

ДИНАМИЧЕСКАЯ ПОЛЯРИЗУЕМОСТЬ НАНОШАРА В СЛУЧАЕ ВЫРОЖДЕННОГО ЭЛЕКТРОННОГО ГАЗА И ЕЕ РОЛЬ В ПЛАЗМОННОМ МЕХАНИЗМЕ ПЕРЕДАЧИ ЭНЕРГИИ

Показано, каким образом вырожденность электронного газа в сферической металлической наночастице сказывается на резонансном поведении ее дипольной поляризуемости в монохроматическом электромагнитном поле на оптических частотах при наличии диссипативных процессов в проводнике (комплексности диэлектрической проницаемости). Частотные зависимости действительной и мнимой частей поляризуемости сферической наночастицы получены в виде графиков для различных значений радиуса частиц, длины томас-фермиевского экранирования и постоянной затухания. Представлены выражения для скорости безызлучательного переноса энергии между молекулами вблизи наночастицы и скорости передачи энергии к ней, включающие в себя динамическую поляризуемость наносферы с вырожденным электронным газом.

Ключевые слова: поляризуемость сферической наночастицы, вырожденный электронный газ, томас-фермиевское экранирование, плазмоны, перенос энергии

Влияние нанотел на радиационные и безызлучательные переходы в молекулах оказалось весьма существенным, о чем неоднократно сообщалось разными авторами в ряде работ [1-15]. В металлооптике рассеяние света сферическими частицами изучалось Ми [16-17], причем в то время электронный газ проводника рассматривался как классический, а потенциалы электромагнитного поля, внутри частицы-глобулы, удовлетворяли соответствующим уравнениям электродинамики.

В духе современных представлений квантовые свойства электронного газа (ферми-газа) типичны для металлов вплоть до температур их плавления и для полупроводников – при низких температурах [18]. Функция распределения электронов по энергиям для такого – вырожденного газа, в равновесных условиях является ферми-дираковской, а распределение электронной плотности $n(r)$ в неоднородных системах – металлических кластерах, может быть найдено из решения уравнения Томаса-Ферми для потенциала $\phi(r)$ электрического поля [19]. В этой связи представляет интерес определение степени влияния вырожденности электронного газа наночастиц на безызлучательную передачу энергии электронного возбуждения от молекул-доноров к акцепторным центрам возле металлических наночастиц, включая и случай выполнения этими частицами функций тушителей возбужденных состояний. Безусловно важным, при этом, оказывается установление плазмонных резонансов дипольной поляризуемости наноглобул с учетом диссипативных процессов в металле.

Для нейтрального кластера радиуса R , с числом атомов $N \gg 1$, уравнение Томаса-Ферми для потенциала $\phi(r)$ в «модели желе» приобретает в правой части слагаемое, представляющее однородную плотность положительных ионов металла, и при $r < R$ оно может быть записано в виде [20-21]

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\phi}{dr} \right) = \frac{4e[2me\phi(r)]^{3/2}}{3\pi\hbar^3} - \frac{3eN}{R^3}. \quad (1)$$

В большей части ионной сферы этот потенциал постоянен $\phi = \phi_0$ и определяется числом ионов N и радиусом R кластера [21]

$$\phi_0 = \frac{(9\pi N)^{2/3} \hbar^2}{2^{7/3} e m_e R^2}. \quad (2)$$

Линеаризация уравнения Томаса-Ферми (1) проведенная для малого монохроматического возмущения $\delta\phi(r,t)$ электростатического потенциала $\phi \rightarrow \phi_0 + \delta\phi$, $\delta\phi \ll \phi_0$ приводит к следующему результату с использованием атомных единиц ($m_e = e = \hbar = 1$) при $r < R$ [21]

$$\nabla^2 \delta\phi = \frac{4}{\pi\epsilon} \sqrt{2\phi_0} \delta\phi, \quad \phi_0 = \frac{(9\pi N)^{2/3}}{2^{7/3} R^2}. \quad (3)$$

Уравнение (3) известно в математической физике как уравнение Гельмгольца, и оно появляется как базовое в теории рассеяния электромагнитных волн, однако постоянная

$$k^2 = -\frac{4}{\pi\epsilon} \sqrt{2\phi_0} > 0,$$

фигурирующая в (3), носит совершенно иной физический смысл, нежели квадрат волнового числа в классическом уравнении Гельмгольца.

Спектр собственных плазменных колебаний в наночастице

При фиксированной плотности ионов в глобуле потенциал ϕ_0 не зависит от радиуса кластера [21]. В отсутствие внешнего поля диэлектрическая проницаемость $\epsilon(\Omega)$, обусловленная наличием свободных электронов в кластере, определяется на частоте Ω собственных колебаний электронной плотности в наноглобуле как действительная функция аргумента Ω

$$\epsilon(\Omega) = 1 - (\omega_p / \Omega)^2 < 0. \quad (4)$$

Здесь $\omega_p = \sqrt{4\pi e^2 n_e / m}$ – плазменная частота; n_e – концентрация электронов. Введем обозначение

$$k^2 = -\frac{4}{\pi\epsilon} \sqrt{2\phi_0} = -\frac{4}{\pi\epsilon l^2} > 0, \text{ или} \\ k^2 = -\frac{4m_e^{3/2} e^{5/2}}{\pi \hbar^3 \epsilon} \sqrt{2\phi_0} > 0, \quad (5)$$

где $l = (2\phi_0)^{-1/4}$ – длина томас-фермиевского экранирования.

Тогда уравнение (3) в сферических координатах при $r < R$ принимает вид

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \delta\phi \right) + \frac{1}{r^2 \sin\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin\theta \frac{\partial \delta\phi}{\partial \theta} \right) = -k^2 \delta\phi. \quad (6)$$

Решение уравнения (6) в форме собственных дипольных колебаний

$$\delta\phi(r, t) = u(r) P_l(\cos\theta) \cos\Omega t. \quad (7)$$

Здесь $P_l(\cos\theta)$ – полином Лежандра степени l .

Подставляя (7) в (6) получаем обыкновенное дифференциальное уравнение для функции $u(r)$ (уравнение Бесселя)

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{du}{dr} \right) - \frac{2u}{r^2} = -k^2 u(r). \quad (8)$$

Его решение, регулярное в начале координат, имеет вид

$$u(r) = A(kr)^{-1/2} J_{3/2}(kr), \quad r < R, \quad (9)$$

где $J_{l+1/2}(z)$ – функция Бесселя, причем для диполя $l=1$. Константа A в (9) определяет амплитуду собственных колебаний плотности вырожденного электронного газа.

Решение для возмущающей добавки $\delta\phi(r, t)$ потенциала вне ионной сферы $r > R$ строится на основе уравнения Лапласа

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \delta\phi \right) + \frac{1}{r^2 \sin\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin\theta \frac{\partial \delta\phi}{\partial \theta} \right) = 0. \quad (10)$$

Решение уравнения (10), регулярное на бесконечности можно записать в виде

$$\delta\phi(r, t) = \frac{B}{r^2} P_1(\cos\theta) \cos\Omega t. \quad (11)$$

Константа B в (11) представляет собой амплитуду осциллирующего дипольного момента $\mathcal{P}(t)$ нанокластера. Из условий непрерывности потенциала $\delta\phi(r, t)$ на границе ионной сферы $r=R$, а также непрерывности нормальной проекции вектора электростатической индукции на основе (9) и (11) находим неявное выражение для собственной частоты Ω дипольных колебаний электронного облака кластера в приближении Томаса-Ферми [21]

$$\Omega = \omega_p \sqrt{1 + \frac{2(kR \text{ctg} kR - 1)}{(kR)^2}}. \quad (12)$$

По сути, с учетом (4) и (5), выражение (12) представляет собой трансцендентное уравнение относительно Ω . Гадомский и Шалин [22] сообщают о наборе корней (12), находящихся при определенных радиусах R нанокластера в видимой спектральной области. Оказалось, что спектр собственных частот Ω чувствителен к изменениям радиуса R как в отношении области локализации дискретных уровней, так и в отношении их взаимного расположения. В пределе очень малого кластера $kR \ll 1$ из (12) следует $\Omega_M = \omega_p / \sqrt{3}$, то есть из всего спектра остается единственная хорошо известная частота Ми поверхностных дипольных колебаний малого шара.

На рис. 1. представлены вычисленные на основе (12) зависимости собственных частот Ω различных ветвей плазменных колебаний наночастицы от его радиуса R , выраженного в длинах томас-фермиевского экранирования $l = (2\phi_0)^{-1/4}$. Нижняя ветвь условно названа нами «ветвью частот Ми». При $kR \rightarrow 0$ для нее характерно значение $\Omega_M = \omega_p / \sqrt{3}$. Более высокочастотные ветви появляются лишь при больших значениях R/l . На рис. 1 показаны две из них. Для собственных частот Ω всех ветвей характерно монотонное уменьшение их значений с ростом параметра R/l . Переход к невырожденному электронному газу осуществляется при $l \rightarrow \infty$, и тогда нижняя ветвь вырождается в прямую $(\Omega_M / \omega_p)^2 \rightarrow 1/3$, а верхние ветви исчезают.

Из (12) и рис. 1-2 следует, что с ростом радиуса кластера R частота Ω нижней ветви убывает по сравнению с частотой Ми $\Omega_M = \omega_p / \sqrt{3}$. Для золота концентрация электронов $n_e = 5.9 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$

[22], плазменная частота $\omega_p = 13.7 \cdot 10^{15}$ рад/с, $k^2 = -3.17 \cdot 10^{16} \epsilon^{-1} \text{ см}^{-2}$. Тогда для частот оптического диапазона и нанокластера радиусом $R \geq 1$ нм выполняется неравенство $kR \gg 1$ и явная зависимость от радиуса кластера R частоты Ω из (12) существенна.

На рис 2. представлена зависимость квадрата $(\Omega/\omega_p)^2$ собственной частоты колебаний плотности вырожденного электронного газа в единицах плазменной частоты от радиуса R наночастицы в единицах длины l томас-фермиевского экранирования, а также зависимость функции kR от параметра R/l . Из графика kR видно, что имеет место нелинейная связь томас-фермиевских параметров k и $1/l$ друг с другом. В следующем разделе будет показано, что всем собственным частотам Ω локальных плазмонных колебаний отвечают резонансы дипольной динамической поляризуемости нанокластера, причем появление новых ветвей при больших значениях параметра $kR \gg 1$ делает спектр поляризуемости все более сложным, в отличие от случая малых $kR \ll 1$, когда электронный газ становится практически невырожденным и в спектре остается одна частота $\Omega_M = \omega_p / \sqrt{3}$ – частота Ми.

Динамическая поляризуемость кластера с учетом вырожденности электронного газа

Рассмотрим теперь вынужденные дипольные колебания, вызываемые внешним квазиоднородным электромагнитным (лазерным) полем, напряженностью $E_0 \cos \omega t$. Решение для возмущающей добавки $\delta\phi(r, t)$ потенциала вне ионной сферы $r > R$ строится в виде

$$\delta\phi(r, t) = E_0 \left[-r + \frac{\alpha(\omega)}{r^2} \right] P_1(\cos \theta) \cos \omega t, \quad (13)$$

где $\alpha(\omega)$ – динамическая поляризуемость кластера на частоте поля. Решение для возмущающей добавки $\delta\phi(r, t)$ внутри сферы ($r < R$) представляем в форме *вынужденных* дипольных колебаний

$$\delta\phi(r, t) = C(kr)^{-1/2} J_{3/2}(kr) P_1(\cos \theta) \cos \omega t. \quad (14)$$

Используя обозначение (5) и выражение для диэлектрической проницаемости $\epsilon(\omega)$ электронного газа в форме (4) для функции $k^2(\omega)$ получаем

$$k^2(\omega) = -\frac{4}{\pi \epsilon(\omega)} \sqrt{2\phi_0} = \frac{4\omega^2}{\pi(\omega_p^2 - \omega^2)l^2}, \quad (15)$$

где, по-прежнему, $l = (2\phi_0)^{-1/4}$ – длина томас-фермиевского экранирования.

Из условий непрерывности потенциала $\delta\phi(r, t)$ на границе ионной сферы $r=R$ и непрерывности нормальной проекции вектора электростатической индукции, на основе (13) и (14) для поляризуемости $\alpha(\omega)$ получаем [21]

$$\alpha(\omega) = R^3 \left[1 + \frac{3(1 - kR \text{ctg} kR)}{2(\epsilon(\omega) - 1)(1 - kR \text{ctg} kR) - \epsilon(\omega)(kR)^2} \right]. \quad (16)$$

При $kR \ll 1$ из (16) следует известный классический результат [23]

$$\alpha(\omega) \rightarrow \left[\frac{\epsilon(\omega) - 1}{\epsilon(\omega) + 2} \right] R^3. \quad (17)$$

Из выражения $\epsilon(\omega) = 1 - (\omega_p/\omega)^2$ следует $\epsilon(\omega_p) = 0$ и тогда для поляризуемости $\alpha(\omega)$ на плазменной частоте получаем $\alpha(\omega_p) = -R^3/2$.

При совпадении частоты ω с частотой Ω собственных колебаний электронного газа на-

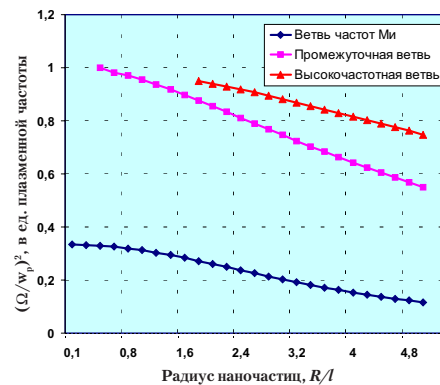


Рисунок 1. Зависимости квадратов собственных частот Ω различных ветвей плазмонных колебаний наночастицы от его радиуса R , выраженного в длинах томас-фермиевского экранирования $l = (2\phi_0)^{-1/4}$.

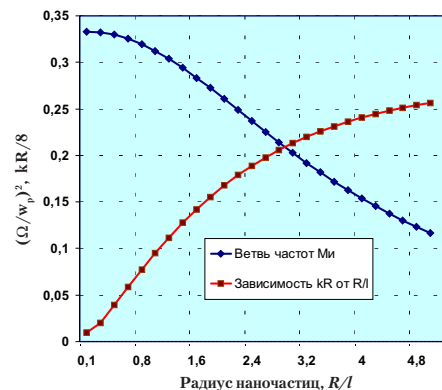


Рисунок 2. Зависимость квадрата собственной частоты Ω нижней ветви плазмонных колебаний наночастицы от его радиуса R , выраженного в длинах $l = (2\phi_0)^{-1/4}$ томас-фермиевского экранирования. Зависимость функции kR от параметра R/l , реализована посредством неявного

$$\text{соотношения } kR = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{R}{l} \right) \frac{\Omega/\omega_p}{\sqrt{1 - (\Omega/\omega_p)^2}}.$$

ступает резонанс и поляризуемость $\alpha(\omega)$ обращается в бесконечность. Условие равенства нулю знаменателя во втором слагаемом (16) приводит к уравнению (12). Рассмотрим ту часть формулы (16), которая отвечает за резонансный эффект

$$\frac{3(1-kR\text{ctg}kR)/(kR)^2}{2(\epsilon(\omega)-1)(1-kR\text{ctg}kR)/(kR)^2-\epsilon(\omega)} = \frac{3(1-kR\text{ctg}kR)}{(kR)^2} \cdot \frac{\omega^2}{\omega^2-\Omega^2}.$$

Вблизи собственной частоты $\omega \approx \Omega$ резонансный характер динамической поляризуемости отображается зависимостью

$$\alpha(\omega \rightarrow \Omega) = \frac{\text{const}}{\Omega^2 - \omega^2} = \frac{3}{2} R^3 \left(\frac{\Omega}{\omega_p} \right)^2 \cdot \frac{\omega_p^2 - \Omega^2}{\Omega^2 - \omega^2}. \quad (18)$$

Для устранения расходимости $\alpha(\omega)$ на резонансной частоте рассмотрим, далее, диссипативный вариант плазменной системы. Тогда диэлектрическая проницаемость $\epsilon(\omega)$ вместо (4) может быть выбрана в форме Друде-Зоммерфельда

$$\epsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega\gamma}. \quad (19)$$

Параметр γ в (19) имеет смысл частоты столкновений электронов в модели свободного газа, и он определяет мощность диссипативных процессов в металле. В связи с комплексным обобщением проницаемости $\epsilon(\omega)$ соответственно изменяется и томас-фермиевский параметр (15)

$$k^2(\omega) = -\frac{4}{\pi\epsilon(\omega)} \sqrt{2\varphi_0} = \frac{4(\omega^2 + i\omega\gamma)}{\pi(\omega_p^2 - \omega^2 - i\omega\gamma)l^2}. \quad (20)$$

Таким образом, в выражении (20), величины $k(\omega)$ и $\epsilon(\omega)$ являются комплекснозначными функциями частоты ω . Везде, далее, будем считать диэлектрическую проницаемость $\epsilon(\omega)$ и динамическую поляризуемость $\alpha(\omega)$ комплексными величинами.

Рассмотрим, теперь, более подробно поведение динамической поляризуемости $\alpha(\omega)$ вблизи резонансной частоты $\omega \approx \Omega$ при наличии диссипации. Вместо резонансного выражения (18) в новых условиях получаем

$$\alpha(\omega) \approx \frac{3}{2} R^3 \frac{\Omega^2 - \omega_p^2}{\omega_p^2} \cdot \frac{\omega(\omega - i\gamma)[(\omega^2 - \Omega^2) + i\omega\gamma]}{(\omega^2 - \Omega^2)^2 + \omega^2\gamma^2}, \quad (21)$$

$$\text{Re}\alpha(\omega \rightarrow \Omega) \approx \frac{3}{2} R^3 \frac{\Omega^2 - \omega_p^2}{\omega_p^2} \cdot \frac{\omega^2[(\omega^2 - \Omega^2) + \gamma^2]}{(\omega^2 - \Omega^2)^2 + \omega^2\gamma^2}, \quad (22)$$

$$\text{Im}\alpha(\omega \rightarrow \Omega) \approx \frac{3}{2} R^3 \frac{\Omega^2 - \omega_p^2}{\omega_p^2} \cdot \frac{\omega\gamma\Omega^2}{(\omega^2 - \Omega^2)^2 + \omega^2\gamma^2}, \quad (23)$$

или, оставляя частоту $\omega \approx \Omega$ лишь в резонансном знаменателе

$$\alpha(\omega) = \frac{3}{2} R^3 \frac{\Omega^2 - \omega_p^2}{\omega_p^2} \cdot \frac{\gamma(\gamma + i\Omega)}{4(\omega - \Omega)^2 + \gamma^2}. \quad (24)$$

Отметим, что кроме пренебрежения 1 вблизи резонансной частоты при выводе (24) использовалось выражение (12). Поэтому формулы (21)-(24), отражающие лоренцеву форму резонансной линии, носят лишь оценочный характер. Точное выражение для поляризуемости сферической наночастицы при произвольных частотах $\omega \neq \Omega$, включая и большие отстройки от резонанса, можно записывать только в виде (16).

На рис. 3-8 представлены частотные зависимости действительной $\text{Re}\alpha(\omega)$ и мнимой $\text{Im}\alpha(\omega)$ частей дипольной поляризуемости $\alpha(\omega)$ сферической металлической наночастицы, а также ее модуля $|\alpha(\omega)|$, определенные на основе (16) для различных значений длины l томас-фермиевского экранирования. Для кривых на рис. 9 и 10 изменялся, кроме того, радиус R наночастицы.

В результате анализа приведенных зависимостей можно сделать следующие выводы. При неизменной величине радиуса наночастицы ($R=1$ ед. длины) с уменьшением параметра R/l от 20 до 4, изменение модуля поляризуемости $|\alpha(\omega)|$ остается в пределах от 1 до 14. Для R/l равном 2,5 (рис. 7) и 0,2 (рис. 8) эти изменения составляют 30 и 60, соответственно. При этом спектральные кривые $\text{Re}\alpha(\omega)$, $\text{Im}\alpha(\omega)$ и $|\alpha(\omega)|$ испытывают существенные изменения. Наиболее богаты резонансами кривые на рис. 3 – для наибольшего использованного значения параметра $R/l = 20$. При этом глубина модуляции кривых $\text{Re}\alpha(\omega)$, $\text{Im}\alpha(\omega)$ и $|\alpha(\omega)|$ относительно невелика и составляет, приблизительно 0,4 в диапазоне частот, не выходящем за предел в виде плазменной частоты $\omega < \omega_p$. С уменьшением параметра R/l до 10 (рис. 4), число резонансов на кривых $\text{Re}\alpha(\omega)$, $\text{Im}\alpha(\omega)$ и $|\alpha(\omega)|$ уменьшается, но при этом растет глубина их модуляции, достигая значения в 2 единицы.

Указанная тенденция сохраняется при уменьшении параметра R/l до значения 1: 0,15=6,66(6) (рис. 5) и далее до значения в 4 единицы (рис. 6). Глубина модуляции кривых на рис. 5 возрастает до 5, а на рис. 6 – до 14. При этом

$Re\alpha(\omega)$ принимает отрицательные амплитудные значения -1 и -6, соответственно. Для рис. 7 и 8 они достигают значений -12 и -29. Низкочастотный резонансный пик на рис. 7 имеет амплитуду, более чем в 6 раз превышающую высоты других резонансов, число которых уменьшается до 2-3-х. Наконец при $R/l=0,2$ (рис. 8) остается один резонанс, приблизительно отвечающий частоте Mi $\Omega_M = \omega_p / \sqrt{3} \approx 0,577\omega_p$.

С возрастанием радиуса R наночастицы до 5 при одновременном увеличении длины l то-мас-фермиевского экранирования до 0,4 (рис. 9), а затем и до 5 (рис. 10), наблюдается частичный возврат к ранее полученным спектральным зависимостям рис. 3 и 4. Качественно кривые рис. 9 подобны кривым рис.3, а рис. 10 – кривым рис. 4, однако масштаб этих графиков существенно различается. При возрастании радиуса R наносферы поляризуемость $\alpha(\omega)$ растет как R^3 . Поэтому амплитудные значения $Re\alpha(\omega)$, $Im\alpha(\omega)$ и $|\alpha(\omega)|$ на рис. 9 и 10 превышают аналогичные величины рис. 3 и 4 на два порядка.

Таким образом, число резонансов поляризуемости определяется лишь значением параметра R/l , причем чем больше R/l по сравнению с 1, тем больше резонансов. Амплитудные значения $Re\alpha(\omega)$, $Im\alpha(\omega)$ и $|\alpha(\omega)|$, определяются при неизменном отношении R/l еще и радиусом R наночастицы. Увеличение диссипационного параметра $\gamma/\omega_p > 0,01$ приводит к вполне ожидаемому уширению резонансных линий и уменьшению амплитуд резонансных пиков.

Межмолекулярный безызлучательный перенос энергии вблизи металлической наночастицы

Для результирующей скорости безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения между молекулами в присутствии сферической металлической наночастицы в [13-15] нами получено выражение

$$U(r_{DA}, r_D, r_A, \Omega_{DA}, \theta) = U_F(r_{DA}, \Omega_{DA}) + \frac{9c^4 \chi^2(\Omega_{DA})}{8\pi\tau_D n_A} \frac{1}{r_{DA}^6} \int \beta(\omega) F_D(\omega) \mu_A(\omega) \frac{d\omega}{\omega^4} \quad (25)$$

в котором функция $\beta(\omega)$ спектрального отклика наночастицы на внешнее электромагнитное возмущение определяется резонансными плазмонными факторами и конфигурационными параметрами трехчастичного комплекса «донор-наноглобула-акцептор» (рис. 11)

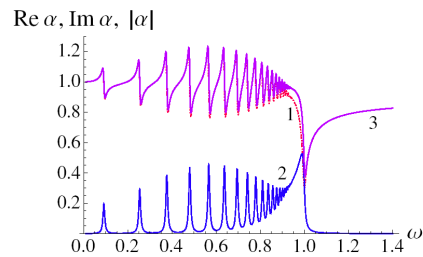


Рисунок 3. Частотные зависимости действительной (1) и мнимой (2) частей поляризуемости $\alpha(\omega)$ сферической наночастицы, а также ее модуля $|\alpha(\omega)|$ (3). Значения параметров: $\omega_p=1, \gamma=0,01, R=1, l=0,05, \epsilon(\omega)=1-\omega_p^2/(\omega^2+i\omega\gamma)$

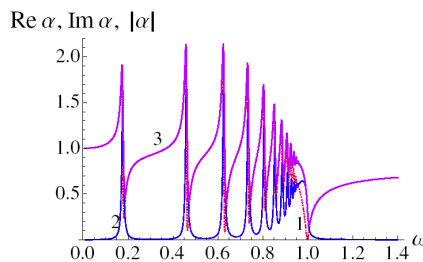


Рисунок 4. Частотные зависимости действительной (1) и мнимой (2) частей поляризуемости $\alpha(\omega)$ сферической наночастицы, а также ее модуля $|\alpha(\omega)|$ (3). Значения параметров: $\omega_p=1, \gamma=0,01, R=1, l=0,10, \epsilon(\omega)=1-\omega_p^2/(\omega^2+i\omega\gamma)$

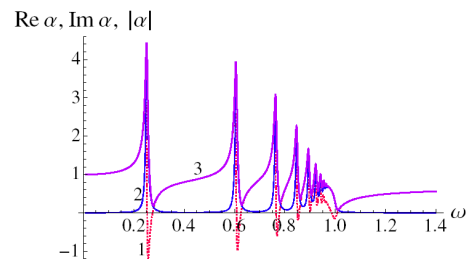


Рисунок 5. Частотные зависимости действительной (1) и мнимой (2) частей поляризуемости $\alpha(\omega)$ сферической наночастицы, а также ее модуля $|\alpha(\omega)|$ (3). Значения параметров: $\omega_p=1, \gamma=0,01, R=1, l=0,15$.

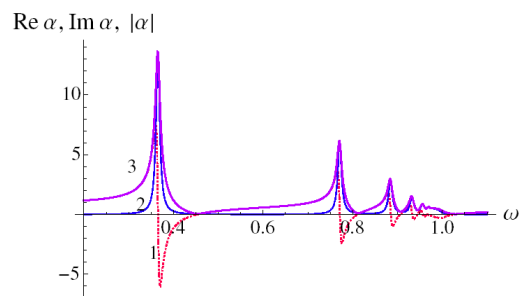


Рисунок 6. Частотные зависимости действительной (1) и мнимой (2) частей поляризуемости $\alpha(\omega)$ сферической наночастицы, а также ее модуля $|\alpha(\omega)|$ (3). Значения параметров: $\omega_p=1, \gamma=0,01, R=1, l=0,25$.

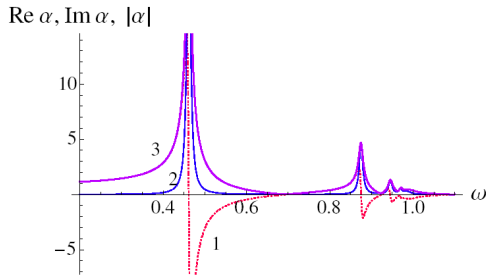


Рисунок 7. Частотные зависимости действительной (1) и мнимой (2) частей поляризуемости $\alpha(\omega)$ сферической наночастицы, а также ее модуля $|\alpha(\omega)|$ (3). Значения параметров: $\omega_p=1, \gamma=0,01, R=1, l=0,4$.

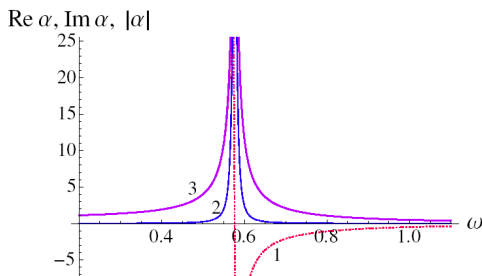


Рисунок 8. Частотные зависимости действительной (1) и мнимой (2) частей поляризуемости $\alpha(\omega)$ сферической наночастицы, а также ее модуля $|\alpha(\omega)|$ (3). Значения параметров: $\omega_p=1, \gamma=0,01, R=1, l=5,0$.

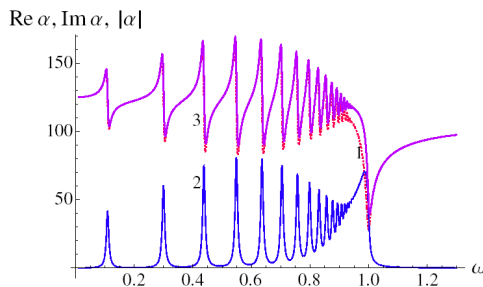


Рисунок 9. Частотные зависимости действительной (1) и мнимой (2) частей поляризуемости $\alpha(\omega)$ сферической наночастицы большого радиуса $R=5$, а также ее модуля $|\alpha(\omega)|$ (3). Значения других параметров: $\omega_p=1, \gamma=0,01, l=0,4$.

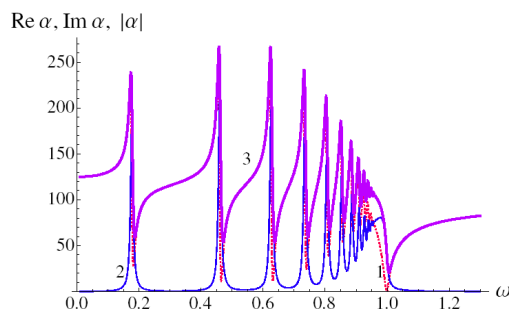


Рисунок 10. Частотные зависимости действительной (1) и мнимой (2) частей поляризуемости $\alpha(\omega)$ сферической наночастицы большого радиуса $R=5$, а также ее модуля $|\alpha(\omega)|$ (3). Значения других параметров: $\omega_p=1, \gamma=0,01, l=5,0$.

$$\beta(\omega) = 8 \left(\frac{r_{DA} R}{r_D r_A} \right)^3 \left\{ 2 |\alpha'(\omega)|^2 \left(\frac{r_{DA} R}{r_D r_A} \right)^3 \frac{\chi^2(\Omega_{NPA})}{\chi^2(\Omega_{DA})} - \frac{\chi(\Omega_{NPA})}{\chi(\Omega_{DA})} \operatorname{Re}[\alpha'(\omega)] \right\}, \quad (26)$$

$$\alpha(\omega) = \alpha'(\omega) R^3,$$

$\chi(\Omega_{DA}) = \sin \vartheta_D \sin \vartheta_A \cos(\phi_D - \phi_A) - 2 \cos \vartheta_D \cos \vartheta_A$ – ориентационный фактор для векторов дипольных моментов донора \mathbf{p}_D и акцептора \mathbf{p}_A , $\chi(\Omega_{NPA})$ – аналогичный фактор для векторов дипольных моментов наночастицы \mathbf{P}_{NP} и акцептора \mathbf{p}_A , а функция $U_F(r_{DA}, \Omega_{DA})$ представляет собой скорость переноса в отсутствие наночастицы, совпадающую с выражением теории Ферстера

$$U_F(r_{DA}, \Omega_{DA}) = \frac{9c^4}{8\pi\tau_D n_A} \frac{\chi^2(\Omega_{DA})}{r_{DA}^6} \int F_D(\omega) \mu_A(\omega) \frac{d\omega}{\omega^4}. \quad (27)$$

Подинтегральные функции в (25) и (27) $F_D(\omega), \mu_A(\omega)$ – спектры испускания и поглощения молекул донора и акцептора [13-15]. Знак $\operatorname{Re}[\alpha'(\omega)]$ может быть произвольным [14]. Слагаемое, содержащее $\operatorname{Re}[\alpha'(\omega)]$ в (26) появляется в результате интерференции амплитуд прямого DA– перехода и опосредованного перехода через наночастицу. В случае

$$2 |\alpha'(\omega)|^2 \left(\frac{r_{DA} R}{r_D r_A} \right)^3 \frac{\chi^2(\Omega_{NPA})}{\chi^2(\Omega_{DA})} < \frac{\chi(\Omega_{NPA})}{\chi(\Omega_{DA})} \operatorname{Re}[\alpha'(\omega)] \quad (28)$$

интеграл в (25) становится отрицательным и суммарная скорость межмолекулярного переноса энергии в присутствии наночастицы становится меньше скорости переноса без нее. Если неравенство в (28) изменяет знак, общая скорость безызлучательного переноса (25) возрастает по сравнению с невозмущенным случаем (27). Таким образом, поведение общей скорости $U(r_{DA}, r_D, r_A, \Omega_{DA}, \theta)$ межмолекулярного переноса энергии существенно зависит от величины и знака интеграла двойного спектрального перекрытия

$$\int \beta(\omega) F_D(\omega) \mu_A(\omega) \frac{d\omega}{\omega^4}. \quad (29)$$

Наличие многих плазмонных резонансов в металлической наночастице с вырожденным электронным газом существенным образом влияет на такое перекрытие. Отметим, что в более ранних моделях [1-15] безызлучательного переноса энергии вблизи наночастицы учет вырождения электронного газа не был произведе-

ден, и в качестве дипольной поляризуемости $\alpha(\omega)$ металлического шара радиуса R на частоте ω использовалось выражение

$$\alpha(\omega) = \frac{\epsilon(\omega) - \epsilon_m}{\epsilon(\omega) + 2\epsilon_m} R^3, \quad (30)$$

где ϵ_m – диэлектрическая проницаемость прозрачной среды, в которую помещен шар. Очевидно, что в общем случае при расчете функции скорости $U(r_{DA}, r_D, r_A, \Omega_{DA}, \theta)$ для поляризуемости $\alpha(\omega)$ следует использовать более точную формулу (16).

Перенос энергии возбуждения к металлической наночастице

Средняя диссипируемая в проводящей частице мощность Q электромагнитного поля определяется через вектор его напряженности \mathbf{E} и вектор \mathcal{P} дипольного момента частицы известными соотношениями [23]

$$Q = -\frac{d\mathcal{P}}{dt} \cdot \mathbf{E} = -\mathcal{P} \cdot \frac{d\mathbf{E}}{dt}. \quad (31)$$

Или, используя комплексное представление

$$Q = -\frac{1}{2} \text{Re}\{\mathcal{P} \dot{\mathbf{E}}^*\} = -\frac{1}{2} \text{Re}\{i\omega \mathcal{P} \mathbf{E}^*\} = \frac{\omega}{2} \text{Im}\{\mathcal{P} \mathbf{E}^*\}. \quad (32)$$

Переходя к динамической поляризуемости $\alpha(\omega)$ наночастицы получаем

$$Q = \frac{\omega}{2} \text{Im}\{\mathcal{P} \mathbf{E}^*\} = \frac{1}{2} \omega \text{Im} \alpha |\mathbf{E}|^2. \quad (33)$$

В целях перехода к выражению для скорости γ_M диссипации энергии в наночастице разделим (33) на энергию кванта $\hbar\omega$

$$\gamma_M = \frac{Q}{\hbar\omega} = \frac{1}{2\hbar} \text{Im} \alpha(\omega) |\mathbf{E}|^2. \quad (34)$$

Здесь, в (34), $\mathbf{E} = \mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$ – поле молекулярного диполя донора, осциллирующее на частоте ω , поэтому из (34) следует ($r = r_D$)

$$\gamma_M = \frac{1}{2\hbar} \text{Im} \alpha(\omega) \frac{p_D^2}{\epsilon_0^2 r_D^6} (1 + 3 \cos^2 \theta_D). \quad (35)$$

Угол θ_D в (35) образован векторами \mathbf{p}_D и \mathbf{r}_D . Важно отметить, что здесь, как и в предыдущих разделах, дипольная поляризуемость $\alpha(\omega)$ сферической частицы определяется формулой (16) и лишь в предельном случае отсутствия вырождения – формулой (17) или (30). Только в этом – последнем случае, который равносильно выполнению сильного неравенства $kR \ll 1$, мы вправе записать

$$\alpha(\omega) = R^3 \frac{[\epsilon(\omega) - 1][\epsilon^*(\omega) + 2]}{[(\epsilon'(\omega) + 2)^2 + \epsilon''^2(\omega)]},$$

$$\text{Im} \alpha(\omega) = R^3 \frac{3\epsilon''(\omega)}{[(\epsilon'(\omega) + 2)^2 + \epsilon''^2(\omega)]}. \quad (36)$$

Соответственно, для скорости диссипации (35) в отсутствие вырождения электронного газа можем привести итоговое выражение

$$\gamma_M = \frac{1}{2\hbar} \frac{p_D^2}{r_D^6} R^3 \frac{3\epsilon''(\omega)}{[(\epsilon'(\omega) + 2)^2 + \epsilon''^2(\omega)]} (1 + 3 \cos^2 \theta_D). \quad (37)$$

Отметим, что формула (37) фактически совпадает с формулой Говорова-Ли-Котова [6], которая была получена на основе флуктуационно-диссипационной теоремы. Эти авторы исходили из выражения

$$\gamma_M = \frac{2}{\hbar} \text{Im} \int_{\text{metal}} \frac{\epsilon(\omega)}{4\pi} \left| \frac{p_D}{\epsilon_{\text{eff}} r^3} \frac{3\epsilon_m}{\epsilon(\omega) + 2\epsilon_m} \right|^2 d^3 r,$$

в результате чего они и пришли к аналогу (37). Однако, в общем случае вырожденности электронного газа наночастицы вместо (37) необходимо использовать следующее выражение для скорости необратимого монохроматического переноса энергии от возбужденного донора к металлической наночастице

$$\gamma_M = \frac{1}{2\hbar} \frac{p_D^2}{r_D^6} R^3 (1 + 3 \cos^2 \theta_D) \times$$

$$\times \text{Im} \left[\frac{3(1 - k(\omega)R \text{ctg} k(\omega)R)}{2(\epsilon(\omega) - 1)(1 - k(\omega)R \text{ctg} k(\omega)R) - \epsilon(\omega)(k(\omega)R)^2} \right] \quad (38)$$

Монохроматичность энергопереноса подразумевает практическое отсутствие спектральной ширины возбужденного уровня донора. При необходимости такой учет уширения легко мо-

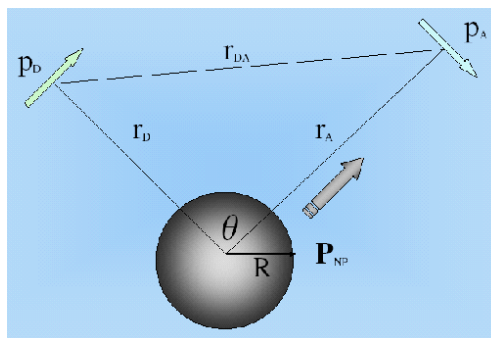


Рисунок 11. Конфигурация трехчастичного комплекса «донор-наноглобула-акцептор»

жет быть произведен путем вычисления интеграла перекрытия

$$\int F_D(\omega) \text{Im} \alpha(\omega) d\omega. \quad (39)$$

Вблизи резонанса $\omega \approx \Omega$ используя (23) получаем

$$\gamma_M(r, \theta_D, \omega) = \frac{3}{4\hbar} R^3 \frac{\Omega^2 - \omega_p^2}{\omega_p^2} \times \frac{\omega \gamma \Omega^2}{(\omega^2 - \Omega^2)^2 + \omega^2 \gamma^2} \frac{p_D^2}{\varepsilon_m^2 r^6} (1 + 3 \cos^2 \theta_D) \quad (40)$$

Спектр собственных частот Ω для его использования в (40) по-прежнему определяется на основе уравнения (12).

Таким образом, в данной работе исследовано резонансное поведение дипольной поляризуемости сферической металлической наночастицы с учетом вырожденности электронного газа и диссипативных процессов в проводнике. Частотные зависимости действительной и мнимой частей поляризуемости сферической наночастицы демонстрируют наличие большого числа резонансных пиков в области больших значений относительного радиуса R/l частиц, выраженного в длинах томас-фермиевского экранирования. Полученные выражения для скорости безызлучательного переноса энергии между молекулами вблизи наночастицы с вырожденным электронным газом и скорости необратимой передачи энергии к ней, включают в себя модуль динамической поляризуемости $\alpha(\omega)$ наночастицы, а также действительную и мнимую части $\alpha(\omega)$ по отдельности. Мультирезонансный характер спектра поляризуемости позволяет проще обеспечить частотное перекрытие

ти $\varepsilon''(\omega) = \text{Im} \varepsilon(\omega) = \frac{\gamma}{\omega} \frac{\omega_p^2}{(\omega^2 + \gamma^2)}$ со спектральными

полосами молекул, участвующих в безызлучательном переносе энергии.

Приложение

Для приложений важно рассчитать действительные величины $|\alpha(\omega)|^2$, $\text{Re} \alpha(\omega)$ и $\text{Im} \alpha(\omega)$ через комплексную функцию $k(\omega)$. Не апеллируя к модели Друде-Зоммерфельда вместо (19) можем записать

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon'(\omega) + i\varepsilon''(\omega). \quad (\text{П1})$$

Тогда

$$k^2(\omega) = -\frac{4}{\pi \varepsilon(\omega) l^2} = \frac{4}{\pi l^2} \frac{-\varepsilon'(\omega) + i\varepsilon''(\omega)}{\varepsilon'^2(\omega) + \varepsilon''^2(\omega)}, \quad (\text{П2})$$

Выделяя действительные и мнимые части

$$x = \text{Re} k^2(\omega) = \frac{4}{\pi l^2} \frac{-\varepsilon'(\omega)}{\varepsilon'^2(\omega) + \varepsilon''^2(\omega)}, \quad (\text{П3})$$

$$y = \text{Im} k^2(\omega) = \frac{4}{\pi l^2} \frac{\varepsilon''(\omega)}{\varepsilon'^2(\omega) + \varepsilon''^2(\omega)}, \quad (\text{П4})$$

для комплексного $k(\omega)$ получаем

$$k(\omega) = \sqrt{x + iy} = \pm \left[\sqrt{\frac{r+x}{2}} + i \sqrt{\frac{r-x}{2}} \right], \quad (\text{П5})$$

$$r = \sqrt{x^2 + y^2} = \frac{4}{\pi l^2} \frac{1}{\sqrt{\varepsilon'^2(\omega) + \varepsilon''^2(\omega)}} = \frac{4}{\pi l^2 |\varepsilon|}. \quad (\text{П6})$$

Заметим, что $|k(\omega)|^2 = r$.

Для аналитической функции $\text{ctg} kR$ можем записать

$$\text{ctg} kR = \frac{\sin(2 \text{Re} kR) - i \text{sh}(2 \text{Im} kR)}{\text{ch}(2 \text{Im} kR) - \cos(2 \text{Re} kR)}. \quad (\text{П7})$$

$$\text{Re} kR = \pm \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{\sqrt{|\varepsilon| - \varepsilon'}}{|\varepsilon| l}, \quad \text{Im} kR = \pm \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{\sqrt{|\varepsilon| + \varepsilon'}}{|\varepsilon| l}.$$

Таким образом, все величины в (19) могут быть определены через (П1)-(П7).

В модели Друде-Лоренца-Зоммерфельда

$$\varepsilon'(\omega) = \text{Re} \varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \gamma^2},$$

$$\varepsilon''(\omega) = \text{Im} \varepsilon(\omega) = \frac{\gamma}{\omega} \frac{\omega_p^2}{(\omega^2 + \gamma^2)}.$$

30.07.2011

Работа поддержана РФФИ (проект № 10-02-96021-р_урал_a) и Минобрнауки РФ (АВЦП «Развитие научного потенциала ВШ» М.1. Проект № 1.3.06), а также ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2011 годы» (ГК № 16.513.11.3015 и ГК № 16.513.11.3042)

Список литературы:

1. Gersten J., Nitzan A. Spectroscopic properties of molecules interacting with small dielectric particles // J. Chem. Phys. 1981. - V. 75. 1139; doi:10.1063/1.442161 (14 pages).
2. Gersten J. I., Nitzan A. Accelerated energy transfer between molecules near a solid particle // Chem. Phys. Letters. 1984. - V. 104. - Issue 1. - P. 31-37.

3. Hua X.M., Gersten J. I., Nitzan A. Theory of energy transfer between molecules near solid state particles // J. Chem. Phys. 1985. V. 83. – Issue 7. –P. 3650 -3659.
4. Klimov V. V., Letokhov V. S. Resonance interaction between two atomic dipoles separated by the surface of a dielectric nanosphere // Phys. Rev. A. 1998. –V. 58. N 4. –P. 3235-3247.
5. Novotny L., Hecht B. Principles of Nano-Optics. Cambridge University Press, New York, 2006. -539 p.
6. Govorov A.O., Lee J., Kotov N.A. Theory of plasmon-enhanced Forster energy transfer in optically excited semiconductor and metal nanoparticles // Phys. Rev. B. 2007. – V. 76. -P. 125308.
7. Durach M., Rusina A., Klimov V. I., Stockman M. I. Nanoplasmonic renormalization and enhancement of Coulomb interactions // New J. Phys. 2008. V.10. 105011.
8. Kucherenko M. G., Chmereva T. M., Kislov D. A. Energy Transfer in Molecular Systems at the Surface of Metal Solids and Nanoparticles // High Energy Chemistry. 2009. Vol. 43. -No. 7. -P. 587-591.
9. Marocico C. A., Knoester J. Intermolecular resonance energy transfer in the presence of a dielectric cylinder // Phys. Rev. A 79. 2009. P. 053816 (1-15)
10. Davis T. J., Gomez D. E., Vernon K. C. Interaction of molecules with localized surface plasmons in metallic nanoparticles // Phys. Rev. B 81. 2010. –P. 045432 (1-11)
11. Chung H. Y., Leung P. T., Tsai D. P. Enhanced Intermolecular Energy Transfer in the Vicinity of a Plasmonic Nanorice // Plasmonics. 2010. DOI 10.1007/s11468-010-9151-x. # Springer Science+Business Media, LLC 2010
12. Pustovit V. N., Shahbazyan T.V. Resonance energy transfer near metal nanostructures mediated by surface plasmons // Phys. Rev. B. 2011. V.83. –P. 085427 (1-5).
13. Кучеренко М.Г., Кислов Д.А., Чмерева Т.М. Повышение качества FRET-SNOM изображений посредством плазмонного резонанса в наноантеннах // Сборник материалов международной научной конференции: «Наука и образование: фундаментальные основы, технологии, инновации». Часть 5. Оренбург: ОГУ. 2010. – 369 с. – С. 351-356.
14. Кучеренко М.Г., Чмерева Т.М. Процессы с участием электронно- возбужденных молекул на поверхностях твердых адсорбентов. Оренбург: Оренбургский государственный университет. Монография. 2010. -346 с.
15. Кучеренко М.Г., Чмерева Т.М., Кислов Д.А. Увеличение скорости межмолекулярного безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения вблизи плоской границы твердого тела // Вестник ОГУ. 2011. №1. С. 170-181. http://vestnik.osu.ru/2011_1/30.pdf
16. Давыдов А.С. Теория твердого тела. М., Наука, 1976, 639 с.
17. Ландау Л.Д., Лифшиц. Е.М. Квантовая механика. Нерелятивистская теория. Т. III. М.: Наука. 1974. – 752 с.
18. Born M., Wolf E. Principles of Optics. Electromagnetic theory of propagation, interference and diffraction of light. Forth edition. Pergamon Press. Oxford-London-Edinburgh-New York-Raris-Frankfurt. 1968.
19. Mie G. // Ann. der Physik. 1908. -V. 25. –P. 377-445.
20. Смирнов М. Б., Крайнов В.П. Многократная ионизация томас- фермиевского кластера сильным электромагнитным полем // ЖЭТФ. 1999. -Т. 115. -Вып. 6. –С. 2014-2019.
21. Крайнов В.П., Смирнов М. Б. Эволюция больших кластеров под действием ультракороткого сверхмощного лазерного импульса // Успехи физ. наук. 2000. -Т. 170. -№ 9. –С. 969-990.
22. Гадомский О.Н., Шалин А.С. Электронные состояния в металлических кластерах // ЖЭТФ. 2007. –Т. 131. – Вып. 5. – С. 5-13.
23. Ландау Л.Д., Лифшиц. Е.М. Электродинамика сплошных сред. Т. VIII. М.: ФИЗМАТЛИТ. 2003. – 656 с.

Сведения об авторе: **Кучеренко Михаил Геннадьевич**, директор Центра лазерной и информационной биофизики Оренбургского государственного университета, заведующий кафедрой радиофизики и электроники, доктор физ.-мат. наук, профессор

460018, Оренбург, пр-т Победы, 13, тел.: (3532) 364653, 372457, e-mail: rphys@mail.osu.ru

UDC 539.23; 539.216.1

Kucherenko M.G.

Orenburg state university, Centre of Laser and Information Biophysics, Orenburg, e-mail: rphys@mail.osu.ru

NANOSPHERE DYNAMIC POLARIZABILITY IN THE CASE OF A DEGENERATE ELECTRONIC GAS AND ITS ROLE IN ENERGY TRANSFER PLASMONIC MECHANISM

The author shows how the degeneracy of electronic gas in spherical metal nanoparticles effect on the resonance behavior of the dipole polarizability in monochromatic electromagnetic field on the optical frequencies with dissipative processes in a conductor (complex dielectric permittivity). Frequency dependence of the imaginary and the real parts of polarizability of a spherical nanoparticles are obtained in the form of graphs for different values of particle radius, length of Thomas-Fermievskiyof shielding and damping constant. The author provides expressions for speed radiationless transfer of energy between the molecules in the vicinity of nanoparticles, and rate of energy to it, which include dynamic polarisability on nanoball with a degenerate electronic gas.

Key words: polarisability spherical nanoparticles, a degenerate electronic gas, Thomas-Fermievskiy, shielding, energy transfer, plasmons.