

# ЭЛЕКТРОННЫЕ СОСТОЯНИЯ В МЕТАЛЛИЧЕСКИХ КЛАСТЕРАХ

*О. Н. Гадомский\*, А. С. Шалин*

*Ульяновский государственный университет  
432700, Ульяновск, Россия*

Поступила в редакцию 18 апреля 2006 г.

Рассмотрены излучательные переходы в металлических кластерах как квантовые переходы валентных электронов, взаимодействующих с окружающими валентными электронами и ионными остовами. Рассмотрение основано на решении уравнения Томаса – Ферми для валентных электронов в сферическом кластере. В рамках квазиклассического приближения определены квантовые состояния валентных электронов, значения энергии и дипольных моментов переходов. Показано, что частоты дипольных колебаний и дипольные моменты переходов сильно зависят от размеров кластера.

PACS: 36.40.Vz, 36.40.Cg, 36.40.Gk

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Оптическим свойствам атомных кластеров посвящено большое число теоретических и экспериментальных работ. При этом рассматриваются как небольшие кластеры, содержащие несколько атомов, так и большие, содержащие  $10^5$  и более атомов. Так, в работах [1, 2] наблюдается люминесценция малых кластеров из золота, в которых в зависимости от числа атомов в кластере изменяется частота перехода между квантоворазмерными состояниями электронов. В обзоре [3] собраны многочисленные экспериментальные данные о горячих больших кластерах, взаимодействующих с полем мощных световых импульсов.

Для описания оптических свойств металлических кластеров выделяются два теоретических подхода [4]. В первом из них взаимодействие между валентными электронами более существенно, чем их взаимодействие с ионными остовами, и оптические свойства кластеров определяются плазмонными колебаниями электронной подсистемы. Этот подход может быть применен, если спектр поглощения в кластерах имеет колоколообразную форму. Во втором теоретическом подходе большое внимание уделяется учету взаимодействия валентных электронов с ионными остовами. В этом случае излучательные

переходы в кластерах подобны излучательным переходам в отдельных атомах, так что спектр поглощения состоит из ряда уширенных спектральных линий. Рассматривая кластер как атомную систему, можно определить силы осцилляторов перехода, сравнивая теоретическую формулу с экспериментальным спектром поглощения. Как отмечено в работе [4], второй теоретический подход лучше совпадает с экспериментальными данными.

В работах [5, 6] на основе уравнения Томаса – Ферми решается граничная задача о движении электронов в металлических кластерах в поле ионных остовов. Получен закон дисперсии для частот дипольных колебаний валентных электронов и анализируется зависимость скалярного потенциала от координаты внутри и вне кластера. В данной статье с использованием результатов работ [5, 6] определены электронные состояния атомных металлических кластеров в рамках квазиклассического приближения.

Оптические свойства кластеров связаны с их электропроводностью. При исследовании ее свойств, включая процессы туннелирования, для металлических и полупроводниковых кластеров, квантовых точек, квантовых нитей большое внимание уделяется определению квантовых состояний электронов.

Проблеме туннельного распада квазистационарных состояний и оптическим переходам в системах различной природы посвящено множество моногра-

\*E-mail: qed\_group@mail.ru

фий, обзоров и научных статей [7–9]. В настоящее время получен ряд экспериментальных результатов, имеющих принципиальное значение в решении проблемы туннелирования электронов в мезоскопических системах. Так, в работе [10] наблюдались одиночные туннельные переносы между квантовой точкой и квантовым точечным контактом. Контакт емкостным образом был связан в этом эксперименте с квантовой точкой и проводимость в контакте увеличивалась на 1 %, если число электронов в квантовой точке изменялось на единицу. В другой экспериментальной работе [11] исследовалась система из двух квантовых точек в виде двумерного электронного газа на поверхности гетероструктуры GaAs/AlGaAs. Измерительная система в этом эксперименте позволяет определять число электронов проводимости в каждой квантовой точке. При этом использовалось микроволновое излучение для переброски отдельных электронов из одной квантовой точки в другую. Размеры квантовых точек в указанных системах порядка 200 нм.

Квантовые точки представляют собой небольшие (порядка 200 нм) проводящие области полупроводника, содержащие изменяемое количество электронов (от одного до тысяч) в дискретных энергетических состояниях. В работах [10, 11] фактически рассматриваются две граничные задачи. В первой из них рассматривается пара квантовых точек в контакте с диссипативной подсистемой. Во второй задаче рассматривается поведение квантовой точки на поверхности полупроводника. Для теоретического описания экспериментов [10, 11] в работе [7] определяются волновые функции и энергетический спектр электронов в квантовых точках и квантовых нитях.

Однако теоретический подход, выбранный в работе [7], содержит принципиальный недостаток. Взаимодействие двух квантовых точек между собой либо взаимодействие квантовой точки со средой — это граничные задачи электродинамики, в которых наряду с учетом граничных условий для волновой функции для электронов должны быть учтены граничные условия для напряженности электрического поля на соответствующих границах квантовых точек и поверхности среды. При туннелировании электрона изменяется, в общем случае, его энергетическое состояние, что приводит к квантовому переходу с излучением или поглощением радиочастотных фотонов. При учете диссипации необходимо рассматривать взаимодействие электронов с фононами. При решении граничных задач и эти поля должны подчиняться соответствующим граничным условиям. В работе [7] используется теоретический подход, в ко-

тором в поле заданного конфайнмента определяются волновые функции электронов. Однако при туннелировании электрона изменяется и поле конфайнмента, т. е. конфайнмент должен быть динамичным, а не стационарным. Учитывая то, что туннельные процессы сильно зависят от электронного энергетического спектра, потенциала конфайнмента, параметров внешнего поля и среды, последовательный учет граничных условий в рассматриваемых задачах является необходимым условием точного рассмотрения.

Данная статья посвящена разработке подхода, свободного от указанного недостатка, решению граничной задачи, в которой электроны внутри атомного кластера движутся в поле остальных электронов и ионных остовов. Для определенности будем рассматривать металлический кластер. В рамках квазиклассического приближения будут определены волновые функции электронов с учетом граничных условий, которые накладываются не только на волновые функции электронов, но и на скалярный потенциал центрального поля, в котором движется электрон.

## 2. ЧАСТОТЫ СОБСТВЕННЫХ ДИПОЛЬНЫХ КОЛЕБАНИЙ ЭЛЕКТРОННОГО ОБЛАКА КЛАСТЕРА В ПРИБЛИЖЕНИИ ТОМАСА – ФЕРМИ

Рассмотрим сферический нейтральный кластер, в котором содержатся  $n_A$  ионных остовов,  $a$  — радиус ионной сферы. Решая уравнение Томаса – Ферми для электростатического потенциала  $\varphi(r)$  в сферической системе координат, следуя процедуре, описанной в работе [3], получим следующее выражение для возможных частот собственных колебаний электронного облака:

$$\omega_0 = \omega_p \left\{ 1 - \frac{2}{k^2 a^2} + \frac{2 \operatorname{ctg}(ka)}{ka} \right\}^{1/2}, \quad (1)$$

где

$$k^2 = \frac{2\sqrt{8} m_e^{3/2} e^{5/2}}{\pi \hbar^3 \varepsilon} \varphi_0^{1/2},$$

$m_e$ ,  $e$  — масса и заряд электрона,

$$\varepsilon = 1 - \left( \frac{\omega_p}{\omega_0} \right)^2$$

— диэлектрическая проницаемость свободных электронов,  $\omega_p$  — плазменная частота,

$$\varphi_0 = \frac{(9\pi n_A)^{2/3} \hbar^2}{e a^2 m_e^{2/3}}.$$

При этом, как следует из решения уравнения Томаса–Ферми, в большей части ионной сферы, кроме узкой области вблизи ее поверхности, потенциал  $\varphi(r)$  постоянен и равен  $\varphi_0$ . Учитывая, что  $n_A = (4\pi/3)a^3N$ , где  $N$  — концентрация электронов, величина  $\varphi_0$  не зависит от размера кластера.

В пределе очень малого кластера  $ka \ll 1$  получим из (1) хорошо известную частоту Ми:  $\omega_0 = \omega_p/\sqrt{3}$  [12].

Иследуем формулу (1) на примере кластеров из атомов золота при различных значениях радиуса ионной сферы  $a$ . Кулоновская энергия взаимодействия ближайших электронов  $e^2/r_w = 14.49 \cdot 10^{-12}$  эрг, где  $r_w$  — радиус Вигнера–Зейтца, а энергия Ферми  $E_F = 8.8 \cdot 10^{-12}$  эрг. Следовательно, обменное взаимодействие, ответственное за установление границы Ферми, и кулоновское взаимодействие сравнимы по величине, что указывает на то, что валентные электроны золотого кластера являются существенно квантовой системой. Однако то, что кулоновская энергия больше энергии Ферми, позволяет применить приближение Томаса–Ферми, пренебрегая обменным взаимодействием электронов. Для золота плазменная частота  $\omega_p = 13.7 \cdot 10^{15}$  рад/с, концентрация валентных электронов  $N = 5.9 \cdot 10^{22}$  см $^{-3}$ ,  $e\varphi_0 = 8.85 \cdot 10^{-12}$  эрг,  $k^2 = -3.17 \cdot 10^{16} \varepsilon^{-1}$  см $^{-2}$ . Для собственных частот  $\omega_0$ , принадлежащих видимому оптическому диапазону, хорошо выполняется условие  $ka \gg 1$  для больших золотых кластеров. Как следует из формулы (1), спектр частот  $\omega_0$  в оптическом диапазоне существенно зависит от радиуса ионной сферы. Так, при  $a = 7.5$  нм в оптическом диапазоне от 400 нм до 800 нм получим дискретный спектр из 7 резонансов. При увеличении радиуса ионной сферы в два раза смещение резонансов в область больших длин волн составляет около 10 нм. При еще большем увеличении частотный спектр приближается к эквидистантному. Так, при  $a = 40$  нм в оптическом диапазоне образуются 28 резонансов с приблизительно одинаковым смещением частот по всему оптическому спектру.

При  $a = 7.5$  нм в ультрафиолетовой области получается квазинепрерывный спектр вблизи плазменной частоты  $\omega_p$ . В инфракрасной области образуются 7 резонансов. При этом минимальное значение длины волны равно 6533 нм.

Таким образом, при рассмотрении малых монокроматических колебаний электронного облака внутри кластера имеется набор плазменных резонансов в видимой части оптического спектра, частоты которых зависят от радиуса нейтрального сферического

кластера. Отметим, что в работе [13] также получен дискретный набор плазменных резонансов в кластере, один из которых соответствует поверхностному плазмону с частотой  $\omega \approx \omega_p/\sqrt{3}$ , а остальные — объемным плазмонам с частотами  $\omega > \omega_p$ . В случае металлического кластера эти частоты располагаются в ультрафиолетовой области спектра. В данной статье нас интересуют колебания электронного облака в видимом диапазоне длин волн и, как следует из уравнения Томаса–Ферми, такие колебания содержатся в формуле (1).

### 3. КВАЗИКЛАССИЧЕСКОЕ ДВИЖЕНИЕ ВАЛЕНТНОГО ЭЛЕКТРОНА В ЦЕНТРАЛЬНО-СИММЕТРИЧНОМ ПОЛЕ АТОМНОГО КЛАСТЕРА

Определим одноэлектронные волновые функции валентных электронов в кластере, которые соответствуют дискретным уровням энергии (1). Движение их происходит в центрально-симметричном поле  $U(r)$ , свойства которого определяются решением уравнения Томаса–Ферми [3].

Рассмотрим квазиклассический случай при движении частиц с большими импульсами в потенциальном поле с малым градиентом [14]. При этом необходимо учесть граничные условия в точках поворота, в которых электрон останавливается и начинает двигаться в обратном направлении,  $r = a$ . Условие квазиклассичности представим следующим образом:

$$\frac{\hbar^3 l(l+1)}{p^3} \frac{1}{r^3} \ll 1, \quad (2)$$

где  $p$  — импульс электрона. В центрально-симметричном поле волновая функция электрона представляется следующим образом:

$$\Psi(r, \theta, \varphi) = \frac{1}{r} R(r) Y_{lm}(\theta, \varphi),$$

где  $\theta, \varphi$  — полярные углы,  $(1/r)R(r)$  — радиальная функция,  $Y_{lm}(\theta, \varphi)$  — сферическая функция,  $l, m$  — орбитальное и магнитное квантовые числа. Функция  $R(r)$  удовлетворяет уравнению

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{d^2 R}{dr^2} + \left[ U(r) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2r^2 m_e} \right] R = ER,$$

где  $E$  — энергия электрона. Поэтому среднее значение энергии электрона в состоянии  $R(r)$  имеет вид

$$\langle E \rangle = \int_0^\infty \left\{ \frac{p^2}{2m_e} + \frac{\hbar^2}{2m_e} \left[ \frac{l(l+1)}{r^2} + \frac{2m_e}{\hbar^2} U(r) \right] R^2 \right\} dr. \quad (3)$$

Нормированная функция  $R(r)$  в квазиклассическом приближении с учетом граничных условий записывается как

$$R(r) = \sqrt{\frac{2\omega_0 m_e}{\pi p}} \sin \left( \frac{1}{\hbar} \int_a^r p dr \right), \quad (4)$$

где  $\omega_0$  — частота классического периодического движения, различная для разных уровней энергии. Волновая функция (4) соответствует случаю, когда классически доступная область ограничена при  $r = a$  бесконечно высокой потенциальной стенкой, так что радиальная волновая функция за пределами области при  $r > a$  обращается в нуль [14].

Зависимость импульса электрона от  $r$  в выражении (4) определим из следующего равенства:

$$-\hbar\omega_0 = \frac{p^2}{2m_e} - e\varphi_0 + \frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{l(l+1)}{r^2}. \quad (5)$$

Чтобы определить связь собственных частот  $\omega_0$  с орбитальным квантовым числом, учтем, что  $\langle E \rangle = -\hbar\omega_0/2$  и подставим (4) в формулу (3). Тогда после соответствующих вычислений получим следующую формулу при  $l \neq 0$ :

$$-\frac{1}{2} = \frac{\sqrt{m_e(-\hbar\omega_0 + e\varphi_0)}}{\sqrt{2}\pi\hbar} \times \left[ \sqrt{a^2 - b_l^2} - \sqrt{r_l^2 - b_l^2} \right] \left( 1 - \frac{e\varphi_0}{-\hbar\omega_0 + e\varphi_0} \right), \quad (6)$$

где введено обозначение

$$\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2m_e(-\hbar\omega_0 + e\varphi_0)} = b_l^2. \quad (7)$$

При этом величина

$$r_l = \Delta_l b_l < a, \quad \Delta_l > 1, \quad (8)$$

определяет минимальное значение радиуса  $r$ , при котором средняя энергия электрона остается действительной величиной. Как будет показано ниже, величина  $r_l$  не зависит от квантового числа  $l$ , но зависит от  $\omega_0$ . Фактически величина  $r_l$  определяет толщину приповерхностного слоя кластера, в котором движение электрона становится квазиклассическим. При  $r < r_l$  волновая функция (4) убывает экспоненциально в сторону малых значений  $r$ .

Рассмотрим отдельно случай  $l = 0$ . Поскольку функция  $U(r) = -e\varphi_0$  удовлетворяет условию квазиклассичности, радиальная функция (4) при  $l = 0$ , когда центробежная энергия отсутствует, будет квазиклассической во всем объеме кластера. Подставляя (4) в (3), получим следующее равенство:

$$-\frac{\hbar}{2} = \frac{a}{2\pi} \sqrt{2m_e(-\hbar\omega_0 + e\varphi_0)} - e\varphi_0 \frac{am_e}{\pi} \frac{1}{\sqrt{2m_e(-\hbar\omega_0 + e\varphi_0)}}. \quad (9)$$

Это равенство позволяет определить те частоты, при которых электрон в кластере находится в состояниях с нулевым значением орбитального квантового числа.

Будем рассматривать наиболее интересный для оптических переходов в кластере случай малых значений орбитального квантового числа. При таких значениях хорошо выполняется условие квазиклассичности (2).

Для кластеров из атомов золота при  $a = 7.5$  нм получим следующие численные значения физических величин с помощью формул (6), (9). Основное состояние кластера соответствует длине волны  $\lambda_0 = 6533$  нм. Соответствующее значение частоты  $\omega_0 = 0.247 \cdot 10^{15}$  рад/с удовлетворяет с высокой точностью уравнению (9). Это означает, что основное состояние кластера соответствует квантовому состоянию с  $l = 0$ . Как следует из формул (6)–(8), толщина приповерхностного слоя кластера зависит от частоты оптического резонанса. Так, при  $\lambda_0 = 423$  нм имеем  $\Delta_l b_l = 7.16 \cdot 10^{-7}$  см, а при  $\lambda_0 = 715$  нм толщина слоя определяется величиной  $\Delta_l b_l = 6.81 \cdot 10^{-7}$  см. Соответствующие толщины приповерхностных слоев кластера равны  $a - \Delta_l b_l = 0.34, 0.69$  нм. При этом произведение  $\Delta_l b_l$  зависит от  $l$ . В пределах погрешности, определяемой отношением  $(b_l/a)^2 \approx 0.02\%$ , значение  $l = 1$  удовлетворяет уравнению (6) при всех значениях  $\omega_0$ , соответствующих оптическим резонансам. Это означает, что разрешены электрические дипольные переходы из основного состояния во все возбужденные дискретные состояния оптического диапазона длин волн. При этом вероятности соответствующих квантовых переходов зависят от дипольных моментов, которые будут вычислены ниже.

Определим также угловую часть волновой функции электрона в кластере, следуя работе [14]. Сферическая функция имеет вид  $Y_{lm} = \Phi_m(\varphi)\Theta_{lm}(\theta)$ , где

$$\Phi_m(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2}\pi} \exp(im\varphi).$$

Определим функцию  $\Theta_{lm}(\theta)$  для случая  $m = 0$  в квазиклассическом приближении, когда квантовое число  $l$  удовлетворяет условиям

$$\theta l \gg 1, \quad (\pi - \theta)l \gg 1.$$

Нормированная волновая функция  $\Theta_{l0}(\theta)$  имеет вид

$$\Theta_{l0}(\theta) = i^l \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{\sin \left[ \left( l + \frac{1}{2} \right) \theta \right]}{\sqrt{\sin \theta}}.$$

Аналогичным образом могут быть определены и функции  $\Theta_{lm}(\theta)$  при отличных от нуля значениях магнитного квантового числа.

Уравнение (6) допускает и другие значения орбитального квантового числа. Это означает, что в кластере могут быть реализованы переходы более высокой мультипольности.

#### 4. ДИПОЛЬНЫЕ МОМЕНТЫ ПЕРЕХОДА МЕЖДУ ЭЛЕКТРОННЫМИ СОСТОЯНИЯМИ В КЛАСТЕРАХ

Вычислим теперь матричные элементы  $\mathbf{d}_{ab}$  оператора дипольного момента электрона  $\mathbf{d} = e\mathbf{r}$  с помощью функций (4) и соответствующих им угловых частей, где

$$\mathbf{d}_{ab} = \int \Psi_a^* e\mathbf{r} \Psi_b dV, \quad (10)$$

$\Psi_a$  — волновая функция возбужденного состояния, а  $\Psi_b$  — основного. Будем предполагать, что энергии состояний, для перехода между которыми вычисляется матричный элемент, не близки друг к другу, так что последний не сводится к компоненте Фурье от величины  $\mathbf{d}$ . Непосредственное вычисление матричного элемента  $\mathbf{d}_{ab}$  с помощью квазиклассических волновых функций осложнено тем, что в силу экспоненциального (с большой мнимой экспонентой) характера волновых функций подынтегральное выражение оказывается быстроосциллирующей функцией. Точное вычисление этой величины можно провести, следуя методу, описанному в работе [14], либо численным методом. Приближенное вычисление матричного элемента можно сделать, если учесть, что электрон в кластере в основном находится в приповерхностном слое, где роль центробежной энергии невелика. Тогда можно считать, что импульсы не зависят от координаты  $r$ , и в рамках такого приближения радиальная часть дипольного момента перехода равна

$$\mathbf{d}_{ab} = \mathbf{z} i^{l_a} i^{l_b} \frac{2m_e e}{\pi} \frac{\sqrt{\omega_a \omega_b}}{\sqrt{p_a p_b}} \times \int_{r_a}^a \sin \left( \frac{p_a}{\hbar} r \right) \sin \left( \frac{p_b}{\hbar} r \right) r dr. \quad (11)$$

Здесь  $\mathbf{z}$  — единичный вектор в направлении оси квантования  $z$ . Дипольный момент перехода направлен вдоль оси  $z$  в силу того, что магнитное квантовое число в состояниях  $a$  и  $b$  равно нулю. Угловой интеграл отличен от нуля при выполнении правила отбора  $|l_a - l_b| = 1$ . Нижним пределом интегрирования в правой части (11) является величина  $r_a = \Delta_{l_a} b_{l_a}$ , которая зависит от частоты оптического резонанса и определяет толщину приповерхностного слоя. Мы предполагаем, что квантовые переходы происходят между основным состоянием с  $l = 0$  и возбужденными состояниями кластера с  $l = 1$ .

В таблице приведены результаты численного расчета длин волн оптических резонансов в кластере из атомов золота при некоторых радиусах ионной сферы и соответствующие дипольные моменты перехода валентных электронов из основного в возбужденные состояния. Важным параметром оптических переходов является толщина приповерхностного слоя  $a - r_a$ , где импульсы электронов  $p_a$  и  $p_b$  не зависят от координаты  $r$ . В этом слое, толщина которого зависит от частоты  $\omega_a$  возбужденного состояния электрона, они находятся с наибольшей вероятностью. Вероятность обнаружения электрона в глубине кластера экспоненциально убывает при  $r < r_a$ . При этом толщина слоя  $a - r_a$  значительно больше толщины слоя, в пределах которого следует учитывать зависимость скалярного потенциала  $\varphi$  от  $r$ . Это свойство было учтено нами при определении зависимости импульса электронов от координаты  $r$  с помощью равенства (5).

Существует феноменологический подход, позволяющий приближенно вычислить частоту оптических колебаний электронов в макроскопическом кластере с помощью уравнения  $\epsilon' + 2 = 0$ , где  $\epsilon'$  — действительная часть диэлектрической проницаемости массивного вещества, из которого состоит кластер [15]. В данной статье представлен теоретический подход, позволяющий описать поведение электронов в кластерах с помощью волновых функций (4). При этом формулы (1), (6), (9) позволяют определить свойства энергетического спектра кластеров в зависимости от их размеров. Как следует из этих формул, а также из формулы (11), частоты колебаний электронов в различных диапазонах длин волн, а также дипольные моменты переходов сильно зави-

Параметры оптических переходов в кластерах из атомов золота

$a = 7.5$ нм																	
$\lambda_a$ , нм	423	453	487	528	577	638	715										
$p_a$ , $10^{-20}$ Г·см/с	8.7	9.0	9.3	9.6	9.9	10.2	10.5										
$r_a$ , нм	7.16	7.13	7.08	7.04	6.98	6.90	6.81										
$p_b$ , $10^{-20}$ Г·см/с	10.52																
$\lambda_b$ , нм	6533																
$ d_{ab} $ , $10^{-17}$ ед. СГСЭ	1.13	1.53	2.95	2.80	0.62	4.32	3.17										
$a = 15$ нм																	
$\lambda_a$ , нм	404	413	426	440	455	470	488	507	527	539	573	600	631	665	702	745	793
$p_a$ , $10^{-20}$ Г·см/с	7.2	7.4	7.6	7.7	7.9	8.1	8.2	8.4	8.6	8.7	8.9	9.0	9.2	9.4	9.5	9.7	9.8
$r_a$ , нм	10.23	10.21	10.19	10.16	10.14	10.11	10.08	10.05	10.02	10.0	9.95	9.90	9.85	9.80	9.74	9.67	9.60
$p_b$ , $10^{-20}$ Г·см/с	11.82																
$\lambda_b$ , нм	15770																
$ d_{ab} $ , $10^{-17}$ ед. СГСЭ	0.99	3.30	2.26	0.50	1.71	2.69	1.75	6.77	3.18	6.12	4.68	1.47	0.72	0.67	2.97	5.59	0.56

сят от размеров кластера.

### 5. СДВИГ МАКСИМУМА РАССЕЯНИЯ СВЕТА ПРИ ИЗМЕНЕНИИ РАЗМЕРА СФЕРИЧЕСКОГО КЛАСТЕРА

Покажем, что дипольные моменты переходов в кластере могут быть получены из анализа спектров рассеяния света изолированными кластерами.

Применим метод интегродифференциальных уравнений для расчета полей в волновой и ближней зонах при взаимодействии изолированного металлического кластера с полем внешнего излучения. Этот метод апробирован нами при решении различных задач оптики [16, 17]. Напряженность электрического поля  $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$  в произвольной точке наблюдения  $\mathbf{r}$  удовлетворяет уравнению

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}_l(\mathbf{r}, t) + \int_V \text{rot rot } N \frac{\mathbf{d}(\mathbf{r}', t - R'/c)}{R'} dV' + \int_V \text{rot rot } N_0 \alpha_0 \frac{\mathbf{E}(\mathbf{r}', t - R'/c)}{R'} dV'. \quad (12)$$

Здесь  $N_0$ ,  $\alpha_0$  — концентрация и поляризуемость ионов в кластере,  $c$  — скорость света в вакууме,  $V$  — объем кластера, дифференцирование ведется по координатам точки наблюдения,  $\mathbf{E}_l$  — напряженность

электрического поля внешней волны,  $N$  — концентрация валентных электронов,  $R' = |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$ ,  $\mathbf{r}'$  — координата, по которой выполняется интегрирование,  $\mathbf{d}$  — квантовомеханическое среднее индуцированного дипольного момента. Будем считать, что  $\mathbf{d} = \mathbf{X} \exp(-i\omega t)$ , где  $\omega$  — частота поля внешнего излучения, а величина  $\mathbf{X}$  удовлетворяет системе уравнений:

$$\frac{\partial \mathbf{X}}{\partial t} = -i\Delta \mathbf{X} - \frac{2i}{\hbar} w |\mathbf{d}_0|^2 \mathbf{E}_0 - \frac{1}{T_2'} \mathbf{X}, \quad (13a)$$

$$\frac{\partial w}{\partial t} = \frac{i}{\hbar} (\mathbf{X}^* \cdot \mathbf{E}_0 - \mathbf{X} \cdot \mathbf{E}_0^*) - \frac{1}{T_1} (w - w_0), \quad (13б)$$

где  $\Delta = \omega_0 - \omega$ ,  $\mathbf{E}_{0j}$  — действующее поле в точке  $\mathbf{r}'_j$  без множителя  $\exp(-i\omega t)$ ,  $\omega_0$  — частота кластера, соответствующая переходу валентного электрона из основного в возбужденное состояние,  $\mathbf{d}_0$  — дипольный момент перехода,  $w$  — инверсия валентного электрона,  $w_{0j}$  — равновесное значение инверсии,  $T_2'$  и  $T_1$  — времена фазовой и энергетической релаксации. Инверсия электрона представляет собой разность вероятностей обнаружения электрона в основном и возбужденном состояниях. В поле малоинтенсивного оптического излучения можно считать, что инверсия мало отличается от равновесного значения, равного  $-1$ . Уравнения (12), (13) зависят друг от друга и позволяют описать самосогласованное взаимодействие кластера с полем внешнего из-

лучения. Целью решения граничной задачи является получение полей внутри и вне кластера, а также вычисление индуцированных дипольных моментов валентных электронов  $\mathbf{d}(\mathbf{r})$  в различных точках наблюдения внутри кластера.

Рассмотрим взаимодействие кластера с полем непрерывного оптического излучения в течение времени, значительно превышающего времена релаксации  $T'_2$  и  $T_1$ . В этом случае процесс индуцирования локальных дипольных моментов в кластере и процессы релаксации компенсируют друг друга и величины  $\mathbf{X}$ ,  $w$  перестают зависеть от времени. При выполнении условий стационарности  $\dot{\mathbf{X}} = 0$ ,  $\dot{w} = 0$  система уравнений (13) сводится к системе алгебраических уравнений. Кроме того, при  $w = -1$  достаточно использовать уравнение (13а), из которого следует

$$\mathbf{X} = -w\alpha\mathbf{E}_0, \quad (14)$$

где квантовая поляризуемость

$$\alpha = \frac{2|\mathbf{d}_0|^2}{\hbar} \frac{1}{\Delta + i/T'_2}, \quad (15)$$

$\mathbf{d}_0$  — дипольный момент перехода электрона.

Решение системы уравнений (12), (13) для точек наблюдения внутри кластера будем искать в следующем виде:

$$\mathbf{Q} = \mathbf{Q}_0 \frac{\sin(k_0\tilde{n}r)}{r}, \quad (16)$$

где  $\mathbf{Q}_0$  — постоянный вектор,  $k_0 = \omega/c$ ,  $\tilde{n}$  — комплексный показатель преломления кластера,  $\mathbf{Q}(\mathbf{r})$  удовлетворяет уравнению

$$\nabla^2\mathbf{Q} + \tilde{n}^2k_0^2\mathbf{Q} = 0 \quad (17)$$

и равенству

$$N\mathbf{d} = (\tilde{n}^2 - 1)k_0^2\mathbf{Q} \exp(-i\omega t). \quad (18)$$

Для вычисления поля внутри кластера необходимо определить внутренний геометрический фактор  $a_T$  с помощью следующих равенств:

$$\begin{aligned} \int_V \text{rot rot } N \frac{\mathbf{d}}{R} dV' &= \exp(-i\omega t) a_T N \mathbf{X}(0) = \\ &= \exp(-i\omega t) (\tilde{n}^2 - 1) k_0^2 \times \\ &\times \left( \text{rot rot } \int_V \mathbf{Q} G(R) dV' - \frac{8\pi}{3} \mathbf{Q} \right), \quad (19) \end{aligned}$$

где

$$G(R) = \exp(ik_0R)/R,$$

а оператор  $\text{rot rot}$  вынесен за знак интеграла с помощью математической леммы [12]. Вычисление объемного интеграла проведем с помощью теоремы Грина, переходя к поверхностным интегралам. Опуская промежуточные выкладки, получим из (19):

$$\begin{aligned} a_T &= \frac{4\pi}{3} - \frac{4\pi}{3} \exp(ik_0a) \times \\ &\times \left\{ \cos(k_0a\tilde{n}) + \frac{i}{\tilde{n}} \sin(k_0a\tilde{n}) + \right. \\ &\left. + \frac{1}{k_0a\tilde{n}} \sin(k_0a\tilde{n}) \right\}. \quad (20) \end{aligned}$$

Аналогичным образом вычислим геометрический фактор  $\hat{a}_R$ , помещая точку наблюдения вне кластера:

$$\begin{aligned} \int_V \text{rot rot } N \frac{\mathbf{d}}{R} dV' &= \exp(-i\omega t) \hat{a}_R N \mathbf{X}(0) = \\ &= -4\pi A \exp(-i\omega t) \text{rot rot } \mathbf{Q}_0 \frac{\exp(ik_0r)}{r}, \quad (21) \end{aligned}$$

где

$$A = \tilde{n} \cos(k_0\tilde{n}a) \sin(k_0a) - \cos(k_0a) \sin(k_0\tilde{n}a), \quad (22)$$

$r$  — расстояние от центра сферического кластера до точки наблюдения.

Используя пробное решение (16), можно вывести формулу для показателя преломления кластера:

$$\frac{\tilde{n}^2 - 1}{\tilde{n}^2 + 2} = \frac{4\pi}{3} (N_0\alpha_0 - wN\alpha). \quad (23)$$

При выполнении условия  $k_0a \ll 1$  имеем приближенные равенства:

$$a_T \approx -\frac{4\pi}{3} - 4\pi i k_0 a, \quad A \approx \frac{a^3 k_0^3}{3} \tilde{n} (\tilde{n}^2 - 1). \quad (24)$$

Применение этого приближения ведет к тому, что геометрические факторы  $\hat{a}_R$  и  $a_T$  слабо зависят от показателя преломления  $\tilde{n}$ .

Поле в волновой зоне при  $k_0r \gg 1$  с помощью полученных выражений представим в следующем виде:

$$\begin{aligned} \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) &= \mathbf{E}_I(\mathbf{r}, t) + 4\pi \frac{a^3}{3} k_0^2 (N\alpha + N_0\alpha_0) \times \\ &\times \exp(-i\omega t) \exp(ik_0r) \frac{1}{r} \times \\ &\times [\mathbf{E}_0 - (\mathbf{E}_0 \cdot \mathbf{n})\mathbf{n}], \quad (25) \end{aligned}$$

где  $\mathbf{E}_{0I}$  — амплитуда внешней волны,  $\mathbf{n} = \mathbf{r}/r$ ,  $\mathbf{E}_0$  — напряженность электрического поля в центре сферического кластера. С помощью этой формулы можно анализировать экспериментальные спектры однократного рассеяния света сферическими наночастицами [18].

Электрическое поле в центре сферического кластера связано с внешним полем как

$$\mathbf{E}_0 = \frac{\mathbf{E}_{0I}}{1 - (N\alpha + N_0\alpha_0)a_T}. \quad (26)$$

Действующее (микроскопическое) поле  $\mathbf{E}_0$  в центре кластера вычислено с помощью уравнения (12) и соотношений (19).

Предположим, что оптические свойства металлического кластера в основном определяются движением валентных электронов. Это означает, что  $N_0\alpha_0 \ll N\alpha$ . Запишем индуцированный дипольный момент кластера следующим образом:

$$\begin{aligned} \mathbf{P}_c &= VN\alpha_{eff}\mathbf{E}_{micro} = \\ &= \frac{N\alpha V}{1 - a_T N\alpha} \frac{\mathbf{E}_{macro}}{1 - \frac{4\pi}{3} \frac{N\alpha}{1 - a_T N\alpha}}, \end{aligned} \quad (27)$$

учитывая связь между микроскопическим полем  $\mathbf{E}_{micro}$  и макроскопическим полем  $\mathbf{E}_{macro}$ :

$$\mathbf{E}_{micro} = \frac{\mathbf{E}_{macro}}{1 - \frac{4\pi}{3} N\alpha_{eff}}. \quad (28)$$

Соотношения (27) позволяют определить поляризуемость кластера в области изолированного резонанса  $\omega_0$  как

$$\alpha_c = \frac{N(\alpha_0^2/\hbar)V}{\omega_0 - \omega + i/T_2}, \quad (29)$$

где

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_2'} + \frac{4\pi}{3} N \frac{d_0^2}{\hbar} \frac{\omega}{c} a \quad (30)$$

— ширина резонанса, зависящая от радиуса кластера и частоты внешнего излучения.

Максимум рассеяния света изолированным кластером в области изолированного резонанса определим из равенства

$$\frac{d|\alpha_c|^2}{d\omega} = 0,$$

что позволяет определить закон смещения максимума рассеяния как

$$\omega_{max}^{sca}(0) = \frac{\omega_0 - (S/T_2')(a/c)}{1 + S^2(a/c)^2}, \quad (31)$$

где

$$S = \frac{4\pi}{3} N \frac{d_0^2}{\hbar}.$$

Как показано выше, в сферическом нейтральном кластере образуется серия оптических спектральных линий, число которых зависит от радиуса кластера. Введем в рассмотрение эффективную силу осциллятора

$$f = 2m_e\omega_0 d_0^2/\hbar e^2,$$

приходящуюся на один валентный электрон, так что сумма сил осцилляторов данного спектра, состоящего из нескольких линий, равна  $NVf$ , т. е.

$$\sum_a f_{ba} = NVf, \quad (32)$$

где  $f_{ba}$  — силы осцилляторов, определяемые с помощью соответствующих дипольных моментов перехода  $d_{ab}$  и частот перехода

$$\omega_{ab} = 2\pi c \frac{\lambda_b - \lambda_a}{\lambda_a \lambda_b}.$$

Используя численные значения этих величин для золотого кластера, при  $a = 7.5$  нм получим  $d_0 = 4.36 \cdot 10^{-18}$  ед. СГСЭ. Подставляя это значение  $d_0$  в закон смещения (31), будем иметь хорошее согласие с поведением максимума рассеяния света, наблюдаемым в экспериментальной работе [18], где радиусы коллоидных частиц из золота изменялись в диапазоне от  $a = 7.5$  нм до  $a = 15$  нм.

Итак, в данной статье предложено последовательное решение граничной задачи оптики металлических кластеров с учетом размерного квантования. Использование метода Томаса–Ферми для расчета потенциалов внутри и вне кластеров привело к возникновению дискретного спектра резонансных частот в видимом оптическом диапазоне, тогда как, к примеру, феноменологическая модель дает всего одно значение. Применение указанного подхода к описанию экспериментов по рассеянию света указывает на его адекватность. Присутствие в экспериментальных зависимостях всего одного ярко выраженного пика объясняется сильным уширением спектральных линий различных резонансов, приводящим к их слиянию.

В заключение авторы выражают признательность В. Д. Кревчику за обсуждение полученных результатов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Zheng, C. Zhang, and R. M. Dickson, Phys. Rev. Lett. **93**, 077402 (2004).
2. J. I. Gonzales, T.-H. Lee, M. D. Barnes, Y. Antoku, and R. M. Dickson, Phys. Rev. Lett. **93**, 147402 (2004).
3. В. П. Крайнов, М. Б. Смирнов, УФН **170**, 969 (2000).



4. Б. М. Смирнов, Х. Вайделе, ЖЭТФ **116**, 1903 (1999).
5. V. V. Kresin, Phys. Rep. **220**, 1 (1992).
6. М. Б. Смирнов, В. П. Крайнов, ЖЭТФ **115**, 2014 (1999).
7. А. А. Овчинников, Ю. И. Дахновский, В. Д. Кривчик, М. Б. Семенов, А. К. Арынгазин, *Принципы управляемой модуляции низкоразмерных структур*, Изд. УНЦДО, Москва (2003).
8. А. И. Ларкин, Ю. Н. Овчинников, Письма в ЖЭТФ **37**, 322 (1983).
9. И. Имри, *Введение в мезоскопическую физику*, Физматлит, Москва (2002).
10. L. M. K. Vandersypen, J. M. Elzerman, R. N. Schouten et al., Appl. Phys. Lett. **85**, 4394 (2004).
11. J. M. Elzerman, R. Hanson, J. S. Greidanus et al., Physica E **25**, 135 (2004).
12. М. Борн, Э. Вольф, *Основы оптики*, Наука, Москва (1973).
13. А. М. Быстров, В. Б. Гильденбург, ЖЭТФ **127**, 478 (2005).
14. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Квантовая механика*, Наука, Москва (1973).
15. Г. В. Розенберг, *Оптика тонкослойных покрытий*, Физматлит, Москва (1958).
16. О. Н. Гадомский, УФН **170**, 1145 (2000).
17. О. Н. Гадомский, С. В. Сухов, *Оптика наноструктур*, Изд. УлГУ, Ульяновск (2005).
18. В. А. Богатырев, Л. А. Дыкман, Б. Н., Н. Г. Хлебцов, Опт. и спектр. **96**, 139 (2004).