E_\varphi = 0$ где $k_{zn} = n\pi/h$. Внутри оно удовлетворяет волновому уравнению Гельмгольца. Отметим, что при размерах менее размера скин-слоя поле полностью проникает в частицу, при этом следует учитывать комплексный характер ДП. Вне резонатора надо построить другое решение, удовлетворяющее уравнению Гельмгольца при $\varepsilon = 1$ и условию излучения. На границе цилиндра нет касательных компонент электрического поля. Также для этой моды $H_\rho = 0$ и $H_z = 0$. Магнитное поле имеет единственную компоненту. Внутри она равна

$$H_\varphi = -i\omega\varepsilon_0\varepsilon E_0 J_1(\rho\sqrt{k_0^2\varepsilon - k_{zn}^2})\cos(k_z z)/\sqrt{k_0^2\varepsilon - k_{zn}^2}. \quad (21)$$

Таким образом, наша задача — найти эту компоненту вне резонатора и сшить с (21). Для нее $H_\varphi = \partial_z A_\rho - \partial_\rho A_z$. Компоненты вектора-потенциала определим через плотности токов поляризации $J_\rho(\mathbf{r}) = i\omega\varepsilon_0(\varepsilon - 1)E_\rho(\mathbf{r})$, $J_z(\mathbf{r}) = i\omega\varepsilon_0(\varepsilon - 1)E_z(\mathbf{r})$ в виде

$$A_\rho = i\omega\varepsilon_0(\varepsilon - 1)\int\limits_V \cos(\varphi - \varphi')G(\mathbf{r} - \mathbf{r}')E_\rho(\mathbf{r}')d^3r',$$

$$A_z = i\omega\varepsilon_0(\varepsilon - 1)\int\limits_V G(\mathbf{r}-\mathbf{r}')E_z(\mathbf{r}')d^3r'.$$

Азимутально симметричная ФГ (10) в цилиндрической системе имеет вид

$$G = \frac{1}{4\pi}\int\limits_0^\infty \frac{\exp\left(-\sqrt{\kappa^2-k_0^2}|z-z'|\right)J_0(\kappa\rho)J_0(\kappa\rho')}{\sqrt{\kappa^2-k_0^2}}\kappa d\kappa.$$

Имеем

$$A_\rho(\rho, z) = -\frac{k_{zn}\omega\varepsilon_0(\varepsilon-1)}{4\pi\sqrt{k_0^2\varepsilon - k_{zn}^2}}E_0 I_\rho(\rho, z),$$

$$A_z(\rho, z) = \frac{i\omega\varepsilon_0(\varepsilon-1)}{4\pi}E_0 I_z(\rho, z),$$

где введены интегралы

$$I_\rho(\rho, z) =$$

$$=\int\limits_0^\infty\int\limits_0^{2\pi}\int\limits_{-h/2}^{h/2}\int\limits_0^R \frac{\rho'\cos(\varphi-\varphi')J_0(\kappa\rho)J_0(\kappa\rho')J_1(\rho\sqrt{k_0^2\varepsilon-k_{zn}^2})}{\chi}$$

$$\times\exp(-\chi|z-z'|)\cos(k_{zn}z')\kappa d\kappa d^3r',$$

$$I_z(\rho, z) = \int\limits_0^\infty\int\limits_0^{2\pi}\int\limits_{-h/2}^{h/2}\int\limits_0^R \frac{\rho' J_0(\kappa\rho)J_0(\kappa\rho')J_0(\rho\sqrt{k_0^2\varepsilon-k_{zn}^2})}{\chi}$$

$$\times\exp(-\chi|z-z'|)\cos(k_{zn}z')\kappa d\kappa d^3r'.$$

В них $\chi = \sqrt{\kappa^2-k_0^2}$, $\sqrt{k_0^2-\kappa^2} = -i\chi$. Первый интеграл не зависит от угла и равен нулю. Действительно, интегрируя по φ', получаем $\sin(-\varphi) - \sin(2\pi-\varphi) = 0$. Интегрирование по углу во втором интеграле дает 2π. Интегрирование по z' в I_z приводит к множителю

$$I_n(\chi, z) = 2\,\frac{\chi\cos(k_{zn}z) + \exp(-h\chi/2)\cosh(\chi z)\times(n\pi/h\sin(n\pi/2) - \chi\cos(n\pi/2))}{\chi^2+k_{zn}^2}.$$

Поэтому для производной $\partial_\rho I_z(\rho, z)$ имеем

$$I_z'(\rho, z) = -2\pi\int\limits_0^\infty\int\limits_0^R \frac{\rho' J_1(\kappa\rho)J_0(\kappa\rho')J_0(\rho'\sqrt{k_0^2\varepsilon-k_{zn}^2})}{\chi}$$

$$\times I_n(\chi, z)\kappa^2\rho' d\rho' d\kappa.$$

При интегрировании по ρ' применим теорему о среднем значении, взяв $\rho' J_0(\rho'\sqrt{k_0^2\varepsilon-k_{zn}^2})$ в средней точке $\rho' = R/2$. В результате получим

$$I_z'(\rho, z) = \pi R I_0(R\sqrt{k_{zn}^2 - k_0^2\varepsilon}/2)$$

$$\times\int\limits_0^\infty \frac{J_1(\kappa\rho)(J_0(\kappa R)-1)}{\chi}\kappa I_n(\chi, z)d\kappa. \quad (22)$$

Интеграл следует вычислять численно, разбивая область интегрирования по κ на две: $0 < \kappa < k_0$ и $k_0 < \kappa < \infty$ с заменой κ на χ. Поскольку реальная часть ДП для ЛП близка к нулю, мы ввели модифицированную функцию Бесселя. Внешнее магнитное поле при $\rho = R$ равно

$$H_\varphi(R, z) = \frac{i\omega\varepsilon_0(\varepsilon-1)}{4}E_0 R I_0(R\sqrt{k_{zn}^2-k_0^2\varepsilon}/2)$$

$$\times\int\limits_0^\infty I_n(z, k_0, \chi)\frac{J_1(\kappa R)(1-J_0(\kappa R/2))}{\chi}I_n(\chi)\kappa d\kappa. \quad (23)$$

Приравниваем его компоненте (21) при $\rho = R$. При этом мы умножим равенство на $\cos(n\pi z/h)$ и проинтегрируем его по z по границе раздела. В результате интегрирования

$$\tilde{I}_n(k_0, \chi) = \int\limits_{-h/2}^{h/2} I_n(\chi, z)\cos(k_{zn}z)dz = \frac{h\chi}{\chi^2+k_{zn}^2}$$

$$+\frac{\left(k_{zn}\sin\left(\frac{n\pi}{2}\right)-\chi\cos\left(\frac{n\pi}{2}\right)\right)\left[k_{zn}\sin\left(\frac{n\pi}{2}\right)\times(1+\exp(-h\chi))+\chi\cos\left(\frac{n\pi}{2}\right)(1-\exp(-h\chi))\right]}{\chi^2+k_{zn}^2}.$$

При больших χ этот интеграл убывает как $1/\chi$. Окончательно имеем уравнение

$$\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} = \alpha_n(\omega)$$

$$= \frac{2(h/R)I_1(R\sqrt{k_{zn}^2-k_0^2\varepsilon})}{\sqrt{k_{zn}^2-k_0^2\varepsilon}I_0(R\sqrt{k_{zm}^2-k_0^2\varepsilon}/2)\times\int\limits_0^\infty\tilde{I}_n(k_0,\chi)\frac{J_1(\kappa R)(1-J_0(\kappa R/2))}{\sqrt{\kappa^2-k_0^2}}\kappa d\kappa}. \quad (24)$$

В нем величина α_n комплексная и большая по модулю, причем с малой мнимой частью. Соответственно $\varepsilon \approx 0$, и имеем частоты $\omega_n = \omega_0/\sqrt{1-[(\alpha_n(\omega_0)+1)\varepsilon_L]^{-1}}$. Находить комплексные корни (24) целесообразно методом итераций. В качестве начального приближения мы использовали $\omega = \omega_0$. Результаты представлены в таблице 1. Отметим также, что с использованием точных уравнений (15) и (16) также можно сформулировать итерационные алгоритмы уточнения корней. Так, из уравнения (16) для $n = 1$ при учете трех членов в разложении тангенса получаем

$$\varepsilon = \frac{2(k_0r)^4\varepsilon^2/15}{1+i(k_0r)-(k_0r)^2/3} = \alpha_1.$$

Начальное приближение следует взять из условия $\varepsilon' = 0$, т.е. $\omega_1 = \sqrt{\omega_p^2/\varepsilon_L - \omega_c^2}$. Теперь, имея ненулевую комплексную ДП, можно взять первую итерацию. Поскольку величина $\alpha_1(\omega_1)$ очень мала, достаточно одной итерации.

Реальные части круговых частот (в THz) серебряного цилиндрического резонатора с $R = 4\,\mathrm{nm}$ по формулам (24), (11) и (9)

n	$h = 6\,\mathrm{nm}$		
	(24)	(11)	(9)
1	5137.128	4890.883	4891.887
2	5138.009	4891.915	4891.926
3	5138.213	4891.929	4891.933
4	5138.232	4891.933	4891.936
n	$h = 12\,\mathrm{nm}$		
1	5138.078	4891.729	4891.832
2	5138.959	4891.887	4891.912
3	5139.164	4891.916	4891.927
4	5139.183	4891.926	4891.932

Локализованные плазмоны в длинных наночастицах

Под длинными наночастицами будем понимать такие, длина которых удовлетворяет соотношению $L \sim \lambda$, а поперечный размер мал: $k_0 r \ll 1$. Такие частицы можно рассматривать как наноантенны. Это характерно для нанопроволок, длинных УНТ, графеновых нанолент. Строгий подход для них требует решения ИУ. При малом поперечном размере они сводятся к уравнениям типа Галена, Поклингтона и к их модификациям [16]. Кроме них, возможны и резонансы, связанные с поперечными размерами. В силу существенной длины компоненту продольной плотности тока можно считать не зависящей от поперечных координат и взять в виде $J_n = \sin(n\pi z/L)$, $n = 1, 2, \ldots$, т.е. считать, что на концах она обращается в нуль. Эта компонента создает внутри частицы плотность объемного заряда $\rho_V(\omega) = i(n\pi/L)/\cos(n\pi z/L)/\omega$. Полная компонента E_z внутри частицы определяется уравнением

$$E_z(\omega, z) = \frac{\sin(n\pi z/L)}{i\omega\varepsilon_0(\varepsilon(\omega) - 1)}$$

$$= \frac{1}{i\omega\varepsilon_0}\int_0^L \Bigg[k_0^2 K(\omega, z - z')\sin(n\pi z'/L)$$

$$+ \frac{(n\pi/L)\partial_z K(\omega, z - z')}{\omega}\cos(n\pi z/L)\Bigg]dz', \qquad (25)$$

где обозначено ядро

$$K(\omega, \rho, z - z')$$

$$= R\int_0^\infty \frac{J_0(\kappa\rho)J_1(\kappa R)\exp(-\sqrt{\kappa^2 - k_0^2}|z - z'|)}{2\sqrt{\kappa^2 - k_0^2}}\,d\kappa.$$

Мы рассматриваем это уравнение внутри частицы, считая, что левая часть от ρ не зависит. Умножая на ρ и интегрируя, получим то же уравнение с ядром

$$\tilde{K}(\omega, z - z') = \frac{1}{R}\int_0^\infty \frac{J_1^2(\kappa R)\exp(-\sqrt{\kappa^2 - k_0^2}|z - z'|)}{\kappa\sqrt{\kappa^2 - k_0^2}}\,d\kappa.$$

Умножая (25) на $\sin(n\pi z/L)$ и интегрируя по z, получаем характеристическое уравнение

$$\frac{1 - (-1)^n}{(n\pi z/L)(\varepsilon(\omega) - 1)} = \int_0^L\int_0^L \sin(n\pi z/L)$$

$$\times \Bigg[k_0^2\tilde{K}(\omega, z - z')\sin(n\pi z'/L)$$

$$+ \frac{(n\pi/L)\tilde{K}(\omega, z - z')}{\omega}\cos(n\pi z/L)\Bigg]dz'dz.$$

Левая часть обращается в нуль для четных индексов. Правую часть можно упростить интегрированием по частям:

$$\int_0^L \tilde{K}(\omega, z - z')\cos(n\pi z/L)dz'$$

$$= \tilde{K}(\omega, z - z')((-1)^n - 1)$$

$$+ (n\pi z/L)\int_0^L \tilde{K}(\omega, z - z')\sin(n\pi z/L)dz'.$$

Интегралы по координате берутся аналитически, и остается сходящийся спектральный интеграл. Находить комплексные корни удобно методом итераций, для чего начальные приближения можно искать, как и выше, из условий $k_0\sqrt{\varepsilon/(\varepsilon + 1)} = n\pi/L$. Это уравнение весьма приближенное, поскольку не учитывает кривизну провода. Строгий подход требует решения уравнения Зоммерфельда для волны вдоль провода [17], а не уравнения Ценнека. Для волны Зоммерфельда внутри провода можно выразить единственную компоненту электрического вектора Герца через функцию Бесселя в виде $\Pi_z = AJ_0(\sqrt{\varepsilon k_z^2 - k_z^2})\exp(-ik_z z)$, а вне провода — через функцию Макдональда: $\Pi_z = BK_0(\rho\sqrt{k_z^2 - k_z^2})\exp(-ik_z z)$. В результате сшивания полей получаем

$$\varepsilon = \alpha = -\frac{\sqrt{k_0^2\varepsilon - k_z^2}}{\sqrt{k_z^2 - k_0^2}}\,\frac{J_0(R\sqrt{k_0^2\varepsilon - k_z^2})K_1(R\sqrt{k_z^2 - k_0^2})}{K_0(R\sqrt{k_z^2 - k_0^2})J_1(R\sqrt{k_0^2\varepsilon - k_z^2})}. \qquad (26)$$

При малой длине провода, положив $k_z = n\pi/L$, найдем из условия $\varepsilon \approx 0$ резонансные частоты. При этом величина

$$\alpha \approx -\frac{(n\pi/L)}{\sqrt{(n\pi/L)^2 - k_0^2}}\,\frac{I_0(R\sqrt{(n\pi/L)^2})K_1(R\sqrt{(n\pi/L)^2 - k_0^2})}{K_0\sqrt{(n\pi/L)^2 - k_0^2}k_0^2 I_1(n\pi R/L)}$$

должна быть мала. Существенно ниже оптических частот волна Зоммерфельда в проводе идет чуть медленнее скорости света. На этих частотах ДП комплексная и большая по модулю. В этом случае резонансное условие $k_0 = n\pi/L$ при малых индексах и большой длине достаточно точное, а резонансные частоты низкие. Уравнение (26) использовать неудобно. При $R \to \infty$ оно переходит в уравнение Ценнека, которое проще использовать для начального приближения.

Аналогично нанопроводу формулируются уравнения для ЛП в УНТ с той разницей, что задается плотность поверхностного тока $j_z = \sin(n\pi z/L)$. Она формирует плотность поверхностного заряда $\rho_s(\omega) = i(n\pi/L)\cos(n\pi z/L)/\omega$. Теперь объемные интегралы заменяются поверхностными, поскольку все величины содержат дельта-функцию $\delta(\rho - R)$. Уравнение (25) принимает вид

$$E_z(\omega, z) = \frac{\sin(n\pi z/L)}{\sigma_{zz}(\omega)}$$

$$= \frac{1}{i\omega\varepsilon_0}\int_0^L \left[k_0^2\bar{K}(\omega, z - z')\sin(n\pi z'/L)\right.$$

$$\left. + \frac{(n\pi/L)\partial_z\bar{K}(\omega, z - z')}{\omega}\cos(n\pi z/L)\right]dz'$$

с ядром

$$\bar{K}(\omega, z - z')$$

$$= R\int_0^\infty \frac{J_0(\kappa R)J_0(\kappa R)\exp(-\sqrt{\kappa^2 - k_0^2}|z - z'|)}{2\sqrt{\kappa^2 - k_0^2}}\kappa d\kappa.$$

Динамическая проводимость УНТ $\sigma_{zz}(\omega)$ определена в [18]. Приближенное решение задачи для E-плазмона получается из условия $k_z = n\pi/L = k_0\sqrt{1 - 4(\eta_0\sigma_{zz}(\omega))^2}$. Оно также соответствует приближению большого радиуса. Для получения дисперсионного уравнения в бесконечной УНТ возьмем плотность тока в виде $J_z = \exp(-ik_z z)\delta(\rho - R)$ и найдем для нее компоненту поля

$$E_z(R, z) = \frac{\exp(-ik_z z)}{2\pi i\omega\varepsilon_0}\int_0^\infty (k_0^2 - k_z^2)\frac{J_0(\kappa R)J_0(\kappa R)}{\kappa^2 + k_z^2 - k_0^2}\kappa d\kappa$$

$$= \frac{\exp(-ik_z z)}{\sigma_{zz}}. \tag{27}$$

Интеграл (27) существует, поскольку величина k_0 комплексная. Сокращая на экспоненциальный множитель, получаем уравнение

$$k_z^2 = k_0^2 - \frac{2\pi k_0}{\eta_0\sigma_{zz}(\omega)\int_0^\infty \frac{J_0(\kappa R)J_0(\kappa R)}{\kappa^2 + k_z^2 - k_0^2}\kappa d\kappa}. \tag{28}$$

Оно является аналогом уравнения для поверхностного E-плазмона вдоль графеновой плоскости. Для графеновой наноленты малой ширины W и длины L можно написать $J_z = \sin(n\pi z/L)\delta(x)$. В силу малой ширины пренебрегаем зависимостью от y и компонентой J_y. Имеем

$$W\frac{2\pi\omega\varepsilon_0\lfloor(-1)^n - 1\rfloor}{\sigma(\omega)(n\pi/L)} =$$

$$= \int_0^\infty d\kappa\int_0^{\pi/2} d\varphi\int_0^L\int_0^L \sin(n\pi z/L)\frac{\sin^2(\kappa\sin(\varphi)W/2)}{(k_y W)^2}$$

$$\times\frac{\exp(-i\sqrt{k_0^2 - \kappa^2}|z - z'|)}{\sqrt{k_0^2 - \kappa^2}}\sin(n\pi z'/L)\kappa^3 dz' dz.$$

Здесь при интегрировании мы перешли к полярной системе координат. Интеграл по углу вычисляем по теореме о среднем значении, взяв среднюю точку $\varphi = \pi/4$, что дает множитель $\pi\sin^3(\kappa\pi W/8)/2$. Интегралы по координатам z и z' вычисляются явно. Таким образом, правая часть представляется сходящимся спектральным интегралом.

Обсуждение результатов и выводы

В работе показано, что метод ППР является хорошим приближением для вычисления резонансов ЛП. Это связано с квазистатическим характером указанных резонансов. Везде выше использованы макроскопические параметры для наночастиц. Макроскопическая поляризуемость нанокластера может существенно отличаться от значения для массивного образца (в котором атомы расположены периодически) в основном из-за влияния границ и изменения внутреннего поля. Это следует учитывать при уточнении формул. Строго задачу следует решать методами квантовой механики с учетом возбуждения кластера полем плоской монохроматической волны. Такие задачи, как правило, трудно решаемые даже в приближениях. Наличие границ при наличии свободных электронов приводит к существенному изменению частоты столкновений. Для нанокластеров, описываемых проводимостью, возникают проблемы, связанные с размерным квантованием и с баллистическим транспортом. Участвующие в проводимости частицы движутся со скоростью Ферми, т. е. характеризуются длиной волны де-Бройля $\Delta = 2\pi\eta/(m_e v_f)$. Частицы с меньшими энергиями не участвуют в направленном движении. В случае большой длины свободного пробега (ДСП) электрона $\lambda_e \gg L$ и движения вдоль продольного размера возникает $n = 2L/\Delta$ уровней, соответствующих ему. Также имеем $m = 2W/\Delta$ уровней, соответствующих поперечному размеру. Эти последние уровни для длинной наноленты соответствуют числу продольных мод проводимости, которая квантуется. Реально для такой квантовой ямы (графеновой наноленты) следует решать уравнения Шредингера в присутствии потенциала, соответствующего электромагнитному полю. Если лента (например, металлическая) имеет еще и толщину t, возникает трехмерный объект — квантовый ящик с примерно $8LWt/\Delta^3$ уровнями. Эти уровни соответствуют именно электронам проводимости. Модель абсолютно высоких стенок с волновой функцией $\psi = \sin(n\pi z/L)\sin(m\pi y/W)\sin(k\pi x/t)$ дает известный результат для уровней $E_{nmk} = 2m_e(n^2/L^2 + m^2/W^2 + k^2/t^2)/\eta^2$, но она не позволяет получать какие-либо результаты для частот перехода. Если известен потенциал в этом ящике с учетом всех атомов, или приближенный потенциал для электронов проводимости, для которых может быть решено одночастичное уравнение Шредингера, то можно определить уровни энергии и соответственно частоты переходов. Поляризуемость такого метаатома (квантовой точки) в поле плоской волны оптического диапазона можно определять методом возмущений. Большое число атомов в квантовой точке позволяет надеяться, что макроскопическая ДП даст правильный качественный результат.

Рассмотрим в качестве примера метаатом в виде графеновой области с размерами L и W. Поверхностная проводимость графена, полученная из линейной дисперсии (для электронов и дырок в окрестности точек Дирака) и без учета межзонных переходов, дается фактически формулой Друде [10]:

$$\sigma(\omega, \mu, \omega_c, T) = \frac{\sigma_{\text{intra}}(0)}{1 + i\omega/\omega_c}, \qquad (29)$$

$$\sigma_{\text{intra}}(0) = \sigma_0 = \frac{e^2 k_B T}{\pi\eta^2\omega_c} \ln\left(2\left[1 + \cosh\left(\frac{\mu_c}{k_B T}\right)\right]\right). \qquad (30)$$

Здесь μ_c — электрохимический потенциал, T — температура. Поскольку согласно Друде на постоянном токе $\sigma(0) = \sigma_0 = e n_s \mu_F$, из (30) определяем поверхностную концентрацию электронов и дырок проводимости $n_s = \sigma_0/(e\nu_F)$. Длина свободного пробега в графене весьма большая (порядка микрометра). Если размеры кластера существенно меньше, столкновениями можно пренебречь. Проводимость (29) диффузионная. Зная дисперсию фононов в графене, можно определить баллистическую проводимость на постоянном токе $g_{\text{B}}(0)$. Тогда высокочастотную баллистическую проводимость получим, подставляя $g_{\text{B}}(0)$ вместо $\sigma_{\text{intra}}(0)$ в (29). Поскольку частота столкновений весьма мала, $g_{\text{B}}(\omega) = -i\omega_c g_{\text{B}}(0)/\omega$. Это соответствует тому, что с увеличением частоты вклад в проводимость уменьшается из-за колебательного характера и уменьшения амплитуды колебаний (с уменьшением периода уменьшается пробег). Тогда существенную роль играет кинетическая индуктивность, которая при направлении тока вдоль большого размера в таком 2DEG имеет вид $L_K = m_e \nu_F L/(W\sigma_0 e)$. Она вносит вклад в поверхностную проводимость $\sigma(\omega) = g_B(\omega) + 1/(i\omega L_K)$. Записывая условие резонанса, получаем $\omega_n = \sqrt{\Omega_n^2 - 4/(\omega_c \eta_0 g_{\text{B}}(0) + (W/L)\eta_0\sigma_0 e/(m_e\nu_F))^2}$. Здесь $\Omega_n = n\pi c/L$. Следует рассматривать только низкие частоты, где формулы еще работают, поскольку в оптическом диапазоне мнимая часть проводимости становится малой по сравнению с действительной. Резонансы в поперечном направлении получаются при замене $L \leftrightarrow W$.

Что касается формулы Друде-Лоренца для ДП металла, то она весьма точна в ИК и более низкочастотных диапазонах. Для оптических ЛП в ней желательно взять несколько термов Лоренца, аппроксимируя реальные экспериментальные ДП металлов. Так, для серебра $\varepsilon'(\omega)$ переходит через ноль трижды, поэтому одного значения ε_L явно недостаточно. Сложная частотная зависимость ДП приводит к неявным и громоздким формулам, резонансные частоты для которых следует определять итерационно. Обычно двух итераций достаточно. Что касается учета одной константы ε_L в приведенных формулах, то соответствующая погрешность не более нескольких процентов, как и погрешность самих квазистатических формул. Следует отметить, что использование строгих формул приводит к спектру, сгущающемуся к частоте $\omega_0 = \omega_p/\sqrt{\varepsilon_L}$, тогда как квазистатический подход и метод ППР приводят к точке сгущения спектра $\tilde{\omega}_p = \omega_p/\sqrt{\varepsilon_L + 1}$. Отметим также, что часто частицы рассматриваются в некой прозрачной среде с ДП $\tilde{\varepsilon}$. В этом случае все результаты получаются заменой $k_0 \to k_0\sqrt{\tilde{\varepsilon}}$ и $\varepsilon_L \to \varepsilon_L - \tilde{\varepsilon}$.

Финансирование работы

Работа поддержана Министерством образования и науки РФ в рамках выполнения государственного задания (проект № FSRR-2023-0008).

Конфликт интересов

Автор заявляет, что у него нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] Л.А. Дымкан, В.А. Богатырев, С.Ю. Щеголев, Н.Г. Хлебцов. *Золотые наночастицы: синтез, свойства, биомедицинское применение* (Наука, М., 2008).
[2] В.В. Климов. *Наноплазмоника* (Физматлит, М., 2009).
[3] В.В. Климов. УФН, **178** (8), 875 (2008).
[4] А.В. Елецкий. УФН, **167**, 945–972 (1997). [A.V. Eletskii. Phys. Usp., **40**, 899–924 (1997). DOI: 10.1070/PU1997v040n09ABEH000282].
[5] Л. Новотный, Б. Херхт. *Основы нанооптики* (Физматлит, М., 2009).
[6] Ю.И. Петров. *Физика малых частиц* (Наука, М., 1982).
[7] S.G. Rodrigo. *Optical Properties of Nanostructured Metallic Systems* (Springer, Heidelberg, Dordrecht, London, New York, 2012).

[8] C.F. Bohren, D.R. Huffman. *Absorption and Scattering of Light by Small Particles* (Wiley, New York, 1983).
[9] М.В. Давидович. Квант. Электрон., **49** (9), 868–877 (2019). DOI: 10.1070/QEL16950
[10] G.W. Hanson. J. Appl. Phys., **103**, 064302–8 (2008). DOI: 10.1063/1.2891452
[11] М.В. Давидович. Опт. и спектр., **130** (10), 1520–1542 (2022). DOI: 10.21883/EOS.2022.10.54863.3231-22
[12] М.В. Давидович. ЖТФ, **94** (3), 385–399 (2024). DOI: 10.61011/JTF.2024.03.57376.312-23
[13] J. Zenneck. Ann. der Physik, **23**, 846–866 (1907).
[14] Г.Т. Марков, А.Ф. Чаплин. *Излучение электромагнитных волн* (Радио и связь, М., 1983).
[15] M. Gastine, L. Courtois, J.L. Dormann. IEEE Trans., **MTT-15** (12), 694–700 (1967).
[16] М.В. Давидович. ЖТФ, **92** (10), 1537–1555 (2022). [M.V. Davidovichg. Techn. Phys., **67** (10), 468–486 (2022). DOI: 10.1134/S106378422207012X].
[17] Л.А. Вайнштейн. *Электромагнитные волны* (Радио и связь, М., 1988).
[18] G.Y. Slepyan, S.A. Maksimenko, A. Lakhtakia, O.M. Yevtushenko, A.V. Gusakov. Phys. Rev. B, **57**, 9485–9497 (1998). DOI: 10.1103/PhysRevB.57