

ЭФФЕКТ ОПТИЧЕСКОГО ПРОСВЕТЛЕНИЯ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО МОНОСЛОЯ И ГРАНИЦЫ РАЗДЕЛА ДВУХ СРЕД

О. Н. Гадомский, А. С. Шалин*

*Ульяновский государственный университет
432700, Ульяновск, Россия*

Поступила в редакцию 1 декабря 2006 г.

Показано, что в структурированном монослое наночастиц на границе раздела вакуум – полубесконечная среда присутствуют несколько параметров ближнепольного взаимодействия наночастиц, которые эффективно управляют отражательной способностью границы, изменяя ее от 0 до 1. Получены формулы для амплитуд напряженности электрического поля внутри и вне наноструктурного слоя с учетом периодического расположения наночастиц. Получено условие идеального просветления границы подстилающей среды, при котором отражательная способность границы стремится к нулю в широком диапазоне длин волн видимого оптического диапазона.

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

1. ВВЕДЕНИЕ

Теория оптических свойств коллоидных растворов и полупрозрачных гранулированных металлических пленок была разработана Максвелл-Гарнеттом [1, 2]. Основная идея заключалась в том, что малые коллоидные частицы металла, вкрапленные в диэлектрик, можно подобно молекулам диэлектрика рассматривать как диполи, поэтому коллоидная среда должна вести себя как диэлектрик с измененными оптическими постоянными. Справедливость этой идеи не вызывает сомнений, и в настоящее время она вновь привлекает к себе внимание в связи с так называемыми метаструктурными системами [3, 4]. Примером трехмерного коллоида с хаотическим распределением наночастиц является коллоидное золото, которое характеризуется соответствующими спектрами рассеяния и экстинкции, зависящими от радиуса наночастиц [5]. Для объяснения оптических свойств таких систем, а также гранулированных оптических покрытий с хаотическим распределением частиц [1, 2] был введен эффективный комплексный показатель преломления, зависящий от фактора заполнения и поляризуемости изолированных частиц. Как показано в работе [3], при рас-

смотрении оптических свойств протяженных сред, составленных из пар взаимодействующих наночастиц, также может быть введен эффективный показатель преломления среды, но зависящий уже от эффективной поляризуемости наночастиц с учетом фактора заполнения и параметров их ближнепольного взаимодействия. Применение такого показателя преломления для описания отражения и пропускания оптического излучения на границе полубесконечной метаструктурной среды привело к образованию характерных седловидных зависимостей отражательной способности от длины волны и размеров наночастиц. При этом отражательная и пропускательная способности границы изменяются от нуля до единицы в зависимости от параметров ближнепольного взаимодействия наночастиц. Это позволило сделать вывод о возможности широкополосного оптического просветления упорядоченных наноструктурных систем.

Данная статья посвящена исследованию нанокристаллов, представляющих собой периодические структуры в виде монослоя наночастиц. При этом постоянные решетки сравнимы с размерами наночастиц, что существенно отличает эти системы от коллоидных растворов, в которых среднее расстояние между наночастицами значительно больше постоян-

*E-mail: qed_group@mail.ru

ных решетки в нанокристаллах. Как будет показано в этой статье, в нанокристаллах, в отличие от трехмерного коллоида [5], следует учитывать оптическое ближнепольное взаимодействие наночастиц, которое кардинальным образом изменяет их оптические свойства. Постоянные решетки в нанокристаллах значительно меньше постоянных решетки в фотонных или глобулярных кристаллах [6–8], поэтому в нанокристаллах при оптических частотах суперпозиция волн, рассеянных отдельными наночастицами кристалла, приводит к оптическому преломлению, а не к брэгговской дифракции, как это имеет место в фотонных кристаллах [6–8].

Тонким и сверхтонким пленкам из атомов и молекул посвящено большое число теоретических и экспериментальных работ. Важное место в оптике этих систем занимает проблема переходного слоя на поверхности диэлектриков. Экспериментальное обнаружение переходного слоя было связано с прецизионными измерениями отражения света под углом Брюстера на плоских поверхностях жидких диэлектриков в отсутствие инородных атомов и молекул [9, 10]. Теории переходного слоя были посвящены работы [11–13], однако эти теории не позволили удовлетворительно объяснить экспериментальные значения эллиптичности в поляризации отраженного света. Решение проблемы переходного слоя было достигнуто лишь в работах [14, 15] спустя более ста лет после первого обнаружения аномалий в законах отражения и преломления света. Объяснение этих аномалий было дано в работах [14, 15] на основе эффекта ближнего поля [16] с использованием адекватного теоретического подхода. Таким образом, теоретический подход [14–16] получил соответствующую апробацию, что позволяет применить его для разработки новых методов исследования и предсказания новых физических эффектов.

Применение метода интегродифференциальных уравнений [16] позволяет описать прецизионные эксперименты в оптической ближнепольной микроскопии. Так, в работе [17] было дано удовлетворительное объяснение экспериментальных данных [18], полученных при исследовании взаимодействия зонда с поверхностью диэлектрика, содержащей островковые пленки. Зонд аппроксимировался сферической наночастицей и в работе [17] было показано, что при взаимодействии зонда с образцом возникают оптические ближнепольные резонансы, которые и объясняют спектр оптического сигнала.

При теоретическом описании монослоя из наночастиц в ряде работ [19, 20] применяется обобщенная теория Ми. Хотя решение, предложенное Ми,

получено для дифракции на одной сфере, оно может быть распространено и на системы из любого количества взаимодействующих частиц путем введения формализма $3j$ -символов и символов Клебша–Гордана, позволяющих учесть многократность и когерентность рассеяния света на нанокластерах в упомянутых структурах. В данной работе учет указанных факторов проводится в дипольном приближении.

Нами предлагается микроскопический подход для описания оптических свойств структурированного монослоя из одинаковых сферических наночастиц, позволяющий вычислять оптические поля внутри и вне наночастиц, в различных точках наблюдения внутри и вне слоя, в волновой и ближней зонах по отношению к поверхности, проходящей через центры наночастиц. При разработке теоретического подхода, представленного в данной статье, использован опыт решения различных граничных задач [16, 21].

Особое внимание в данной статье уделено влиянию самодействия наночастиц на оптические свойства наноструктурного слоя. Как будет показано ниже, наличие фактора a_T в эффективной поляризуемости наночастиц приводит к существенному смещению частоты собственных колебаний электронов в наночастице, а также к уширению резонансной линии наночастицы, зависящему от ее размера. Аналогичный эффект самодействия имеет место и в других физических ситуациях [22–24]. Так, при расчете излучения индуцированного точечного диполя на оптической частоте ω мы рассматриваем общее решение волнового уравнения для напряженности электрического поля диполя, пользуясь функцией Грина для свободного пространства

$$G_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0, \omega) = \left(1 + \frac{c^2}{\omega^2} \nabla \nabla\right) \frac{\exp\{i\omega|\mathbf{r} - \mathbf{r}_0|/c\}}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_0|},$$

где \mathbf{r} — радиус-вектор точки наблюдения, \mathbf{r}_0 — радиус-вектор, определяющий положение диполя, c — скорость света в вакууме. В результате, наряду с собственной изотропной поляризуемостью α диполя приходим к следующей эффективной поляризуемости α_{eff} [22]:

$$\alpha_{eff}(\omega) = \left[1 - \frac{\omega^2}{c^2} G_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0, \omega)\right]^{-1} \alpha(\omega).$$

Как будет показано ниже, аналогичный вид имеет и эффективная поляризуемость сферической наночастицы, при этом роль собственной поляризуемости выполняет поляризуемость валентного электрона в металлическом кластере. При этом максимум

$\alpha_{eff}(\omega)$ соответствует перенормированной частоте, существенно отличающейся от собственной частоты ω_0 , при которой максимальное значение приобретает собственная поляризуемость α . Радиационное смещение собственной частоты экситона также обнаруживается в одиночной квантовой яме [23]. Отличительной особенностью радиационного смещения частоты собственных колебаний электронов в наночастице является зависимость этого смещения от их концентрации в кластере, что приводит к значительному увеличению смещения по сравнению с указанными в работах [22, 23]. В данной статье рассматривается физическая ситуация, при которой радиационное смещение может быть обнаружено в макроскопическом масштабе при отражении света от наноструктурного слоя на границе раздела двух сред. Случай двух взаимодействующих наносфер с учетом их самодействия рассмотрен в работе [24] для объяснения многократного рассеяния света в ближней зоне.

2. ОСНОВНЫЕ УРАВНЕНИЯ

Рассмотрим граничную задачу, в которой внешняя плоская волна \mathbf{E}_I с амплитудой \mathbf{E}_{0I} , волновым вектором \mathbf{k}_0 и частотой ω взаимодействует с поверхностью Σ полубесконечной оптической среды и слоем наночастиц (рис. 1). В качестве плоскости падения выберем плоскость xz . Будем рассматривать оптическую среду как непрерывную, опираясь на концепцию непрерывного диэлектрика [2, 16], пренебрегая пока эффектом ближнего поля, связанного с учетом дискретно распределенных диполей в окрестности точек наблюдения внутри среды и вблизи ее по-

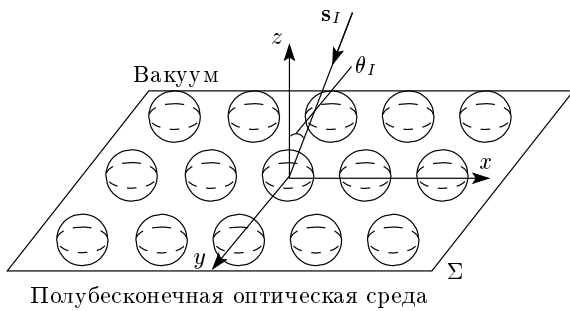


Рис. 1. Расположение векторов в граничной задаче: Σ — поверхность полубесконечной среды, s_I — вектор вдоль направления распространения внешней волны, θ_I — угол падения, xz — плоскость падения

верхности. Уравнение распространения оптической волны в рассматриваемой граничной задаче представим следующим образом:

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}_I(\mathbf{r}, t) + \int_V \text{rot rot} \frac{\mathbf{P}(\mathbf{r}', t - R/c)}{R} dV' + \sum_{j=1}^{p_0} \int_{V_j} \text{rot rot} N_j \frac{\mathbf{p}_j(\mathbf{r}'_j, t - R'_j/c)}{R'_j} dV'_j + \sum_{j=1}^{p_0} \int_{V_j} \text{rot rot} N_0 \alpha_0 \frac{\mathbf{E}(\mathbf{r}'_j, t - R'_j/c)}{R'_j} dV'_j, \quad (1)$$

где $R = |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$, \mathbf{r} — радиус-вектор точки наблюдения внутри или вне среды, \mathbf{r}' — радиус-вектор точки интегрирования внутри среды, V_j — объемы наночастиц, V — объем подстилающей среды, p_0 — число наночастиц в слое, $R'_j = |\mathbf{r} - \mathbf{r}'_j|$, \mathbf{r}'_j — радиус-вектор точки внутри j -й наночастицы, \mathbf{P} — вектор поляризации среды. Будем считать для определенности, что наночастицы представляют собой металлические кластеры, в которых N_j — концентрации валентных электронов, \mathbf{p}_j — индуцированные дипольные моменты валентных электронов, а N_0 , α_0 — концентрация и поляризуемость ионных остовов в наночастицах. Дифференцирование в уравнении (1) проводится по координатам точки наблюдения. Если точка наблюдения находится внутри среды или частицы, то необходимо для устранения расходимости исключить из области интегрирования малую область в ее окрестности.

Пусть квантовомеханические средние индуцированных дипольных моментов валентных электронов в наночастицах представляются как

$$\mathbf{p}_j = \mathbf{X}_j \exp(-i\omega t), \quad (2)$$

где величины \mathbf{X}_j удовлетворяют уравнениям для связанных квантовых диполей:

$$\frac{\partial \mathbf{X}_j}{\partial t} = -i\Delta_j \mathbf{X}_j - \frac{2i}{\hbar} w_j |\mathbf{d}_{0j}|^2 \mathbf{E}_{0j} - \frac{1}{T'_{2j}} \mathbf{X}_j, \quad (3a)$$

$$\frac{\partial w_j}{\partial t} = \frac{i}{\hbar} (\mathbf{X}_j^* \mathbf{E}_{0j} - \mathbf{X}_j \mathbf{E}_{0j}^*) - \frac{1}{T_{1j}} (w_j - w_{0j}). \quad (3b)$$

Здесь $\Delta_j = \omega_{0j} - \omega_j$, \mathbf{E}_{0j} — действующее поле в точке \mathbf{r}'_j без множителя $\exp(-i\omega t)$, ω_{0j} — частота кластера, соответствующая переходу валентного электрона из основного состояния в возбужденное, ω — частота внешнего излучения, \mathbf{d}_{0j} — дипольный момент перехода, w — инверсия валентного электрона, w_{0j} — равновесное значение инверсии, T'_{2j} и T_{1j} — времена фазовой и энергетической релаксаций. Инверсия электрона представляет собой разность вероятностей обнаружения электрона в основном и возбужденном состояниях.

Вывод уравнений (3) дан в работах [14–17] для системы двухуровневых атомов, взаимодействующих между собой в поле внешнего оптического излучения в квазиклассическом приближении. На основе этих уравнений были теоретически предсказаны оптические размерные резонансы, которые с нашей точки зрения играют важную роль в задачах одноатомной оптической ближнепольной микроскопии, при исследовании динамики атомов в лазерном поле, квантового компьютера. Применение уравнений (3) для металлических кластеров основано на том, что в спектре валентных электронов можно выделить изолированные оптические резонансы и рассматривать их как двухуровневые частицы. При этом действующие поля \mathbf{E}_{0j} внутри металлических кластеров, как будет показано ниже, отличаются от действующих полей в случае точечных атомов.

Уравнения (3) и (1) зависят друг от друга и позволяют описать самосогласованное взаимодействие наночастиц в слое и атомов в подстилающей среде.

Исследуем взаимодействие слоя наночастиц и среды в поле непрерывного излучения в течение времени, значительно превышающего времена релаксации T'_{2j} и T_{1j} . В этом случае процесс индуцирования локальных дипольных моментов в частицах и процессы релаксации компенсируют друг друга и величины \mathbf{X}_j , w_j перестают зависеть от времени. Тогда уравнения (3) представляют собой в общем случае систему $2p_0$ нелинейных алгебраических уравнений

$$\begin{aligned} X_1^m &= \alpha_{eff1}^m E_{0I}^m = -\frac{w_1 \alpha_1 [(a_{T2} b_2 - 1) - a_{R2}^m b_2 e^{i\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{R}_{12}} e^{ik_0 R_{12}}]}{e^{2ik_0 R_{12}} a_{R1}^m a_{R2}^m b_1 b_2 - (a_{T1} b_1 - 1)(a_{T2} b_2 - 1)} E_{0I}^m, \\ X_2^m &= \alpha_{eff2}^m E_{0I}^m = -\frac{w_2 \alpha_2 [(a_{T1} b_1 - 1) - a_{R2}^m b_2 e^{i\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{R}_{12}} e^{ik_0 R_{12}}]}{e^{2ik_0 R_{12}} a_{R1}^m a_{R2}^m b_1 b_2 - (a_{T1} b_1 - 1)(a_{T2} b_2 - 1)} E_{0I}^m, \end{aligned} \quad (5)$$

где введены следующие обозначения:

$$b_1 = N_0 \alpha_0 - w_1 N_1 \alpha_1, \quad b_2 = N_0 \alpha_0 - w_2 N_2 \alpha_2,$$

а также квантовые поляризуемости

$$\alpha_j = \frac{|\mathbf{d}_{0j}|^2}{\hbar} \frac{1}{\Delta_j - i/T'_{2j}}, \quad (6)$$

$m = x, y, z$.

Эффективные поляризуемости α_{effj}^m в формулах (5) определяют локальные дипольные моменты валентных электронов в наночарах. Отметим, что $\alpha_{effj}^x \neq \alpha_{effj}^{y,z}$, при этом вектор \mathbf{R}_{12} расположен вдоль оси x . Это означает, что ближнепольное взаимодействие наночастиц приводит к анизотропии оптических свойств наночастиц и разные компоненты индуцированных дипольных моментов можно индуци-

ровать с помощью соответствующей поляризации внешнего поля.

для величин \mathbf{X}_j , w_j зависящих от действующих полей \mathbf{E}_{0j} . В данной статье ограничимся пока решением задачи в линейном приближении, когда векторы \mathbf{P} и \mathbf{p}_j являются линейными функциями действующих полей.

3. БЛИЖНЕПОЛЬНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СФЕРИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ В ПОЛЕ ОПТИЧЕСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Определим параметры ближнепольного взаимодействия наночастиц на примере двух сферических наночастиц в свободном пространстве. Действующие поля в точках \mathbf{r}'_1 и \mathbf{r}'_2 внутри частиц 1 и 2 представим следующим образом:

$$\begin{aligned} (1 - N_0 \alpha_0 \tilde{a}_{T1}) \mathbf{E}_{01} &= \mathbf{E}_{0I} \exp(i\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{r}'_1) + \\ &+ \mathbf{X}_2 \exp(ik_0 R_{12}) \hat{a}_{R2} N_2 + \\ &+ \mathbf{X}_1 \hat{a}_{T1} N_1 + N_0 \alpha_0 \hat{a}_{R2} \mathbf{E}_{02} \exp(ik_0 R_{12}), \\ (1 - N_0 \alpha_0 \tilde{a}_{T2}) \mathbf{E}_{02} &= \mathbf{E}_{0I} \exp(i\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{r}'_2) + \\ &+ \mathbf{X}_2 \hat{a}_{T2} N_2 + \mathbf{X}_1 \exp(ik_0 R_{12}) \hat{a}_{R1} N_1 + \\ &+ N_0 \alpha_0 \hat{a}_{R1} \mathbf{E}_{01} \exp(ik_0 R_{12}), \end{aligned} \quad (4)$$

где \hat{a}_{Rj} и \hat{a}_{Tj} — геометрические факторы, смысл которых поясним ниже, $k_0 = \omega/c$, R_{12} — расстояние между центрами наночастиц.

Выражения (4) для действующих полей внутри сферических наночастиц получены с помощью уравнения (1) при $p_0 = 2$.

Подставим выражения (4) в уравнения (3а) при $j = 1, 2$. Решение данной системы имеет вид

Эффективные поляризуемости в формуле (5) зависят от инверсий w_j валентных электронов в наночарах, поэтому в общем случае эти эффективные поляризуемости являются нелинейными функциями напряженности электрического поля в местах расположения наночаров. Однако, как показывает исследование формул с учетом уравнений (3б), в малоинтенсивных внешних полях даже при малых расстояниях между наночарами можно использовать линейное приближение, при котором инверсии w_j мало отличаются от равновесного значения -1 , а локальные дипольные моменты \mathbf{p}_1 и \mathbf{p}_2 валентных электронов являются линейными функциями действующих полей \mathbf{E}_{01} и \mathbf{E}_{02} .

Условие применимости линейного приближения в непрерывных оптических полях, когда $\dot{\omega}_j = \dot{\mathbf{X}}_j = 0$, можно вывести из уравнений (3). Оно имеет вид

$$(2|\mathbf{d}_{0j}||\mathbf{E}_{0j}|/\hbar)^2 T_{1j}T_{2j} \ll 1.$$

Геометрические факторы a_{Rj}^m и a_{Tj} вычислим, следуя методу из работы [17], в котором вектор поляризации наночастиц $N_j\mathbf{p}_j$ аппроксимируется функцией $\mathbf{Q}_j = \mathbf{Q}_{0j} \sin(k_0 n_j r)/r$, где r — расстояние от центра сферической наночастицы до точки наблюдения внутри другой наночастицы, n_j — комплексный показатель преломления j -й наночастицы, \mathbf{Q}_{0j} — постоянный вектор. При $k_0 a_j \ll 1$ (a_j — радиус наночастицы) получим следующие формулы:

$$\begin{aligned} a_{Tj} &= -\frac{4\pi}{3} \left(1 + i\frac{\omega}{c}a_j\right), \\ a_{Rj}^x &= \frac{4\pi}{3} a_j^3 \left(\frac{2}{R_{12}^3} - \frac{2i\omega}{cR_{12}^3}\right), \\ a_{Rj}^{y,z} &= \frac{4\pi}{3} a_j^3 \left(-\frac{1}{R_{12}^3} + \frac{i\omega}{cR_{12}^2} + \frac{\omega^2}{c^2 R_{12}}\right). \end{aligned} \quad (7)$$

Геометрический фактор a_{Rj}^m учитывает взаимодействия между валентными электронами и ионными остовами, принадлежащими разным наночастицам, и позволяет вычислять электрическое поле в любой точке наблюдения вне наночастиц. Чтобы вычислить геометрический фактор a_{Tj} , необходимо поместить точку наблюдения внутри j -й наночастицы. Тогда с помощью функций \mathbf{Q}_j объемный интеграл в уравнении (1), соответствующий этой наночастице, может быть преобразован в поверхностные интегралы по внешней поверхности наночастицы и по внутренней поверхности, окружающей точку наблюдения. Геометрический фактор a_{Rj}^m вычисляется с помощью аналогичной процедуры, но при этом точка наблюдения находится за пределами наночастицы и поэтому интеграл по внутренней поверхности отсутствует.

Геометрический фактор a_{Tj} учитывает взаимодействия между валентными электронами и ионными остовами внутри наночастицы. При этом деполяризующее поле и поле Лорентца для сферической наночастицы компенсируют друг друга. Происхождение действительной части a_{Tj} в формуле (7) связано с процедурой выноса оператора rot rot за знак интеграла в уравнении (1) в соответствии с математической леммой [2]. Физический смысл геометрического фактора a_{Tj} заключается в том, что валентные электроны и ионные остовы в наночастице испытывают обратное влияние оптического поля, т. е.

наличие фактора a_{Tj} связано с эффектом самодействия поля. Отметим при этом, что данный эффект принципиально отличается от релятивистского эффекта самодействия, вызванного торможением излучения [25], в котором выполняется условие малости сил торможения по сравнению с действующей на заряд внешней силой. Эффект самодействия, связанный с a_{Tj} , приводит к тому, что максимум эффективной поляризуемости (5) изолированной наночастицы, когда $a_{Rj}^m \rightarrow 0$, смещается в ультрафиолетовую область по сравнению с максимумом квантовой поляризуемости (6), находящимся в видимом оптическом диапазоне. Действительно, эффективная поляризуемость валентных электронов изолированной наночастицы с учетом эффекта самодействия, согласно формулам (5), имеет вид (индекс суммирования j опущен)

$$\alpha_{eff} = \frac{|\mathbf{d}_0|^2/\hbar}{\omega_0 - \omega - a_{TN}|\mathbf{d}_0|^2/\hbar}. \quad (8)$$

Поляризуемости (8), (6) следует отличать от поляризуемости α_c изолированного металлического кластера, которая обнаруживается, например, в экспериментах по рассеянию света изолированными наночастицами. Для определения величины α_c , запишем следующее равенство:

$$\mathbf{p}NV = \frac{N\alpha V}{1 - a_{TN}\alpha} \frac{\mathbf{E}_I}{1 - \frac{4\pi}{3} \frac{N\alpha}{1 - a_{TN}\alpha}}, \quad (9)$$

где \mathbf{p} — индуцированный дипольный момент валентного электрона в кластере, V — объем кластера, N — концентрация валентных электронов. Здесь использовано известное соотношение между микроскопическим и макроскопическим полями [2]. В результате получим следующую формулу для поляризуемости кластера:

$$\alpha_c = \frac{N|\mathbf{d}_0|^2/\hbar}{\omega_0 - \omega - i/T_2} V, \quad (10)$$

где

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_2'} - \frac{4\pi}{3} N \frac{|\mathbf{d}_0|^2}{\hbar} \frac{\omega}{c} a \quad (11)$$

— ширина резонанса изолированного кластера.

Максимум интенсивности рассеяния света изолированными частицами определим из равенства $(d/d\omega)|\alpha_c|^2 = 0$, что дает следующий закон смещения частоты $\omega_{max}^{sca}(a)$ максимальной интенсивности рассеяния по отношению к собственной частоте ω_0 кластера:

$$\omega_{max}^{sca}(a) = \frac{\omega_0 + Sa/T_2'c}{1 + (Sa/c)^2}, \quad (12)$$

где

$$S = \frac{4\pi}{3} N \frac{|\mathbf{d}_0|^2}{\hbar}.$$

При учете взаимодействия между двумя сферическими наночастицами, находящимися на расстоянии R_{12} друг от друга при выполнении условия $R_{12} \ll \lambda$, где λ — длина волны внешнего излучения, получим следующие формулы, определяющие максимумы рассеяния света:

$$[\omega_{max}^{sca}(a)]_x = \frac{\omega_0 + S \frac{a}{c} \frac{1}{T_2'} - 2S \frac{a^3}{R_{12}^3}}{1 + (Sa/c)^2}, \quad (13a)$$

$$[\omega_{max}^{sca}(a)]_{y,z} = \frac{\omega_0 + S \frac{a}{c} \frac{1}{T_2'} + S \frac{a^3}{R_{12}^3}}{1 + (Sa/c)^2}, \quad (13b)$$

в которых учтена только кулоновская часть взаимодействия между частицами. Формула (13a) определяет максимум рассеяния света в случае, когда вектор поляризации внешнего излучения направлен вдоль оси \mathbf{R}_{12} , соединяющей центры сферических наночастиц, а формула (13b) определяет максимум рассеяния света парой наночастиц, когда вектор поляризации внешней волны перпендикулярен вектору \mathbf{R}_{12} . Таким образом, формулы (12), (13) определяют законы смещения и расщепления спектра рассеяния света при изменении радиуса наночастиц. Они хорошо согласуются с экспериментальными данными работ [5, 26], в которых исследуется рассеяние света изолированными наночастицами и парами взаимодействующих наночастиц.

4. ОПТИЧЕСКИЕ ПОЛЯ ВНУТРИ И ВНЕ НАНОСТРУКТУРНОГО СЛОЯ

Рассмотрим идеальный нанокристалл, представляющий собой систему сферических наночастиц, на поверхности полубесконечной оптической среды (рис. 1). Предположим, что нанокристалл является бесконечным в плоскости xy и напряженности действующих полей удовлетворяют условию периодичности:

$$\mathbf{E}_{0j} = \mathbf{E}_0 \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_j), \quad (14)$$

где $i, j = 1, 2, \dots, p_0$, \mathbf{r}_j — радиус-вектор центра j -й наночастицы относительно начала координат. Для идеального наноструктурного слоя волновой вектор \mathbf{q} имеет компоненты $(\mathbf{q}_x, 0, 0)$, где $\mathbf{q}_x = -k_0 \sin \theta_I$, θ_I — угол падения. Условие (14) известно как принцип параллельной трансляционной симметрии [27, 28].

Рассмотрим случай s -поляризации волн. Введем обозначения $E_{0\perp}$, $E_{\perp}^{(0)}$, T_{\perp} для амплитуд соответственно волны внутри слоя, внешней волны и прошедшей через слой волны. Помещая точку наблюдения \mathbf{r} в центр одной из наночастиц слоя и применяя условие периодичности (14), получим в соответствии с уравнением (1) следующее равенство:

$$E_{0\perp} = \frac{E_{\perp}^{(0)} - c_{\perp} T_{\perp}}{1 - a_T N \alpha - A_{\perp} N \alpha}, \quad (15)$$

где

$$c_{\perp} = \frac{1}{2} \frac{\sin(\theta_I - \theta_T)}{\cos \theta_I \sin \theta_T}, \quad (16)$$

θ_T — угол преломления,

$$A_{\perp} = \frac{4\pi}{3} a^3 \sum_j \exp(ik_0 |\mathbf{r} - \mathbf{r}_j|) \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_j) \times \\ \times \left\{ \left(\frac{3}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_j|^5} - \frac{3ik_0}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_j|^4} - \frac{k_0^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_j|^3} \right) (y - y_j)^2 - \right. \\ \left. - \left(\frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_j|^3} - \frac{ik_0}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_j|^2} - \frac{k_0^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_j|} \right) \right\}. \quad (17)$$

В сумме учтены все слагаемые, кроме слагаемого, соответствующего полю наночастицы, находящейся в точке наблюдения \mathbf{r} . Влияние наночастицы, находящейся в точке наблюдения, учтено с помощью фактора a_T . Вывод формулы (15) проведен с помощью метода Эвальда–Озеена [2], позволяющего перейти от объемного интеграла в уравнении (1) к поверхностному по всей поверхности полубесконечной подстилающей среды. При этом вектор поляризации подстилающей среды $\mathbf{P} = (\tilde{n}^2 - 1)k_0^2 \mathbf{Q}$, где \tilde{n} — показатель преломления среды, \mathbf{Q} — функция координат, удовлетворяющая уравнению Гельмгольца

$$\nabla^2 \mathbf{Q} + \tilde{n}^2 k_0^2 \mathbf{Q} = 0$$

и условию поперечности $\text{div} \mathbf{Q} = 0$. Применение теоремы Грина позволяет преобразовать объемный интеграл в уравнении (1) по координатам в подстилающей среде к следующему поверхностному интегралу:

$$\mathbf{I}_{\Sigma} = \int_{\Sigma} \left\{ \mathbf{Q} \frac{\partial G}{\partial \nu'} - G \frac{\partial \mathbf{Q}}{\partial \nu'} \right\} dS', \quad (18)$$

где ν' — внешняя нормаль к поверхности среды Σ , $G = \exp(ik_0 R)/R$, а координата \mathbf{r} точки наблюдения находится внутри наноструктурного слоя. Как показано в работе [2], поверхностный интеграл (18) может быть точно вычислен для точек наблюдения в ближней зоне и результат вычислений имеет вид

$$\mathbf{I}_{\Sigma} = -2\pi \frac{\sin(\theta_I - \theta_T)}{\cos \theta_I \sin \theta_T} \mathbf{Q}_0 \exp(ik_0 \mathbf{r} \cdot \mathbf{s}), \quad (19)$$

где постоянный вектор \mathbf{Q}_0 определяет амплитуду преломленной волны $\mathbf{T} = 4\pi k_0^2 \mathbf{Q}_0$, а единичный вектор \mathbf{s} имеет компоненты $s_x = -\sin\theta_I$, $s_y = 0$, $s_z = -\cos\theta_I$. Для точек наблюдения \mathbf{r} вне среды оператор rot rot в уравнении (1) может быть вынесен за знак интеграла и, применяя его к выражению (19), получим после несложных вычислений формулу (15).

Аналогичным образом определим амплитуду отраженной волны, поляризованной перпендикулярно плоскости падения xz , проводя в уравнении (1) необходимые преобразования. Поместим точку наблюдения вне наноструктурного слоя в волновой зоне, когда $k_0 z \gg 1$. Тогда амплитуда s -поляризованной отраженной волны может быть определена из следующего равенства:

$$R_{\perp} = E_{0\perp} N\alpha B_{\perp} - c_{\perp} T_{\perp}, \quad (20)$$

где

$$B_{\perp} = \frac{4\pi}{3} a^3 \exp(-ik_0 z) \sum_j \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_j) \times \left\{ \left(\frac{3}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}_j|^5} - \frac{3ik_0}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}_j|^4} - \frac{k_0^2}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}_j|^3} \right) (y-y_j)^2 - \left(\frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}_j|^3} - \frac{ik_0}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}_j|^2} - \frac{k_0^2}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}_j|} \right) \right\} \times \exp(ik_0|\mathbf{r}-\mathbf{r}_j|). \quad (21)$$

Поместим теперь точку наблюдения внутрь подстилающей среды в волновой зоне по отношению к нанокристаллическому слою. После необходимых преобразований в уравнении (1) получим следующее равенство:

$$a_{\perp} T_{\perp} = E_{\perp}^{(0)} + E_{0\perp} N\alpha C_{\perp}, \quad (22)$$

где

$$a_{\perp} = \frac{1}{2} \frac{\sin(\theta_I + \theta_T)}{\cos\theta_I \sin\theta_T}, \quad (23)$$

а величина C_{\perp} определяется формулой, аналогичной (21), если считать, что точка наблюдения расположена внутри среды при выполнении условия $k_0 z \gg 1$. Следует заметить, что равенство (22) соответствует видоизмененному математическому выражению теоремы погашения, известной из метода Эвальда–Озеена [2]. Отличие заключается лишь в том, что в формуле (22) роль внешнего поля играет величина $E_{\perp}^{(0)} + E_{0\perp} N\alpha C_{\perp}$. Тогда, следуя этому методу, в уравнении (1) можно выделить члены, определенные в точках наблюдения внутри подстилающей среды, которые дают формулу Лорентц–Лоренца [2] для показателя преломления

подстилающей среды. Остальные члены уравнения (1) после перехода от объемного интеграла к поверхностному для точек наблюдения внутри среды образуют формулу (22).

Учитывая связь между квантовой и эффективной поляризуемостями, которая определяется уравнениями (3а), (15), получим следующую формулу для эффективной поляризуемости валентных электронов в наночастицах наноструктурного слоя:

$$\alpha_{eff} = \frac{\alpha}{1 - a_T N\alpha - A_{\perp} N\alpha}. \quad (24)$$

Подставим выражение (15) в (22) и после некоторых преобразований запишем следующую формулу:

$$T_{\perp} = E_{\perp}^{(0)} \frac{1 + N\alpha_{eff} C_{\perp}}{a_{\perp} + N\alpha_{eff} C_{\perp} c_{\perp}}. \quad (25)$$

Используя эту формулу, получим с помощью равенства (20) следующее выражение:

$$R_{\perp} = E_{\perp}^{(0)} \left(N\alpha_{eff} B_{\perp} - \frac{c_{\perp}(1 + N\alpha_{eff} B_{\perp})(1 + N\alpha_{eff} C_{\perp})}{a_{\perp} + N\alpha_{eff} C_{\perp} c_{\perp}} \right). \quad (26)$$

Формулы (25), (26) определяют амплитуды плоских волн в волновой зоне по отношению к наноструктурному слою соответственно в подстилающей среде и в вакууме. В предельном случае $N\alpha_{eff} B_{\perp} \rightarrow 0$, $N\alpha_{eff} C_{\perp} \rightarrow 0$ эти формулы совпадают с френелевскими формулами для чистой поверхности полубесконечной среды. Наличие наноструктурного слоя, как будет показано ниже, сильно изменяет характер отражения и преломления внешней волны.

4.1. Решеточные суммы

Вычислим решеточные суммы, входящие в полученные выше формулы. Для этого можно использовать метод Лорентца, согласно которому наночастицы, находящиеся вблизи точки наблюдения, считаются распределенными дискретно, а более далекие наночастицы — непрерывно, и их влияние может быть учтено путем перехода к интегрированию. Такой подход использовался, например, при описании свойств эффекта ближнего поля в атомарных или молекулярных сверхтонких пленках [16, 21]. Однако, если распределение наночастиц является строго регулярным, то можно использовать иной способ, примененный в ряде работ [27–30].

Если точка наблюдения находится вне наночастицы, как это имеет место в формуле (21), то эту

формулу можно привести к виду, более удобному для проведения численных расчетов. Учитывая, что функция, описывающая поле диполей, является периодической с периодом решетки, она может быть разложена в ряд Фурье по векторам обратной решетки. Запишем следующее равенство:

$$\begin{aligned} \mathbf{V} &= \frac{4\pi}{3} a^3 \exp(-ik_0 z) \times \\ &\times \sum_j [\nabla \times [\nabla \times \mathbf{n}_0]] \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) G(|\mathbf{r} - \mathbf{r}_j|) = \\ &= \sum_{p,q=-\infty}^{\infty} \mathbf{A}_{pq}(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}), \end{aligned} \quad (27)$$

где $\mathbf{n}_0 = \mathbf{E}_0/|\mathbf{E}_0|$,

$$G = \frac{\exp(ik_0|\mathbf{r} - \mathbf{r}_j|)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_j|}$$

— функция Грина,

$$\begin{aligned} \mathbf{A}_{pq}(\mathbf{r}) &= -\frac{4\pi}{3} a^3 \exp(-ik_0 z) \frac{2\pi i}{|\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2|} \times \\ &\times [\mathbf{k}_{pq} \times [\mathbf{k}_{pq} \times \mathbf{n}_0]] \frac{\exp[i(\mathbf{k}_{pq} - \mathbf{q}) \cdot \mathbf{r}]}{\kappa_{pq}}. \end{aligned} \quad (28)$$

Здесь введены обозначения:

$$\mathbf{k}_{pq} = \begin{cases} (\mathbf{q} + \mathbf{g}_{pq}^{\parallel}, \kappa_{pq}), & z > 2a, \\ (\mathbf{q} + \mathbf{g}_{pq}^{\parallel}, -\kappa_{pq}), & z < 0, \end{cases} \quad (29)$$

$$\kappa_{pq} = \sqrt{k_0^2 - (\mathbf{q} + \mathbf{g}_{pq}^{\parallel})^2}, \quad \mathbf{g}_{pq}^{\parallel} = p\mathbf{g}_1 + q\mathbf{g}_2. \quad (30)$$

Векторы обратной решетки равны

$$\mathbf{g}_1 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{n}}{|\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2|}, \quad \mathbf{g}_2 = 2\pi \frac{\mathbf{n} \times \mathbf{a}_1}{|\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2|}, \quad (31)$$

где $\mathbf{a}_1 = (1, 0, 0)$, $\mathbf{a}_2 = (\alpha, \beta, 0)$ — векторы трансляции прямой решетки, выбранные из соображения минимальности их длины, а вектор $\mathbf{n} = (0, 0, 1)$ перпендикулярен поверхности монослоя. y -составляющая вектора \mathbf{V} , имеющего вид (27), совпадает с B_{\perp} .

Выражение (27) представляет собой разложение поля, создаваемого монослоем наночастиц на отраженную, прошедшую и эванесцентные волны. При $|\mathbf{q} + \mathbf{g}_{pq}| > k_0$ величины κ_{pq} являются мнимыми и соответствуют экспоненциально затухающим эванесцентным волнам, исчезающим в волновой зоне. Следовательно, достаточно учитывать лишь слагаемые с $p = q = 0$.

Вычислим теперь решеточную сумму (17) для точек наблюдения, расположенных внутри монослоя

наночастиц. Следуя методу Эвальда [27], запишем следующее выражение при $z = 0$:

$$\begin{aligned} \mathbf{A}(\mathbf{r}_i) &= \frac{4\pi}{3} a^3 \times \\ &\times \sum_j [\nabla \times [\nabla \times \mathbf{n}_0]] \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_j) G(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) = \\ &= \frac{4\pi}{3} a^3 \hat{f}(\mathbf{k}_0) \mathbf{n}_0 \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_j), \end{aligned} \quad (32)$$

где \mathbf{r}_i — точка наблюдения в центре i -й наночастицы. Суммирование ведется по всем слагаемым, кроме i -го. Вектор \mathbf{A} имеет y -компоненту, совпадающую с A_{\perp} .

Тензор \hat{f} является симметричным с компонентами $f_{xz}, f_{yz}, f_{zx}, f_{zy}$, равными нулю. Он имеет следующий вид:

$$\begin{aligned} f^{\mu\nu}(\mathbf{k}_0) &= c^{\mu\nu} - \left[\frac{2}{3} i k_0^3 \operatorname{erfc} \frac{ik_0}{2F} + \right. \\ &\left. + \frac{4F}{3\sqrt{\pi}} (k_0^2 - F^2) \exp \frac{k_0^2}{4F^2} - \frac{2}{3} i k_0^3 \right] \delta^{\mu\nu}. \end{aligned} \quad (33)$$

Здесь содержится дополнительный интеграл вероятностей (erfc), который быстро стремится к нулю при больших значениях аргумента,

$$\begin{aligned} c^{\mu\nu} &= \frac{i\pi}{|\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2|} \times \\ &\times \sum_{p,q} \left[\frac{k_0^2 \delta^{\mu\nu} - k_{pq\nu} k_{pq\mu}}{\kappa_{pq}} \Delta_{pq} (1 + \tau) + \eta \Sigma_{pq} \right] + \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{n,m} \frac{\exp(i\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{a}_{nm})}{a_{nm}^3} \times \\ &\times \left\{ \Gamma_{nm}^{(1)} \left[\delta^{\mu\nu} \Gamma_{nm}^{(2)} + \mathbf{a}_{nm}^{\mu} \cdot \mathbf{a}_{nm}^{\nu} \Gamma_{nm}^{(3)} \right] + \right. \\ &\left. + \Gamma_{nm}^{(4)} \left[-\delta^{\mu\nu} a_{nm} + \mathbf{a}_{nm}^{\mu} \cdot \mathbf{a}_{nm}^{\nu} \Gamma_{nm}^{(5)} \right] + \text{c.c.} \right\}, \end{aligned} \quad (34)$$

$\mu, \nu = x, y, z$; $\mathbf{a}_{nm} = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2$, $a_{nm} = |\mathbf{a}_{nm}|$; n, m — целые числа,

$$\eta = \delta^{\mu z} \delta^{\nu z}, \quad \tau = (-1)^{\delta^{\mu z}} (-1)^{\delta^{\nu z}},$$

$$\Delta_{pq} = \operatorname{erfc} \left(-\frac{ik_{pq}}{2F} \right), \quad \Sigma_{pq} = \frac{i4F}{\sqrt{\pi}} \exp \frac{k_{pq}^2}{4F^2},$$

$$\Gamma_{nm}^{(1)} = \exp(-ik_0 a_{nm}) \operatorname{erfc} \left(a_{nm} F - \frac{ik_0}{2F} \right),$$

$$\Gamma_{nm}^{(2)} = -1 - ik_0 a_{nm} + k_0^2 a_{nm}^2,$$

$$\Gamma_{nm}^{(3)} = -k_0^2 + \frac{3ik_0}{a_{nm}} + \frac{3}{a_{nm}^2},$$

$$\Gamma_{nm}^{(4)} = \frac{2F}{\sqrt{\pi}} \exp \left(-F^2 a_{nm}^2 + \frac{k_0^2}{4F^2} \right),$$

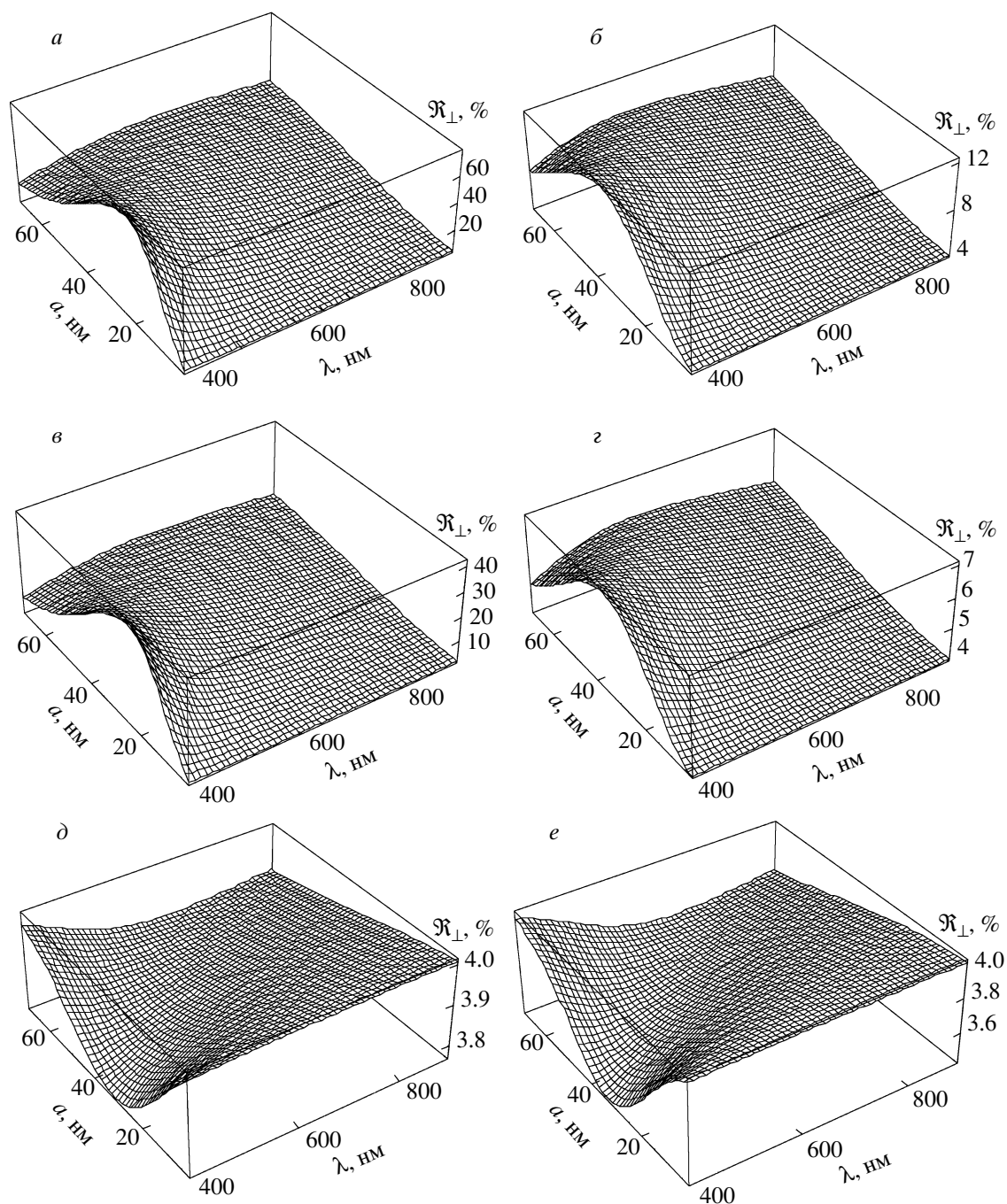


Рис. 2. Отражательная способность стекла, покрытого монослоем золотых наночастиц в случае нормального падения ($\theta_I = \theta_T = 0$) внешнего излучения. Показатель преломления стекла $\tilde{n} = 1.5$. Нанокристаллический слой представляется как квадратная либо прямоугольная решетка с постоянными решетками R_{12}^x, R_{12}^y вдоль координатных осей x и y на плоской поверхности стекла. *a* — $R_{12}^x = R_{12}^y = 2a$ (a — радиус наночастиц); *б* — $R_{12}^x = 2a, R_{12}^y = 3a$; *в* — $R_{12}^x = 3a, R_{12}^y = 2a$; *г* — $R_{12}^x = R_{12}^y = 3a$; *д* — $R_{12}^x = R_{12}^y = 4a$; *е* — $R_{12}^x = R_{12}^y = 5a$. Внешняя волна поляризована вдоль оси y

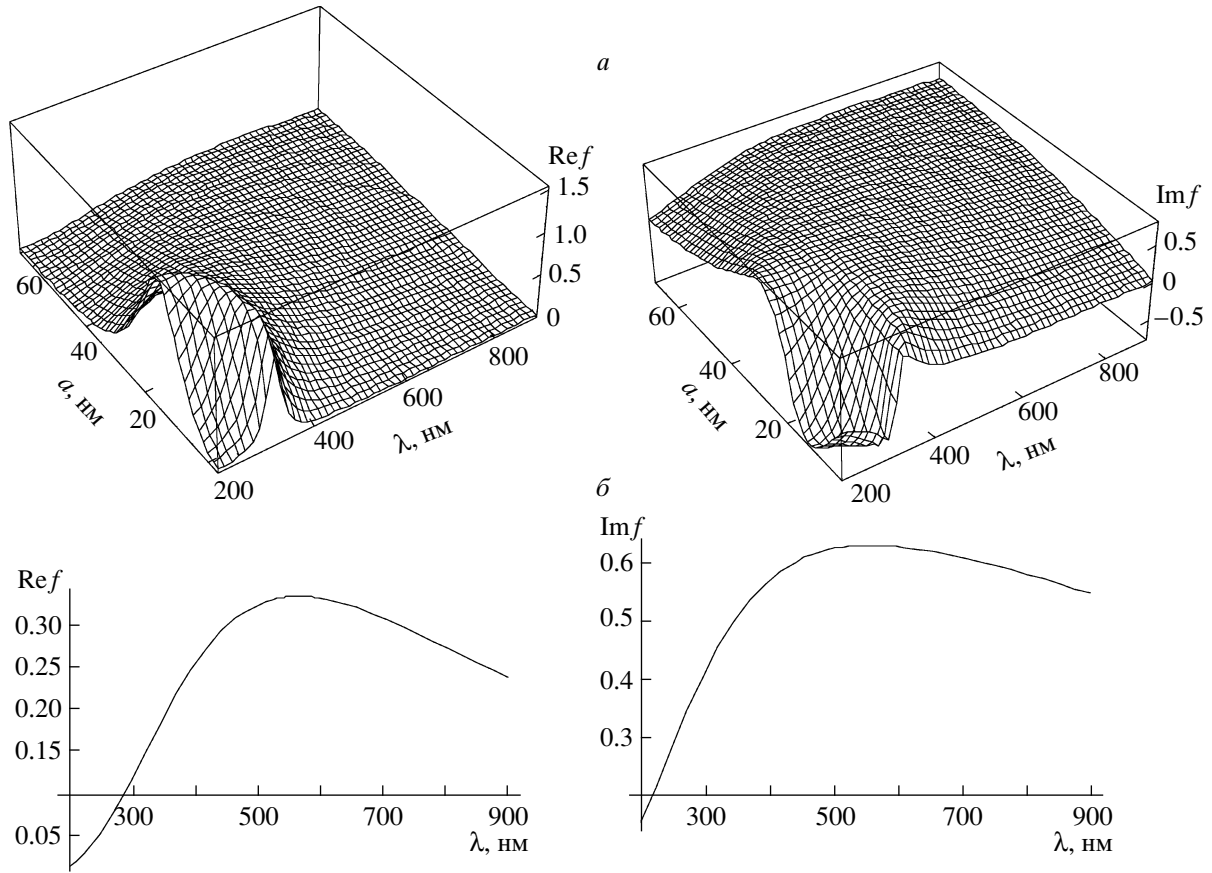


Рис. 3. Зависимости величины $f = N\alpha_{eff} B_{\perp} (1 + N\alpha_{eff} B_{\perp})^{-1}$, определяющей условие идеального просветления, от длины волны λ и радиуса a сферических наночастиц из золота в решетке с постоянными $R_{12}^x = R_{12}^y = 2a$ (а), от λ при фиксированном радиусе наночастиц $a = 60$ нм (б). Внешняя волна падает нормально. Вектор поляризации перпендикулярен плоскости падения xz (рис. 1)

$$\Gamma_{nm}^{(5)} = \frac{3}{a_{nm}} + 2F^2 a_{nm},$$

$$F = \sqrt{\frac{\pi}{|\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2|}}.$$

Сходимость сумм в выражении (33) определяется параметром F , имеющим размерность обратной длины. Этот параметр не имеет физического смысла и должен быть действительной положительной величиной. Подставляя значение F в формулу (34), можно определить максимальные значения индексов m, n и p, q , необходимые для расчета решеточных сумм с заданной точностью. Учитывая, что при больших значениях аргумента функция

$$\operatorname{erfc} x = \exp(-x^2)/x\sqrt{\pi},$$

получим следующее условие:

$$\exp(-\pi a_{nm}^2 / |\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2|) \approx \varepsilon, \tag{35}$$

где ε — малая величина, определяющая точность вычислений. Точный численный расчет для квадратной решетки показывает, что изменение индексов m, n и p, q от -1 до 1 обеспечивает относительную точность вычисления решеточных сумм около 10^{-6} , что хорошо согласуется с оценкой (35).

4.2. Условие идеального оптического просветления

Формулы (25), (26) содержат условие идеального просветления границы полубесконечной среды. Действительно, из формулы (26) получим при $R_{\perp} = 0$ следующее равенство:

$$\frac{N\alpha_{eff} B_{\perp}}{1 + N\alpha_{eff} C_{\perp}} = \frac{c_{\perp}}{a_{\perp} - c_{\perp}}. \tag{36}$$

Учтем, что $B_{\perp} = C_{\perp}$. В случае нормального падения внешней волны ($\theta_I = \theta_T = 0$) из (36) следует,

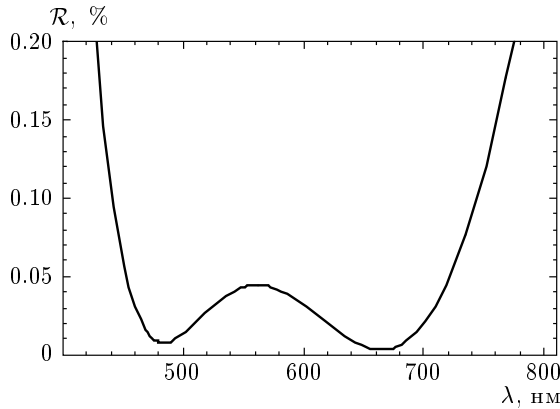


Рис. 4. Зависимость отражательной способности подстилающей среды от длины волны с учетом влияния монослоя наночастиц на поверхности

что

$$\frac{N\alpha_{eff}B_{\perp}}{1 + N\alpha_{eff}C_{\perp}} = \frac{\tilde{n} - 1}{2}, \tag{37}$$

где \tilde{n} — комплексный показатель преломления подстилающей среды. Преобразуем формулу (25) с учетом равенства (36) и получим, что $T_{\perp} = E_{\perp}^{(0)}$. Таким образом, при выполнении условия (36) отсутствует отраженная волна от границы полубесконечной среды, покрытой наноструктурным слоем, и на границе формируется преломленная волна с амплитудой, равной амплитуде внешней волны. Это означает, что в наноструктурном слое поглощение отсутствует и равенство (36) является условием идеального просветления полубесконечной оптической среды. Обратим внимание и на то, что левая часть равенства (36) зависит только от оптических свойств наноструктурного слоя, а правая — только от свойств подстилающей среды. Ниже будут численно исследованы формулы (25), (26), а также условие идеального оптического просветления (36).

5. ЧИСЛЕННЫЕ РАСЧЕТЫ

Рассмотрим пример наноструктурного слоя из золотых наночастиц. В работе [31] нами исследовались электронные состояния в сферических кластерах из атомов золота. Было показано, что при изменении радиуса кластера в нем существенно возрастает число резонансов. Однако вместо всей совокупности резонансов с соответствующими силами осцилляторов может быть введена эффективная сила осциллятора, приходящаяся на один валентный электрон, которая определяется дипольным моментом перехода \mathbf{d}_0 , частотой перехода ω_0 и временем

релаксации T_2' . Определим эти величины из закона смещения максимума рассеяния (12) и экспериментальных данных [5]. В эксперименте [5] наблюдалось смещение максимума рассеяния в коллоидном золоте при изменении радиуса коллоидных частиц в диапазоне от 7.5 до 15 нм в условиях однократного рассеяния света частицами. Как показано в работе [5], при небольшом изменении радиуса наночастиц от 7.5 до 15 нм смещение максимума рассеяния определяется линейной зависимостью, что хорошо согласуется с законом смещения (12). В результате сравнения формулы (12) с экспериментальными точками, определяющими местоположение максимумов рассеяния в зависимости от радиуса кластера, получим следующие значения физических величин: $d_0 = 4.77 \cdot 10^{-18}$ ед. СГСЭ, $\lambda_0 = 518$ нм, $1/T_2' = 1.12 \cdot 10^{14}$ с $^{-1}$.

Рассмотрим вначале наноструктурный слой как непрерывную систему наночастиц, вводя их объемную концентрацию N'_0 . Заменим решеточную сумму (17) объемным интегралом и после его вычисления при $R_{12} = 2a$ получим $A_{\perp} = i(a/\lambda) \cdot 41.28$. При этом $B_{\perp} = C_{\perp} = A_{\perp}$. При $a/\lambda = 1/5$ и $\omega = \omega_0$ имеем $\alpha'_{eff} = 2.17 \cdot 10^{-24}$ см 3 , $\alpha''_{eff} = 2.02 \cdot 10^{-24}$ см 3 , где $\alpha'_{eff} + i\alpha''_{eff} = \alpha_{eff}$ — эффективная поляризуемость валентных электронов в наночастицах. Подставляя эти численные значения в равенство (37), получим, что условие идеального просветления будет выполнено, если подстилающая среда имеет действительный показатель преломления $n = 3$ и показатель поглощения $\kappa = 2$. Полубесконечная среда, обладающая таким комплексным показателем преломления, в отсутствие наноструктурного слоя отражает нормально падающий свет с отражательной способностью, равной 40 %. Как показывает приведенная выше оценка, при частоте внешнего излучения $\omega = \omega_0$ отражательная способность $\mathcal{R} = |R_{\perp}|^2 / (E_{\perp}^{(0)})^2$ полубесконечной среды равна нулю, если поверхность этой среды покрыта монослоем наночастиц. При этом, учитывая тот факт, что A_{\perp} и α_{eff} слабо зависят от длины волны, можно утверждать, что эффект оптического просветления может быть реализован в широком диапазоне длин волн, например, в диапазоне от 400 до 800 нм, т. е. в видимой части оптического спектра.

5.1. Роль структурного фактора

Исследуем формулы (25), (26), а также условие идеального просветления (37), вычисляя решеточные суммы (17), (21) при определенной структуре,

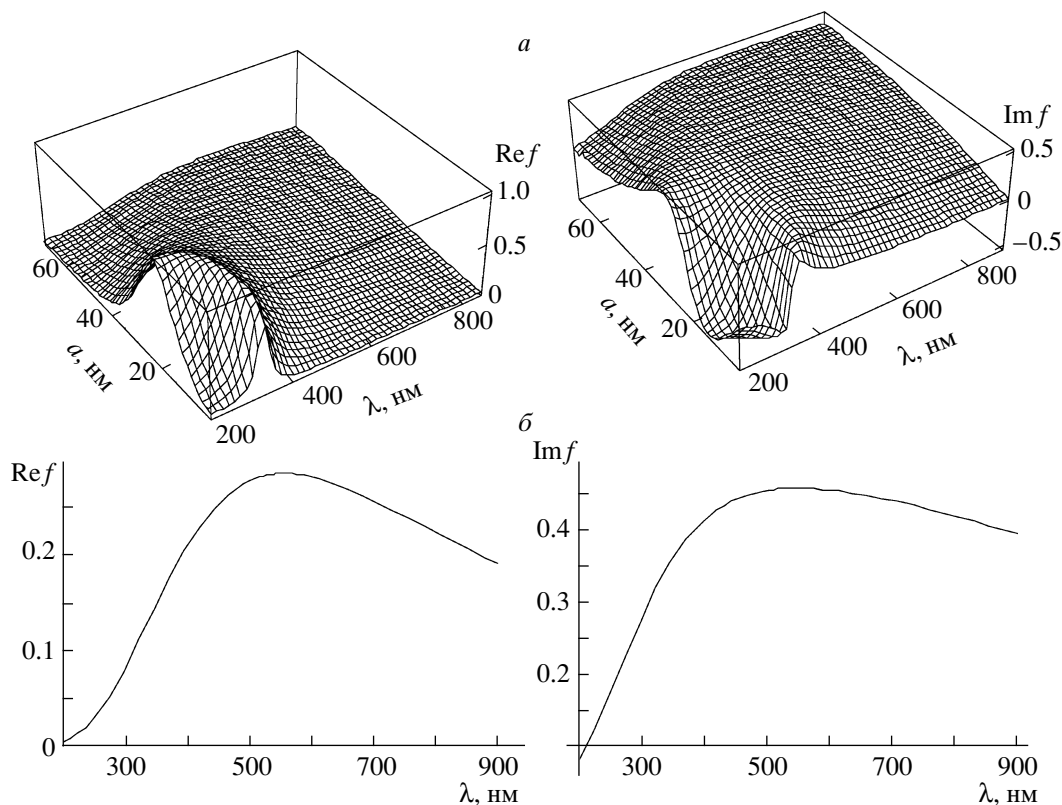


Рис. 5. То же, что на рис. 3, при $R_{12}^x = 3a$, $R_{12}^y = 2a$

например, рассматривая наноструктурный слой как квадратную решетку с постоянной решетки R_{12} .

Вычисление решеточной суммы (17) для точек наблюдения внутри наноструктурного слоя показывает, что, в отличие от случая непрерывного распределения наночастиц, эта решеточная сумма является комплексной величиной. Как следует из формулы (24), действительная часть A_{\perp} влияет на смещение положения пика рассеяния, а мнимая — на ширину резонанса. При этом смещение резонанса становится заметным по мере увеличения радиуса наночастиц и по мере уменьшения длины волны внешнего излучения.

Как показывает численное исследование, безразмерная эффективная поляризуемость $N\alpha_{eff}B_{\perp}$ валентных электронов в сферических наночастицах из золота обладает резонансом в ближней УФ-области и заметное изменение этой величины от длины волны наблюдается при малых (около 20 нм) радиусах наночастиц. При этом видно, что $N\alpha_{eff}B_{\perp} = N\alpha_{eff}C_{\perp}$ для точек наблюдения в волновой зоне при выполнении условия $k_0z \gg 1$.

На рис. 2 представлены результаты численного исследования отражательной способности

$\mathcal{R}_{\perp} = |R_{\perp}|^2 / (E_{\perp}^{(0)})^2$ границы стекла, покрытого монослоем золотых наночастиц, где R_{\perp} определяется формулой (26). Как видно из рис. 2, отражательная способность стекла с монослоем наночастиц сильно изменяется при изменении структуры слоя и при некоторых значениях постоянных решетки \mathcal{R}_{\perp} становится меньше отражательной способности чистой поверхности стекла, равной 4%. Это означает, что монослой наночастиц может выполнять роль просветляющего покрытия.

Рассмотрим теперь возможность идеального просветления границы полубесконечной оптической среды с помощью монослоя сферических наночастиц из золота. Ограничимся пока случаем нормального падения внешней волны, когда условие идеального просветления определяется равенством (37). При этом решим прямую задачу, когда структура слоя задана, а комплексный показатель преломления среды должен иметь значение, удовлетворяющее условию (37).

Рисунок 3 посвящен исследованию величины $f = N\alpha_{eff}B_{\perp}(1 + N\alpha_{eff}B_{\perp})^{-1}$, которая определяет условие идеального просветления (37) границы полубесконечной оптической среды. Как видно

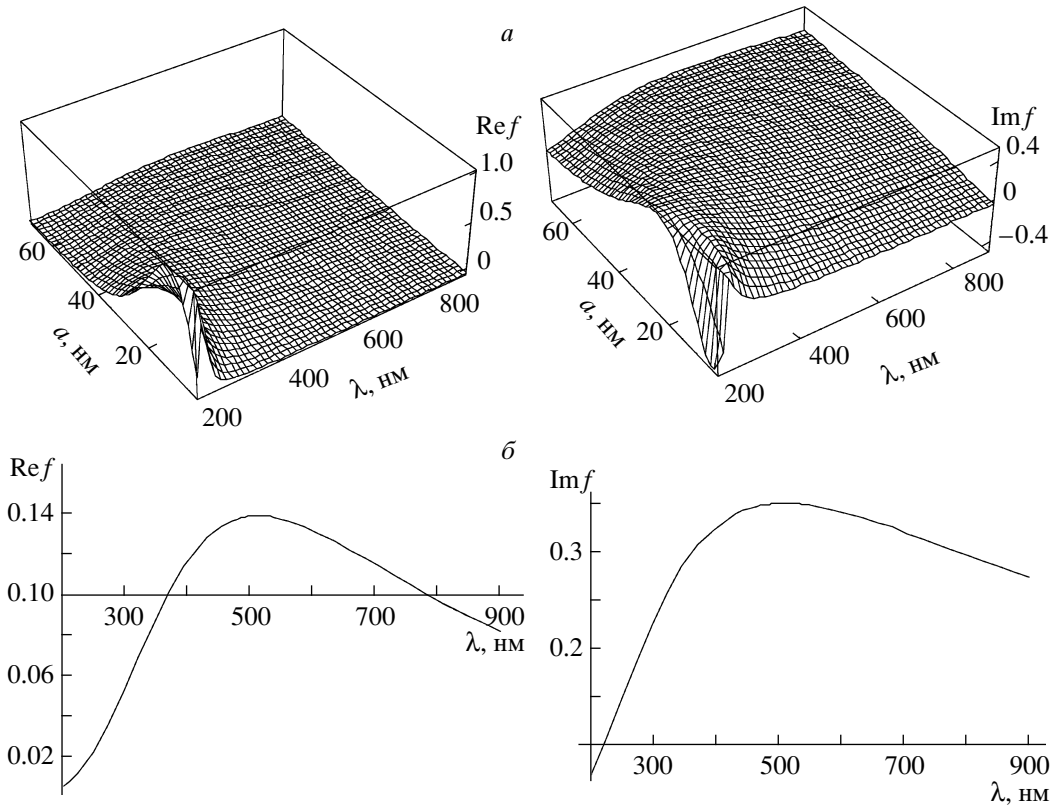


Рис. 6. То же, что на рис. 3, при $R_{12}^x = 2a$, $R_{12}^y = 3a$

из рис. 3б, условие идеального просветления выполняется, если подстилающая среда обладает комплексным показателем преломления около $\tilde{n} = 1.65 + 1.27i$, в диапазоне длин волн от 400 до 800 нм. Отражательная способность границы подстилающей среды с таким показателем преломления вычисляется с помощью формулы (26) и представлена на рис. 4. Отражательная способность чистой поверхности полубесконечной среды при нормальном падении, когда среда обладает показателем преломления $\tilde{n} = 1.65 + 1.27i$, равна 24%. Как видно из рис. 4, монослой из наночастиц золота способен понизить отражательную способность границы в среднем в несколько тысяч раз в широком диапазоне длин волн. Наличие ахроматизма просветляющего покрытия обусловлено тем, что для упрощения численных расчетов были выбраны средние значения n и κ подстилающей среды, при этом, как видно из рис. 4, эти величины, хоть и слабо, но зависят от длины волны. Учет зависимости n и κ от длины волны приводит к тому, что отражательная способность R_{\perp} границы полубесконечной среды, покрытой монослоем наночастиц, обращается нуль

в рассматриваемом диапазоне длин волн от 400 до 800 нм.

На рис. 5–7 представлены результаты численного исследования условия идеального просветления (37) в случае, когда золотые наночастицы образуют прямоугольную решетку с постоянными решетками R_{12}^x, R_{12}^y вдоль направления оси x , лежащей в плоскости падения xz , и вдоль оси y , совпадающей с направлением вектора поляризации внешней волны, соответственно. Рассматривается также случай квадратной решетки с постоянными $R_{12}^x = R_{12}^y = 3a$. В соответствии с условием (37), показатель преломления подстилающей среды $n = 2Re f + 1$, а показатель поглощения $\kappa = 2Im f$. Как видно из рис. 5–7, изменение структуры монослоя сильно влияет на значения n и κ подстилающей среды. Это означает, что может быть решена и соответствующая обратная задача, когда оптические свойства подстилающей среды заданы и требуется подобрать наноструктурный слой так, чтобы выполнялось условие идеального просветления (37), а также условие (36), если рассматривается наклонное падение волны.

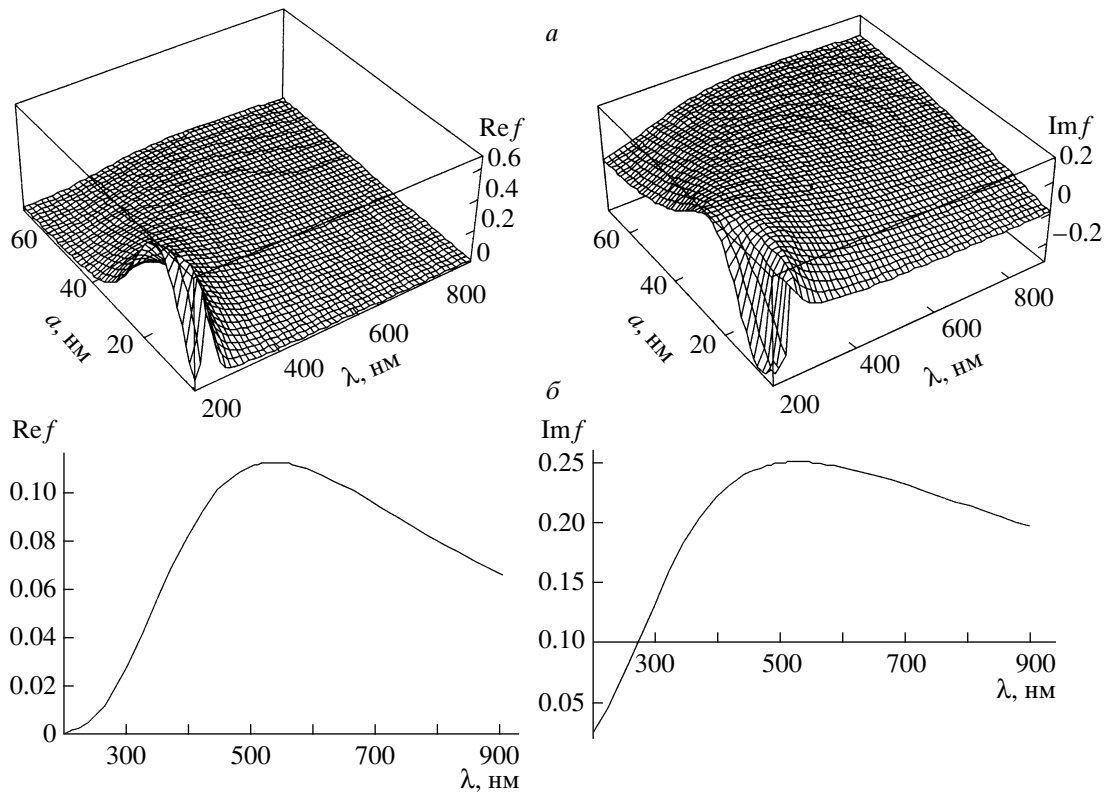


Рис. 7. То же, что на рис. 3, при $R_{12}^x = R_{12}^y = 3a$

Итак, в данной работе решена электродинамическая задача для моно слоя с периодическим расположением сферических наночастиц, находящегося на границе раздела двух сред. Показано, что учет оптического ближнепольного взаимодействия кардинальным образом изменяет оптические свойства системы. Наиболее интересным является вывод о возможности идеального просветления в широком диапазоне длин волн падающего на структуру излучения.

В данной статье доказана принципиальная возможность эффективного изменения отражательной способности полубесконечных сред с помощью слоя наночастиц, обладающего периодической структурой. Показано, что может быть достигнуто широкополосное оптическое просветление во всем оптическом диапазоне длин волн, даже в тех случаях, когда подстилающая среда обладает большим поглощением.

ЛИТЕРАТУРА

1. J. C. M. Garnett, *Phil. Trans. Roy. Soc. A* **203**, 385 (1904).
2. М. Борн, Э. Вольф, *Основы оптики*, Наука, Москва (1973).
3. О. Н. Гадомирский, А. С. Кадочкин, *Опт. и спектр.* **98**, 300 (2005).
4. F. J. Garcia de Abajo, G. Gomes-Santos, L. A. Blanco et al., *Phys. Rev. Lett.* **95**, 067403 (2005).
5. В. А. Богатырев, Л. А. Дыкман, Б. Н. Хлебцов, Н. Г. Хлебцов, *Опт. и спектр.* **96**, 139 (2004).
6. E. Yablonovich, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 2059 (1987).
7. S. John, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 2486 (1987).
8. I. S. Fogel, J. M. Bendickson, M. D. Tocci et al., *J. Pure Appl. Opt.* **7**, 393 (1998).
9. Rayleigh, *Phil. Mag.* **16**, 1 (1892).
10. В. А. Кизель, *ЖЭТФ* **26**, 228 (1954).
11. P. Drude, *Wied. Ann.* **43**, 126 (1891).
12. Д. В. Сивухин, *ЖЭТФ* **30**, 376 (1956).
13. Г. В. Розенберг, *Оптика тонкослойных покрытий*, Гостехиздат, Москва (1958).

14. О. Н. Гадомский, А. С. Кадочкин, *Опт. и спектр.* **91**, 798 (2001).
15. О. Н. Гадомский, А. С. Кадочкин, *Опт. и спектр.* **94**, 504 (2003).
16. О. Н. Гадомский, *УФН* **170**, 1145 (2000).
17. О. Н. Гадомский, А. С. Кадочкин, *ЖЭТФ* **124**, 516 (2003).
18. R. Hillebrand, T. Taubner, and F. Keilmann, *Nature* **418**, 159 (2002).
19. M. T. Naarmans and D. Bedeaux, *Thin Solid Films* **224**, 117 (1993).
20. M. M. Wind, J. Vlieger, and D. Bedeaux, *Physica A* **141**, 33 (1987).
21. О. Н. Гадомский, С. В. Сухов, *Оптика наноструктур*, Изд-во УлГУ, Ульяновск (2005).
22. S. S. Jha, в сб. *Гигантское комбинационное рассеяние*, под ред. Р. Чента, Т. Фуртака, Мир, Москва (1984).
23. Л. Е. Воробьев, Е. Л. Ивченко, Д. И. Фирсов, В. А. Шальгин, *Оптические свойства наноструктур*, Наука, С.-Петербург (2001).
24. V. Z. Lozovski and S. I. Bozhevolnyi, *J. Phys.: Condens. Matter* **14**, 13597 (2002).
25. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Теория поля*, Наука, Москва (1967).
26. H. Tamaru, H. Kuwata, H. T. Miyazaki et al., *Appl. Phys. Lett.* **80**, 1826 (2002).
27. G. P. M. Poppe, C. M. J. Wijers, and A. Silfhout, *Phys. Rev. B* **44**, 7917 (1991).
28. C. M. J. Wijers and G. P. M. Poppe, *Phys. Rev. B* **46**, 7605 (1992).
29. K. V. Krutitsky and S. V. Sukhov, *J. Phys. B* **30**, 5341 (1997).
30. S. V. Sukhov and K. V. Krutitsky, *Phys. Rev. B* **65**, 115407 (2002).
31. О. Н. Гадомский, А. С. Шалин, *ЖЭТФ* **131**, 5 (2007).