ГИГАНТСКОЕ УСИЛЕНИЕ СВЕТА В АТОМНЫХ КЛАСТЕРАХ И КЛАСТЕРАХ НАНОЧАСТИЦ В НАНОКОМПОЗИТНЫХ ПЛЕНКАХ

© 2012 г. К.К. АЛТУНИН

Ульяновский государственный педагогический университет им. И.Н. Ульянова
e-mail: teleportation@yandex.ru

Предположим, что часть металлических сферических наночастиц радиуса a распределена равномерно в полимерной пленке с показателем преломления n_m с постоянной концентрацией наночастиц N_0', тогда фактор заполнения равен

$$q_1 = \frac{4}{3}\pi a^3 N_0'. \tag{1}$$

Другая часть сферических металлических наночастиц объединяется в агрегаты из s_0 частиц с фактором заполнения

$$q_2 = \frac{4}{3}\pi a^3 N_0'', \tag{2}$$

где N_0'' - концентрация агрегатов из наночастиц в полимерной пленке. Представим агрегаты в форме трехмерных "ромашек" из системы плотноупакованных сферических наночастиц, в которых число наночастиц $s_0 = 21$. Вектор поляризации нанокомпозитной пленки равен

$$\mathbf{P}_2 = \left(q_1 N \alpha_{eff}^{(c)} + q_2 N \alpha_{eff} + N_m \alpha_m\right)\varepsilon_0 \mathbf{E} = \chi_2 \varepsilon_0 \mathbf{E}, \tag{3}$$

где N_m, α_m - концентрация и поляризуемость молекул полимерной матрицы, N - концентрация валентных электронов в металлических сферах, $\mathbf{E}$ - вектор напряженности электрического поля оптической волны внутри композитной пленки, $\alpha_{eff}^{(c)}$ - эффективная поляризуемость валентных электронов в сферах, находящихся в пространстве между агрегатами,

$$\alpha_{eff}^{(c)} = \frac{\alpha}{1 - \frac{1}{3\varepsilon_0}\left(a_T + A_c^{\perp}\right)\left(N\alpha - N_m \alpha_m\right)}, \tag{4}$$

квантовая поляризуемость валентных электронов в кластере равна

$$\alpha = \frac{8\pi |\mathbf{d}_0|^2}{\hbar} \frac{1}{\omega_0 - \omega - \mathrm{i}\left(T_2'\right)^{-1}}, \tag{5}$$

где ω - частота внешнего оптического излучения, ω_0 - частота квантового перехода, $\left(T_2'\right)^{-1}$ - полуширина резонанса, $\mathbf{d}_0$ - эффективный дипольный момент металлической наночастицы. Для полимерной матрицы выполняется формула Лорентц-Лоренца.

Формула (4) для эффективной электронной поляризуемости получена в [1] при рассмотрении эффекта оптического просветления монослоя наночастиц на границе полубесконечной среды, полагая $N_m \alpha_m = 0$. Вывод был основан на уравнениях для квантовых диполей, учитывая изолированный резонанс. Такой подход позволяет адекватно описать оптический отклик металлических частиц, обладающих характерным плазмонным резонансом. При этом какого-либо ограничения на ширину резонанса не существует. Это позволяет с помощью электронной поляризуемости (4) рассматривать оптические свойства наночастиц в широком диапазоне длин волн, например, в диапазоне длин волн от 400 до 1200 нм. При этом плазмонный резонанс наночастиц серебра находится в ближней ультрафиолетовой области, то есть вблизи 400 нм. Величина $A_c^{\perp}$ учитывает взаимодействие между наночастицами и имеет вид:

$$A_c^{\perp} = N_0' \frac{\pi}{\cos^2 \theta_1} \frac{4\pi}{3} a^3, \tag{6}$$

где θ_1 - угол падения внешнего излучения.

Геометрический фактор a_T учитывает поляризующее влияние валентных электронов в металлическом сферическом кластере и может быть вычислен по методу интегральных полевых уравнений. Для малых радиусов наночастиц по сравнению с длиной волны $\lambda = 2\pi c/\omega$ внешнего оптического излучения фактор a_T имеет вид:

$$a_T \approx -\left(1 + \mathrm{i}\frac{\omega}{c} a\right). \tag{7}$$

В формуле (5) при рассмотрении отклика металлических наночастиц на внешнее поле оптического излучения величины ω_0, $(T_2')^{-1}$, $\mathbf{d}_0$, которые определяют вклад в поляризуемость, играют роль эффективных параметров. Сравнение формулы для сечения рассеяния света, полученной в радиационной модели металлического кластера [2] с экспериментальными данными работы [3] позволяет определить численные значения параметров ω_0, $(T_2')^{-1}$, $\mathbf{d}_0$, зависящие от радиуса сфер.

Эффективная поляризуемость α_{eff} в (41) по внешнему виду совпадает с (4), однако вместо $A_c^{\perp}$ следует вставить величину $A_c^{\perp}\beta$, где β - структурный фактор, учитывающий взаимодействие между дискретно распределенными сферами в агрегате в точке наблюдения поля с радиус-вектором $\mathbf{r}_i(x_i, y_i, z_i)$, который имеет вид:

$$\beta = 1 + \frac{1}{A_c^{\perp}} \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{21} a_{R_j}(\mathbf{r}_i). \tag{8}$$

Предположим, что все локальные дипольные моменты в "ромашке" ориентированы вдоль оси *y*, тогда геометрический фактор a_{R_j}, вычисленный согласно [4], принимает вид:

$$a_{R_j}(\mathbf{r}_i) = \frac{4\pi}{3} a^3 \frac{3(y_i - y_j)^2 - R_j^2}{R_j^5}, \tag{9}$$

$$R_j^2 = (x_i - x_j)^2 + (y_i - y_j)^2 + (z_i - z_j)^2.$$

где x_j, y_j, z_j - координаты центров *j*-ых сфер относительно начала системы координат в центре центральной сферы "ромашки", $R_j = 2a$, поскольку все сферы в "ромашке" касаются друг друга. Для точки наблюдения поля, находящейся в центре центральной сферы "ромашки" с радиус-вектором $\mathbf{r}_1$ (1, 0, 0), вычисление дает значение

$$\sum_{j=2}^{21} a_{R_j}(\mathbf{r}_i) \approx -3.403, \tag{10}$$

показывающее значительное отличие локального поля в центре агрегата в форме трехмерной "ромашки" от усредненного поля $A_c^{\perp}$. Если выбирать точки наблюдения поля $\mathbf{r}_i$ в центрах сфер "ромашки", то полученные численные значение суммы $\sum_{\substack{j=1 \\ j\neq i}}^{21} a_{R_j}\left(\mathbf{r}_i\right)$ приведены в Табл. 1.

Таблица 1

Значения суммы факторов $a_{R_j}\left(\mathbf{r}_i\right)$ для трехмерной "ромашки".

Координаты центров сфер $\mathbf{r}_i$	Значение суммы $\sum_{\substack{j=1 \\ j\neq i}}^{21} a_{R_j}\left(\mathbf{r}_i\right)$
$\mathbf{r}_1$ (1, 0, 0)	-3.403
$\mathbf{r}_2$, $\mathbf{r}_5$	1.960
$\mathbf{r}_8$, $\mathbf{r}_{15}$	7.790
$\mathbf{r}_3$, $\mathbf{r}_4$, $\mathbf{r}_6$, $\mathbf{r}_7$	-1.021
$\mathbf{r}_9$, $\mathbf{r}_{10}$, $\mathbf{r}_{12}$, $\mathbf{r}_{13}$, $\mathbf{r}_{16}$, $\mathbf{r}_{17}$, $\mathbf{r}_{19}$, $\mathbf{r}_{20}$	6.083
$\mathbf{r}_{11}$, $\mathbf{r}_{14}$, $\mathbf{r}_{18}$, $\mathbf{r}_{21}$	4.470

В эффекте идеального оптического просветления композитных пленок, активированных сферическими наночастицами, необходимо, чтобы эффективная поляризуемость α_{eff} принимала большие значения. Это означает, что основной вклад в этот эффект будут вносить центральные наночастицы, для которых локальное поле определяется большим отрицательным фактором (10). Остальные наночастицы в "ромашке", для которых эти факторы принимают большие положительные значения или малые отрицательные значения, дают пренебрежимо меньший вклад в рассматриваемый эффект из-за невозможности выполнить резонансные условия в знаменателе α_{eff}.

Мы рассматриваем частицы малого радиуса, поэтому ограничимся приближенным выражением геометрического фактора $a_{R_j}\left(\mathbf{r}_1\right)$ в формуле (9). Для частиц с радиусом $a > 10$ нм следует пользоваться общими выражениями геометрических факторов a_T и a_{R_j}, вычисленными по методу интегральных уравнений в оптике [5].

Для расчета локальных полей в "ромашке" используется дипольное приближение. Это связано с выполнением условия $(a/\lambda) << 1$ в рассматриваемом эффекте. Очевидно, что при нарушении этого условия при упаковке частиц в плотный кластер становится существенной неоднородность локального поля внутри наночастиц и вблизи их поверхностей. Это требует учета степеней (a/λ), содержащихся в общих выражениях геометрических факторов a_T и a_{R_j}.

Для случая плотной упаковки наночастиц, находящихся в кластере, условие малости размера наночастиц по сравнению со средним расстоянием между соседними наночастицами в кластере не выполняется. Однако если считать, что возбуждаются только электрические дипольные переходы в системе взаимодействующих наночастиц, составляющих кластер, то полученные результаты остаются справедливыми. Если электрические дипольные переходы запрещены правилами отбора для излучения, то для других типов квантовых переходов полученные результаты остаются справедливыми только на качественном уровне.

Квадрат эффективного комплексного показателя преломления композитной пленки, активированной металлическими наночастицами, равен

$$\left(n_2 + \mathrm{i}\,\kappa_2\right)^2 = \frac{1 + \dfrac{2}{3\varepsilon_0}\chi_2}{1 - \dfrac{1}{3\varepsilon_0}\chi_2}. \qquad (11)$$

Из формулы (11) следует, что

$$2n_2\kappa_2 = \frac{\dfrac{1}{\varepsilon_0}\operatorname{Im}\chi_2}{\left(1 - \dfrac{1}{3\varepsilon_0}\operatorname{Re}\chi_2\right)^2 + \left(\dfrac{1}{3\varepsilon_0}\operatorname{Im}\chi_2\right)^2}, \qquad (12)$$

где

$$\operatorname{Re}\chi_2 = N_m\alpha_m + \frac{1}{\hbar}\sum_{i=1}^{2}\frac{8\pi|\mathbf{d}_0|^2 N q_i \operatorname{Re}\Omega_i}{(\operatorname{Re}\Omega_i)^2 + (\operatorname{Im}\Omega_i)^2}, \quad \operatorname{Im}\chi_2 = \frac{1}{\hbar}\sum_{i=1}^{2}\frac{8\pi|\mathbf{d}_0|^2 N q_i \operatorname{Im}\Omega_i}{(\operatorname{Re}\Omega_i)^2 + (\operatorname{Im}\Omega_i)^2},$$

$$\operatorname{Re}\Omega_1 = \omega_0 - \omega + \frac{N_m\alpha_m}{T_2'}\operatorname{Im}a_T + \left(N_m\alpha_m(\omega_0 - \omega) - \frac{8\pi|\mathbf{d}_0|^2}{\hbar}N\right)\left(A_c^{\perp} + \operatorname{Re}a_T\right),$$

$$\operatorname{Im}\Omega_1 = \frac{1}{T_2'} + \frac{N_m\alpha_m}{T_2'}\left(A_c^{\perp} + \operatorname{Re}a_T\right) - \left(N_m\alpha_m(\omega_0 - \omega) - \frac{8\pi|\mathbf{d}_0|^2}{\hbar}N\right)\operatorname{Im}a_T,$$

$$\operatorname{Re}\Omega_2 = \operatorname{Re}\Omega_1 + \left(N_m\alpha_m(\omega_0 - \omega) - \frac{8\pi|\mathbf{d}_0|^2}{\hbar}N\right)\sum_{j=2}^{21} a_{R_j}(\mathbf{r}_1),$$

$$\operatorname{Im}\Omega_2 = \operatorname{Im}\Omega_1 + \frac{N_m\alpha_m}{T_2'}\sum_{j=2}^{21} a_{R_j}(\mathbf{r}_1).$$

Таким образом, знак величин n_2 и κ_2 определяется знаком $\operatorname{Im}\chi_2$. Функция $\operatorname{Im}\chi_2$ обладает точкой перегиба, разделяющей положительные и отрицательные значения этой функции. При этом местоположение точки перегиба зависит от радиуса частиц. При увеличении радиуса наночастиц точка перегиба смещается в длинноволновую область оптического спектра. При малых радиусах наночастиц точка перегиба находится в ультрафиолетовой области, поэтому $\operatorname{Im}\chi_2 \ge 0$ в видимой области спектра.

Предположим, что κ_2 является величиной неотрицательной, то есть $\kappa_2 \ge 0$. Тогда в соответствии с равенством (12) получим, что в зависимости от знака $\operatorname{Im}\chi_2$ действительный показатель преломления n_2 композитной пленки, активированной нанокластерами, может принимать положительные или отрицательные значения, а также может обращаться в нуль, если $\operatorname{Im}\chi_2 = 0$.

Рассмотрим оптические свойства композитной пленки (PMMA+Ag), предполагая, что в ней формируются агрегаты в форме трехмерных "ромашек"'. Учитывая результат (10), получим $\beta \approx 1 - 3.403/A_c^{\perp}$. Если среднее расстояние между поверхностями сферических наночастиц в пространстве между агрегатами равно $\Delta_1 = 2a$, концентрация наночастиц $N_0' = (2a + \Delta_1)^{-3} = (4a)^{-3}$, то в случае нормального падения внешнего оптического излучения на композитную пленку $\theta_1 = 0$ и $\cos^2\theta_1 = 1$ получаем $A_c^{\perp} = \pi^2/48 \approx 0.2056$, и эффективная поляризуемость валентных электронов в агрегатах (4) становится слабо зависящей функцией от длины волны излучения λ в широком спектральном диапазоне $\lambda \ge 400$ нм. Более того, можно достигнуть положительных или отрицательных значений $\operatorname{Re}\chi_2$. При этом $\operatorname{Re}\chi_2$ будет достигать больших значений, вследствие стремления знаменателя в формуле (4) к малой величине. Это свойство эффективной поляризуемости можно объяснять как усиление оптических свойств наночастиц, обусловленное их ближнепольным взаимодействием в агрегате. При $\operatorname{Re}\chi_2 > 0$ действительный показатель преломления композитной пленки, согласно формуле (11), становится выше показателя преломления матрицы PMMA, равного $n_m = 1.4896$. Если же $\operatorname{Re}\chi_2 < 0$, то действительный показатель преломления n_2 композитной пленки (PMMA+Ag) становится выше n_m и может достигать нулевого значения. При этом в диапазоне длин волн $\lambda \geq 400$ нм эффективный показатель поглощения κ_2 практически равен нулю.

Гигантское усиление излучения локальных дипольных моментов в агрегатах со структурой трехмерных "ромашек", находящихся в полимерной пленке, обусловлено следующими причинами. Локальное поле, зависящее от структуры агрегата, примерно на порядок отличается от среднего поля в пространстве между агрегатами. Для рассматриваемой структуры можно пользоваться приближением эффективной среды и вычислить эффективные оптические параметры, такие как диэлектрическая проницаемость, комплексный показатель преломления и поляризуемость композиционных материалов с различными включениями [6]. В результате эффективная поляризуемость валентных электронов в сферических металлических наночастицах внутри агрегатов приобретает вид $\alpha_{eff} = \alpha/\delta$, где δ - малая величина положительная или отрицательная. Вдали от резонанса $\omega = \omega_0$ эффективная поляризуемость является величиной вещественной и при подстановке ее в формулу (11) можно достичь обращения в нуль действительного показателя преломления композитной пленки.

Итак, доказано, что оптические свойства композитных пленок, активированных сферическими наночастицами, в значительной степени определяются структурным фактором, учитывающим ближнепольное взаимодействие наночастиц в агрегатах. В данной работе рассмотрена модель агрегатов в форме "ромашек". Малые изменения в этом взаимодействии приводят к значительным изменениям эффективного показателя преломления композитной пленки по сравнению с показателем преломления диэлектрической матрицы, например, матрицы полиметилметакрилата. Показано, что эффективный комплексный показатель преломления композитных пленок может достигать нулевого значения в широком диапазоне длин волн видимого и ближнего инфракрасного спектров. Такие метаструктурные материалы могут найти применение, например, при конструировании универсальных идеальных просветляющих покрытий для повышения эффективности солнечных элементов, солнечных панелей, счетчиков фотонов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Гадомский О.Н., Шалин А.С.* Эффект оптического просветления нанокристаллического монослоя и границы раздела двух сред. // ЖЭТФ. – 2007, т. 132, № 4(10), с. 870 - 884.
2. *Гадомский О.Н., Шалин А.С.* Электронные состояния в металлических кластерах. // ЖЭТФ. – 2007, т. 131, № 1, с. 5 - 13.
3. *Tamaru H., Kuwata H., Miyazaki H., Miyano K.* Resonant light scattering from individual Ag nanoparticles and particles pairs. // Appl. Phys. Lett. – 2002, vol. 80, № 10, p. 1826 - 1828.
4. *Kittel Ch.* Introduction to Solid State Physics. New York: Willey Press, 1956. [*Ч. Киттель.* Введение в физику твердого тела. М.: Иностранная литература, 1962.]
5. *Гадомский О.Н.* Проблема двух электронов и нелокальные уравнения электродинамики. // УФН. – 2000, т. 170, № 11, с. 1145 - 1179.
6. *Виноградов А.П., Дорофеенко А.В., Зухди С.* К вопросу об эффективных параметрах метаматериалов. // УФН. – 2008, т. 178, № 5, с. 511 - 518.