

Н.П. СТОГНИЙ, канд. физ.-мат. наук, Н.С. БУТЕНКО

ПЛАЗМОННЫЕ РЕЗОНАНСЫ УЕДИНЕННОЙ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ НИТИ И ТРУБКИ

Введение

В последнее время металлические наноструктуры вызывают значительный интерес, что обусловлено, прежде всего, их электродинамическими свойствами и возможностью сильной локализации света на субволновом уровне за счет возбуждения поверхностных и локализованных плазмонов. Поверхностные плазмоны существуют только вдоль границы металла с диэлектриком с выполнением условия, которое требует, чтобы диэлектрическая проницаемость одной из сред ε_1 была отрицательной, а ее модуль превышал значение диэлектрической проницаемости другой среды ε_2 [1]: $\varepsilon_1(\omega) + \varepsilon_2(\omega) < 0$, $\varepsilon_1(\omega) \cdot \varepsilon_2(\omega) < 0$.

Спектр поверхностных резонансов наночастиц и соотношения между их эффективностями поглощения и рассеяния зависит от выбора металла, а также от размера, формы и структуры частиц [2]. В приложениях, до недавнего времени, использовались коллоидные смеси химических веществ с золотыми наночастицами сферической формы [3]. Но интенсивное развитие технологий синтеза наночастиц за последние несколько лет [4] предоставило для исследования широкий спектр всевозможных форм наночастиц и наноструктур, таких как наностержни [5], нанопровода [6], нанооболочки [7], нанорис [8], нанозвезды [9], наноожерелья [10], наноклетки [11].

Элементарное описание поверхностного резонанса малой металлической сферы приведено в [12, 13] и состоит в следующем: электрическое поле электромагнитной световой волны смещает свободные электроны и создает нескомпенсированные заряды вблизи поверхности частицы. Возникает связанный с этими колебаниями поверхностный локальный резонанс. Электрическое поле внутри частицы изменяется так, что с повышением порядка моды оно все сильнее локализуется вблизи границы раздела сред [13]. Собственная частота таких колебаний зависит от многих факторов (концентрации, эффективной массы электронов проводимости, формы, структуры и размера частиц, их взаимодействия, окружающей среды и т. д.). Малый размер наночастиц по отношению к длине волны видимого света позволяет во многих случаях ограничиться дипольным приближением, разработанным в работах для коллоидных сферических частиц золота [14]. С увеличением размера наночастиц в их спектрах сечения рассеяния наблюдается квадрупольный резонанс. Более того, в некоторых случаях мультипольное описание необходимо даже тогда, когда размеры наноструктуры малы по сравнению с длиной волны света.

Оптические свойства наностержней детально исследованы в [2]. В отличие от сферических частиц, в наностержнях появляется два резонанса, соответствующих колебаниям электронов поперек и вдоль оси симметрии поля. Наностержни, продольный размер которых в сотни раз превышает поперечный, называют нанонитями (нанопроводами). Исследованию нанонитей посвящена работа [15].

В данной работе исследуются поверхностные и объемные плазмоны металлической нити. Ее моделью служит круговой цилиндр бесконечной протяженности, среда внутри которого описывается моделью Друде. Исходными уравнениями являются уравнения Максвелла, дополненные материальными уравнениями и граничными условиями.

Исследуются собственные состояния поля (плазмонные моды), существующие в отсутствии источников, и колебания, возбуждаемые сторонними полями. Рассмотрены объемные плазмоны в зоне прозрачности металла. Основное внимание уделяется изучению поверхностных (локализованных) плазмонов, существующих в зоне непрозрачности металла и

только в одной поляризации. Исследованы их комплексные собственные частоты, добротности и распределения полей.

1. Комплексные собственные частоты плазмонов нити

1.1. Объемные плазмоны

Рассматривается двумерная задача о собственных состояниях (плазменных модах) металлической нити. Моделью нити является бесконечный круговой цилиндр радиуса a , среда внутри которого характеризуется диэлектрической проницаемостью ε_p (1):

$$\varepsilon_p = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega - i\gamma)}, \quad (1)$$

здесь $\omega_p = \sqrt{Ne^2/(m\varepsilon_0)}$ – плазменная частота, N – концентрация свободных носителей заряда, e и m – заряд и масса свободных носителей заряда; $\gamma = 1/\tau$ – поглощение, где τ – время затухания плазменных колебаний. Далее в работе все среды предполагаются немагнитными, т.е. $\mu = 1$.

Цилиндр погружен в бесконечный недиспергирующий диэлектрик с диэлектрической проницаемостью ε_1 (рис. 1). Рассмотрим поля как TM -, так и TE - поляризаций.

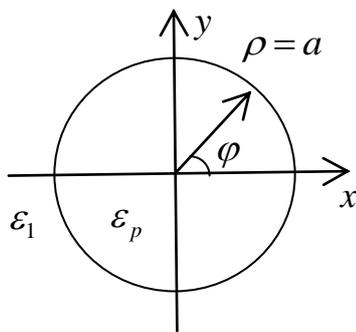


Рис. 1. Геометрия задачи

Собственные поля находятся из уравнений Гельмгольца в предположении нулевого падающего поля в виде

$$U = A \begin{cases} b_s J_s(n_p k \rho) \cos s\varphi, & \rho < a, \\ H_s^{(2)}(n_1 k \rho) \cos s\varphi, & \rho > a. \end{cases} \quad (2)$$

Здесь $U = E_z$ или $U = H_z$. Неизвестный коэффициент b_s находим из граничного условия $U(\rho = a - 0) = U(\rho = a + 0)$:

$$b_s = \frac{H_s^{(2)}(n_1 ka)}{J_s(n_p ka)}. \quad (3)$$

Исходя из граничного условия $\beta^{E,H} \frac{\partial U}{\partial \rho}(\rho = a - 0) = \frac{\partial U}{\partial \rho}(\rho = a + 0)$, приходим к дисперсионному уравнению

$$J'_s(n_p ka) H_s^{(2)}(n_1 ka) - \beta^{E,H} J_s(n_p ka) H_s'^{(2)}(n_1 ka) = 0. \quad (4)$$

Все собственные частоты, удовлетворяющие данному уравнению, являются комплекснозначными $\omega = \omega' + i\omega''$, $\omega'' > 0$, а добротность (Q) таких резонансов определяется формулой

$$Q = \omega'/(2\omega''). \quad (5)$$

Данное уравнение имеет бесконечное множество решений при каждом фиксированном s , как для E -, так и для H -поляризованных полей в области прозрачности металла ($\text{Re}(\omega) > \omega_p$). Соответствующие собственные состояния поля называют «объемными» плазмонами.

На рис. 2, 3 представлены распределения ближних полей E - и H -поляризованных объемных плазмонов (модули величин E_z и H_z , соответственно). Все поля соответствуют случаю одной вариации поля по угловой переменной ($s=1$) и различаются между собой разным числом вариаций поля вдоль радиуса. Моделирование проводилось для таких значений величин: $w_p = 1$, $\gamma = 10^{-3} w_p$. Для E -поляризованного объемного плазмона нормированная

собственная частота, которая соответствует плазмону с одной вариацией поля вдоль радиуса, $ka = 1,4739 + 0,182i$, с двумя вариациями вдоль радиуса – $ka = 3,1634 + 0,0514i$, с тремя – $ka = 4,5246 + 0,0099i$.

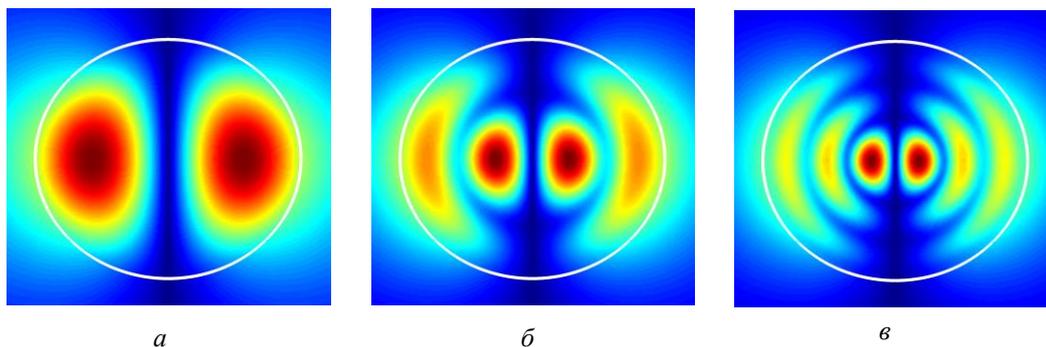


Рис. 2. Пространственное распределение E -поляризованного объемного плазмона (модуль z -координаты электрического поля) с одной вариацией по углу ($s = 1$) и с разными значениями числа вариаций поля вдоль радиуса: $a, б, в$ – одна, две и три вариации соответственно

Для H -поляризованного поля при тех же значениях плазменной частоты и поглощения собственная частота объемного плазмона с одной вариацией поля вдоль радиуса $ka = 1,4458 + 0,177i$, с двумя вариациями вдоль радиуса – $ka = 3,0773 + 0,0482i$, с тремя – $ka = 4,4939 + 0,0095i$.

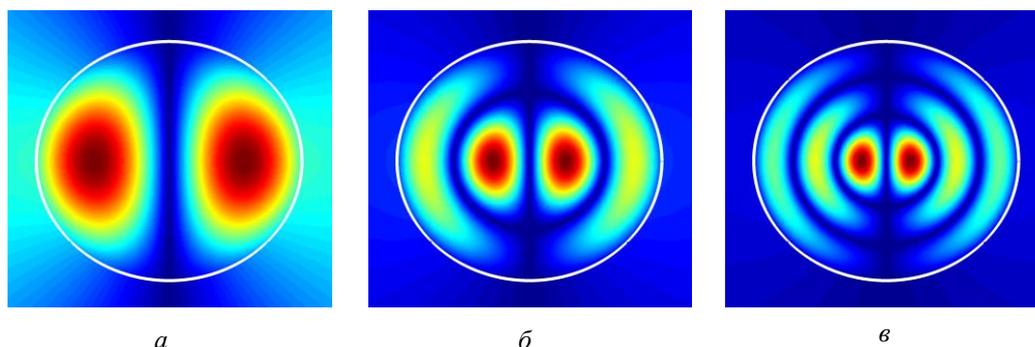


Рис. 3. Пространственное распределение H -поляризованного объемного плазмона (модуль z -координаты магнитного поля) с одной вариацией по углу ($s = 1$) и с разными значениями числа вариаций поля вдоль радиуса: $a, б, в$ – одна, две и три вариации соответственно

1.2. Поверхностные плазмоны

В области непрозрачности металла (на частотах ниже плазменной частоты) дисперсионное уравнение (4) имеет единственное решение при каждом отличном от нуля значении s в случае перпендикулярной (H -) поляризации и не имеет решений в случае параллельной (E -) поляризации. Такие собственные состояния поля соответствуют поверхностным (локализованным) плазмонам.

Плазмон, соответствующий значению $s = 1$, называют дипольным плазмонам, $s = 2$ – квадрупольным, $s = 3$ – гексапольным и т. д. (рис. 4). На рис. 4, a стрелкой указано направление дипольного момента возбуждаемого плазмона. Важным свойством поверхностных плазмонов является их сильная локализация вблизи границы.

На рис. 5 изображено нормированное поперечное сечение рассеяния (ПСР) для металлической нити (ПСР нормировано радиусом нити). Сравнивая полученные результаты, можно

сказать, что при уменьшении нормированного радиуса оптически тонкой нити ($w_p = 0,4$) в ПСР наблюдается только один пик при $\gamma = 0,01 \cdot w_p$, который соответствует возбужденному дипольному плазмону ($s = 1$), а при меньшем поглощении $\gamma = 0,0001 \cdot w_p$ виден еще один острый пик, который соответствует квадрупольному плазмону ($s = 2$). Для $w_p = 0,8$ в ПСР хорошо видны дипольный и квадрупольный плазмоны для малых потерь ($\gamma = 0,0001 \cdot w_p$), с увеличением потерь ($\gamma = 0,01 \cdot w_p$) наблюдается только один дипольный плазмон. С увеличением нормированной плазменной частоты w_p до 1,2, что можно рассматривать как увеличение поперечного размера нити, максимум соответствует возбужденному квадрупольному плазмону. Высшие плазмоны для данных значений w_p в сечении рассеяния отсутствуют.

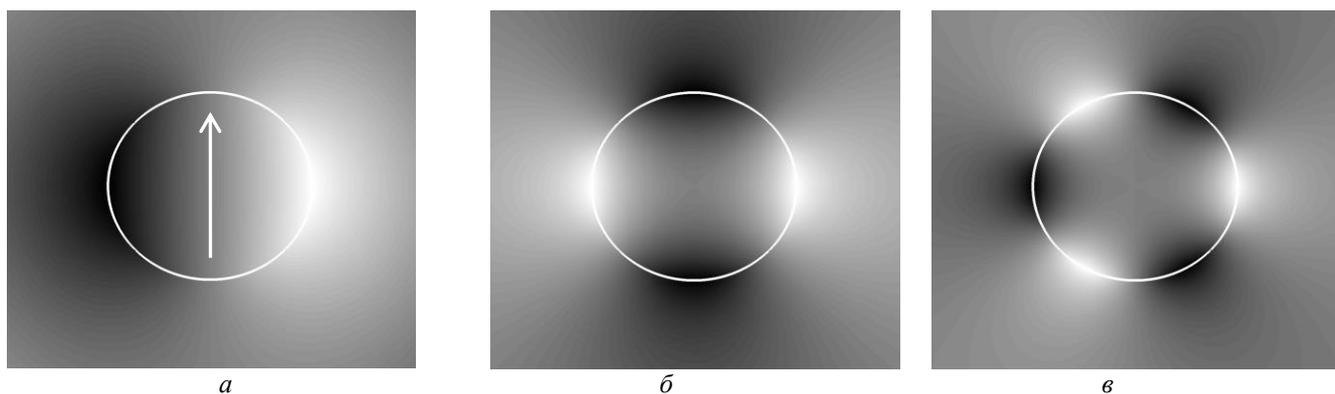


Рис. 4. Пространственное распределение магнитного поля плазмонов: a – дипольного ($s = 1$), b – квадрупольного ($s = 2$), c – гексапольного ($s = 3$)

Нить со значением нормированной плазменной частоты $w_p = 0,4$ и поглощения $\gamma = 0,01 \cdot w_p$ приблизительно соответствуют серебряному нанопроводу радиуса 15 нм, $w_p = 0,8$, $\gamma = 0,01 \cdot w_p$ и $w_p = 1,2$, $\gamma = 0,01 \cdot w_p$, соответственно 44,3 нм и 69,5 нм. Далее будут рассматриваться только поверхностные плазмоны и, соответственно, перпендикулярно (H -) поляризованные поля.

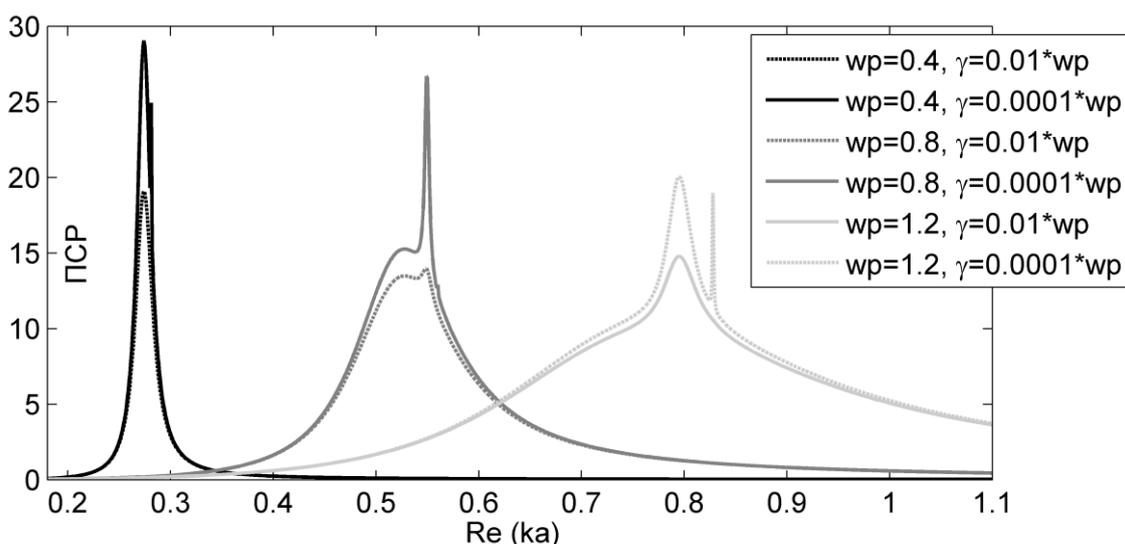


Рис. 5. Нормированное ПСР для металлической нити

2. Четные и нечетные поверхностные плазмоны металлической трубки

Во второй части работы исследуются плазмонные резонансы металлической нити радиуса a с аксиально симметричной полостью радиуса b (рис. 6). Будем называть такую нить металлической трубкой. Трубка погружена в недиспергирующий диэлектрик с проницаемостью ε_1 .

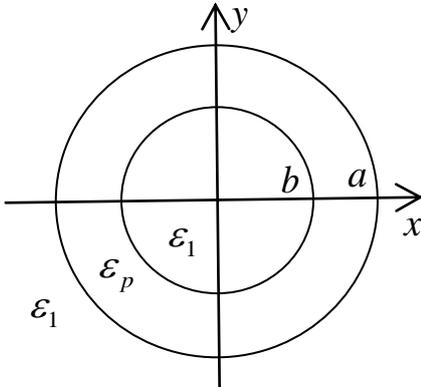


Рис. 6. Геометрия задачи

Рассмотрим сначала задачу дифракции плоской перпендикулярно поляризованной волны $U = Ae^{-in_1kx}$ на такой структуре. Исходя из уравнений Гельмгольца, в каждой из областей решение имеет вид:

$$H(\rho, \varphi) = \sum_{s=-\infty}^{\infty} A_s^{(1)} J_s(n_1 k \rho) e^{is\varphi}, \text{ если } \rho < b, \quad (6)$$

$$H(\rho, \varphi) = \sum_{s=-\infty}^{\infty} \left(A_s^{(2)} J_s(n_p k \rho) + \bar{A}_s^{(1)} H_s^{(2)}(n_p k \rho) \right) e^{is\varphi}, \text{ если } b < \rho < a, \quad (7)$$

$$H(\rho, \varphi) = \sum_{s=-\infty}^{\infty} \bar{A}_s^{(2)} H_s^{(2)}(n_1 k \rho) e^{is\varphi}, \text{ если } a < \rho. \quad (8)$$

Применяя приведенные выше граничные условия на каждой границе раздела, приходим к системе алгебраических уравнений для неизвестных коэффициентов:

$$A_s^{(1)} J_s(n_1 kb) - A_s^{(2)} J_s(n_p kb) - \bar{A}_s^{(1)} H_s^{(2)}(n_p kb) = 0, \quad (9)$$

$$n_p A_s^{(1)} J'_s(n_1 kb) - n_1 A_s^{(2)} J'_s(n_p kb) - n_1 \bar{A}_s^{(1)} H_s^{(2)'}(n_p kb) = 0, \quad (10)$$

$$A_s^{(2)} J_s(n_p ka) + \bar{A}_s^{(1)} H_s^{(2)}(n_p ka) - \bar{A}_s^{(2)} H_s^{(2)}(n_1 ka) = (-i)^s J_s(n_1 ka), \quad (11)$$

$$n_1 A_s^{(2)} J'_s(n_p ka) + n_1 \bar{A}_s^{(1)} H_s^{(2)'}(n_p ka) - n_p \bar{A}_s^{(2)} H_s^{(2)'}(n_1 ka) = n_p (-i)^s J'_s(n_1 ka). \quad (12)$$

Комплексные частоты собственных состояний поля и распределения полей находим аналогично случаю металлической нити. В данном случае дисперсионное уравнение совпадает с условием равенства нулю определителя системы (9) – (12). Следует отметить, что в отличие от сплошной металлической нити, дисперсионное уравнение для трубки при каждом фиксированном s будет иметь не одно, а два различных решения. На внутренней и внешней стороне трубки магнитное поле одного из плазмонов будет иметь один и тот же знак, назовем такой плазмон четным, а другого – разные знаки, назовем такой плазмон нечетным. Распределения полей таких плазмонов представлены на рис. 7.

Непосредственной проверкой легко убедиться, что ПСР для трубки определяется той же формулой, что и для нити

$$\int_0^{2\pi} \Pi_\rho \rho d\varphi = \frac{ik\pi\rho A^2}{\omega_0 \mu_0} \sum_{s=-\infty}^{\infty} |\bar{A}_s|^2 H_s^{(2)}(k\rho) H_s^{(2)*}(k\rho), \quad (13)$$

в которой необходимо поменять \bar{A}_s на $\bar{A}_s^{(2)}$.

На рис. 8 представлено ПСР (величина нормирована для нити и для трубки величиной a) для нити (штриховая линия) и трубки (сплошная линия). Здесь и далее использованы такие значения параметров: $w_p = 1$, $\gamma = 10^{-3} \cdot w_p$, $b/a = 0,5$. В ПСР нити присутствует дипольный ($\text{Re}(ka) = 0,63$) и квадрупольный ($\text{Re}(ka) = 0,675$) плазмоны. В ПСР трубки наблюдается расщепление плазмонных резонансов. Нечетные плазмоны смещаются в область более низких частот ($\text{Re}(ka) = 0,48$ и $\text{Re}(ka) = 0,6$), а четные – в область более высоких частот

($\text{Re}(ka) = 0,77$ и $\text{Re}(ka) = 0,83$). Более широкие резонансные пики соответствуют дипольным плазмонам, более узкие – квадрупольным.

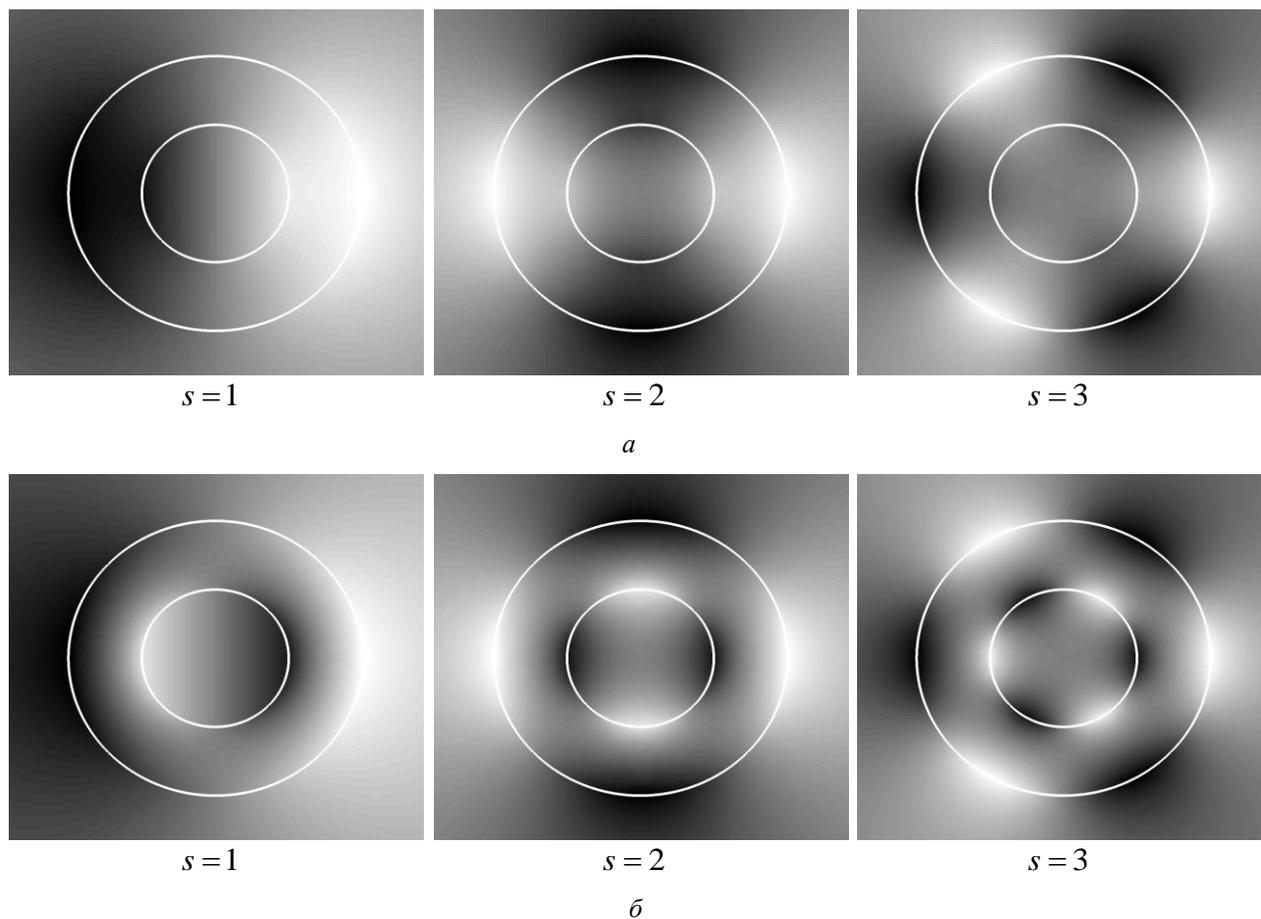


Рис. 7. Распределения полей в ближней зоне ($b/a = 0,5$, $w_p = 1$):
 a – четный плазмон, $б$ – нечетный плазмон

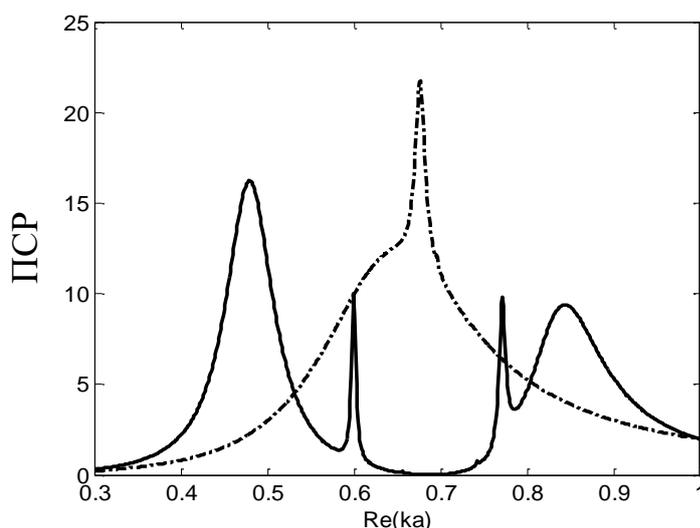


Рис. 8. Нормированное ПСР для металлической нити (штриховая линия) и трубки (сплошная линия):
 $w_p = 1$, $\gamma = 10^{-3} \cdot w_p$, $b/a = 0,5$

На рис. 9 представлен ПСР для трубок различной толщины. Очевидно, что расщепление резонансных частот усиливается по мере уменьшения толщины металлической трубки

(по мере увеличения отношения b/a). При этом ширина резонансных пиков также уменьшается, что говорит о росте добротности.

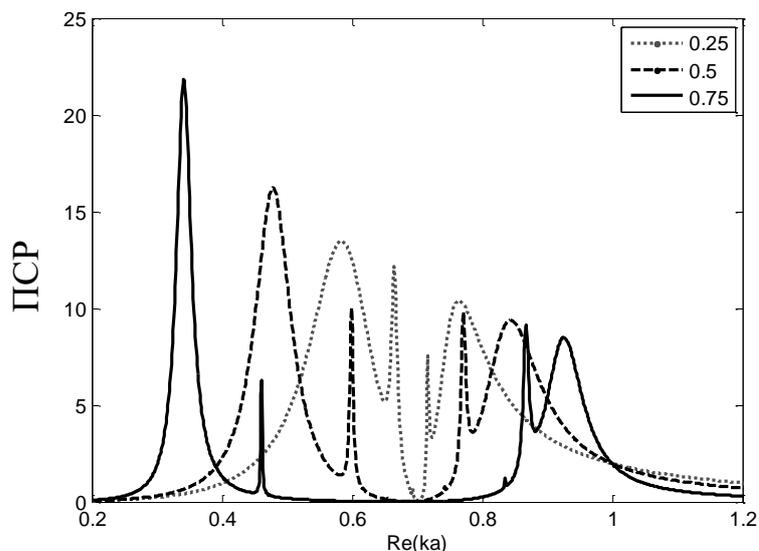


Рис. 9. ПСР для металлической трубки различной толщины (для различных значений соотношения b/a), $w_p = 1$, $\gamma = 10^{-3} \cdot w_p$

На рис. 10 представлены значения действительной части собственной частоты и добротности плазмонов для различных значений числа угловых вариаций поля (линии маркированы кружками для поверхностных плазмонов сплошной нити, треугольниками и прямоугольниками для соответственно нечетных и четных плазмонов трубки). Очевидно существенное увеличение добротностей плазмонных резонансов для трубки.

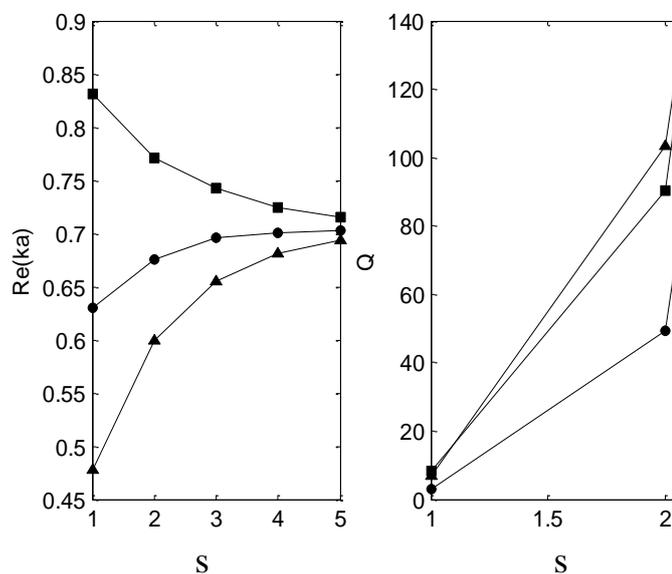


Рис. 10. Собственные частоты и добротности плазмонных резонансов нити (маркированы кружками) и трубки (маркированы квадратами и треугольниками для четных и нечетных плазмонов, соответственно), $w_p = 1$, $\gamma = 10^{-3} \cdot w_p$, $b/a = 0,5$.

Выводы

Изучены плазмонные резонансы уединенной металлической нити и трубки с аксиально симметричной полостью внутри. Рассмотрены объемные (в зоне прозрачности металла) и поверхностные (в зоне непрозрачности металла) плазмоны. Изучены их комплексные соб-

ственные частоты, добротности и распределения полей. Несмотря на то, что дисперсионное уравнение имеет решение для произвольного числа угловых вариаций поля, установлено, что в ПСР для оптически тонкой нити ($w_p = 0,5$) наблюдается только один резонансный пик, соответствующий дипольному плазмону (для величины поглощения сравнимого с поглощением серебра). С увеличением радиуса нити максимум ПСР смещается в сторону мультипольных плазмонов. С уменьшением поглощения в ПСР появляются дополнительные резонансные пики.

Установлено, что дисперсионное уравнение для трубки при каждом фиксированном числе угловых вариаций поля имеет два различных решения. Существуют плазмоны, магнитное поле которых на внутренней и внешней стороне трубки имеет один и тот же знак (четные плазмоны) или разные знаки (нечетные плазмоны). Показано расщепление плазмонных резонансов: нечетные плазмоны смещаются в область более низких частот, а четные – в область более высоких по сравнению с плазмоном сплошной металлической нити. Установлено, что добротности плазмонов увеличиваются по мере уменьшения толщины металлической трубки.

Список литературы:

1. Novotny L. Principles of Nano-optics / Novotny L., Hecht B. // New York: Cambridge university press. 2006. P. 539.
2. Lee K.S. Dependence of the enhanced optical scattering efficiency relative to that of absorption for gold metal nanorods on aspect ratio, size, end-cap shape, and medium refractive index / Lee K.S., El-Sayed M.A // Journal of Physical Chemistry B. 2005. Vol. 109, N. 43. P. 20331 – 20338.
3. Дыкман Л.А. Наночастицы золота: получение, функционализация, использование в биохимии и иммунохимии / Дыкман Л.А., Богатырев В.А. // Успехи химии. 2007. Т. 76, № 2. С. 199 – 213.
4. Xia Y. Shape-controlled synthesis and surface plasmonic properties of metallic nanostructures / Xia Y., Halas N.J., Editors G. // MRS Bulletin. 2005. Vol. 30. P. 338 – 348.
5. Perez-Juste J. Gold nanorods: synthesis, characterization and applications / Perez-Juste J., Pastoriza-Santos I., Liz-Marzan L. M., Mulvaney P. // Coordination Chemistry Reviews. 2005. Vol. 249. P. 1870 – 1901.
6. Li Q. Experimental demonstration of plasmon propagation, coupling, and splitting in silver nanowire at 1550-nm wavelength / Li Q., Wang S., Chen Y., Yan M., Tong L., Qiu M. // IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics. 2011. Vol. 17, N. 4. P. 1107 – 1111.
7. Hirsch L.R. Metal nanoshells / Hirsch L.R., Gobin A.M., Lowery A.R., Tam F., Drezek R., Halas N.J., West J.L. // Annals Biomedical Engineering. 2006. Vol. 34. P. 15 – 22.
8. Wang H. Nanorice: a hybrid nanostructure / Wang H., Brandl D. W., Le F., Nordlander P., Halas N.J. // Nano Letters. 2006. Vol. 6. P. 827 – 832.
9. Nehl C.L. Optical properties of star-shaped gold nanoparticles / Nehl C.L., Liao H., Hafner J.H // Nano Letters. 2006. Vol. 6, N. 4. P. 683 – 688.
10. Ramakrishna G. Interparticle electromagnetic coupling in assembled gold-necklace nanoparticles / Ramakrishna G., Dai Q., Zou J., Huo Q., Goodson T. // Journal of the American Chemical Society. 2007. Vol. 129. P. 1848 – 1849.
11. Chen J. Gold nanocages: bioconjugation and their potential use as optical imaging contrast agents / Chen J., Saeki F., Wiley B.J., Cang H., Gobb M.J., Li Z. Y., Au L., Zhang H., Kimmey M.B., Li X.D, Xia Y // Nano Letters. 2005. Vol. 5, N. 3. P. 473 – 477.
12. Kreibig U. Optical properties of metal clusters / Kreibig U., Vollmer M. // Springer series in materials science. 1995. Vol. 25. P. 535.
13. Mie G. Beitrage zur optik truber medien, speziell kolloidaler Metallosungen // Annals of Physics. 1908. Vol. 25. P. 377 – 445.
14. Sosa I.O. Optical properties of metal nanoparticles with arbitrary shapes / Sosa I.O., Noguez C., Barrera R.G. // Journal of Physical Chemistry B. 2003. Vol. 107. P. 6269 – 6275.
15. Kottmann J. P. Plasmon resonant coupling in metallic nanowires / Kottmann J.P., Martin O.J.F // Optics Express. 2001. Vol. 8, N. 12. P. 655 – 663.

*Харьковский национальный
университет радиоэлектроники*

Поступила в редколлегию 11.04.2020