

Акустические колебания сферической металлической наночастицы в диэлектрической матрице под действием ультракороткого лазерного импульса

Н.И. Григорчук

Институт теоретической физики им. Н.Н. Боголюбова НАН Украины

ул. Метрологическая, 14-б., г. Киев, 03680, Украина

E-mail: ngrigor@bitp.kiev.ua

Статья поступила в редакцию 26 мая 2010 г., после переработки 6 августа 2010 г.

Разработана теория генерации звуковых колебаний сферическими металлическими частицами малого размера в диэлектрической среде под действием ультракоротких лазерных импульсов. Получены аналитические выражения, позволяющие определить амплитуду и мощность продольных сферических акустических колебаний в зависимости от плотности и упругих свойств среды, длительности лазерного импульса, температуры электронов, радиуса частиц и констант электрон-фононной связи. Детально исследованы факторы, влияющие на динамику затухания мощности таких волн, что проиллюстрировано на примере частиц Au, Ag и Cu, заключенных в плексигласовую матрицу.

Розроблено теорію генерації звукових коливань сферичними металевими частинками малого розміру у діелектричному середовищі під впливом ультракоротких лазерних імпульсів. Одержано аналітичні вирази, що дозволяють визначити амплітуду і потужність поздовжніх сферичних акустичних коливань в залежності від густини і пружних властивостей середовища, тривалості лазерного імпульсу, температури електронів, радіуса частинок і констант електрон-фононного зв'язку. Детально досліджено фактори, які впливають на динаміку загасання потужності таких хвиль, що проілюстровано на конкретному прикладі частинок Au, Ag та Cu, які розташовані у плексигласовій матриці.

PACS: 78.67.Bf Нанокристаллы и наночастицы;

42.62.Fi Лазерная спектроскопия;

63.22.-m Фононы или вибронные состояния в низкоразмерных структурах и наномасштабных материалах;

73.63.-b Электронный перенос в наномасштабных материалах и структурах.

Ключевые слова: ультракороткий лазерный импульс, металлическая наночастица, сферические акустические колебания, электрон-фононная связь.

1. Введение

Металлические наночастицы (МН) изучаются главным образом благодаря своим уникальным оптическим свойствам [1] и широкому практическому применению [2–5]. В последнее десятилетие интенсивно проводятся исследования акустических колебаний МН, возбуждаемых ультракороткими (чаще всего фемтосекундными) лазерными импульсами [1–6]. Преимуществом таких импульсов является то, что они содержат большое число гармоник, в том числе таких, которые возбуждают плазмонные моды [7], способные обеспечить резонансное поглощение частицей электромагнитной энергии.

Звуковые колебания, генерируемые МН, впервые экспериментально наблюдались для частиц благород-

ных металлов в работах [2–5]. Исследования акустики сред, содержащих МН, позволяют получать информацию об упругих свойствах самих частиц и их механической связи с окружающей средой [8], что лежит в основе разработок сенсоров упругости в нанометровом диапазоне.

При возбуждении МН ультракороткими импульсами их энергия передается сначала газу свободных электронов, которые, сталкиваясь друг с другом, а также с колебаниями решетки, перераспределяют между собой эту энергию (термализуются) на протяжении короткого времени (порядка десятка пикосекунд для частиц размером в 100 \AA [4]). Электронный газ в частице мгновенно разогревается. Вследствие малой теплоемкости

электронного газа (по сравнению с решеткой) происходит короткий, но сильный всплеск электронного давления [9,10]. Он эквивалентен короткому механическому удару о поверхность частицы и может генерировать в окружающей частицу среде сферические акустические волны. Уже сам по себе такой быстрый удар создает своего рода звон: оптическое возбуждение запускает упругие колебания, частота которых зависит от скорости звука в материале частицы и от ее размеров [11]. Условно, по времени, можно выделить два этапа в таком процессе. Первый (при $t < \tau_0$, где τ_0 — длительность импульса), короткоживущий, относится к возникновению большой волны электронной температуры и давления Ферми. Второй (при $t \geq \tau_0$) — связан с релаксацией энергии разогретого электронного газа. Часть энергии электронов уходит из частицы вовне на возбуждение и распространение радиальных звуковых колебаний, а также уносится через механизм теплопроводности. Другая часть (внутри частицы) — на протяжении пикосекунд передается решетке МН посредством электрон-фононного взаимодействия, что, в конечном итоге, через термическое расширение и ангармонизм приводит к ее нагреванию. Соотношение между этими двумя основными путями релаксации зависит как от материала матрицы, в которой заключена частица, так и от свойств самой частицы и ее размеров. В результате динамика уменьшения температуры горячих электронов носит сложный осцилляционный характер (как, например, в [12]).

Для достаточно больших частиц оба эти этапа являются малыми по сравнению с периодом упругих колебаний (3,3 пс для частицы в 100 \AA [4]). Нагревание частицы происходит намного быстрее, чем ее термическое расширение. Последнее можно измерить, например, по сдвигу пика плазмонного резонанса в красную сторону спектра вследствие уменьшения плотности электронов. Динамика колебаний и времена рассеяния электронов изучались, например, в [13,14].

Поскольку колебания ансамбля частиц, вследствие малых отличий в форме и размерах частиц, дают в измерениях неоднородное уширение, которое может превышать коллективное внутреннее затухание осцилляторов, целесообразно проводить изучение эффекта для одной изолированной МН [15].

В настоящей работе проведен расчет амплитуды и мощности продольной акустической волны, обусловленной избыточным электронным давлением электронного газа в металлической частице под воздействием ультракоротких лазерных импульсов. В частности, детально исследовано, как динамика затухания мощности волны зависит от константы электрон-фононной связи и от радиуса частицы. Теоретически рассматриваемый вопрос остается малоизученным.

Работа структурирована следующим образом. Во второй части описаны модель и исходные принципы

задачи. В третьей — найдена амплитуда звуковой волны, генерируемой поверхностью МН. Четвертая — посвящена изучению мощности таких волн, пятая — расчету полной энергии колебаний. В шестой — обсуждаются результаты и в седьмой представлены выводы, полученные в работе.

2. Модель и исходные принципы

Пусть на сферическую МН, заключенную в безграничную упругоизотропную диэлектрическую матрицу, падает ультракороткий лазерный импульс длительностью τ_0 . Процесс передачи энергии от лазера решетке МН существенно зависит от соотношения размеров частицы, длины свободного пробега электрона в частице, а также от дебаевской длины l_D , которую определяют как $l_D = \pi v_F / \omega_D$. Этот параметр играет важную роль в обмене энергии между горячими электронами и решеткой (его значения для некоторых металлов приведены далее в табл. 2). При проведении эксперимента горячие электроны обнаруживали в тонких островковых пленках, но не в сплошных пленках или массивных металлах. Это подчеркивает, что существуют критические размеры частиц, при которых исчезает обычный объемный электрон-фононный энергообмен. Исчезновение объемного энергообмена для некоторых критических размеров частицы следует также из фундаментальных законов сохранения энергии и импульса электрона и фонона при их взаимодействии. Как было показано в [16,17], если размеры частицы меньше, чем l_D , то можно пренебречь объемным энергообменом между электронами и фононами и главным считать обмен между электронами и поверхностью частицы. В этом случае величина электрон-фононной связи становится зависимой от радиуса частицы. В настоящей работе мы будем учитывать такую зависимость и рассматривать частицы, радиусы которых $R < l_D / 2$.

Будем считать, что время термализации электронного газа сравнимо с длительностью лазерного импульса или немного превышает его, и после окончания лазерного импульса газ электронов достигает максимальной температуры $T_e(\tau_0) = T_{\max}$ и дальше начинает остывать. Динамика релаксации электронов хорошо описана в рамках двухтемпературной модели [18–20].

Дополнительное давление, возникающее при разогреве электронного газа лазерным импульсом, может приводить к возникновению колебаний поверхности МН. В свою очередь, колебания поверхности частицы порождают в окружающей частицу упругоизотропной среде продольные акустические волны.

Определим сначала величину смещения произвольной точки на поверхности частицы. Уравнение распространения продольных акустических колебаний в матрице имеет вид [21]

$$\Delta \mathbf{u}_L(t) - \frac{1}{s_L^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \mathbf{u}_L(t) = 0, \quad (1)$$

где s_L — скорость продольного звука в матрице. Волны упругих смещений \mathbf{u}_L сопровождаются объемными сжатиями и расширениями материала матрицы. Будут ли они распространяться в матрице, зависит от величины акустического сопротивления среды, которую, например, для монохроматических сферических волн определяют [22] как

$$Z = \rho s_L \left(\frac{(kr)^2}{1+(kr)^2} - i \frac{kr}{1+(kr)^2} \right), \quad (2)$$

где r — расстояние от центра сферической частицы, k — волновое число, ρ — плотность среды. Если $Z \approx Z_p$, где Z_p — импеданс сферы, то звуковые волны не отражаются и распространяются в среде. При $kR \gg 1$ практически с поверхности сферы ($r = R$) рождается волновой процесс.

В качестве граничных условий для дифференциального уравнения (1) выберем условие равенства нулю всех сил, приложенных к поверхности частицы ($r = R$). Это равенство может быть представлено в виде [23]

$$\left(\sigma_{rr} - \frac{2\sigma_s}{R^2} u_r(t) \right) \Big|_{r=R} = -\delta P(t). \quad (3)$$

Здесь $u_r = |\mathbf{u}_r|$ — радиальная компонента смещения, R — радиус частицы, σ_s — плотность поверхностной энергии, $\delta P(t)$ — зависящее от времени дополнительное давление горячих электронов, и σ_{rr} — тензор напряжений, компоненты которого можно представить в виде [24]

$$\sigma_{rr} = \left(K + \frac{4}{3}\mu \right) \frac{\partial u_r}{\partial r} + \left(K - \frac{2}{3}\mu \right) \frac{2u_r}{r}, \quad (4)$$

где K и μ , соответственно, являются модулями всестороннего сжатия и сдвига. Второе слагаемое в (3) учитывает давление Лапласа на частицу в средах с $\mu = 0$. Для продольных акустических колебаний можно считать $u_L(t) = u_r(t)$.

Давление электронного газа на поверхность наночастицы можно представить в виде суммы

$$P(t) = P_0 + \delta P(t). \quad (5)$$

Здесь первое слагаемое описывает давление вырожденного Ферми газа при температуре $T = 0$ К

$$P_0 = \frac{2}{5} n \mu_0, \quad (6)$$

где $n = N/V$ — концентрация электронов, V — объем частицы и μ_0 — предельное значение химического потенциала при $T = 0$ К ($\mu_0 = \varepsilon_F$, где ε_F — энергия Ферми). Второе слагаемое, $\delta P(t)$, определяет допол-

нительное давление газа, обусловленное подвижностью электронов при температурах $T > 0$. В соответствии с [25] его можно записать как

$$\delta P(t) = \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T_e(t)}{\mu_0} \right)^2 P_0 \equiv \alpha T_e^2(t), \quad (7)$$

$$\alpha = \frac{\pi^2}{6} n \frac{k_B^2}{\mu_0}.$$

3. Амплитуда звуковой волны, генерируемой поверхностью МН

Для решения уравнения (1) с граничным условием (3) воспользуемся методом потенциала [26] и произведем в уравнении (1) замену

$$\mathbf{u}_r(\mathbf{r}, t) \equiv \nabla \varphi(\mathbf{r}, t). \quad (8)$$

Тогда подставив (8) в (1), получим для функции $\varphi(\mathbf{r}, t)$ уравнение

$$\Delta \varphi(\mathbf{r}, t) - \frac{1}{s_L^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \varphi(\mathbf{r}, t) = 0. \quad (9)$$

Общее решение этого уравнения для расходящихся от центра частицы сферических волн хорошо известно (см., например, [21])

$$\varphi(t, r) = \frac{1}{r} f \left(t - \frac{r-R}{s_L} \right), \quad (10)$$

где f — произвольная дважды дифференцируемая функция. В отличие от плоских волн амплитуда сферической волны благодаря множителю $1/r$ уменьшается при распространении, хотя ее форма сохраняется, как и у плоских волн. Импульс такой волны имеет резкое начало и конец, вследствие чего после его прохождения среда принимает снова равновесное значение, и волна не оставляет после себя следа.

Если рассматривать не одну, а \tilde{N} наночастиц в матрице, то вместо (10) следует брать

$$\varphi(t, r) = \sum_{j=1}^{\tilde{N}} \frac{1}{|r-r_j|} f \left(t - \frac{|r-r_j|-R}{s_L} \right). \quad (11)$$

Выражения (10) или (11) позволяют определить энергию, которая выносится из одной или из \tilde{N} наночастиц в окружающую среду. Формула (11) справедлива при условии, что наночастицы достаточно удалены друг от друга, так что взаимодействием между ними можно пренебречь, и вклад каждой в потенциал φ можно рассматривать как независимый. При этом среднее расстояние между частицами должно быть намного меньше, чем расстояние от места расположения частиц до точки получения сигнала от них.

Явный вид функции f можно определить из граничного условия (3) на поверхности наночастицы. Под-

ставляя выражение (10) в (8), а (8) в (4) и (3), получаем для f неоднородное дифференциальное уравнение [23]

$$\frac{\partial^2}{\partial t^2} f(t) + 2\gamma \frac{\partial}{\partial t} f(t) + \omega_0^2 f(t) = -\delta P(t) \frac{R}{\rho}, \quad (12)$$

в котором ρ — плотность массы среды, окружающей наночастицу,

$$\gamma = \frac{1}{K + \frac{4}{3}\mu} \left(2\mu + \frac{\sigma_s}{R} \right) \frac{s_L}{R} = \frac{1}{s_L R} \left(2s_T^2 + \frac{\sigma_s}{\rho R} \right), \quad (13)$$

$$\omega_0^2 = \frac{2}{K + \frac{4}{3}\mu} \left(2\mu + \frac{\sigma_s}{R} \right) \frac{s_L^2}{R^2} = \frac{2}{R^2} \left(2s_T^2 + \frac{\sigma_s}{\rho R} \right),$$

где σ_s — определено выше, а s_T — скорость поперечного звука в матрице. Заметим, что для твердых матриц, окружающих частицу в (13), следует полагать $\sigma_s = 0$, поскольку в этом случае первый член в (13) будет намного превышать второй. Если же частица погружена в жидкую среду, то в (13), наоборот, необходимо пренебречь первым членом и оставить второй. Величина $1/\gamma$ дает время, за которое колебания осциллятора полностью затухнут. В случае, когда на матрицу падает серия δ -образных импульсов с задержкой τ по времени между ними, то результат их взаимодействия с частицами в матрице будет существенно зависеть от того, будет ли больше или меньше единицы произведение $\gamma\tau$. Следуя (13), отношение

$$\gamma / \omega_0^2 = R / (2s_L) \quad (14)$$

зависит только от радиуса частицы и продольной скорости звука в среде.

Уравнение (12) формально описывает движение осциллятора под действием внешней вынуждающей силы в виде $\delta P(t) R / \rho$. Величины ω_0 и γ представляют собой собственную частоту в отсутствие трения и декремент затухания такого осциллятора соответственно. Продольная и поперечная звуковые скорости могут быть выражены через упомянутые выше модули K и μ при помощи соотношений [21]

$$s_L = \sqrt{\frac{3K + 4\mu}{3\rho}}, \quad s_T = \sqrt{\frac{\mu}{\rho}}. \quad (15)$$

Будем считать, что в отсутствие внешней силы собственные колебания осциллятора отсутствуют и только внешняя сила их вызывает.

В случае, если вынуждающая сила, действующая на осциллятор, имеет, например, δ -образный характер [27]

$$\delta P(t) = P_{\text{im}} \delta(t - \tau_0), \quad (16)$$

решение уравнения (12) с начальными условиями: $f = 0$, $f' = -R P_{\text{im}} / \rho$, при $t = \tau_0$, имеет вид

$$f(t) = -\frac{R P_{\text{im}}}{\rho \sqrt{\omega_0^2 - \gamma^2}} e^{-\gamma(t-\tau_0)} \sin \left[\sqrt{\omega_0^2 - \gamma^2} (t - \tau_0) \right], \quad (17)$$

при условии, что $\omega_0 > \gamma$.

Для кластера из \tilde{N} частиц можно использовать выражение (11), где значение f задается в виде (17). Если предположить, что все наночастицы в матрице находятся в одной плоскости и образуют квадратную решетку с постоянной решетки a , то на расстояниях z (между плоскостью и точкой получения сигнала), значительно превышающих расстояние между частицами, суммирование в (11) можно заменить интегрированием, и тогда

$$\varphi(t, z) = 2\pi \frac{s_L R}{a^2 \omega_0^2} \frac{P_{\text{im}}}{\rho} \exp \left(-\frac{\gamma}{s_L} (R - z + t s_L) \right) \times$$

$$\times \left\{ \cos \left[\left(t - \frac{z - R}{s_L} \right) \sqrt{\omega_0^2 - \gamma^2} \right] + \right.$$

$$\left. + \frac{\gamma}{\sqrt{\omega_0^2 - \gamma^2}} \sin \left[\left(t - \frac{z - R}{s_L} \right) \sqrt{\omega_0^2 - \gamma^2} \right] \right\}. \quad (18)$$

Зная зависимость $T_e(t)$ от времени, величину P_{im} можно определить в явном виде. Сопоставив (7) и (16), находим

$$\alpha \int_0^\infty T_e^2(t - \tau_0) dt = P_{\text{im}}. \quad (19)$$

Изменение температуры электронов со временем можно моделировать или определять аналитически, например, из дифференциальных уравнений теплового обмена между частицей и окружающей ее матрицей.

Предположим, что вначале ($t = \tau_0$) осциллятор не смещен, находится в покое и выполняются начальные условия: $f(\tau_0) = 0$, $f'(\tau_0) = 0$. Тогда для произвольного вида вынуждающей силы решение уравнения (12), в соответствии с [28], можно представить в интегральном виде:

$$f(t) = -\frac{R e^{-\gamma t}}{\rho \sqrt{\omega_0^2 - \gamma^2}} \int_{\tau_0}^t \delta P(\tau) e^{\gamma \tau} \sin \left[\sqrt{\omega_0^2 - \gamma^2} (t - \tau) \right] d\tau, \quad (20)$$

при условиях, что $\omega_0 > \gamma$, $\delta P(\tau) \neq 0$ и $t > 0$.

Из формулы (20) легко получить ответ, как поведет себя осциллятор после того, как на него в течение короткого промежутка времени (τ_0, T) действовало положительное избыточное давление $\delta P(\tau)$. Очевидно, верхним пределом в (20) в этом случае будет величина T . Используя теорему о среднем, получим

$$f(t) = -\frac{R e^{-\gamma t}}{\rho \sqrt{\omega_0^2 - \gamma^2}} e^{\gamma \xi T} \sin \left[(t - \xi T) \sqrt{\omega_0^2 - \gamma^2} \right] \int_{\tau_0}^T \delta P(\tau) d\tau, \quad (21)$$

где $\tau_0 / T < \xi < 1$, а $\int_{\tau_0}^T \delta P(\tau) d\tau \equiv I$ — представляет собой импульс избыточного давления электронного газа. Если $\omega_0 \xi T \ll 2\pi$, то

$$f(t) = -\frac{RI e^{-\gamma t}}{\rho \sqrt{\omega_0^2 - \gamma^2}} \sin\left(t \sqrt{\omega_0^2 - \gamma^2}\right), \quad (22)$$

тогда явный вид $\delta P(\tau)$ не играет существенной роли, важно только значение I . При $\omega_0 \gg \gamma$, в соответствии с (22), (10) и (8), максимальное смещение u_{\max} при «ударе» избыточного давления будет

$$u_{\max} = \frac{I}{\rho \omega_0 R}. \quad (23)$$

Используя (13) для случая $\sigma_s = 0$, получим

$$u_{\max, \sigma_s=0} = \frac{I}{2\sqrt{\mu\rho}}, \quad (23a)$$

т.е. величина $u_{\max, \sigma_s=0}$ не зависит от радиуса частицы и тем больше, чем меньше модуль сдвига и плотность массы материала частицы. Если же $\sigma_s > 0$, тогда появляется зависимость от радиуса частицы и с уменьшением R величина u_{\max} убывает. Оценка максимального смещения за промежуток времени $T - \tau_0$, с учетом конечных значений затухания, на основании тех же (22), (10), (8) и (13), дает

$$u_{\max, \sigma_s=0} = \frac{I(1 - R\gamma/s_L)}{2\sqrt{\mu\rho}\sqrt{1 - (s_T/s_L)^2}} e^{-\gamma(T-\tau_0)}. \quad (23b)$$

Таким образом, по измеренному максимальному смещению физического объекта можно определить импульс давления I .

4. Мощность, излучаемая поверхностью МН

Часть накопленной энергии акустические волны выносят из частицы в окружающую матрицу. Мгновенный поток мощности упругой энергии из поверхности сферы (для случая $\sigma_s = 0$) может быть вычислен по формуле, вытекающей из более общих выражений, приведенных, например, в [22]

$$w(t) = S \delta P(t) v_r(R, t). \quad (24)$$

Здесь S — площадь поверхности частицы, v_r — радиальная или колебательная скорость. По существу, выражение (24) описывает мгновенную кинетическую энергию колебаний поверхности частицы. В общем, она существенно зависит от теплоемкости окружающей частицу матрицы. Если теплоемкость матрицы, например, низкая, то нетрудно показать, что отвод энергии через звуковые колебания будет ничтожно малым.

Используем выражение (12), чтобы выразить двойную производную $\partial_t^2 f(t)$ через одинарную $\partial_t f(t)$ и функцию $f(t)$. Тогда, в соответствии с (8), (10), получим

$$v_r|_S = \left(-\frac{1}{R^2} + \frac{2\gamma}{s_L R}\right) \partial_t f(t) + \frac{\omega_0^2}{s_L R} f(t) + \frac{\delta P(t)}{s_L \rho}. \quad (25)$$

Вычислим теперь из (20) производную по времени от функции $f(t)$. Интегрирование по частям с учетом того факта, что дополнительное давление электронного газа в начальный момент времени отсутствует, т.е. $\delta P(0) = 0$, дает

$$\partial_t f(t) = -\frac{R/\rho}{\sqrt{\omega_0^2 - \gamma^2}} \int_0^t (\partial_\tau \delta P(\tau)) e^{-\gamma(t-\tau)} \times \sin\left((t-\tau)\sqrt{\omega_0^2 - \gamma^2}\right) d\tau. \quad (26)$$

Знак минус отражает здесь факт, что смещение поверхности частицы при ее охлаждении имеет противоположное направление к смещению, вызванному электронным ударом. Подставим (26) вместе с (20) в (25), а (25) в (24). Тогда после дальнейшего интегрирования по частям, выражение (24) примет вид

$$w(t) = \frac{S}{\rho s_L} \delta P(t) \int_0^t e^{-\gamma(t-\tau)} (\partial_\tau \delta P(\tau)) \times \left[\cos\left((t-\tau)\sqrt{\omega_0^2 - \gamma^2}\right) + \left(\frac{s_L}{R} - \gamma\right) \frac{\sin\left((t-\tau)\sqrt{\omega_0^2 - \gamma^2}\right)}{\sqrt{\omega_0^2 - \gamma^2}} \right] d\tau. \quad (27)$$

В этой формуле $\partial_\tau \delta P(\tau)$ представляет собой скорость изменения дополнительного давления электронного газа. Явный учет изменения электронного давления при выводе $w(t)$ является весьма существенным. Напомним, что выражение (27) и все последующие, вытекающие из него, будут справедливы для случая, когда $\sigma_s = 0$.

Далее примем во внимание тот факт, что во временной зависимости $\delta P(t)$ можно четко выделить два временных интервала: стремительный рост δP в течение ультракороткого интервала времени ($t \sim \tau_0$) и более медленный его спад (при $t > \tau_0$), обусловленный отводом энергии электронов в окружающую матрицу. Зависимость $\delta P(t)$ во втором интервале можно хорошо описать формулой (7). Предположим для иллюстрации, что изменение электронной температуры со временем происходит, например, в соответствии с правилом [23]

$$T_e(t) = T_e(\tau_0) e^{-\beta(t-\tau_0)}, \quad (28)$$

где

$$\beta = \frac{g_R}{C_e}, \quad (29)$$

$$C_e = 3\alpha T_e, \quad (30)$$

g_R — константа электрон-фононной связи, зависящая от радиуса частицы, $C_e \equiv C_e [T_e(\tau_0)]$ — теплоемкость

электронного газа, зависящая от электронной температуры, взятой в момент времени $t = \tau_0$.

Для того чтобы явно учесть поведение давления на первоначальном промежутке времени, аппроксимируем $\delta P(t)$ произведением двух функций

$$\delta P(t) \rightarrow \theta(t - \tau_0) \delta P_m(t), \quad (31)$$

где величина $\delta P_m(t)$, по существу, определена выражением (7), а

$$\theta(t - \tau_0) = \begin{cases} 1, & t \geq \tau_0 \\ 0, & t < \tau_0 \end{cases}$$

— ступенчатая функция, задающая мгновенное включение давления, при $t \rightarrow \tau_0$. Первая производная от $\delta P(t)$, в соответствии с (31), есть

$$\partial_t \delta P(t) = \delta(t - \tau_0) \delta P_m(t) + \theta(t - \tau_0) \partial_t \delta P_m(t), \quad (32)$$

где $\delta(t - \tau_0)$ — дельта функция Дирака. Первый член в правой части (32) описывает вклад в изменение избыточного давления электронного газа за счет скачка температуры электронов в результате электронного «удара» в момент времени $t = \tau_0$, а второй — вклад, учитывающий потерю частицей давления при $t > \tau_0$, за счет переданной матрице энергии. Когда мы используем термин «удар», то подразумеваем, что процесс передачи конечного импульса происходит в течение бесконечно малого промежутка времени. Такого рода процесс может быть описан при помощи δ -функции Дирака.

Подставим выражения (28), (31) и (32) в (27). Тогда с учетом значения интеграла

$$\int e^{\eta x} \begin{Bmatrix} \sin \xi(t-x) \\ \cos \xi(t-x) \end{Bmatrix} dx = \frac{e^{\eta t}}{\eta^2 + \xi^2} \left(\begin{Bmatrix} \xi \\ \eta \end{Bmatrix} \cos \xi(t-x) \pm \begin{Bmatrix} \eta \\ \xi \end{Bmatrix} \sin \xi(t-x) \right), \quad (33)$$

после интегрирования (27) по τ и несложных преобразований окончательно получим

$$w(t) = \frac{4\pi R^2}{\rho s_L} \frac{\delta P(t) \delta P_m(t)}{\omega_0^2 + 4\beta(\beta - \gamma)} \left\{ -2\beta \left(\frac{s_L}{R} - 2\beta \right) + e^{(2\beta - \gamma)(t - \tau_0)} \left[\left(\omega_0^2 + 2\beta \left(\frac{s_L}{R} - 2\gamma \right) \right) \cos \left((t - \tau_0) \sqrt{\omega_0^2 - \gamma^2} \right) + \left(\left(\omega_0^2 - 2\beta\gamma \right) \left(\frac{s_L}{R} - \gamma \right) - 2\beta(\omega_0^2 - \gamma^2) \right) \times \frac{\sin \left((t - \tau_0) \sqrt{\omega_0^2 - \gamma^2} \right)}{\sqrt{\omega_0^2 - \gamma^2}} \right] \right\}. \quad (34)$$

Формула (34) дает энергию, которую сферические акустические волны выносят в единицу времени из частицы в окружающую матрицу. «Удар» электронного да-

вления обуславливает первоначальное (при $t < \tau_0$) нарастание мощности акустических волн. Максимального значения мощность звукового сигнала достигает в момент времени $t = \tau_0$. Она, как следует из (34), равна

$$w_{\max}(t = \tau_0) = \frac{4\pi R^2}{\rho s_L} \delta P^2(\tau_0). \quad (35)$$

Отсюда по величине мощности звукового сигнала можно сделать оценку максимального давления $\delta P(\tau_0)$, а значит, и максимального значения электронной температуры (в момент времени $t = \tau_0$) в МН. Вообще говоря, мощность акустической волны наряду с «ударом» электронного давления определяется также скоростями охлаждения электронного газа и изменения его давления. Спад температуры электронного газа (наступающий, начиная с $t = \tau_0$) является, как видно из формул (7) и (28), а следовательно, из (34), пропорциональным произведению βT_e , характеризующему скорость охлаждения электронного газа. Поскольку уменьшение температуры электронов происходит намного медленнее, чем их нагревание, то влияние такого механизма на величину мощности звука в первом приближении можно считать незначительным. Это позволяет формально в формуле (33) устремить $\beta \rightarrow 0$. В этом случае, как можно убедиться из формул (32) и (27), звуковой сигнал будет связан только с ударом, и мы можем переписать (34) как

$$w(t) |_{\beta \rightarrow 0} = \frac{4\pi R^2}{\rho s_L} \delta P_m(\tau_0) \theta(t - \tau_0) \delta P_m(\tau_0) e^{-\gamma(t - \tau_0)} \times \left[\cos \left((t - \tau_0) \sqrt{\omega_0^2 - \gamma^2} \right) + \left(\frac{s_L}{R} - \gamma \right) \frac{\sin \left((t - \tau_0) \sqrt{\omega_0^2 - \gamma^2} \right)}{\sqrt{\omega_0^2 - \gamma^2}} \right]. \quad (36)$$

Как видно из выражения (36), мощность акустического сигнала при $\beta \rightarrow 0$ имеет вид экспоненциально затухающих колебаний. Период этих колебаний в твердой среде, согласно (36) и (13),

$$T = \frac{\pi R}{s_T \sqrt{1 - \left(\frac{s_T}{s_L} \right)^2}} \quad (37)$$

пропорционален радиусу частицы и корню квадратному из плотности среды. Изменение температуры электронов не влияет на период колебаний, а лишь на амплитуду мощности акустической волны.

Зависимость избыточного давления от времени при $\beta \rightarrow 0$ можно также оценить по формуле

$$\delta P_{\beta \rightarrow 0}(t) \approx -\frac{2}{3} g_R t T_e(\tau_0), \quad (38)$$

которая следует из уравнения для баланса энергии электронов. С учетом (38) максимальную мощность сигнала (35) можно выразить еще как

$$w_{\max}(t = \tau_0, \beta \rightarrow 0) = \frac{16}{9} \frac{\pi}{\rho s_L} (g_R \tau_0 R T_e(\tau_0))^2, \quad (39)$$

где явно учтена зависимость от длительности лазерного импульса.

5. Полная энергия колебаний металлической наночастицы

Получим полную энергию, отданную вблизи пульсирующей сферической поверхности в окружающую матрицу. Рассмотрим сначала случай $\beta = 0$, когда $w(t)$ описывается выражением (36). Проинтегрируем (36) по времени во временном интервале $0 \leq t \leq \infty$, воспользовавшись значением интеграла

$$\int_{\tau_0}^{\infty} e^{-\gamma(t-\tau_0)} \left[\cos \left((t-\tau_0) \sqrt{\omega_0^2 - \gamma^2} \right) + \frac{s_L - \gamma R}{R} \frac{\sin \left((t-\tau_0) \sqrt{\omega_0^2 - \gamma^2} \right)}{\sqrt{\omega_0^2 - \gamma^2}} \right] dt = \frac{s_L}{R \omega_0^2}. \quad (40)$$

Тогда с учетом (7), (13), (15) и (40), получим

$$E|_{\beta \rightarrow 0} = \int_{\tau_0}^{\infty} w(t)|_{\beta \rightarrow 0} dt = \frac{2\pi R}{\rho \omega_0^2} \alpha^2 T_e^4 = \frac{3}{8} V \frac{\alpha^2 T_e^4}{\mu}. \quad (41)$$

Как видно из (41), эта энергия прямо пропорциональна объему частицы, температуре электронов в четвертой степени и обратно пропорциональна модулю сдвига среды.

При $\beta \neq 0$ интегрирование выражения (34) по времени в тех же пределах дает

$$E = \frac{2\pi R}{\rho s_L} \alpha^2 T_e^4 \frac{s_L + 2\beta R}{\omega_0^2 + 4\beta(\beta + \gamma)}. \quad (42)$$

Это выражение при $\gamma \rightarrow 0$ приобретает вид

$$E|_{\gamma \rightarrow 0} = \frac{2\pi R}{\rho s_L} (s_L + 2\beta R) \frac{\alpha^2 T_e^4}{\omega_0^2 + 4\beta^2}. \quad (43)$$

Полная энергия, которую получил электронный газ в МН, есть

$$E_{\text{total}} = \frac{1}{2} V C_e T_e = \frac{3}{2} V \delta P = \frac{3}{2} V \alpha T_e^2. \quad (44)$$

Ту часть энергии электронного газа (с температурой T_e), которая переходит от пульсирующего сферического источника в звуковые колебания, в простейшем случае (при $\beta \rightarrow 0$) можно определить при помощи (41) и (44) как

$$\eta_T \equiv \frac{E|_{\beta \rightarrow 0}}{E_{\text{total}}} = \frac{1}{4\mu} \alpha T_e^2. \quad (45)$$

Отношение (45) характеризует эффективность такого процесса. Как видим из (45), она растет квадратично с температурой и является тем большей, чем меньше модуль сдвига среды, в которой находится частица. Например, для сред, в которых поперечные звуковые волны не распространяются и затухание колебаний (13) зависит только от плотности поверхностной энергии, η_T будет достаточно значимым даже при невысоких T_e . Оценку η_T для определенных металлов и заданной температуры электронного газа см. ниже в табл. 2.

6. Обсуждение результатов

Исследуем сначала, как мощность звукового сигнала зависит от скорости охлаждения, которая задается произведением βT_e . Если температуру электронов считать определенной постоянной величиной, то изменять β можно, варьируя значение электрон-фононной связи, взяв, например, частицы из разных металлов. На рис. 1 показана зависимость $w(t)$ для металлических частиц Cu, Ag, Au, внедренных в плексигласовую матрицу. Вычисление проводилось в соответствии с формулой (34) с использованием (31), (7) и (28). При построении кривых были взяты следующие значения параметров:

$$T_e = 8000 \text{ К} [29,30]; R = 100 \text{ \AA}; \tau_0 = 250 \text{ фс} [31],$$

а также использованы характеристики матрицы и металлических частиц, представленные ниже в табл. 1 и 2.

Величину константы электрон-фононной связи, входящей в (29), можно оценить по формуле

$$g_R = \frac{27}{16} \frac{n}{m} \frac{\alpha}{k_B} \frac{1}{\rho_p R} \left(\frac{\pi \hbar}{a} \right)^3 \left(\frac{U_1}{A} \right)^2. \quad (46)$$

где смысл параметров a , ρ_p , U_1 , A указан в Примечании после табл. 2.

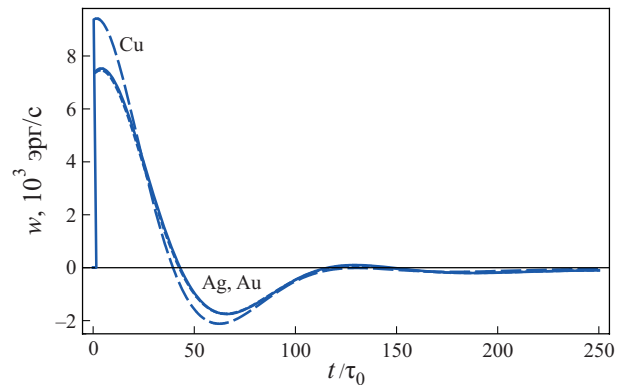


Рис. 1. Временная зависимость мощности акустического сигнала, излучаемого металлическими частицами Cu (штриховая кривая), Ag (пунктирная кривая), Au (сплошная кривая) с радиусами $R = 100 \text{ \AA}$, размещенными в плексигласовой матрице. Длительность падающего лазерного импульса $\tau_0 = 250 \text{ фс}$. Максимальная электронная температура $T_e = 8000 \text{ К}$. Другие параметры расчета приведены в табл. 1 и 2.

Таблица 1. Значение констант матрицы [32]

Матрица	s_L , см/с	s_T , см/с	K , дин/см ²	ρ , г/см ³	μ , дин/см ²
Плексиглас	$2,57 \cdot 10^5$	$1,12 \cdot 10^5$	$5,83 \cdot 10^{10}$	1,18	$1,48 \cdot 10^{10}$

Результаты вычислений g_R для МН разных радиусов, наряду с другими параметрами, представлены для упомянутых выше металлов в табл. 3. Константы ω_0 и γ в табл. 3 вычислены по формуле (13), в которой для плексигласовой матрицы мы приняли $\sigma_s \approx 0$, что, как отмечалось выше, является обычным предположением для твердых матриц.

Проведенные для частичек Cu, Ag, Au расчеты показывают (рис. 1), что мощность акустического сигнала $w(t)$ в зависимости от времени имеет вид затухающих колебаний, принимающих (на некоторых интервалах времени) отрицательное значение. Излучение негативной мощности в какой-либо точке пространства обусловлено сферической симметрией акустических волн и возникает вследствие разрежения волн, а положительное значение — их сгущения. Количество периодов осцилляций определяется отношением $2\pi\gamma / \sqrt{\omega_0^2 - \gamma^2}$, и, как следует из формул (13) и (15), существенно зависит от плотности материала матрицы. Если выполняется условие $T\gamma > 1$, где T и γ заданы формулами (37) и (13) соответственно, то, в принципе, можно наблюдать несколько периодов колебания.

На рис. 1, в частности, видно, что в металлах с более высокой константой электрон-фононной связи (Cu) излучаемая мощность акустической волны в начальный период времени является большей, что, в соответствии с (27), означает, что в таких металлах изменение давления электронного газа происходит быстрее. Этот ре-

Таблица 2. Физические параметры металлических частиц

Металл	a , Å [33]	n , см ⁻³ [34]	ρ_p , г/см ³ [35]	U_1 , эВ [35]	A , эВ [35]	η_{8000} , %	l_D , Å	α , эрг/(см ³ ·К ²)
Cu	3,609	$8,45 \cdot 10^{22}$	8,93	7,724	4,4	25	1197	235,5
Ag	4,078	$5,85 \cdot 10^{22}$	10,505	7,574	4,3	22	1552	208,35
Au	4,070	$5,90 \cdot 10^{22}$	19,3	9,223	4,3	23	1968	208,9

Примечание: a — постоянная решетки частицы, ρ_p — плотность массы частицы, U_1 — энергия, необходимая для отрыва первого электрона от нейтрального невозбужденного атома, A — работа выхода электрона из металла.

Таблица 3. Значение констант электрон-фононной связи (g_R , эрг/(см³·с·К)), затухания (γ , с⁻¹) и собственных частот (ω_0 , с⁻¹) при разных радиусах МН

Металл		50 Å	100 Å	150 Å	200 Å	300 Å
Cu		$14,3 \cdot 10^{16}$	$7,13 \cdot 10^{16}$	$4,75 \cdot 10^{16}$	$3,56 \cdot 10^{16}$	$2,38 \cdot 10^{16}$
Ag		$5,18 \cdot 10^{16}$	$2,59 \cdot 10^{16}$	$1,73 \cdot 10^{16}$	$1,295 \cdot 10^{16}$	$0,863 \cdot 10^{16}$
Au		$4,25 \cdot 10^{16}$	$2,13 \cdot 10^{16}$	$1,42 \cdot 10^{16}$	$1,06 \cdot 10^{16}$	$0,709 \cdot 10^{16}$
Плексиглас	γ , с ⁻¹	$1,95 \cdot 10^{11}$	$0,975 \cdot 10^{11}$	$0,65 \cdot 10^{11}$	$0,488 \cdot 10^{11}$	$0,325 \cdot 10^{11}$
	ω_0 , с ⁻¹	$4,48 \cdot 10^{11}$	$2,24 \cdot 10^{11}$	$1,49 \cdot 10^{11}$	$1,12 \cdot 10^{11}$	$0,747 \cdot 10^{11}$

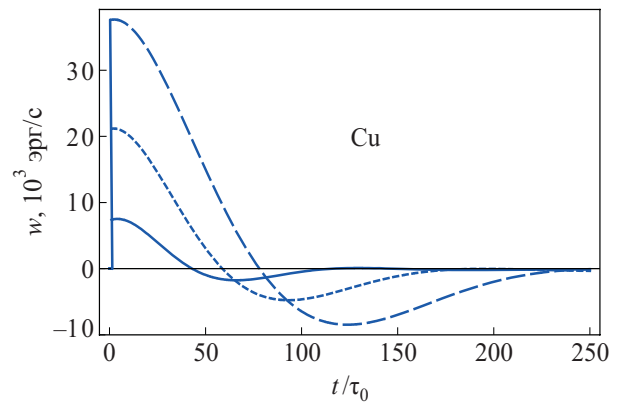


Рис. 2. Временная зависимость мощности акустического сигнала, излучаемого медной металлической частицей с радиусами: $R = 200$ Å (штриховая кривая), 150 Å (пунктирная кривая), 100 Å (сплошная кривая), размещенной в плексигласовой матрице. Длительность падающего лазерного импульса $\tau_0 = 250$ фс. Максимальная электронная температура $T_e = 8000$ К.

зультат отличается от полученного в [23]. Дело в том, что в [23] бралась одна и та же концентрация электронов для разных констант связи, тогда как, согласно (46), эти величины необходимо было увязывать. Для металлов с небольшим отличием константы g_R , как, например, Ag и Au (см. табл. 3), кривые зависимости $w(t)$ практически сливаются (рис. 1). Изучая этот рисунок, можно заключить, что размах колебаний мощности $w(t)$, генерируемой наночастицами из разных металлов, но одинакового радиуса, будет больше для тех металлов, у которых константа связи g_R выше. Это говорит о том, что материалы с большим g_R на ранних этапах хуже отводят энергию через звуковые колебания.

На рис. 2 представлена та же зависимость для медных наночастиц разного радиуса. Видно, что с ростом

радиуса металлической частицы увеличивается абсолютное значение амплитуды мощности генерируемой акустической волны, а ее полное затухание происходит на больших временах.

Важным фактором в таких расчетах является отношение скорости охлаждения МН βT_e к константе затухания колебаний матрицы γ . Это отношение не зависит от радиуса частицы. Для выбранных нами металлов и матрицы величина $\beta/\gamma \ll 1$, т.е. скорость охлаждения МН значительно меньше константы затухания колебаний матрицы.

В заключение обсудим пределы применимости полученных результатов. Выражение, используемое нами для тензора напряжений через деформацию (4), предполагает в классической теории упругости пропорциональность между приложенным давлением и деформацией, а также малость скоростей упругих смещений по сравнению со скоростью звука. Это значит, что внешняя нагрузка должна быть меньше (или, по крайней мере, не должна превышать) величины предела упругости материала матрицы σ_{elast} . В нашем случае максимальное значение избыточного давления электронного газа δP_m должно удовлетворять условию

$$\delta P_m < \sigma_{\text{elast}}. \quad (47)$$

Взятое нами для иллюстрации экспериментальное значение электронной температуры дает (в соответствии с (7) и данными табл. 1 и 2) значение δP_m , которое, хотя формально и выводит нас за пределы условия (47), позволяет, однако, оценить предельные возможности предложенной модели для измеренной температуры электронов.

7. Выводы

Предложена теория генерации звуковых колебаний сферическими металлическими наночастицами в диэлектрической среде под действием ультракоротких лазерных импульсов. Найдены аналитические выражения, позволяющие определить амплитуду и мощность продольных сферических акустических колебаний в зависимости от плотности и упругих свойств среды, длительности лазерного импульса, температуры электронов, радиуса частиц и констант электрон-фононной связи.

Установлена зависимость максимального смещения осциллятора при «ударе» избыточного давления электронного газа от модуля сдвига и плотности материала МН. Показано, что мощность акустической волны наряду с «ударом» электронного давления определяется также скоростями охлаждения электронного газа и изменениями его давления. По величине мощности звукового сигнала на момент окончания лазерного импульса можно сделать оценку максимального значения электронной температуры в МН.

Определена полная энергия акустических колебаний МН в заданной матрице. Для ряда металлов обсуждается эффективность отвода энергии горячих электронов через акустические колебания. Показано, что эффективность передачи звука в средах с малым модулем сдвига значительно возрастает.

На примере металлических наночастиц Au, Ag и Cu, заключенных в плексигласовую матрицу, детально исследованы факторы, влияющие на динамику затухания звуковых волн. В частности, изучено, как электрон-фононная связь в этих материалах влияет на отвод энергии электронов через акустические колебания. Показана динамика осцилляций мощности в зависимости от радиуса наночастиц.

1. C.F. Bohren and D.R. Huffman, *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*, Wiley, Weinheim (2004).
2. A. Nelet, A. Crut, A. Arbouet, N. Del Fatti, F. Vallée, H. Portalès, L. Saviot, and E. Duval, *Appl. Surf. Sci.* **226**, 209 (2004).
3. M. Nisoli, S. De Silvestri, A. Cavalleri, A.M. Malvezzi, A. Stella, G. Lanzani, P. Cheyssac, and R. Kofman, *Phys. Rev.* **B55**, 13424 (1997).
4. J.H. Hodak, I. Martini, and G.V. Hartland, *J. Chem. Phys.* **108**, 9210 (1998).
5. N. Del Fatti, S. Tzortzakis, C. Voisin, C. Flytzanis, and F. Vallée, *Physica* **263–264**, 54 (1999).
6. N. Del Fatti, C. Voisin, F. Chevy, F. Vallée, and C. Flytzanis, *Chem. Phys.* **110**, 11484 (1999).
7. N.I. Grigorчук and P.M. Tomchuk, *Phys. Rev.* **B80**, 155456 (2009).
8. D.B. Murray and L. Saviot, *Phys. Rev.* **B69**, 094305 (2004).
9. А.А. Бендицкий, *ФТТ* **29**, 1240 (1987).
10. M. Perner, S. Gresillon, J. März, G. von Plessen, J. Feldmann, J. Porstendorfer, K.-J. Berg, and G. Berg, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 792 (2000).
11. H. Lamb, *Proc. London Math. Soc.* **13**, 189 (1882).
12. A. Plech, V. Kotaidis, M. Lorenc, and M. Wulff, *Chem. Phys. Lett.* **401**, 565 (2005).
13. C. Voisin, N. Del Fatti, D. Christofilos, and F. Vallée, *Appl. Surf. Sci.* **164**, 131 (2000).
14. C. Voisin, D. Christofilos, P.A. Loukakos, N. Del Fatti, F. Vallée, J. Lermé, M. Gaudry, E. Cottancin, M. Pellarin, and M. Broyer, *Phys. Rev.* **69**, 195416 (2004).
15. M. A. van Dijk, M. Lippitz, and M. Orrit, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 267406 (2005).
16. Y. Bilotsky and P.M. Tomchuk, *Surf. Sci.* **600**, 4702 (2006).
17. G.V. Hartland, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **57**, 403 (2006).
18. М.И. Каганов, И.М. Лифшиц, Л.В. Танатаров, *ЖЭТФ* **31**, 232 (1956).
19. R.W. Schoenlein, W.Z. Lin, J.G. Fudjimoto, and G.L. Eesley, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 1680 (1987).
20. S.D. Brorson, A. Kazeroonian, J.S. Moodera, D.W. Face, T.K. Cheng, E.P. Ippen, M.S. Dresselhaus, and G. Dresselhaus, *Phys. Rev. Lett.* **64**, 2172 (1990).

21. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц, *Гидродинамика*, Наука, Москва (1986).
22. Ф.И. Федоров, *Теория упругих волн в кристаллах*, Наука, Москва (1965); В.Т. Гринченко, І.В. Вовк, В.Т. Маципура, *Основи акустики*, Наукова думка, Київ (2007).
23. Y. Bilotsky, N.I. Grigorchuk, and P.M. Tomchuk, *Surf. Sci.* **603**, 3267 (2009).
24. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц, *Теория упругости*, Наука, Москва (1965).
25. Ю.Б. Румер, М.Ш. Рывкин, *Термодинамика, статистическая физика и кинетика*, Наука, Москва (1972).
26. А.Н. Тихонов, А.А. Самарский, *Уравнения математической физики*, Наука, Москва (1977).
27. К. Магнус, *Колебания*, Мир, Москва (1982).
28. Л.И. Мандельштам, *Лекции по теории колебаний*, Наука, Москва (1972).
29. L. Jiang and H.-L. Tsai, *Int. J. Heat Mass Transfer* **50**, 3461 (2007).
30. P. Guoa, J.P. Morreeuw, H. Bercegol, G. Jonusauskas, and F. Vallée, *Phys. Rev.* **B68**, 035424 (2003).
31. O. Ekici, R.K. Harrison, N.J. Durr, D.S. Eversole, and A. Ben-Yakar, *J. Phys.* **D41**, 185501 (2008).
32. Н. Кошкин, Е. Васильчикова, *Элементарная физика, Справочник*, Столетие, Москва (1996).
33. Ф. Зейтц, *Современная теория твердого тела*, Гос. изд.-во техн.-теор. лит., Москва, Ленинград (1949).
34. Ч. Киттель, *Введение в физику твердого тела*, Наука, Москва (1978).
35. *Таблицы физических величин*, Справочник, И.К. Кикоин (ред.), Атомиздат, Москва (1976).

Acoustic vibrations of spherical metallic nanoparticle in an dielectric medium under the action of ultrashort laser pulse

N.I. Grigorchuk

A theory of sound waves generated by spherical metallic particles of small sizes in an dielectric medium under the action of ultrashort laser pulses is developed. The analytical expressions for amplitude and power of longitudinal spherical acoustic vibrations depending on the number of factors as the density and medium elastic properties, the laser pulse duration, the temperature of electrons, the particle radiuses, and the electron–phonon coupling constants are obtained. The factors influencing on the dynamic of the power damping for such waves are investigated in details and is illustrated by the example of Au, Ag and Cu particles embedded in the plexiglass matrix.

PACS : 78.67.Bf Nanocrystals and nanoparticles;
 42.62.Fi Laser spectroscopy;
63.22.-m Phonons or vibrations states in low dimensional structures and nanoscale materials;
73.63.-b Electronic transport in nanoscale materials and structures.

Keywords: ultrashort laser pulse, metallic nanoparticle, spherical acoustic vibrations, electron–phonon coupling.