
**МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМ**

УДК 541.182.642:546.57

**СПЕКТРАЛЬНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ МАКСИМАЛЬНОЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ
БЛИЖНЕГО ПОЛЯ ДЛЯ СФЕРИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА**

© 2020 г. С. Д. Стучебрюков¹, *, В. М. Сухов¹

¹Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Ленинский проспект, 31, корп. 4, Москва, 119071 Россия

*e-mail: sstuch@rambler.ru

Поступила в редакцию 08.04.2019 г.

После доработки 10.06.2019 г.

Принята к публикации 17.06.2019 г.

Предложен метод построения спектральной зависимости максимальной эффективности ближнего поля Q_{nf}^{\max} , существующего на поверхности сферической наночастицы. Показано, что при заданной длине волны λ и выбранном показателе преломления окружающей среды n зависимости эффективности ближнего поля Q_{nf} от радиуса частицы a имеют вид гладких кривых с максимумом. Следовательно, располагая достаточным количеством таких кривых, можно найти как сами значения $Q_{nf}^{\max}(\lambda, n)$, так и соответствующие им радиусы частиц $a(Q_{nf}^{\max}(\lambda, n))$. Предложенный подход использован при построении (в диапазоне λ от 200 до 1950 нм) спектральных зависимостей $Q_{nf}^{\max}(\lambda)$ для наночастиц золота, находящихся в однородной изотропной непоглощающей среде. В качестве типичных сред выбраны воздух ($n = 1.0$), вода ($n = 1.33$) и модельное органическое соединение с $n = 1.5$. Показано, что с практической точки зрения наиболее интересны участки кривых $Q_{nf}^{\max}(\lambda)$ от $\cong 480$ до 1950 нм. В этом интервале длин волн зависимости Q_{nf}^{\max} от λ представляют собой асимметричные кривые резонансного типа. Найдены абсолютные величины $Q_{nf}^{\max}(\lambda)$, положения их максимумов и полуширины всех кривых. Показано, что с ростом n положение максимума и полуширина каждой кривой изменяются незначительно, тогда как сами экстремальные значения Q_{nf}^{\max} существенно возрастают. Определены закономерности поведения функций $a(Q_{nf}^{\max}(\lambda, n))$. Для иллюстрации возможностей развиваемого подхода обсуждаются два физических явления, основанных на использовании ближних электромагнитных полей большой интенсивности. Показано, что в обоих случаях имеется удовлетворительное согласие между рассчитанными нами величинами $a(Q_{nf}^{\max}(\lambda, n))$ и представленными в литературе, экспериментально определенными значениями радиусов золотых сферических наночастиц, при которых наблюдаемое действие ближнего поля проявляется в максимальной степени. Обсуждаются перспективы использования предложенного подхода для изучения спектрального поведения максимальных эффективностей экстинкции, рассеяния и поглощения сферических наночастиц.

DOI: 10.31857/S0044185620020254

ВВЕДЕНИЕ

Прогресс современных нанотехнологий сделал возможным получение металлических наночастиц самых разных форм и составов. Параллельно с этим происходило и развитие разнообразных математических, по большей части, численных методов, позволяющих найти спектральные характеристики как самих наночастиц, так и молекул вблизи них [1]. Тем не менее, мы полагаем, что возможности использования в наноплазмонике сферических частиц отнюдь не исчерпаны. Это связано как с относительной про-

стойкой их синтеза, так и хорошо разработанным математическим аппаратом, применяемым для описания оптических свойств [1–3]. Одним из таких свойств является наличие полей большой напряженности в непосредственной близости от поверхности наночастиц благородных металлов. Напомним, что ближним называют электромагнитное поле, возникающее вблизи (с внешней стороны на расстоянии r от центра) рассеивающей сферической частицы радиусом a или непосредственно на ее поверхности, т.е. при $r = a$.

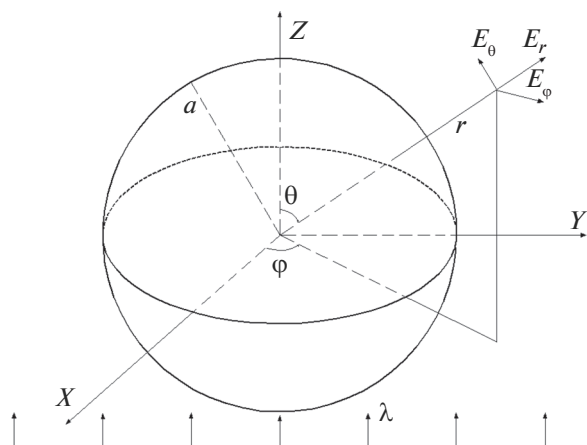


Рис. 1. Рассматриваемая оптическая система.

Рассматриваемая оптическая система изображена на рис. 1. С формальной точки зрения рассеяние электромагнитной волны малой частицей представляет собой преобразование падающей на нее, как правило, плоской волны в сферическую. Удобным математическим приемом, упрощающим описание этого процесса, является совместное применение декартовых и сферических координат. При этом если сама рассеивающая частица имеет форму сферы, то и начало обеих координатных систем естественно расположить в ее центре.

Используемая декартова система координат ориентирована так, чтобы направление распространения падающей волны совпадало с осью z , а изменяющийся по гармоническому закону $\mathbf{E}(t) = \mathbf{E}_0 e^{-i\omega t}$ вектор напряженности электрического поля направлен вдоль оси x . Итак, плоская монохроматическая (с частотой ω и длиной λ в вакууме) линейно поляризованная волна, двигаясь в однородной изотропной непоглощающей среде с показателем преломления n , падает на частицу радиусом a . В сферической системе координат напряженность электрического поля рассеянной волны можно представить в виде суммы трех взаимно перпендикулярных векторов \mathbf{E}_θ , \mathbf{E}_ϕ и \mathbf{E}_r . Отметим, что при увеличении r поперечные (E_θ и E_ϕ) и продольная (E_r) составляющие напряженности поля ведут себя по-разному: E_θ и E_ϕ уменьшаются как $1/r$, а E_r как $1/r^2$ [2, 3, 11]. Собственно говоря, это обстоятельство, пусть и качественно, но объясняет основные отличия ближнего поля от дальнего. С учетом сказанного понятно, что при достаточно малых a и $r \approx a$ выполняются соотношения $E_r \gg E_\theta$ и E_ϕ ; если же $r \gg a$, то E_θ и $E_\phi \gg E_r$.

Для количественной характеристики ближнего поля, существующего вблизи наночастицы, в [2]

были введены две безразмерные функции Q_{nf} и Q_r имеющие физический смысл эффективности [3]:

$$Q_{nf}(r) = \frac{r^2}{\pi a^2 I_0} \times \int_0^{2\pi} \int_0^\pi (E_r^2(r) + E_\theta^2(r) + E_\phi^2(r)) \sin \theta d\theta d\phi, \quad (1)$$

$$Q_r(r) = \frac{r^2}{\pi a^2 I_0} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi E_r^2(r) \sin \theta d\theta d\phi. \quad (2)$$

В выражениях (1), (2) $I_0 = |E_0|^2$ – интенсивность падающей волны, E_r , E_θ , E_ϕ – проекции вектора напряженности (\mathbf{E}_{sca}) поля рассеянной волны.

Из формул (1) и (2) ясно, что интеграл, входящий в Q_{nf} , представляет собой вычисленный на расстоянии r от центра и усредненный по углам θ и ϕ квадрат модуля напряженности электрического поля рассеянной волны. При расчете Q_r усредняется только ее радиальная компонента, и поэтому понятно, что Q_{nf} всегда больше, чем Q_r . Кроме того, указанные выше различия в характере зависимостей поперечной и продольной составляющих \mathbf{E}_{sca} от r приводят к разному асимптотическому поведению Q_{nf} и Q_r . С помощью численных расчетов можно показать, что при $r \gg a$ $Q_r(r) \rightarrow 0$, а $Q_{nf}(r) \rightarrow Q_{sca}$, т.е. к величине эффективности дальнего поля.

Как уже упоминалось, понятие эффективности ближнего поля было предложено в работе [2]. Появление этой статьи было неслучайным. Авторы [2] сделали попытку объяснения таких интересных, обнаруженных к этому времени явлений, как гигантское (от 10^5 до 10^6) усиление рамановского рассеяния [4–6] и многократное увеличение флуоресценции [7, 8] вблизи поверхности хорошо проводящих (Cu, Ag, Au) металлов. На качественном уровне им это, безусловно, удалось. Дело в том, что во всех экспериментальных схемах, для которых характерно существенное увеличение интенсивности спектров неупругого рассеяния, всегда присутствуют какие-либо локальные структуры с размерами элементов от одного до ста нанометров. Это справедливо, например, для шероховатых металлических поверхностей. В [2] были получены формулы для Q_{nf} и Q_r , аналогичные приведенным ниже выражениям (3), (4). Затем для водных дисперсий меди, серебра и золота, в широком (200–1200 нм) диапазоне длин волн проводились расчеты численных значений Q_{nf} на поверхности частиц. Результаты этих вычислений, выполненных, в частности, для золотых сферических частиц с $a = 22$ нм, показали, что в этом случае $Q_{nf}^{\max} = 71$, а длина волны, при которой достигается это значение, равна 550 нм.

Из подстановки этих значений в выражение (1) следует, что если $r = a$, то максимальная величина входящего в него интеграла в 223 раза больше, чем I_0 . Таким образом, в этом случае интенсивность ближнего поля вблизи поверхности наночастиц золота оказывается намного большей интенсивности первичной плоской волны, взаимодействующей с ними. Следовательно, можно предположить, что и в других похожих ситуациях причиной увеличения интенсивности как упругого, так и неупругого рассеяния является наличие сильных электромагнитных полей, возникающих в непосредственной близости от локальных структур, элементы которых имеют высокую проводимость и малые радиусы кривизны.

Повышенную интенсивность таких полей можно использовать, например, при получении кратеров правильной формы в образцах кремния [9] или понижении пороговых значений энергии лазера, применяемого для оптического иницирования энергетических материалов [10]. В [9, 10] использовались импульсные (фемтосекундные) лазеры с длиной волны 780 и 1064 нм соответственно. Авторы обеих работ стремились получить максимальные величины Q_{nf}^{\max} для наночастиц из золота, окруженных воздухом ($n = 1.0$) [9] или контактирующих с органическим соединением [10], для которого $n = 1.5$. При этом в обоих случаях у исследователей была возможность предварительного выбора оптимального (с точки зрения увеличения значений Q_{nf}) размера используемых наночастиц. Для этого они провели вычисления с помощью формулы (3) и установили, что радиус наночастиц, отвечающих наибольшим Q_{nf} равен 80 [9] и 125 нм [10], а сами величины Q_{nf}^{\max} равны 15 и 23 соответственно. Следует также отметить, что при формировании оптической системы, предназначенной для получения больших значений Q_{nf} , авторы [10] стремились к тому, чтобы соблюдались условия применимости теории Ми для ансамбля частиц. Это — однородность их размеров, а также хаотичность распределения в объеме образца. При этом расстояние между частицами должно быть намного больше длины падающей волны [11].

Мы уже упоминали, что Q_{nf}^{\max} , найденное для золотых сферических частиц с $a = 22$ нм, помещенных в водную ($n = 1.33$) среду, было равно 71 и достигалось при $\lambda = 550$ нм [2]. Ясно, что это значение существенно больше, чем $Q_{nf}^{\max} = 15$, рассчитанное в [9], или $Q_{nf}^{\max} = 23$, полученное в [10]. Очевидно, что во всех этих случаях мы имеем дело с оптическими системами, у которых общим является лишь материал наночастиц, а их размер, длина волны падающего излучения и показатель преломления окружающей среды различаются.

Понятно также, что, основываясь на таком небольшом массиве разнородных данных, сделать сколько-нибудь надежные обобщения, отражающие поведение функции Q_{nf} для других значений λ , a и n , невозможно. Таким образом, задача определения условий, при которых величины Q_{nf} будут максимальными, безусловно, актуальна.

Целью проведенного нами исследования было построение и изучение свойств как самой спектральной зависимости максимальной эффективности ближнего поля $Q_{nf}^{\max}(\lambda)$, так и других связанных с ней функций, в широком, практически важном диапазоне длин волн. При этом выбор модельных сред, окружающих наночастицы золота, также основывался на вполне практических соображениях. В качестве таких сред были выбраны воздух ($n = 1.0$), вода ($n = 1.33$) и некое типичное органическое соединение с $n = 1.5$.

РАСЧЕТ ЧИСЛЕННЫХ ЗНАЧЕНИЙ Q_{nf} И Q_r

Прежде всего, отметим, что в дальнейшем мы будем обсуждать только ближнее поле, существующее на поверхности частиц (т.е. при $r = a$). Представленные ниже формулы из [12] отличаются от выражений, впервые полученных в [2], тем, что в (3), (4) используются $h_m^{(1)}(ka)$ — сферические функции Ханкеля первого (а не второго, как в [2]) рода порядка m . Этот способ записи Q_{nf} и Q_r обусловлен тем, что мы выбрали такую же, как в [3, 12] зависимость напряженности электрического поля от времени $E(t) = E_0 e^{-i\omega t}$, тогда как в [2] $E(t) = E_0 e^{i\omega t}$.

Итак, с учетом сделанных замечаний функции Q_{nf} и Q_r имеют вид:

$$Q_{nf} = 2 \sum_{m=1}^{\infty} \left\{ |a_m|^2 \left[(m+1) |h_{m-1}^{(1)}(ka)|^2 + m |h_{m+1}^{(1)}(ka)|^2 \right] + (2m+1) |b_m|^2 |h_m^{(1)}(ka)|^2 \right\}, \quad (3)$$

$$Q_r = \frac{2}{(ka)^2} \sum_{m=1}^{\infty} (2m+1)(m+1)m |a_m|^2 |h_m^{(1)}(ka)|^2, \quad (4)$$

где $k = 2\pi n/\lambda$ — волновой вектор, а $x = ka = 2\pi na/\lambda$ — параметр дифракции.

Приводить здесь формулы для других входящих в (3), (4) величин не имеет смысла, так как выражения для коэффициентов рассеяния a_m , b_m достаточно громоздки, а функции $h_m^{(1)}(ka)$ находятся с помощью рекуррентных соотношений, запись которых также занимает довольно много места. На самом деле, все необходимое для точного вычисления этих величин можно найти в специальной программе [3]. Опираясь на уже имевшиеся к тому времени наработки, ее авторы предло-

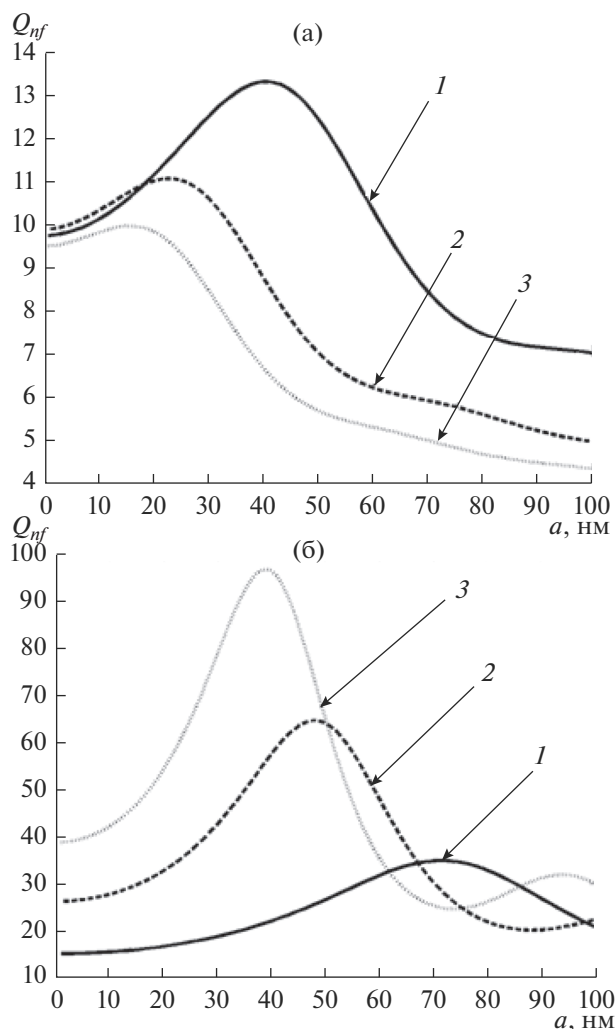


Рис. 2. Экстремальные зависимости Q_{nf} от радиуса a для двух длин волн: 400 (а) и 600 нм (б) (номера 1, 2 и 3 относятся к средам с $n = 1.0, 1.33, 1.5$).

жили свой вариант надежного расчета Q_E и Q_{sca} , т.е. эффективностей экстинкции и дальнего поля. Функции Q_E и Q_{sca} можно найти по формулам из [2]

$$Q_E = \frac{2}{(ka)^2} \sum_{m=1}^{\infty} (2m+1) \operatorname{Re}(a_m + b_m), \quad (5)$$

$$Q_{sca} = \frac{2}{(ka)^2} \sum_{m=1}^{\infty} (2m+1) (|a_m|^2 + |b_m|^2). \quad (6)$$

Выражения для Q_E и Q_{sca} выглядят несколько проще, чем (3), (4), поскольку они короче, и не содержат функций $h_m^{(1)}(ka)$ в явном виде. В действительности, однако, для того чтобы найти коэффициенты a_m и b_m , требуются именно $h_m^{(1)}(ka)$ [3]. Таким образом, для расчета Q_{nf} и Q_r мы воспользовались широко известной программой [3], до-

полнив ее вычислениями рядов по формулам (3) и (4).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Расчеты, выполненные с помощью формулы (3) для сферических частиц золота, показывают, что при заданных λ и n зависимости Q_{nf} от a представляют собой гладкие кривые с максимумом (рис. 2). Следовательно, располагая достаточным количеством таких кривых, можно найти как сами максимальные величины эффективности ближнего поля $Q_{nf}^{\max}(\lambda)$, так и соответствующие им радиусы частиц $a(Q_{nf}^{\max})$. Для этих же значений $a(Q_{nf}^{\max})$ с помощью формулы (4) можно определить спектральное поведение функции $Q_r(\lambda)$.

Вычисления проводили для трех значений n , соответствующих, как уже упоминалось, воздуху ($n = 1.0$), воде ($n = 1.33$) и органическому соединению ($n = 1.5$). При этом использовали оптические постоянные золота, полученные в [13]. Спектральные характеристики функций $Q_{nf}^{\max}(\lambda)$, $Q_r(\lambda)$, $a(Q_{nf}^{\max}(\lambda))$ и других, связанных с ними переменных исследовали в диапазоне длин волн от 200 до 1950 нм. Закономерности поведения зависимостей $Q_{nf}^{\max}(\lambda, 1.5)$ и $a(Q_{nf}^{\max}(\lambda, 1.5))$ можно понять с помощью рис. 3. Позже мы еще вернемся к нему, а сейчас рассмотрим рис. 4а, на котором приводятся графики функций $Q_{nf}^{\max}(\lambda)$ для трех значений n . Нам представляется разумным разбиение каждой из этих кривых на две части.

На первом участке всех трех кривых наблюдается плавный, приблизительно линейный, хотя и с разным наклоном, рост значений Q_{nf}^{\max} . Начало второго участка можно отнести к величине $\lambda \cong 480$ нм. Здесь начинается интенсивный рост кривых; все они достигают максимальных значений и затем плавно спадают. По сути дела, эти части графиков представляют собой асимметричные кривые резонансного типа. Аналогично ведут себя и функции $Q_r(\lambda)$.

При более подробном рассмотрении первого участка (см. рис. 4б) видно, что все кривые $Q_{nf}^{\max}(\lambda)$ изменяются схожим образом, демонстрируя заметное (примерно в два раза) и при этом практически линейное возрастание величин $Q_{nf}^{\max}(\lambda)$ в интервале длин волн от 200 до 275 нм. Далее, при изменении λ от 275 до 475 нм рост функций $Q_{nf}^{\max}(\lambda)$ существенно замедляется, и их численные значения увеличиваются приблизительно на 10%. Для этого диапазона длин волн справедливы неравенства: $Q_{nf}^{\max}(\lambda, 1.0) > Q_{nf}^{\max}(\lambda, 1.33) > Q_{nf}^{\max}(\lambda, 1.5)$.

Представленные на рис. 4в графики зависимости $Q_{nf}^{\max}(\lambda)$ интересны тем, что здесь происходит инверсия кривых $Q_{nf}^{\max}(\lambda)$ относительно показателя преломления окружающей среды. Уже при $\lambda \cong 504$ нм, значения Q_{nf}^{\max} для $n = 1.33$ превышают Q_{nf}^{\max} , найденные для $n = 1.0$ и $n = 1.5$. Это соотношение между величинами Q_{nf}^{\max} сохраняется вплоть до $\lambda \cong 519$ нм. Наконец, начиная с этой точки и до конца изученного нами диапазона длин волн, значения Q_{nf}^{\max} подчиняются неравенствам: $Q_{nf}^{\max}(\lambda, 1.5) > Q_{nf}^{\max}(\lambda, 1.33) > Q_{nf}^{\max}(\lambda, 1.0)$.

Глядя на рис. 4в, можно увидеть, что кривые Q_{nf}^{\max} пересекаются только попарно, при λ примерно равных 504 и 519 нм соответственно. В то же время видно, что если $\lambda \cong 506$ нм, то все три кривые максимально сближаются.

Вернувшись к рис. 4а, обсудим поведение представленных на нем зависимостей $Q_{nf}^{\max}(\lambda)$. Как уже упоминалось, при $\lambda \cong 480$ нм начинается их интенсивный рост, причем с увеличением n положение максимума этих кривых изменяется не слишком значительно: $\lambda^{\max} = 540$ ($n = 1.0$), 558 ($n = 1.33$) и 568 нм ($n = 1.5$). То же самое справедливо и в отношении полуширины $\Delta\lambda_{1/2}$ обсуждаемых кривых. Так, $\Delta\lambda_{1/2} = 156$ нм ($n = 1.0$), $\Delta\lambda_{1/2} = 139$ нм ($n = 1.33$), и $\Delta\lambda_{1/2} = 123$ нм ($n = 1.5$). Способ определения численных значений $\Delta\lambda_{1/2}$ можно понять с помощью рис. 3. Здесь мы использовали широко распространенный в спектроскопии прием, называемый методом базовой линии [14].

Рис. 4а также показывает, что с увеличением n сами экстремальные значения Q_{nf}^{\max} существенно возрастают: $Q_{nf}^{\max} = 43.4$ ($n = 1.0$), 83.9 ($n = 1.33$) и 126.9 ($n = 1.5$), а на последнем, убывающем участке кривых $Q_{nf}^{\max}(\lambda)$ (см. рис. 4г) происходит их существенное сближение. Так, при $\lambda = 1000$ нм, Q_{nf}^{\max} для $n = 1.5$ и $n = 1.0$ различаются на 25%, а при $\lambda = 1950$ нм, разница между этими величинами уменьшается до 6.5%.

С помощью рис. 5 можно понять, как ведет себя функция $a(Q_{nf}^{\max})$ в зависимости от λ и n . Во-первых, $a(Q_{nf}^{\max}(\lambda, 1.0)) > a(Q_{nf}^{\max}(\lambda, 1.33)) > a(Q_{nf}^{\max}(\lambda, 1.5))$ при любых λ . Во-вторых, все кривые изменяются схожим образом; в частности, все они имеют по одному явно выраженному минимуму. Для минимальных значений этих функций выполняются следующие соотношения: $a(Q_{nf}^{\max}(502, 1.0)) = 43$ нм, $a(Q_{nf}^{\max}(509, 1.33)) = 17$ нм, $a(Q_{nf}^{\max}(509, 1.5)) = 5$ нм. В-третьих, при больших величинах λ

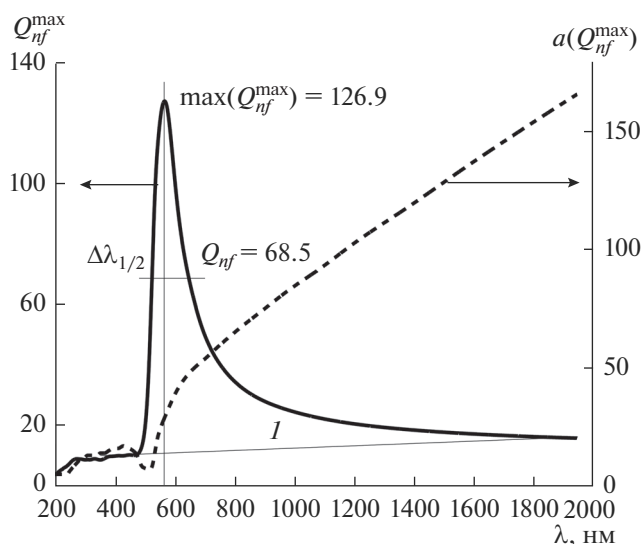


Рис. 3. Зависимости Q_{nf}^{\max} и $a(Q_{nf}^{\max})$ от λ при $n = 1.5$ во всем изученном спектральном диапазоне. Прямая I – базовая линия.

во всем рассматриваемом спектральном диапазоне наблюдается устойчивый линейный рост значений $a(Q_{nf}^{\max}(\lambda))$. Для $n = 1.5$ изменение λ от 200 до 1950 нм приводит к возрастанию $a(Q_{nf}^{\max})$ от 3 до 166 нм; при $n = 1.33$, $a(Q_{nf}^{\max})$ увеличивается от 6 до 188 нм; если $n = 1.0$, эта же величина изменяется от 18 до 248 нм.

Прямая пропорциональность между $a(Q_{nf}^{\max}(\lambda, n))$ и λ подтверждается при построении графиков, по оси ординат которых отложены значения параметра $a(Q_{nf}^{\max}(\lambda))/\lambda$, т.е. приведенного радиуса частиц, а по оси абсцисс – длина волны. Рис. 6 показывает, что кривые $a(Q_{nf}^{\max}(\lambda))/\lambda$ вновь изменяются схожим образом, а для $n = 1.0$ и 1.33 происходит небольшое (до $\lambda \cong 506$ и 510 нм соответственно) смещение их минимумов в сторону больших λ . Кроме того, видно, что с ростом n протяженность участков кривых $a(Q_{nf}^{\max}(\lambda))/\lambda$, параллельных оси абсцисс, уменьшается. Так, для $n = 1.0$ этот участок можно отсчитывать от $\lambda \cong 820$ нм, для $n = 1.33$ – от $\lambda \cong 970$ нм, а для $n = 1.50$ – от $\lambda \cong 1050$ нм.

Вид этого графика подталкивает к реализации еще одного, менее очевидного, но очень полезного преобразования полученных данных. Если ось абсцисс оставить в прежнем виде, а по ординате отложить переменную $na(Q_{nf}^{\max}(\lambda, n))/\lambda$, то, начиная с $\lambda \cong 1000$ нм, все кривые $na(Q_{nf}^{\max}(\lambda))/\lambda$ сливаются в одну. На самом деле, с точки зрения удоб-

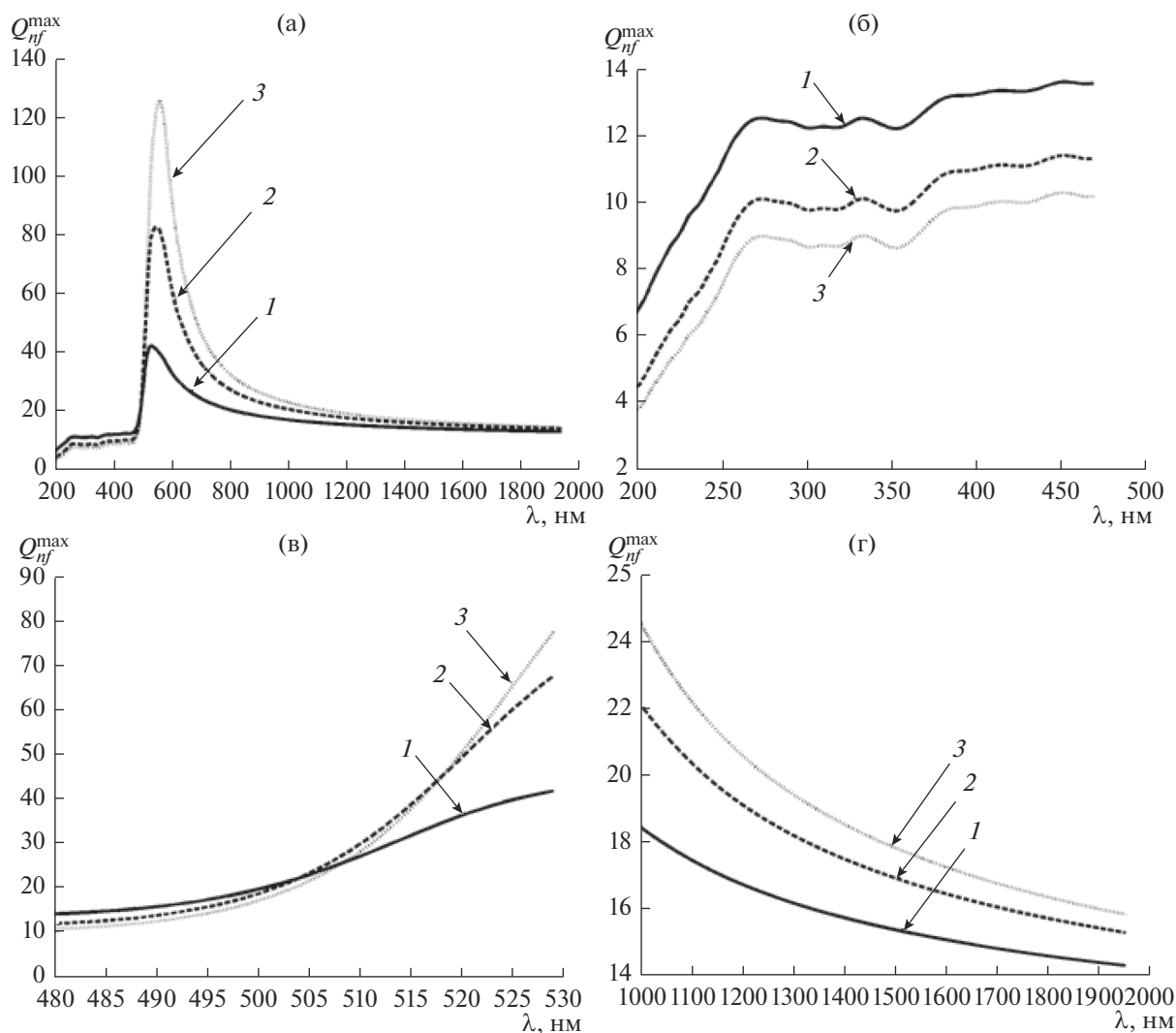


Рис. 4. Зависимости Q_{nf}^{\max} от λ для трех разных значений n : во всем исследованном спектральном диапазоне (а) и в интервалах 200–475 нм (б), 480–530 нм (в) и 1000–1950 нм (г) (нумерация кривых та же, что и на рис. 2).

ства интерпретации и обсуждения полученных результатов по оси ординат лучше отсчитывать численные значения параметра дифракции $2\pi na(Q_{nf}^{\max}(\lambda))/\lambda$.

Зависимость этой переменной от λ представлена на рис. 7. Видно, что при $\lambda > 1000$ нм для всех значений n и $a(Q_{nf}^{\max}(\lambda))$ величина параметра дифракции равна 0.8. Таким образом, если в этом диапазоне длин волн выполняется равенство $x = 2\pi na(Q_{nf}^{\max}(\lambda, n))/\lambda = 0.8$, то значения Q_{nf}^{\max} максимальны. Очевидно, что при любом λ , выбранном из этого интервала, можно найти лишь произведение $na(Q_{nf}^{\max}(\lambda))$, а не величины n и $a(Q_{nf}^{\max}(\lambda))$ по отдельности. Тем не менее, понятно, что для решения многих задач этого вполне достаточно.

Стоит также отметить, что представленное выше эмпирическое соотношение можно, в частности, применять при работе с уже упоминавшимся фемтосекундным лазером, имеющим длину волны 1064 нм.

Отметим некоторые характерные особенности оптических констант, использованных нами в расчетах. Прежде всего, следует подчеркнуть, что мы брали приведенные в [13] объемные значения оптических постоянных золота. Кроме того, фактически мы использовали воду как модельное соединение с $n = 1.33$, в то время как в изучаемом нами диапазоне длин волн ее показатель преломления изменяется от $n = 1.396$ (при $\lambda = 200$ нм), до $n = 1.306$ (при $\lambda = 2000$ нм) [15]. Ясно, что для учета таких (вызванных дисперсией) вариаций в величине n потребуется лишь минимальная модифи-

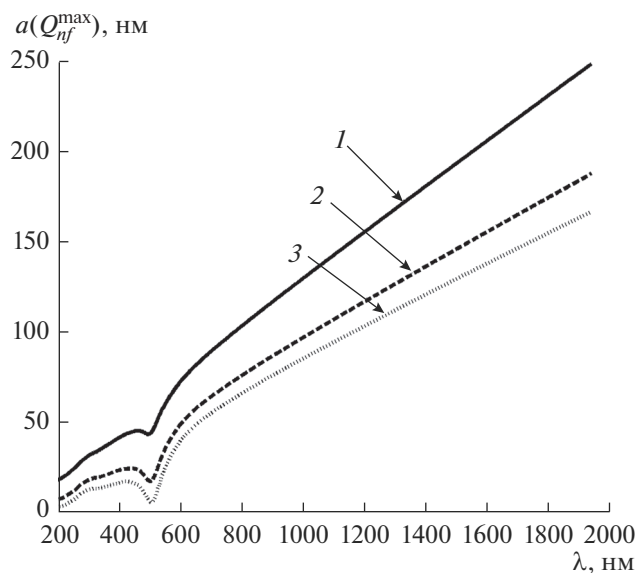


Рис. 5. Зависимости $a(Q_{nf}^{\max})$ от λ для трех значений n во всем исследованном спектральном диапазоне (нумерация кривых та же, что и на рис. 2).

кация предложенной программы. Кроме того, понятно, что это приведет лишь к небольшим изменениям численных значений $Q_{nf}^{\max}(\lambda, n)$, $a(Q_{nf}^{\max}(\lambda, n))$, $a(Q_{nf}^{\max}(\lambda, n))/\lambda$ и $2\pi n a(Q_{nf}^{\max}(\lambda, n))/\lambda$. Очевидно, иная ситуация возникает при попытке учесть зависимость оптических постоянных наночастиц золота от их радиуса. Хорошо известно [3], что при малых значениях a изменения оптических постоянных могут быть весьма значительными и это (для относительно небольших радиусов) может вызвать достаточно серьезные изменения в поведении обсуждаемых здесь функций. Тем не менее, мы полагаем, что использование (в качестве первого приближения) объемных величин оптических постоянных во всем диапазоне значений a , не только вполне допустимо, но даже полезно, поскольку дальнейшее сравнение найденных нами зависимостей с аналогичными результатами, учитывающими влияние размеров частицы на ее оптические постоянные, может оказаться весьма продуктивным.

Еще один этап данной работы заключался в сопоставлении полученных нами результатов с имеющимися в литературе теоретическими расчетами и экспериментальными данными. Статья [16] содержит сведения, которые мы можем использовать для подтверждения как корректности проведенных нами вычислений, так и практической ценности найденных зависимостей $Q_{nf}^{\max}(\lambda, n)$ и $a(Q_{nf}^{\max}(\lambda, n))$. В этой работе изучались оптимальные условия получения кратеров на поверх-

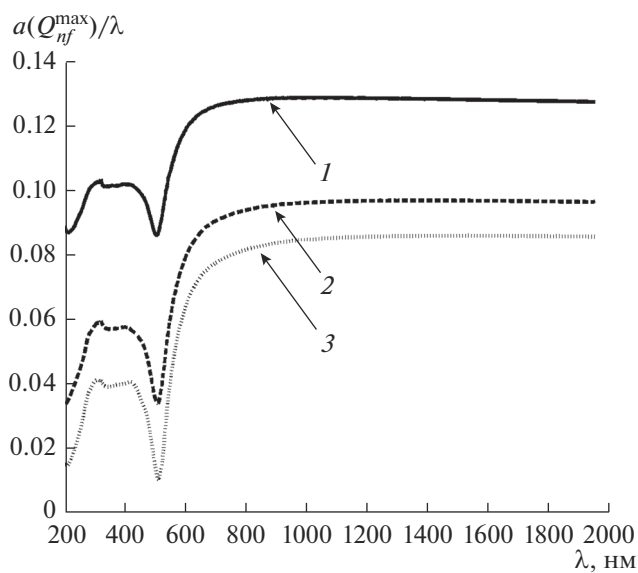


Рис. 6. Зависимости приведенного радиуса $a(Q_{nf}^{\max})/\lambda$ от λ для трех значений n во всем исследованном спектральном диапазоне (нумерация кривых та же, что и на рис. 2).

ности образцов кремния. Абляция материала подложки осуществлялась с помощью линейно поляризованного излучения лазера (с длительностью импульса 100 фемтосекунд и длиной волны 820 нм), направленного на ансамбли золотых сферических наночастиц, с радиусами 20, 40 и 100 нм,

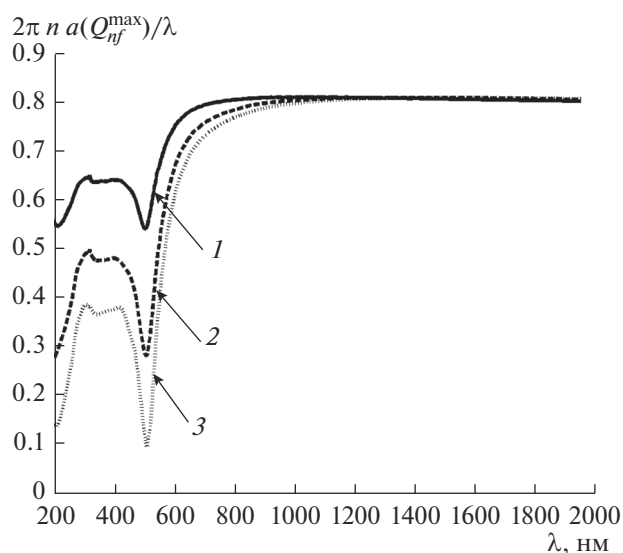


Рис. 7. Зависимости параметра дифракции $2\pi n a(Q_{nf}^{\max})/\lambda$ от λ для трех значений n во всем исследованном спектральном диапазоне (нумерация кривых та же, что и на рис. 2).

хаотическим образом расположенных на ее поверхности. При формировании этого ансамбля соблюдались указанные выше условия применимости теории Ми [11], и изучалось воздействие ближнего поля на участки образца, расположенные в непосредственной близости от поверхности изолированной сферической наночастицы. С помощью проведенных экспериментов было установлено, что образование наиболее протяженных и глубоких кратеров происходило при использовании частиц с радиусами приблизительно (с разбросом на уровне 8%) равными 100 нм. Обратившись к полученной нами кривой 1, представленной на рис. 5 можно видеть, что для лазера с $\lambda = 820$ нм, радиусы наночастиц, обеспечивающих реализацию максимальных значений Q_{nf} несколько превышают 100 нм. Более точные вычисления дают значение $a = 105$ нм. Таким образом, разница между теоретическим предсказанием и экспериментальным результатом не превышает 5%. Расчеты, выполненные нами для $\lambda = 820$ нм и $a = 105$ нм, приводят к значению $Q_{nf}^{\max} = 21.4$. К сожалению, напрямую сравнить вычисленные и измеренные значения Q_{nf}^{\max} нельзя, поскольку таких измерений не проводилось. Тем не менее, можно сопоставить полученную нами величину Q_{nf}^{\max} с результатами вычислений, проведенных в [16]. Используя метод конечных разностей во временной области (FDTD) было рассчитано пространственное распределение электрического поля вблизи золотой наночастицы лежащей на плоской поверхности кремния. Авторы [16] нашли, что наибольшее значение напряженности поля будет наблюдаться в точке контакта частицы с подложкой, и эта величина в 26 раз превышает напряженность поля исходной плоской волны, падающей на частицу. Понятно, что с увеличением расстояния от поверхности кремния, электромагнитное поле, существующее вблизи самой частицы, будет все больше походить на ближнее поле, характерное для изолированной золотой частицы, помещенной в воздушную среду. Напомним, что Q_{nf} определяется с помощью усреднения “коэффициента усиления” ближнего поля по азимутальным и полярным углам, и поэтому мы полагаем, что найденная нами величина $Q_{nf} = 21.4$, хорошо коррелирует со своим максимальным значением $Q = 26$. Отметим также, что, строго говоря, во всех расчетах проведенных в [16], следовало бы говорить только об интенсивности ближнего поля, но поскольку при вычислениях выполненных в этой работе, для напряженности падающей на частицу исходной волны было выбрано единичное значение, все сделанные нами выводы остаются справедливыми.

Другую возможность количественного сопоставления полученных нами результатов с имею-

щимися в литературе экспериментальными данными дает усиленное поверхностью рамановское рассеяние (SERS). Прежде всего, следует отметить, что само это явление связано с возникновением на поверхности проводящей наночастицы ближнего (усиленного по сравнению с падающей волной) поля [17]. К сожалению, сравнить напрямую (как это сделано в предыдущем примере) полученные нами значения Q_{nf} с величинами коэффициента усиления интенсивности рамановского рассеяния нельзя, поскольку строгая теория этого явления разработана только для случая дипольного приближения [18, 19]. Тем не менее, имеющиеся в литературе данные дают возможность сравнения рассчитанных нами значений $a(Q_{nf}^{\max}(\lambda, n))$ с экспериментально определенными радиусами наночастиц, отвечающих максимальным значениям интенсивности рамановского рассеяния. В [20] была получена зависимость этой величины от радиуса золотых наночастиц, имеющих форму, близкую к сферической. В экспериментах использовались наборы частиц, имеющих высокую степень монодисперсности, с радиусами 8, 25, 40, 60, 67.5 и 80 нм. На поверхность этих наночастиц был адсорбирован пиридин (Py), сами частицы осаждались на стеклоуглеродный (GC) электрод, и затем из системы удалялась вода. В экспериментах измерялась интенсивность рамановской полосы, имеющей максимум при $\nu = 1007$ см⁻¹. В качестве источника возбуждающего излучения использовался гелий-неоновый лазер с $\lambda = 632.8$ нм. Следовательно, применяя развитый нами подход, можно (для $\lambda = 632.8$ нм, и $n = 1$) найти $a(Q_{nf}^{\max})$, и сопоставить эту величину с экспериментально определенным радиусом наночастиц, обеспечивающем максимальное усиление рамановского рассеяния. Рассчитанная нами величина $a(Q_{nf}^{\max}) = 77.2$ нм. В тоже время, найденное с помощью эксперимента значение $a = 67.5$ нм. Таким образом, разница между этими величинами не превышает 15%. Учитывая то обстоятельство, что в сформированной на поверхности электрода тонкой пленке, частицы располагались на сравнительно небольшом расстоянии друг от друга, и, следовательно, условия применимости теории Ми не соблюдались, такое согласие между теорией и экспериментом можно считать вполне удовлетворительным.

Еще одну возможность сопоставления наших расчетов с результатами экспериментов, проводимых с использованием (для усиления рамановского рассеяния) золотых наночастиц дает работа [21]. Схема проведения эксперимента была такой же, как и в предыдущем примере. Здесь (с помощью лазера с $\lambda = 632.8$ нм) измерялась интенсивность рамановского рассеяния для двух полос (с максимумами при $\nu = 1078$ см⁻¹ и $\nu = 1594$ см⁻¹)

4-меркаптобензойной кислоты адсорбированной на поверхности золотых частиц с радиусами 15, 20, 25, 30, 40 и 45 нм. Эти частицы находились во взвешенном состоянии в водной среде, причем, как и в предыдущем случае, расстояние между ними было не слишком велико. Авторы [21] нашли, что для обеих упомянутых выше полос максимальные интенсивности рамановского рассеяния достигались при значениях $a = 45$ нм, а рассчитанное нами $a(Q_{nf}^{\max}) = 54$ нм. Таким образом, отличия в значениях a и $a(Q_{nf}^{\max})$ лежат в пределах 20%. Снова, учитывая, что здесь расстояние между частицами было относительно небольшим, согласие между измерениями, выполненными в [21], и результатами наших вычислений, можно считать удовлетворительным. Более того, близость экспериментально найденных и рассчитанных значений радиусов золотых наночастиц позволяет, на наш взгляд, использовать значения $a(Q_{nf}^{\max})$ (в качестве первого приближения) при планировании экспериментов, целью которых является максимальное усиление интенсивности рамановского рассеяния молекул, находящихся на поверхности сферических наночастиц с высокой проводимостью.

Таким образом, проведенные нами расчеты выявили ряд закономерностей, присущих поведению функций $Q_{nf}^{\max}(\lambda, n)$, $a(Q_{nf}^{\max}(\lambda, n))$, $a(Q_{nf}^{\max}(\lambda, n))/\lambda$ и $2\pi na(Q_{nf}^{\max}(\lambda, n))/\lambda$ в достаточно широком спектральном диапазоне. Изучив спектральное поведение этих величин, мы выявили возможности их потенциального практического применения. Тем не менее, на наш взгляд, существуют и другие, не столь очевидные перспективы использования найденных зависимостей. Речь идет о том, что с их помощью можно попытаться понять некоторые конкретные особенности взаимодействия плоской электромагнитной волны с изучаемой наночастицей. Дело в том, что выражения (3), (4), с помощью которых находятся Q_{nf} и Q_r , достаточно сложны, и возможности их детального количественного анализа весьма ограничены. Здесь ситуация аналогична той, что существует при анализе рядов, входящих в выражения для эффективностей рассеяния и экстинкции [3]. В этих случаях проводится поиск тех значений λ , при которых знаменатели отдельных членов ряда близки к нулю и поэтому данные слагаемые вносят заметный (а зачастую и доминирующий) вклад в Q_E и Q_{sca} . В то же время, мы полагаем, что из вида и конкретных численных значений, полученных нами кривых $Q_{nf}^{\max}(\lambda)$, можно попытаться получить дополнительную информацию о механизме взаимодействия волны и частицы.

Стоит напомнить, что наибольшие величины Q_{nf}^{\max} приходятся как раз на те участки графиков $Q_{nf}^{\max}(\lambda)$, в которых мы увидели асимметричные кривые резонансного типа. Такие зависимости хорошо изучены и эффективно описываются с помощью небольшого числа параметров с ясным физическим смыслом [22]. Напомним также, что наиболее, на наш взгляд, интересным является поведение всех этих кривых на их восходящих участках, причем в достаточно узком (от 500 до 520 нм) интервале длин волн. Именно здесь наблюдается инверсия зависимостей $Q_{nf}^{\max}(\lambda)$ относительно n , а величины $a(Q_{nf}^{\max}(\lambda))$ достигают минимальных значений.

Следует подчеркнуть еще одно важное обстоятельство, связанное с перспективами дальнейшего использования предложенного в статье подхода. Проведенные расчеты (результаты которых здесь не приводятся) показывают, что в поведении функций Q_E и Q_{sca} проявляются закономерности, аналогичные обнаруженным при изучении Q_{nf} и Q_r . Говоря конкретнее, при заданных λ и n зависимости Q_E и Q_{sca} от a также представляют собой гладкие кривые с максимумом. Таким образом, как и в случае Q_{nf} , имея набор таких кривых, можно найти как сами максимальные величины эффективности экстинкции и рассеяния, так и соответствующие им значения радиуса частицы. Для найденных таким способом значений a можно с помощью формул (5), (6) определить спектральное поведение функций $Q_E^{\max}(\lambda)$ и $Q_{sca}^{\max}(\lambda)$ для разных n . Стоит, однако, отметить, что практическое применение этих результатов пока не вполне ясно.

Несколько иная ситуация характерна для эффективности поглощения Q_{abs} , численные значения которой находятся с помощью выражения

$$Q_{abs} = Q_E - Q_{sca}. \quad (7)$$

Сферические наночастицы благородных металлов достаточно давно и успешно используются для нагрева окружающей их среды [23]. Следовательно, построение спектральных зависимостей функций $Q_{abs}^{\max}(\lambda)$ поможет более эффективно решить проблем этой области наноплазмоники.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, проведенное исследование позволило выявить ряд закономерностей, присущих поведению функций $Q_{nf}^{\max}(\lambda, n)$, $a(Q_{nf}^{\max}(\lambda, n))$, в достаточно широком, практически значимом спектральном диапазоне. Полученные результаты представляют, по нашему мнению, суще-

ственный интерес как с точки зрения развития фундаментальных исследований в области нано-плазмоники, так и при решении прикладных задач, связанных, например, с использованием лазерной абляции поверхности различных материалов [9, 16, 24, 25], или усиления интенсивности рамановского рассеяния с помощью сферических металлических наночастиц с высокой проводимостью [26].

Авторы благодарят В.М. Рудого за инициирование данной работы, плодотворное обсуждение полученных результатов и помощь при подготовке статьи к печати.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Климов В.В.* Наноплазмоника. М.: Физматлит, 2010.
2. *Messinger B.J., von Raben K.U., Chang R.K. et al.* // *Phys. Rev. B.* 1981. V. 24. P. 649.
3. *Борен К., Хафмен Д.* Поглощение и рассеяние света малыми частицами. М.: Мир, 1986.
4. *Fleischman M., Hendra P.J., McQuillen A.J.* // *Chem. Phys. Lett.* 1974. V. 26. P. 163.
5. *Van Duyne R.P.* / in *Chemical and Biochemical Applications of Lasers*, ed. by Moore C. B. Academic: New York, 1978. V. 4. P. 101.
6. *Burstein E., Chen C.Y.* / in *Proceedings of the Seventh International Conference on Raman Spectroscopy*, ed. by Murphy F. North-Holland: New York, 1980. P. 346.
7. *Ritchie G., Chen C.Y., Burstein E.* // *Bull. Am. Phys. Soc.* 1980. V. 25. P. 259.
8. *Glass A.M., Lias P.F., Bergman J.G. et al.* // *Opt. Lett.* 1980. V. 5. P. 368.
9. *Eversole D., Luk'yanchuk B., Ben-Yakar A.* // *Appl. Phys. A.* 2007. V. 89. P. 283.
10. *Moore D.S., Giambra A.M., Clarke S.A.* / in *14th International Detonation Symposium*. 2010. P. 10-01412.
11. *Борн М., Вольф Э.* Основы оптики. М.: Наука, 1973.
12. *Quinten M.* // *Appl. Phys. B.* 2001. V. 73. P. 245.
13. *Johnson P.B., Christy R.W.* // *Phys. Rev. B.* 1972. P. 4370.
14. *Смут А.* Прикладная ИК-спектроскопия. М.: Мир, 1982.
15. *Hale G.M., Querry M.R.* // *Appl. Opt.* 1973. V. 12. P. 555.
16. *Nedyalkov M.N., Takada H., Obara M.* // *Appl. Phys. A.* 2006. V. 85. P. 163.
17. *Moscovits M.* // *J. Raman Spectroscopy.* 2005. V. 36. P. 485.
18. *Kerker M., Wang D.S., Chew Y.* // *Appl. Opt.* 1980. V. 19. P. 4159.
19. *Wang D.S., Kerker M.* // *Phys. Rev. B.* 1981. V. 24. P. 1777.
20. *Fang Ping-Ping, Li Jian-Feng, Yang Zhi-Lin et al.* // *J. Raman Spectroscopy.* 2008. V. 39. P. 1679.
21. *Njoki P.N., Lim I.S., Mott D. et al.* // *J. Phys. Chem. C.* 2007. V. 111. P. 14664.
22. *Пуннард А.* Физика колебаний. М.: Высшая школа, 1985.
23. *Дмитриев А.С.* Введение в нанотеплофизику. М.: Бином, 2015.
24. *Nedyalkov N., Atanasov P., Sakai T. et al.* // *Appl. Surface Science.* 2007. V. 254. P. 794.
25. *Atanasov P., Nedyalkov N., Obara M.* // *Nanotechnology.* 2007. V. 18. P. 305703.
26. *Surface-Enhanced Raman Scattering. Physics and Applications.* Kneipp K., Moscovits M., Kneipp H. (Eds.). New York: Springer, 2006.