УДК 535.3, 535.51.

ПОВЕРХНОСТНЫЕ ВОЗБУЖДЕНИЯ СФЕРОИДА. ОБЩИЙ СЛУЧАЙ

В.Н. Горшков[1], Л.Г. Гречко[2], Е.Ю. Грищук[2]

[1]*Институт физики Национальной академии наук Украины*
Проспект Науки 46, Киев-028
[2]*Институт химии поверхности им. А.А. Чуйка Национальной академии наук Украины*
ул. Генерала Наумова 17, 03164 Киев-164

В работе в электростатическом приближении рассчитаны частоты поверхностных мод (плазмонов) металлического эллипсоида вращения (сфероида) - ω_{lm}. *Показано, что частоты существенно зависят от эксцентриситета эллипса вращения* (e) *и целых чисел* l, m $\left(l=1,\ 2,\ldots;\ m=-l,\ldots,\ 0,\ldots,\ +l\right)$. *Проведенные численные расчеты показали, что при изменении вытянутости эллипсоида* $\xi = 1/e$ *в интервале* $1<\xi<4$ *происходит сильное расщепление частот поверхностных плазмонов по числу* m. *Также обнаружено значительное влияние диэлектрической проницаемости окружающей среды –* ε_h *и диэлектрической проницаемости сфероида на высоких частотах –* ε_∞ *на положения кривых зависимостей* $\omega_{lm}(\xi)$. *По отношению к расположению кривых* $\omega_{lm}(\xi)$ *при* $x=1$ $\left(x=\varepsilon_h/\varepsilon_\infty\right)$, *кривые* $\omega_{lm}(\xi)$ *с уменьшением (увеличением)* x *смещается вверх (вниз) соответственно.*

Введение

В последние годы в диэлектрической и оптической спектроскопии поверхности все больше и больше внимания уделяется изучению поверхностных электромагнитных мод (поверхностные поляритоны, плазмоны, экситоны и т.д.) как на границах раздела сред, так и в малых частицах (МЧ) и матричных дисперсных системах (МДС) [1 –2] на их основе. Хотя основные свойства поверхностных электромагнитных мод для пространственно ограниченных сред непосредственно следуют из решений уравнения Максвелла и активно изучались еще А. Зоммерфельдом в начале девятнадцатого столетия, интерес к ним возникал от случая к случаю. Лишь в самое последнее время, главным образом под влиянием развития физики и химии поверхности и открытия в спектроскопии поверхности Surface Enhanced Raman Scattering [4] стало ясно, что спектроскопия поверхностных электромагнитных мод может служить мощным методом исследования свойств поверхности и структуры МДС.

Особенностью поверхностных электромагнитных мод (ПЭМ) является условие их возникновения: для возникновения необходимо, чтобы вещественная часть диэлектрической проницаемости одной из сред на границах раздела или малой частицы в МДС была отрицательной (точнее $\mathrm{Re}\,\varepsilon(\omega)\le -1$). Однако в большинстве случаев при рассмотрении процессов отражения и рассеяния света явно или не явно предполагалось, что $\mathrm{Re}\,\varepsilon(\omega)>0$, хотя условие $\mathrm{Re}\,\varepsilon(\omega)>0$ – даже в отсутствие пространственной дисперсии $\left(\vec{k}=0\right)$ – выполняется лишь для статической диэлектрической проницаемости $(\omega\to 0)$ [3]. Так, например, для металлов в приближении свободных электронов Друде $\varepsilon(\omega)=1-\omega_p^2/\left(\omega\left(\omega+i\nu\right)\right)$. Из вида зависимости $\varepsilon(\omega)$ при $\nu\to 0$ и всех $\omega<\omega_p/\sqrt{2}$

следует, что $\operatorname{Re}\varepsilon(\omega) \le -1$ (равенство соответствует возникновению поверхностного плазмона). Для алюминия при $\omega_p \big/ \sqrt{2} = 10,6$ эВ на границе раздела алюминий-диэлектрик (в малых металлических частицах при $\omega \le \omega_p \big/ \sqrt{3} = 6,24$ эВ) возможно возникновение поверхностных плазмонов, спектральная область существования которых простирается от далекого ультрафиолетового до далекой ИК-области. Аналогичные утверждения справедливы и для многих других металлов и полупроводников.

В диэлектриках $\vec{D} = \vec{E} + 4\pi\vec{P} = \varepsilon(\omega)\vec{E}$, и поэтому, чтобы $\operatorname{Re}\varepsilon(\omega)$ была отрицательной, возникающая под действием внешнего поля $\vec{E}$ поляризации $\vec{P}$ должна быть большей по абсолютной величине и сдвинутой на 180° по фазе относительно поля $\vec{E}$. Такая ситуация реализуется в диэлектриках только вблизи полос поглощения среды на частотах Ω_0, если частота возбуждающего поля немного больше Ω_0 (частота основного перехода). Отметим, что при изучении спектра ПЭМ в МЧ и МДС на их основе была обнаружена сильная зависимость спектральных характеристик ПЭМ от формы МЧ [3].

Традиционно спектр ПЭМ для пространственно ограниченных систем рассчитывался при наличии внешнего электромагнитного поля. Для пространственно ограниченных систем вычислялась ее поляризуемость и частоты ПЭМ определялись из условий аномального возрастания поляризуемости. Другими словами решалась неоднородная система дифференциальных уравнений для соответствующей системы [1 – 3], хотя сам спектр поверхностных ПЭМ можно найти и из однородной системы уравнений Максвелла для конкретной задачи, как условие ее разрешимости [5, 6]. Именно этим методом в данной работе и рассчитан спектр поверхностных плазмонов в сфероидальной металлической частице. Найдены частоты поверхностных мод – $\omega_{lm}(\xi)$. Численными методами исследована зависимость этих частот от вытянутости эллипсоида $\xi = 1/e$ (e – эксцентриситет эллипса вращения) при разных значениях чисел l и m.

Постановка и решение задачи

В любой пространственно ограниченной среде всегда существует флуктуационное электромагнитное поле [7]. Спектр возможных возбуждений в такой системе определяется уравнением Максвелла и соответствующим данной задаче граничным условиям. В электростатическом приближении, для случая сфероида (рис. 1)

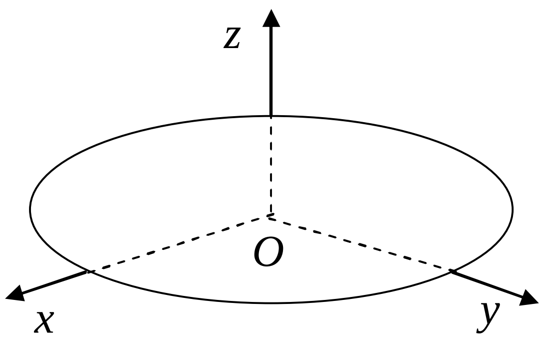

Рис. 1. Эллипсоид вращения (сфероид).

эти уравнения и граничные условия имеют вид [8]

$$\Delta V = 0, \ (\vec{E} = -grad\ V), \tag{1}$$

$$E_t^{(in)} = E_t^{(out)}; \ \varepsilon_{in} E_n^{in} = \varepsilon_{out} E_n^{out}, \tag{2}$$

где $V(x,y,z)$ – потенциал электрического поля в любой точке пространства (x,y,z), E_t^{in} и E_n^{in} – тангенциальная и нормальная к поверхности, составляющие электрического поля $\vec{E}$ внутри сфероида (in), а E_t^{out} и E_n^{out} – те же составляющие $\vec{E}$ вне сфероида (out). Исходя из симметрии задачи, ее решение будем искать в сфероидальной системе координат (ξ,η,φ) [9]. Декартовые (x,y,z) связаны с этими координатами формулами [9]

$$\begin{aligned} &x = f\,\xi\eta && 1 \le \xi \le \infty, \\ &y = f\,(\xi^2-1)^{1/2}\,(1-\eta^2)^{1/2}\cos\varphi && -1 \le \eta \le 1, \\ &z = f\,(\xi^2-1)^{1/2}\,(1-\eta^2)^{1/2}\sin\varphi && 0 \le \varphi < 2\pi, \end{aligned} \tag{3}$$

где f – фокусное расстояние большой полуоси эллипсоида вращения; соотношение (1) в ней принимает вид:

$$\frac{4}{f^2\left(\xi^2-\eta^2\right)}\left\{\frac{\partial}{\partial\xi}\left[\left(\xi^2-1\right)\frac{\partial V}{\partial\xi}\right]+\frac{\partial}{\partial\eta}\left[\left(1-\eta^2\right)\frac{\partial V}{\partial\eta}\right]+\frac{\xi^2-\eta^2}{\left(\xi^2-1\right)\left(1-\eta^2\right)}\frac{\partial^2 V}{\partial\varphi^2}\right\}=0 \tag{4}$$

Уравнение (4) допускает разделение переменных ξ,η,φ. Действительно, представляя решение для потенциалов в виде:

$$V(\xi,\eta,\varphi) = R(\xi)S(\eta)\Phi(\varphi) \tag{5}$$

и подставляя его в формулу (4), находим уравнение для функций $R(\xi), S(\eta), \Phi(\varphi)$.

$$\frac{d^2\Phi}{d\varphi^2}+m^2\Phi(\varphi)=0, \tag{6}$$

$$\frac{d}{d\xi}\left[\left(\xi^2-1\right)\frac{dR}{d\xi}\right]-\left(\frac{m^2}{\xi^2-1}+\lambda_{m,l}\right)R(\xi)=0, \tag{7}$$

$$\frac{d}{d\eta}\left[\left(1-\eta^2\right)\frac{dS}{d\eta}\right]-\left(\frac{m^2}{1-\eta^2}-\lambda_{m,l}\right)S(\eta)=0, \tag{8}$$

где $\lambda_{m,l}$ – параметр разделения.

Уравнения (7), (8) являются уравнениями для функции Лежандра I-го и II-го рода [9]. Эти функции имеют особенности при: $\xi=1; \xi\to\infty; \eta=\pm1$.

Исходя из физических соображений конечности потенциала V и ее первых производных в любой точке пространства следует, что $\lambda_{m,l}=l(l+1)$, где l и m целые числа, причем $l=1,2,\ldots,\infty$, а $m=-l,\ldots,0,\ldots,l$ [9]. Исходя из этих замечаний, решение уравнения (4) во внутренней (in) и внешней (out) областях пространства по отношению к поверхности эллипсоида можно записать в виде:

$$V_{in} = P_l^m(\xi)P_l^m(\eta)\left[A\cos m\varphi + B\sin m\varphi\right], \tag{9}$$

$$V_{out} = Q_l^m(\xi)P_l^m(\eta)\left[C\cos m\varphi + D\sin m\varphi\right]. \tag{10}$$

С учетом граничных условий (2) и формул (9), (10) находим:

$$\varepsilon_{in} \frac{P_l'^m(\xi_o)}{P_l^m(\xi_o)} = \varepsilon_{out} \frac{Q_l'^m(\xi_o)}{Q_l^m(\xi_o)}, \tag{11}$$

где штрих у полиномов Лежандра означает дифференциирование по ξ для конкретного сфероида $\xi = \xi_0$. Уравнение (11) является основным для нахождения частот поверхностных мод произвольного сфероида.

Рассмотрим металлический сфероид, расположенный в диэлектрической среде с независящей от чистоты ω и диэлектрической проницаемости $\varepsilon_{out} = \varepsilon_h$. Диэлектрическую функцию сфероида выбираем в друдевском виде [3].

$$\varepsilon_{in}(\omega) = \varepsilon_\infty - \frac{\Omega_p^2}{\omega^2}, \quad \nu \to 0 \tag{12}$$

где ε_∞ есть $\varepsilon_{in}(\omega)$ на больших частотах $(\omega \to \infty)$, а Ω_p - плазменная частота свободных электронов в металле.

Подставляя (12) в (11) получаем уравнение для нахождения спектра поверхностных плазмонов (ПП) в металлическом сфероиде в общем случае - ω_{lm}:

$$(1 - \frac{\omega_p^2}{\omega_{em}^2}) \frac{P_l'^m(\xi_o)}{P_l^m(\xi_o)} = x \frac{Q_l'^m(\xi_o)}{Q_l^m(\xi_o)}, \tag{13}$$

где $\omega_p^2 = \frac{\Omega_p^2}{\varepsilon_\infty}$, $x = \frac{\varepsilon_h}{\varepsilon_\infty}$, а ω_{em} – частоты поверхностых мод для металического сфероида.

В работе [5] рассмотрен частный случай, когда $x = 1$ и $l = 1, 2$.

Численные результаты

С использованием рекуррентных соотношений для полиномов Лежандра $P_l^m(\xi)$ и $Q_l^m(\xi)$ [10] нами была реализована численная процедура расчета зависимостей ПП сфероида $\omega_{lm}(\xi)$ от $\xi = 1/e$ (e – эксцентриситет эллипса вращения) для разных значений чисел l и m. Результаты расчетов показаны на рис. 2 и рис. 3.

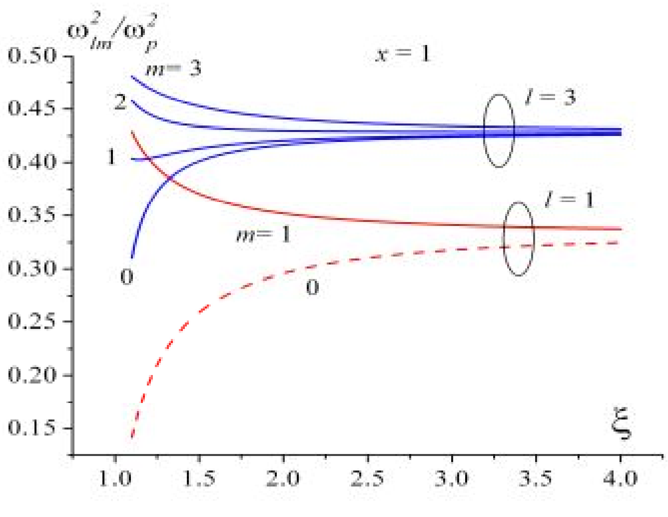

Рис. 2. Зависимость частот ПП (ω_{lm}) вытянутого сфероида от $\xi = 1/e$ для значений $l = 1$, $l = 3$ при $x = 1$ ($\varepsilon_h = \varepsilon_\infty = 1$).

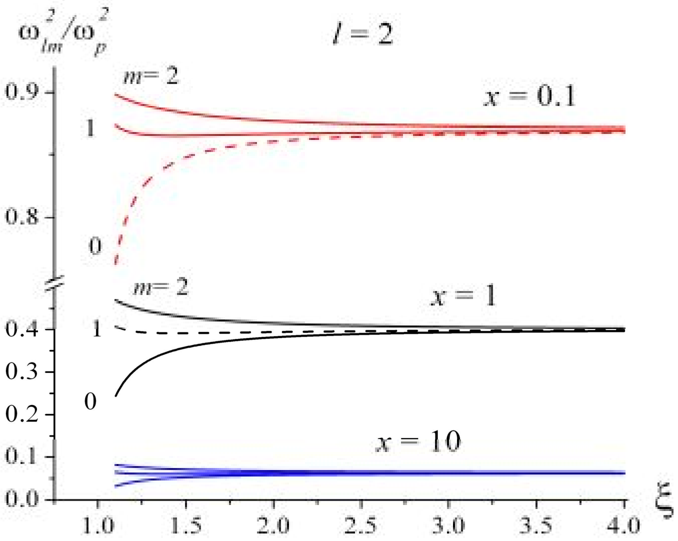

Рис. 3. Зависимость частот ПП (ω_{lm}) вытянутого сфероида от $\xi = 1/e$ для значений $l = 2$ при $x = 0,1$; $x = 1$; $x = 10$.

Обсуждение результатов. Выводы

В случае $x = 1$, для сфероида близкого по форме к шару $(\xi \to \infty)$ из (13) можно получить асимптотическое выражение для нахождения частот ПП (ω_{lm}):

$$\omega_{im}^2 = \omega_p^2 (\frac{l}{2l+1})(1 + \frac{1}{\xi_0^2}\alpha_{lm} + \frac{1}{\xi_0^4}\beta_{lm} + ...), \tag{14}$$

где

$$\alpha_{lm} = \frac{3m^2 - l^2 - l}{(2l+1)l(2l+3)}, \quad \beta_{lm} = \frac{3(6l^2m^2 + 6lm^2 - l^4 - 2l^3 + 2l^2 - 5m^4 - 10m^2 + 3l)}{l(2l-1)(2l+3)(2l-3)(2l+5)} \tag{15}$$

Как следует из рис. 1, 2, в отличии от частот поверхностных плазмонов шара $\omega_l^2 / \omega_p^2 = \dfrac{l\varepsilon_\infty}{l\varepsilon_\infty + (1+l)\varepsilon_h}$, частоты ω_{lm} существенно зависят от числа m (расщепление по числу m), причем при увеличении вытянутости сфероида $(\xi \to 1)$, это расщепление увеличивается. Интересным является и то, что при изменении параметра $x = \dfrac{\varepsilon_h}{\varepsilon_\infty}$, кривые $\omega_{lm}(\xi)$ смещаются вверх (вниз) при уменьшении (увеличении) x по сравнению с кривыми $\omega_{lm}(\xi)$ при $x = 1$. Это тем более важно потому, что для большинства металлов $x < 1$ (для серебра $\varepsilon_\infty = 4,5$; золото $\varepsilon_\infty = 10$) при $\varepsilon_h = 1$ (вакуум).

Полученные формулы для расчета частот ω_{lm} вытянутого элипсоида, легко обобщаються на случай сплюснутого элипсоида простой заменой ξ_0 на $i(\xi_0^2 - 1)^{1/2}$ [6]. Это следует из свойств полиномов Лежанда [10].

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке общего проекта НАН Украины и Российского фонда фундаментальных исследований (договор №28) и научного проекта «Моделирования процессов взаимодействия электромагнитного излучения с регулярными, стохастическими и фрактальными поверхностными структурами» программы НАН Украины «Наноструктурные системы, наноматериалы, нанотехнологии» (договор № 37/07-Н).

Литература
1. Theory of surface plasmons and surface-plasmon polaritons / J.M. Pitarke, V.M. Silkin, E.V. Chulkov, P.M. Echenique // Rep. Prog. Phys. – 2007. – V. 70. – P. 1 – 87.
2. Агранович В.М., Миллс Д.Л. Электромагнитные волны на поверхностях и границах раздела сред. – М.: Наука, 1985. – 526 с.
3. Борен К., Хафмен Д. Поглощение и рассеяние света малыми частицами. – М.: Мир, 1986. – 660 с.
4. Гигантское комбинационное рассеяние. – Пер. с англ. Под ред. Р. Ченг, Т. Фурмак. – М.: Мир, 1984. – 408 с.
5. Moussiax A., Ronveaux A., Lucas A. Surface plasmon oscilators for different geometrical shapes // Can. J. Phys. – 1977. – V. 55. – P. 1423.
6. Brako R., Hrncevic J., Sunjic M. International Centre for Theoretical Physics. Preprint 1C/75/8.
7. Бараш Ю.С., Гинзбург В.Л. Электромагнитные флуктуации в веществе и молекулярные (Ван-дер-ваальсовы) силы между телами // УФН. – 1975. – Т. 116, вып. 1.
8. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Электродинамика сплошных сред. – М.: Гостехиздат, 1957.
9. Морс Ф., Фешбах Г. Методы теоретической физики. – Т. 1-2, 1958.
10. Абрамовиц М., Стиган И. Справочник по специальным функциям: Пер. с англ. – М.: Наука, 1979. – 830 с.

SURFACES EXCITATIONS OF SPHEROID. GENERAL CASE

B.N. Gorshkov[1], L.G. Grechko[2], E.Yu. Grischuk[2]

[1]*Institute of physics National academy of sciences of Ukraine*
Prospect Nauky 46, 03039 Kyiv-039

[2]*Chuiko Institute of Surface Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine*
General Naumov Str. 17, 03164 Kyiv

In-process, in the electrostatic approaching, frequencies of superficial fashions (plasmons) of metallic ellipsoid of rotation are expected (spheroid) - ω_{lm}*. It is rotined that frequencies substantially depend on the excentricity of ellipse of rotation* (e) *and integers* $l,\ m\ (l=1,\ 2,...;\ m=-l,...,\ 0,...,\ +l)$*. Numeral calculations are conducted rotined that at a change oblongness of ellipsoid* $\xi = 1/e$ *in an interval* $1<\xi<4$ *the strong breaking up of frequencies of superficial plasmons is revealed on a number* m*. Also found out strong influence of inductivity of environment –* ε_h *and to the inductivity of spheroid on high-frequencies -* ε_∞ *on position of the crooked dependences* $\omega_{lm}(\xi)$*. In relation to the location of curves* $\omega_{lm}(\xi)$ *at* $x=1\ (x=\varepsilon_h/\varepsilon_\infty)$*, curves* $\omega_{lm}(\xi)$ *with diminishing (by an increase)* x *displaced upwards (downward) accordingly.*