ФИЗИКА МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ, 2021, том 122, № 3, с. 248–254

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 537.226.2

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ФУНКЦИЯ СФЕРИЧЕСКОЙ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ НАНОЧАСТИЦЫ

© 2021 г. А. А. Коваль[a], А. В. Коротун[a, *]

[a]Национальный университет "Запорожская политехника", ул. Жуковского, 64, Запорожье, 69063 Украина

*e-mail: andko@zntu.edu.ua

Поступила в редакцию 28.08.2020 г.
После доработки 11.10.2020 г.
Принята к публикации 17.11.2020 г.

Исследовано взаимодействие электромагнитных волн со сферической металлической наночастицей. В рамках модели сферической потенциальной ямы бесконечной глубины с учетом размерной зависимости энергии Ферми получена формула для диэлектрического тензора и рассчитаны его диагональные компоненты. Результаты расчетов демонстрируют сильную размерную и частотную зависимость действительной и мнимой частей диэлектрической функции. Вычисления проведены для частиц Ag, Cu и Al.

Ключевые слова: металлическая наночастица, диэлектрический тензор, размерное квантование, энергия Ферми

DOI: 10.31857/S0015323021030104

ВВЕДЕНИЕ

Оптические свойства металлических наночастиц достаточно давно изучаются как теоретически, так и экспериментально [1–9]. Это обусловлено широким спектром их применения, в частности, при создании метаматериалов [10], в устройствах сверхбыстрой оптоэлектроники [11] и суперлинзах [12], а также для терапии рака [13].

Разработаны усовершенствованные методы получения и созданы методики исследования оптических свойств ансамблей малых металлических частиц [14, 15]. При этом получение идентичных по своим параметрам частиц все еще остается нерешенной задачей [16]. Однако исследование единичных структур спектроскопическими методами позволяет избежать усреднения и, как следствие, потери физической информации.

Известно, что свойства малых частиц и их ансамблей отличаются от свойств массивных тел. Так, при приближении размера частицы к фермиевской длине волны становится существенным квантование электронного спектра. Новые закономерности также наблюдаются в поглощении света малыми металлическими частицами. Исследования указывают на тот факт, что оптические свойства малых металлических частиц в значительной степени определяются их составом, структурой, размером и формой [1, 2, 5, 17, 18].

Диэлектрическая функция является важной физической величиной для изучения спектра оптического поглощения малых металлических частиц [2, 7, 19]. Расчет диэлектрической функции с использованием теории линейного отклика представлен в работе [18]. Сравнение различных квантово-механических подходов [18, 20, 21], а также их применение к вычислению диэлектрической функции для систем пониженной размерности различной геометрии дано в [1].

Среди сравнительно недавних работ следует отметить [9], в которой были выполнены численные расчеты диэлектрической функции с использованием различных наборов собственных значений энергий для наночастиц серебра различных размеров и трех видов ограничивающего потенциала. Влияние размерного квантования на диэлектрическую проницаемость наночастиц металлов с использованием модели потенциальной ямы рассматривается в [22].

Целью настоящей работы является вычисление компонент диэлектрического тензора сферической металлической наночастицы. Для этого используется подход [2], адаптированный для ультратонких пленок и нитей в работе [23].

ЭНЕРГИЯ ФЕРМИ

Решение уравнения Шредингера для сферически симметричной прямоугольной потенциальной ямы бесконечной глубины

$$U(r) = \begin{cases} \infty, & r > r_0 \\ 0, & r \le r_0 \end{cases}$$

имеет следующий вид:

$$\psi_{nlm}(r,\theta,\varphi) = R_{nl}(r)\,Y_{lm}(\theta,\varphi). \qquad (1)$$

Радиальная зависимость волновой функции описывается сферическими функциями Бесселя целого порядка:

$$R_{nl}(r) = C_{nl}\, j_l(k_{nl} r), \qquad (2)$$

$$C_{nl} = \left\{ \int\limits_0^{r_0} j_l^2(k_{nl} r)\, r^2 dr \right\}^{-1/2}, \qquad (3)$$

$k_{nl} = \chi_{nl}/r_0$, где χ_{nl} – положительные нули сферической функции Бесселя l-го порядка, числа $n = 1, 2, \ldots$ нумеруют корни функции Бесселя порядка l.

Шаровая функция описывается выражением

$$Y_{lm}(\theta,\varphi) = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}\frac{(l-m)!}{(l+m)!}} P_l^m(\cos\theta)\, \mathrm{e}^{\mathrm{i}m\varphi}, \qquad (4)$$

где $m = 0, \pm1, \pm2 \ldots \pm l$, $P_l^m(\cos\theta)$ – присоединенная функция Лежандра.

Приравнивая число заполненных состояний к числу электронов проводимости N, получим:

$$N = \int\limits_0^{\varepsilon_{\mathrm{F}}} g(\varepsilon) d\varepsilon = 2\int\limits_0^{\varepsilon_{\mathrm{F}}} \sum_{n,l} \delta(\varepsilon - \varepsilon_{nl}) d\varepsilon, \qquad (5)$$

где $g(\varepsilon) = 2\sum_{n,l}\delta(\varepsilon - \varepsilon_{nl})$ – энергетическая плотность состояний 0D-системы, а уровни энергии определяются соотношением:

$$\varepsilon_{nl} = \frac{\hbar^2}{2m_e} k_{nl}^2. \qquad (6)$$

Для вычисления интеграла в (5) воспользуемся разложением δ-функции в ряд Фурье по синусам на конечном интервале $\varepsilon \in (0, \varepsilon_{\mathrm{F}})$ [24]:

$$\delta(\varepsilon - \varepsilon_{nl}) = \frac{2}{\varepsilon_{\mathrm{F}}} \sum_{\kappa=1}^{\infty} \sin\frac{\pi\kappa\varepsilon}{\varepsilon_{\mathrm{F}}} \sin\frac{\pi\kappa\varepsilon_{nl}}{\varepsilon_{\mathrm{F}}}. \qquad (7)$$

Подставляя (7) в (5), учитывая, что

$$N = \bar{n}\Omega, \qquad (8)$$

где $\bar{n}$ – концентрация электронов проводимости, $\Omega = 4\pi r_0^3/3$ – объем частицы, получаем трансцендентное уравнение для определения энергии Ферми ε_{F}:

$$\bar{n}\Omega = \sum_{\kappa=1}^{\infty} \frac{4}{\pi\kappa}(1 - \cos\pi\kappa) \sum_{n,l} \sin\frac{\pi\kappa\varepsilon_{nl}}{\varepsilon_{\mathrm{F}}}. \qquad (9)$$

Предполагается, что концентрация электронов проводимости в наночастице такая же, что и в бесконечном металле. Суммирование выполняется по всем значениям n и l, для которых

$$\varepsilon_{nl} = \frac{\hbar^2}{2m_e r_0^2}\chi_{nl}^2 \le \varepsilon_{\mathrm{F}}. \qquad (10)$$

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ТЕНЗОР

Связь между компонентами индукции D_μ и напряженности E_ν электрического поля для анизотропных систем имеет вид

$$D_\mu = \sum_\nu \epsilon_{\mu\nu}(\mathbf{q},\omega)\, E_\nu, \qquad (11)$$

где $\epsilon_{\mu\nu}$ – диэлектрический тензор.

Используя выражение

$$\epsilon_{\mu\nu} = \delta_{\mu\nu} + \mathrm{i}\frac{4\pi}{\omega}\sigma_{\mu\nu}, \qquad (12)$$

а также результаты [23], диэлектрический тензор можно представить как

$$\epsilon_{\mu\nu} = \delta_{\mu\nu} - \frac{4\pi e^2}{m_e^2\omega^2\Omega}\sum_{i,j}\frac{f_i - f_j}{\varepsilon_{ij} - \hbar\omega}\Big\{\Big\langle j\Big|\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}\,\hat{p}_\mu\Big|i\Big\rangle - \\ - \frac{1}{2}\hbar q_\mu\Big\langle j\Big|\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}\Big|i\Big\rangle\Big\}\Big\{\Big\langle i\Big|\mathrm{e}^{\mathrm{i}\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}\,\hat{p}_\nu\Big|j\Big\rangle + \frac{1}{2}\hbar q_\nu\Big\langle j\Big|\mathrm{e}^{\mathrm{i}\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}\Big|i\Big\rangle\Big\}. \qquad (13)$$

Здесь $\mathrm{i} = \sqrt{-1}$; m_e – масса электрона; $f_i = \left[\exp\left((\varepsilon_i - \varepsilon_{\mathrm{F}})/k_{\mathrm{B}}T\right) + 1\right]^{-1}$ – коэффициент заполнения состояния с энергией ε_i; $|i\rangle \equiv |n,l,m\rangle$, $\langle j| \equiv \langle n',l',m'|$ – векторы начального и конечного состояния; $\varepsilon_{ij} = \varepsilon_i - \varepsilon_j$; T – температура. В дальнейшем будем считать $T = 0$.

Считаем, что волновой вектор лежит в плоскости zx, т.е. $q_y = 0$. Направив ось z вдоль направления распространения волны, получим $q_x = 0$, $\mathbf{q}\cdot\mathbf{r} = q_z z \simeq r_0/\lambda \ll 1$ и

$$\mathrm{e}^{\pm\mathrm{i}\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \approx 1 \pm \mathrm{i}q_z z.$$

В нулевом приближении по малому параметру r_0/λ выражение для диэлектрической функции принимает вид:

$$\epsilon_{\mu\nu} = \delta_{\mu\nu} - \frac{4\pi e^2}{m_e^2\omega^2\Omega}\sum_{i,j}\frac{f_i - f_j}{\varepsilon_{ij} - \hbar\omega}\langle j|\hat{p}_\mu|i\rangle\langle i|\hat{p}_\nu|j\rangle. \qquad (14)$$

Преобразовывая (14) путем почленного деления на $\varepsilon_{ij} - \hbar\omega$ под знаком суммы и последующей перестановки индексов начального и конечного состояний во втором слагаемом, получаем

$$\epsilon_{\mu\nu} = \delta_{\mu\nu} - \frac{4\pi e^2}{m_e^2\omega^2\Omega}\times \\ \times\sum_{i,j} f_i\left\{\frac{\langle j|\hat{p}_\mu|i\rangle\langle i|\hat{p}_\nu|j\rangle}{\varepsilon_{ij} - \hbar\omega} + \frac{\langle j|\hat{p}_\mu|i\rangle^*\langle i|\hat{p}_\nu|j\rangle^*}{\varepsilon_{ij} + \hbar\omega}\right\}. \qquad (15)$$

Матричные элементы различных проекций оператора импульса можно представить следующим образом

$$\left\langle j\right|\hat{p}_{\mu}\left|i\right\rangle =$$

$$= \begin{cases} -\mathrm{i}\hbar\delta_{mm'}\left\{\mathcal{G}_{(-)}\mathcal{L}_{(1)}\delta_{l-1,l'} - \mathcal{G}_{(+)}\mathcal{L}_{(2)}\delta_{l+1,l'}\right\}, & \mu = z; \\ -\mathrm{i}\dfrac{\hbar}{2}\left\{\mathcal{G}_{(-)}\mathcal{M}_{(-)}\delta_{l-1,l'} + \mathcal{G}_{(+)}\mathcal{N}_{(-)}\delta_{l+1,l'}\right\}, & \mu = x; \\ -\dfrac{\hbar}{2}\left\{\mathcal{G}_{(-)}\mathcal{M}_{(+)}\delta_{l-1,l'} + \mathcal{G}_{(+)}\mathcal{N}_{(+)}\delta_{l+1,l'}\right\}, & \mu = y, \end{cases} \quad (16)$$

где $\mathcal{G}_{(\mp)} = k_{nl}C_{nl}C_{n',l\mp1}\int_0^{r_0} j_{l\mp1}\left(k_{n',l\mp1}r\right) j_{l\mp1}\left(k_{nl}r\right) r^2 dr,$

$$\mathcal{L}_{(1)} = \sqrt{\frac{(l-m)(l+m)}{(2l-1)(2l+1)}},$$
$$\mathcal{L}_{(2)} = \sqrt{\frac{(l-m+1)(l+m+1)}{(2l+1)(2l+3)}},$$
$$\mathcal{M}_{(\mp)} = \mathcal{J}^{(1)}_{(-)}\delta_{m+1,m'} \mp \mathcal{J}^{(1)}_{(+)}\delta_{m-1,m'},$$
$$\mathcal{N}_{(\mp)} = \mathcal{J}^{(2)}_{(+)}\delta_{m+1,m'} \mp \mathcal{J}^{(2)}_{(-)}\delta_{m-1,m'},$$
$$\mathcal{J}^{(1)}_{(\mp)} = \sqrt{\frac{(l\mp m-1)(l\mp m)}{(2l-1)(2l+1)}},$$
$$\mathcal{J}^{(2)}_{(\mp)} = \sqrt{\frac{(l\mp m+1)(l\mp m+2)}{(2l+1)(2l+3)}}$$

и $\delta_{\mu\nu}$ – символ Кронекера.

Правила отбора для проекции оператора импульса на ось z имеют вид:

$$\Delta m = m - m' = 0, \quad \Delta l = l - l' = \pm 1;$$

для проекции оператора импульса на оси x и y

$$\Delta m = m - m' = \pm 1, \quad \Delta l = l - l' = \pm 1.$$

Вследствие специфического вида матричного элемента $\left\langle j\right|\hat{p}_z\left|i\right\rangle$ сумма в выражении (14) обращается в нуль, если $\mu = z$ или $\nu = z$. Поэтому

$$\epsilon_{xz} = \epsilon_{zx} = \epsilon_{yz} = \epsilon_{zy} = 0. \quad (17)$$

Диагональные компоненты диэлектрического тензора:

$$\epsilon_{\mu\mu} = 1 - \frac{8\pi e^2\hbar^2}{m_e^2\Omega}\sum_{i,j}\frac{f_i}{\varepsilon_{ij}\left(\varepsilon_{ij}^2 - \hbar^2\omega^2\right)}\left|\left\langle j\right|\hat{p}_{\mu}\left|i\right\rangle\right|^2, \quad (18)$$

где индекс $\mu = x, y, z$. Поглощение учитывается посредством замены $\omega \to \omega + \mathrm{i}/\tau$ в выражении для диэлектрической функции (18), где τ – время релаксации. Это приводит к локальному несохранению числа электронов. Во избежание этого используют комплексную диэлектрическую функцию $\overline{\epsilon}(\omega,\tau)$ [2], действительная и мнимая части которой определяются как:

$$\mathrm{Re}\,\overline{\epsilon}(\omega,\tau) = \mathrm{Re}\,\epsilon(\omega + \mathrm{i}/\tau) - \frac{1}{\omega\tau}\mathrm{Im}\,\epsilon(\omega + \mathrm{i}/\tau), \quad (19)$$

$$\mathrm{Im}\,\overline{\epsilon}(\omega,\tau) = \mathrm{Im}\,\epsilon(\omega + \mathrm{i}/\tau) + \\ + \frac{1}{\omega\tau}\left[\mathrm{Re}\,\epsilon(\omega + \mathrm{i}/\tau) - 1\right]. \quad (20)$$

В результате подстановки (18) в (19) и (20) получаем:

$$\mathrm{Re}\,\overline{\epsilon}_{\mu\mu}(k_\omega, k_\tau) = 1 - \frac{4k_p^4}{\hbar^2 N}\Phi_{(-)}, \\ \mathrm{Im}\,\overline{\epsilon}_{\mu\mu}(k_\omega, k_\tau) = -\frac{4k_p^4}{\hbar^2 N}\frac{k_\tau^2}{k_\omega^2}\Phi_{(+)}, \quad (21)$$

$$\Phi_{(\mp)} = \sum_{n,l,m,n'}\frac{f_{nlm}\left|\left\langle j\right|\hat{p}_{\mu}\left|i\right\rangle\right|^2}{k_{nl}^2 - k_{n'l'}^2}\times \\ \times\frac{\left(k_{nl}^2 - k_{n'l'}^2\right)^2 \mp k_\omega^4 \mp k_\tau^4}{\left[\left(k_{nl}^2 - k_{n'l'}^2\right)^2 - k_\omega^4 + k_\tau^4\right]^2 + 4k_\omega^4 k_\tau^4}, \quad (22)$$

где $k_p^2 = 2m_e\omega_p/\hbar$, $k_\omega^2 = 2m_e\omega/\hbar$, $k_\tau^2 = 2m_e/\hbar\tau$, $\omega_p^2 = 4\pi e^2\overline{n}/m_e$ и в качестве аппроксимации коэффициента заполнения использована ступенчатая функция $f_{nlm} = \Theta\left(\varepsilon_{\mathrm{F}} - \varepsilon_{nlm}\right)$.

Несложно заметить, что при фиксированном направлении поляризации суммирование в (22) по всем m (и m') не зависит от направления. Согласно этому:

$$\sum_m\left|z_{nlm}^{n',l-1,m}\right|^2 = \mathcal{G}_{(-)}^2\sum_{m=-l}^{l}\frac{(l-m)(l+m)}{(2l-1)(2l+1)} = \frac{l}{3}\mathcal{G}_{(-)}^2;$$
$$\sum_m\left|z_{nlm}^{n',l+1,m}\right|^2 = \mathcal{G}_{(+)}^2\sum_{m=-l}^{l}\frac{(l-m+1)(l+m+1)}{(2l+1)(2l+3)} = \\ = \frac{l+1}{3}\mathcal{G}_{(+)}^2; \quad \sum_m\left|x_{nlm}^{n',l-1,m+1}\right|^2 + \left|x_{nlm}^{n',l-1,m-1}\right|^2 = \mathcal{G}_{(-)}^2\times \\ \times\sum_{m=-l}^{l}\frac{1}{2}\left(\frac{(l-m-1)(l-m)}{(2l-1)(2l+1)} + \frac{(l+m-1)(l+m)}{(2l-1)(2l+1)}\right) = \\ = \frac{l}{3}\mathcal{G}_{(-)}^2; \quad \sum_m\left|x_{nlm}^{n',l+1,m+1}\right|^2 + \left|x_{nlm}^{n',l+1,m-1}\right|^2 = \mathcal{G}_{(+)}^2\times \\ \times\sum_{m=-l}^{l}\frac{1}{2}\left(\frac{(l+m+1)(l+m+2)}{(2l+1)(2l+3)} + \right. \\ \left. + \frac{(l-m+1)(l-m+2)}{(2l+1)(2l-3)}\right) = \frac{l+1}{3}\mathcal{G}_{(+)}^2.$$

Тогда квадрат матричного элемента проекции оператора импульса (16) также не зависит от направления и имеет вид:

$$\left|\langle j|\,\hat{p}_\mu\,|i\rangle\right|^2 = \frac{\hbar^2}{3}\left\{l\mathcal{G}^2_{(-)}\delta_{l-1,l'} + (l+1)\,\mathcal{G}^2_{(+)}\delta_{l+1,l'}\right\}. \quad (23)$$

Выражение для недиагональных компонент ϵ_{xy} и ϵ_{yx} следует из (15):

$$\epsilon_{\mu\nu} = \delta_{\mu\nu} - \frac{4\pi e^2}{m_e^2\omega^2\Omega}\times$$
$$\times\sum_{i,j} f_i\left\{\frac{\langle j|\,\hat{p}_x\,|i\rangle\langle i|\,\hat{p}_y\,|j\rangle}{\varepsilon_{ij}\mp\hbar\omega} + \frac{\langle j|\,\hat{p}_x\,|i\rangle^*\langle i|\,\hat{p}_y\,|j\rangle^*}{\varepsilon_{ij}\pm\hbar\omega}\right\}. \quad (24)$$

Верхний знак соответствует $\mu = x$, $\nu = y$, нижний знак – $\mu = y$, $\nu = x$.

Анализ (24) показывает, что для каждого орбитального числа l происходит суммирование как по положительным, так и по отрицательным значениям m (и m'). Вследствие этого произведение матричных элементов обращается в нуль и

$$\epsilon_{xy} = \epsilon_{yx} = 0. \quad (25)$$

Таким образом, все недиагональные компоненты диэлектрического тензора в нулевом порядке разложения по параметру r_0/λ равны нулю, а сам диэлектрический тензор вырождается в скаляр.

В дальнейшем для расчета диагональной компоненты диэлектрического тензора используются формулы (21), (22) с учетом выражения (23) для квадрата матричного элемента проекции оператора импульса.

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ И ОБСУЖДЕНИЕ

Вычисления проведены для наночастиц Ag, Cu и Al со значениями электронных концентраций $\overline{n} = \left(4\pi r_s^3/3\right)^{-1}$, где r_s – среднее расстояние между электронами. Значения r_s и τ для различных металлов приведены в табл. 1.

Таблица 1. Параметры металлов [25]

Металл	r_s/a_0	τ, 10^{-14} с	$\hbar/\tau$, эВ
Ag	3.02	4.0	0.016
Cu	2.67	2.7	0.024
Al	2.07	0.8	0.082

На рис. 1 представлены частотные зависимости $\mathrm{Re}\,\overline{\epsilon}_{\mu\mu}$ и $\mathrm{Im}\,\overline{\epsilon}_{\mu\mu}$ для наночастиц Cu различных радиусов. Пики соответствуют переходам между уровнями размерного квантования. В наночастицах с малым радиусом число подзон, заполненных электронами полностью или частично, невелико. Как следствие, количество пиков также невелико. С увеличением радиуса все пики смещаются в область меньших частот, расстояния между ними уменьшаются, и пики начинают сливаться друг с другом. Это обусловлено тем, что с увеличением радиуса влияние квантовых эффектов нивелируется, а размерные осцилляции исчезают.

Определим для наночастицы Cu положение пика $\mathrm{Im}\,\overline{\epsilon}_{\mu\mu}$ имеющего наибольшую высоту. Высота пиков пропорциональна квадрату матричного элемента оператора $\hat{p}_\mu$, а сам матричный элемент имеет максимальную величину при $n' = n$, так как соответствующий интеграл в (22) при этом условии принимает максимальное значение. Таким образом, максимальное значение $\mathrm{Im}\,\overline{\epsilon}_{\mu\mu}$ достигается при $l = 0$ и $n' = n = n_\mathrm{F}$. Считая $k_\mathrm{F} \approx k_{\mathrm{F}_0} = \left(3\pi^2\overline{n}\right)^{1/3}$, получаем, что для $r_0 = 1$ нм число $n_\mathrm{F} \approx k_{\mathrm{F}_0}r_0/\pi = 4$. В результате имеем

$$\hbar\omega_{\max} = \frac{\hbar^2\left(k_{4,1}^2 - k_{4,0}^2\right)}{2m_e} = \frac{\hbar^2\left(\chi_{4,1}^2 - \chi_{4,0}^2\right)}{2m_e r_0^2} = 1.49 \text{ эВ}.$$

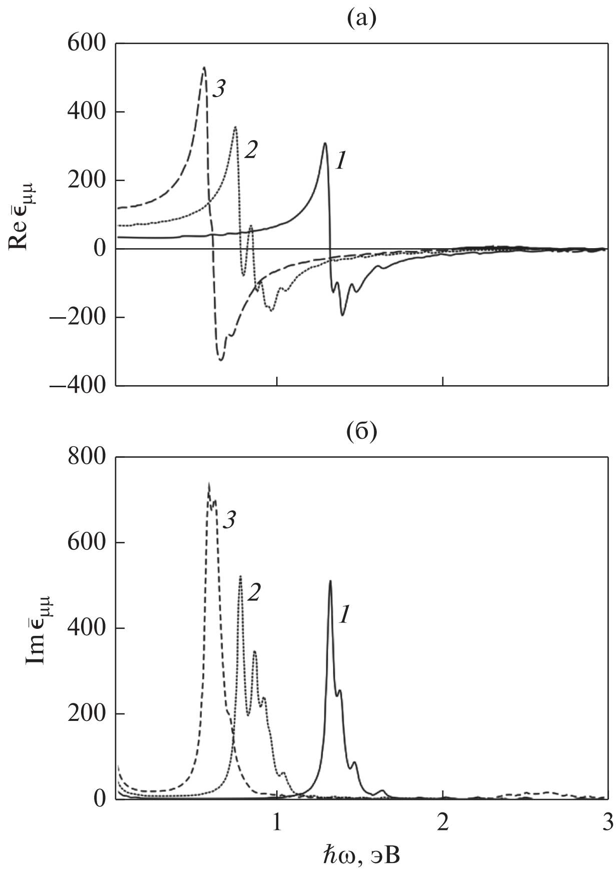

Рис. 1. Частотные зависимости действительной (а) и мнимой (б) частей диагональной компоненты $\epsilon_{\mu\mu}$ диэлектрического тензора наночастицы Cu с различными значениями радиуса: *1* – $r_0 = 1$ нм; *2* – $r_0 = 1.5$ нм; *3* – $r_0 = 2$ нм.

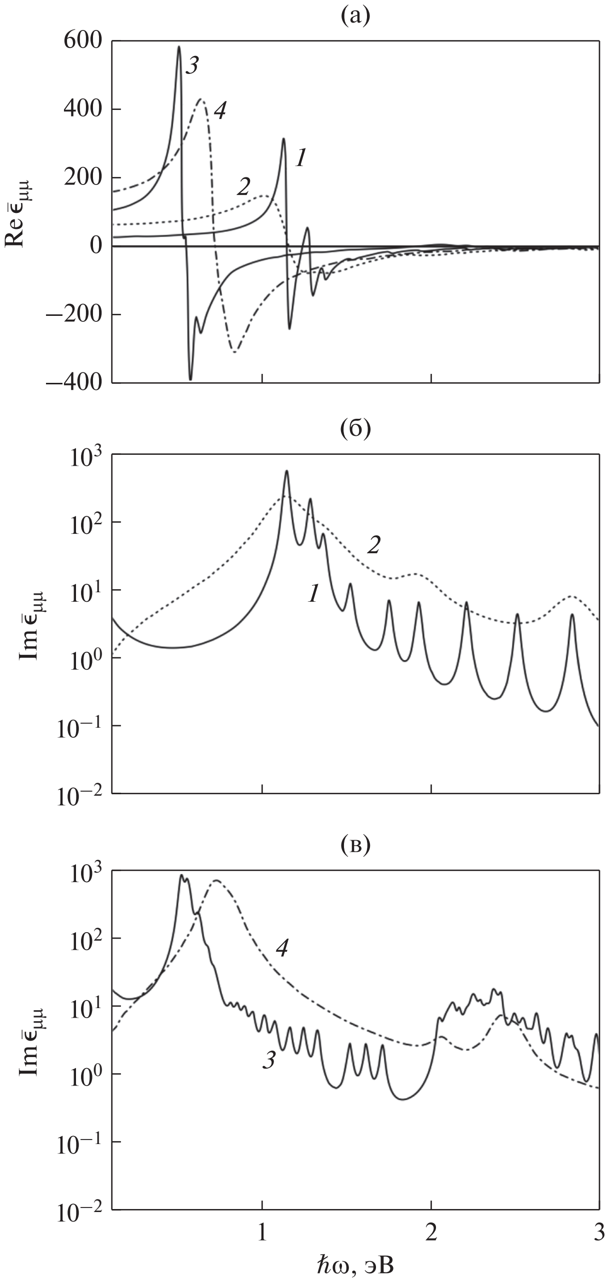

Рис. 2. Частотные зависимости действительной (а) и мнимой (б, в) частей диагональной компоненты $\epsilon_{\mu\mu}$ наночастицы Ag рассчитанные по формулам (21), (22) (сплошные линии); пунктирные линии – результаты, взятые из работы [9]. Кривые *1*, *2* соответствуют $r_0 = 1$ нм; *3*, *4* – $r_0 = 2$ нм.

Ошибка примерно в 10% связана с предположением о равномерности распределения уровней.

Оценим теперь величину $\mathrm{Im}\,\bar{\epsilon}_{\mu\mu}$ при $\hbar\omega_{\max} = 1.49$ эВ. Принимая во внимание, что

$$\left|\langle j|\,\hat{p}_\mu\,|i\rangle\right|^2 \cong \frac{\hbar^2 k_{\mathrm{F}_0}^2}{3}(2l+1), \tag{26}$$

используя выражения (21), (22) с учетом того, что $k_{nl}^2 - k_{n'l'}^2 \cong k_\omega^2$, $k_\tau \ll k_\omega$, получаем

$$\mathrm{Im}\,\bar{\epsilon}_{\mu\mu} \cong \frac{2k_p^4}{\hbar^2 N k_\omega^4 k_\tau^2}\sum_{i,j} f_i \left|\langle j|\,\hat{p}_\mu\,|i\rangle\right|^2. \tag{27}$$

Подставим (26) в (27):

$$\mathrm{Im}\,\bar{\epsilon}_{\mu\mu} \cong \frac{8m_e e^2}{\hbar^2 r_0^3}\frac{k_{\mathrm{F}_0}^2}{k_\omega^4 k_\tau^2}\sum_l (2l+1) \approx 450.$$

Указанная величина хорошо согласуется с данными вычислений, приведенными на рис. 1 (первый максимум на кривой *1*).

Рисунок 1 демонстрирует важный факт неотрицательности $\mathrm{Im}\,\bar{\epsilon}_{\mu\mu}$ во всем исследуемом частотном диапазоне, в то время как $\mathrm{Re}\,\bar{\epsilon}_{\mu\mu}$ является знакопеременной функцией частоты.

На рис. 2 приведено сравнение результатов расчетов $\mathrm{Re}\,\bar{\epsilon}_{\mu\mu}$ и $\mathrm{Im}\,\bar{\epsilon}_{\mu\mu}$ с результатами работы [9], в которой использован подход, предложенный в [21].

Следует отметить, что полученные результаты качественно подобны, с тем отличием, что количество экстремумов, рассчитанных по формулам (21), (22), больше, чем в работе [9]. Это связано с тем, что в работе [9] используется вместо $\tau = \tau_{\mathrm{bulk}}$ эффективное время релаксации $\tau_{\mathrm{eff}}^{-1} = \tau_{\mathrm{bulk}}^{-1} + \tau_s^{-1}$, где величина $\tau_s^{-1} = \mathcal{A}v_{\mathrm{F}}/r_0$ определяется эффектами поверхностного рассеяния. Однако поверхностное рассеяние учтено при решении квантово-механической задачи о движении электрона в сферически симметричной потенциальной яме. Как показали авторы работы [2], уже само наложение граничных условий на волновые функции электрона приводит к классическому выражению $\mathcal{A}v_{\mathrm{F}}/r_0$. Поэтому введение поверхностного рассеяния, определяющего собственные состояния частицы, является нецелесообразным.

Положение пика для наночастицы Ag может быть найдено таким же способом, как ранее было определено для наночастицы Cu, с тем отличием, что теперь $n_{\mathrm{F}} = 3$. Тогда при $r_0 = 1$ нм

$$\hbar\omega_{\max} = \frac{\hbar^2\left(\chi_{3,1}^2 - \chi_{3,0}^2\right)}{2m_e r_0^2} = 1.15 \text{ эВ},$$

что с хорошей точностью соответствует результатам расчетов, приведенным на рис. 2б.

Сравним результаты расчетов диэлектрической функции металлических наночастиц с аналогичными результатами для тонких металлических нитей [23]. Для нити радиусом ρ_0 при $\alpha = x, y$ квадрат

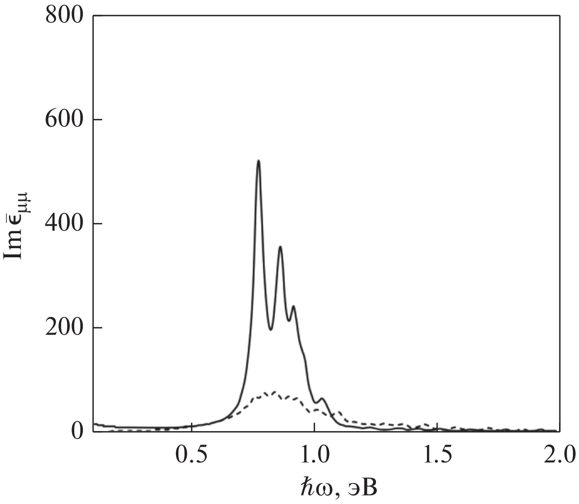

Рис. 3. Частотные зависимости мнимой части диагональной компоненты $\epsilon_{\mu\mu}$ наночастицы (сплошная линия) и нанонити (пунктирная линия) Cu радиусом $r_0 = \rho_0 = 1.5$ нм.

матричного элемента проекции оператора импульса имеет вид

$$\left|\langle j|\hat{p}_\alpha|i\rangle\right|^2 = \frac{\hbar^2}{4}\delta_{pp'}\left\{\mathcal{F}^2_{(-)}\delta_{m-1,m'} + \mathcal{F}^2_{(+)}\delta_{m+1,m'}\right\},$$

$$\mathcal{F}_{(\mp)} = k_{mn}C_{mn}C_{m\mp1,n'}\int\limits_0^{\rho_0} I_{m\mp1}\left(k_{m\mp1,n'}\rho\right) I_{m\mp1}\left(k_{mn}\rho\right)\rho d\rho,$$

где $C_{mn} = \dfrac{\sqrt{2}}{\rho_0\left|I'_m\left(k_{mn}\rho_0\right)\right|}$, $k_{mn} = a_{mn}/\rho_0$, a_{mn} – положительные нули цилиндрической функции Бесселя m-го порядка $I_m(\xi)$, $n = 1, 2 \ldots$.

На рис. 3 представлены результаты расчета частотных зависимостей $\operatorname{Im}\bar{\epsilon}_{\mu\mu}$ для наночастицы и нити Cu. Отличия в положении и величине пиков объясняется разными энергетическими спектрами 0D и 1D-систем. После пересчета в 0D-системе остается суммирование по квантовым числам n и l, а в случае 1D-системы это n и m. Считая, что $\sum_p 1 \cong \dfrac{2L}{\pi}k_{F_0}$ и $\left|\langle m'n'|\hat{p}_\alpha|mn\rangle\right|^2 \cong \dfrac{1}{4}\hbar^2k^2_{F_0}$, получим

$$\frac{\operatorname{Im}\bar{\epsilon}^{\text{sphere}}_{\mu\mu}}{\operatorname{Im}\bar{\epsilon}^{\text{wire}}_{\alpha\alpha}} \cong \frac{\Omega^{-1}_{0D}\sum\limits_{i,j}\left|\langle n'l'|\hat{p}_\mu|nl\rangle\right|^2}{\Omega^{-1}_{1D}\sum\limits_{i,j}\left|\langle m'n'|\hat{p}_\alpha|mn\rangle\right|^2\sum\limits_p 1} = \frac{\pi\sum\limits_l(2l+1)}{2r_0k_{F_0}}.$$

Для Cu при $r_0 = \rho_0 = 1.5$ нм и $k_{F_0} \cong 1.36\times10^{10}$ м$^{-1}$ ($n_F = 6$; $l = 0\ldots n_F - 1$) имеем

$$\operatorname{Im}\bar{\epsilon}^{\text{sphere}}_{\mu\mu}/\operatorname{Im}\bar{\epsilon}^{\text{wire}}_{\alpha\alpha} \cong 2.8,$$

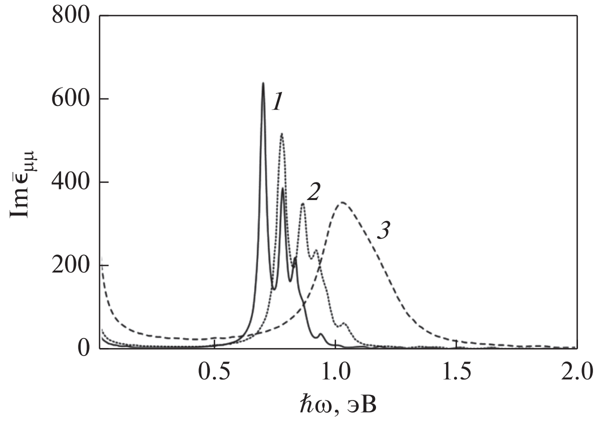

Рис. 4. Зависимость мнимой части диагональной компоненты $\epsilon_{\mu\mu}$ диэлектрического тензора для наночастиц различных металлов: *1* – Ag; *2* – Cu; *3* – Al.

что с достаточной точностью соответствует результатам расчетов.

Частотные зависимости мнимой части диэлектрической функции для различных металлов при фиксированном значении радиуса частицы ($r_0 = 1.5$ нм) приведены на рис. 4. Полученные результаты имеют качественно и количественно разный характер для частиц Ag, Cu и Al. Так, в случае наночастиц Ag и Cu, в отличие от Al, имеют место сильные осцилляции $\operatorname{Im}\bar{\epsilon}_{\mu\mu}$ практически во всем рассматриваемом частотном диапазоне. Такой характер зависимости объясняется отличиями во времени релаксации электронов различных металлов. Для Al время релаксации наименьшее, поэтому и ширина пиков – наибольшая.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Введен диэлектрический тензор для сферических металлических наночастиц и вычислены его диагональные компоненты с использованием разложения по степеням r_0/λ. Проанализирована эволюция частотных зависимостей действительной и мнимой частей диэлектрической функции при вариации радиуса. Показано, что действительные части являются знакопеременными функциями частоты, в то время как мнимые части неотрицательны во всем исследуемом диапазоне частот. Установлено, что с увеличением радиуса наночастицы максимумы действительной и мнимой частей компонент диэлектрического тензора смещаются в область меньших частот, а сами максимумы сливаются друг с другом, что связано с увеличением количества уровней размерного квантования, а следовательно, и числа возможных переходов между ними.

Расчеты компонент диэлектрического тензора выполнены для частиц Ag, Cu и Al. Отличия в характере частотных зависимостей наночастиц различных металлов обусловлены отличиями в значениях времени релаксации электронов проводимости.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ruppin R., Yatom H.* Size and shape effects on the broadening of the plasma resonance absorption in metals // Phys. Stat. Sol. B. 1976. V. 74. P. 647–654.
2. *Wood D.M., Ashcroft N.W.* Quantum size effects in the optical properties of small metallic particles // Phys. Rev. B. 1982. V. 25. P. 6255–6274.
3. *Kreibig U., Genzel L.* Optical absorption of small metallic particles // Surf. Sci. 1985. V. 156. P. 678–700.
4. *Klar T., Perner M., Grosse S., von Plessen G., Spirkl W., Feldmann J.* Surface-plasmon resonances in single metallic nanoparticles // Phys. Rev. Lett. 1988. V. 80. P. 4249–4252.
5. *Томчук П.М., Томчук Б.П.* Оптическое поглощение малых металлических частиц // ЖЭТФ. 1997. Т. 112. №2. С. 661–678.
6. *Serota R.A., Goodman B.* Quantum absorption in small metal particles // Mod. Phys. Lett. B. 1999. V. 13. P. 969–976.
7. *Ivanyuk F.A.* Dielectric function of metal clusters: Finite-size effects and the macroscopic limit // Phys. Rev. B. 2008. V. 77. id. 155425.
8. *Govyadinov A.A., Panasyuk G.Y., Schotland J.C., Markel V.A.* Theoretical and numerical investigation of the size dependent optical effects in metal nanoparticles // Phys. Rev. B. 2011. V. 84. id.155461.
9. *Zapata-Herrera M., Camacho A.S., Ramírez H.Y.* Influence of the confinement potential on the size-dependent optical response of metallic nanometric particles // Comput. Phys. Comm. 2018. V. 227. P. 1–8.
10. *Shalaev V.M.* Optical negative-index metamaterials // Nat. Photonics. 2007. V. 1. P. 41–48.
11. *MacDonald K.F., Sámson Z.L., Stockman M.I., Zheludev N.I.* Ultrafast active plasmonics // Nat. Photonics. 2009. V. 3. P. 55–58.
12. *Nielsen R.B., Thoreson M.D., Chen W., Kristensen A., Hvam J.M., Shalaev V.M., Boltasseva A.* Toward superlensing with metal–dielectric composites and multilayer // Appl. Phys. B. 2010. V. 100. P. 93–100.
13. *Huang X., Jain P.K., El-Sayed I.H., El-Sayed M.A.* Gold nanoparticles: interesting optical properties and recent applications in cancer diagnostics and therapy // Nanomedicine. 2007. V. 2. P. 681–693.
14. *Freeman R.G., Grabar K.C., Allison K.J., Bright R.M., Davis J.A., Guthrie A.P., Hommer M.B., Jackson M.A., Smith P.C., Walter D.G., Natan M.J.* Self-assembled metal colloid monolayers: an approach to SERS substrates // Science. 1995. V. 267. P. 1629–1632.
15. *Andres R.P., Bielefeld J.D., Henderson J.I., Janes D.B., Kolagunta V.R., Kubiak C.P., Mahoney W.J., Osifchin R.G.* Self-assembly of a two-dimensional superlattice of molecularly linked metal clusters // Science. 1996. V. 273. P. 1690–1693.
16. *Балыкин В.И., Мелентьев П.Н.* Оптика и спектроскопия единичной плазмонной наноструктуры // УФН. 2018. Т. 188. №2. С. 143–168.
17. *Коротун А.В., Коваль А.А.* Диэлектрический тензор металлической нанопроволочки с эллиптическим сечением // ФММ. 2019. Т. 120. №7. С. 675–680.
18. *Kawabata A., Kubo R.* Electronic properties of fine metallic particles. II. Plasma resonance absorption// J. Phys. Soc. Japan. 1966. V. 21. P. 1765–1772.
19. *Huang W.C., Lue J.T.* Quantum size effect on the optical properties of small metallic particles // Phys. Rev. B. 1994. V. 49. P. 17279–17285.
20. *Sander L.* Quantum theory of perpendicular electrical conductivity in a thin metallic film // J. Phys. Chem. Solids. 1968. V. 29. P. 291–294.
21. *Cini M., Ascarelli P.* Quantum size effects in metal particles and thin films by an extended RPA // J. Phys. F. 1974. V. 4. P. 1998–2008.
22. *Blackman G.N. Genov D.A.* Bounds on quantum confinement effects in metal nanoparticles // Phys. Rev. B. 2018. V. 97. id. 115440.
23. *Kurbatsky V.P., Pogosov V.V.* Optical conductivity of metal nanofilms and nanowires: The rectangular-box model // Phys. Rev. B. 2010. V. 81. id. 155404.
24. *Korotun A.V.* Size dependence of the Fermi energy of spherical metal nanocluster // J. Nano- Electron. Phys. 2015. V. 7. № 3. id. 03028.
25. *Ашкрофт Н., Мермин Н.* Физика твердого тела. М.: Мир, 1979. Т. 1. 400 с.