АНОМАЛЬНОЕ РАССЕЯНИЕ СВЕТА МАЛЫМИ ЧАСТИЦАМИ И ОБРАТНАЯ ИЕРАРХИЯ ОПТИЧЕСКИХ РЕЗОНАНСОВ

Б. С. Лукьянчук[1,2] , М. И. Трибельский[3]

[1] Научный центр волновых исследований при Институте общей физики им. А. М. Прохорова РАН,
117492 Москва, ул. Вавилова 38, Российская Федерация
E-mail: lukyanch@kapella.gpi.ru

[2] Data Storage Institute, Agency for Science, Technology and Research, Singapore
DSI Building 5, Engineering Drive 1, Singapore 117608
E-mail: Boris_LUKIYANCHUK@dsi.a-star.edu.sg

[3] Московский государственный институт радиотехники, электроники и автоматики
(технический университет), 117454 Москва, пр-т Вернадского, д.78, Российская Федерация
E-mail: tribelsky@mirea.ru

Аннотация

В работе рассмотрено рассеяние света малой сферической частицей в окрестностях плазмонных резонансов в пределе малой диссипации. Одним из свойств такого рассеяния является необычная (обратная) иерархия оптических резонансов, когда с ростом порядка резонанса сечение рассеяния не уменьшается, а растет, так что сечение при дипольном резонансе может оказаться меньше, чем при квадрупольном, которое, в свою очередь, может быть меньше чем при октупольном и т.д. В качестве примеров рассеяние данного типа рассмотрено для коллоидных частиц в аддитивно окрашенных кристаллах KCl и для нанокластеров алюминия в вакууме.

1. Введение

М. Н. Либенсон как то сказал о себе: «Я занимаюсь физическими основами лазерной обработки». Под словом *основы* он понимал идеи, исходящие из «первых принципов», из фундаментальной физики. В последние годы Михаила Наумовича особенно интересовали вопросы, связанные с поверхностными электромагнитными волнами, ближнепольными эффектами и преодолением дифракционного предела в оптике [1-4]. Публикуя эту работу в знак памяти о научной деятельности М. Н. Либенсона, мы с признательностью вспоминаем наши многочисленные обсуждения и его живой интерес к новым научным идеям.

Рассеяние света малыми частицами безусловно относится к фундаментальным проблемам электродинамики, достаточно сказать, что эта область связана с именами великих физиков и математических физиков – Клэбша, Релея, Дебая, Лоренца, Ми (это далеко не полный перечень имен, см. исторический обзор в [5]).

Теория Ми представляет собой точное решение задачи рассеяния электромагнитного излучения на сферической частице [6-8]. Свойства этого решения до сих пор продолжают исследоваться в литературе. В последние годы внимание к этой проблеме было вызвано развитием нанотехнологий, которые имеют дело с малыми частицами (наночастицами), размер которых меньше или даже много меньше длины волны l рассеиваемого излучения. Пока малая частица находится вдали от плазмонного резонанса, она ведет себя, как рассеивающий точечный диполь, но вблизи резонанса происходят многие интересные явления, связанные с переизлучением плазмонов [9] и сложной структурой потока энергии (поле

Опубликовано в "Памяти М. Н. Либенсона." Сб. статей под ред. Д. И. Раскина, Е. Б. Яковлева, Г. Д. Шандыбиной (СПб ГУ ИТМО, СПб, 2005) с. 101-117.

вектора Пойнтинга) [10]. В данной статье мы рассматриваем эффект обратной иерархии оптических резонансов и приводим два примера, показывающих возможность экспериментального наблюдения этого эффекта. Предварительные результаты этой работы недавно были представлены на конференции [11].

2. Теория Ми и локалиованные плазмоны

Решение Ми основано на разложении падающей, рассеянной и проходящей в частицу волн в ряд по соответствующим сферическим гармоникам. Следуя работам [7, 10] мы рассматриваем внешнюю среду – вакуум и немагнитную частицу, то есть $e_m = m_m = m_p = 1$ (e_m и e_p, обозначают диэлектрические проницаемости среды *“m”* = *medium* и частицы *“p”* = *particle*, m_m и m_p обозначают, соответственно, их магнитные проницаемости). Вектор электрического поля в падающей плоской волне направлен по оси *x*, волна распространяется вдоль положительного *z* направления. Сответственно, такая волна имеет компоненты $E^{(i)} = E_0\, e^{ikz}\hat{e}_x$ и $H^{(i)} = E_0\, e^{ikz}\hat{e}_y$, где волновой вектор $k = k_0 = 2p\, c/l$. Зависимость от времени e^{-iwt} опущена, и мы также рассматриваем единичную амплитуду падающей волны $E_0 = 1$.

В сферических координатах компоненты падающей волны (*“i”* = *incident*) представляются формулами:

$$E_r^{(i)} = e^{ikr\cos\theta}\sin\theta\cos j\,,\quad E_q^{(i)} = e^{ikr\cos\theta}\cos\theta\cos j\,,\quad E_j^{(i)} = -\,e^{ikr\cos q}\sin j\,,$$
$$H_r^{(i)} = e^{ikr\cos q}\sin q\,\sin j\,,\quad H_q^{(i)} = e^{ikr\cos q}\cos q\,\sin j\,,\quad H_j^{(i)} = e^{ikr\cos q}\cos j\,. \tag{1}$$

Поле рассеянного излучения (*“s”* = *scattered*) сферой с радиусом *a*, удобно выражать через электрический ${}^e\Pi^{(s)}$ и магнитный ${}^m\Pi^{(s)}$ потенциалы Дебая [7]:

$$r\,{}^e\Pi^{(s)} = -\frac{\cos j}{k^2}\sum_{l=1}^{\infty}{}^eB_l\,V_l(kr)P_l^{(1)}(\cos q)\,,\quad r\,{}^m\Pi^{(s)} = -\frac{\sin j}{k^2}\sum_{l=1}^{\infty}{}^mB_l\,V_l(kr)P_l^{(1)}(\cos q)\,, \tag{2}$$

где $P_l^{(1)}(\cos q)$ обозначает присоединенные полиномы Лежандра и $V_l(r) = \sqrt{\frac{pr}{2}}\,H^{(1)}_{l+\frac{1}{2}}(r)$ функция Рикатти-Бесселя, $H_n^{(1)}(r) = J_n(r) + i\,N_n(r)$ - функция Ганкеля.

Сами поля вычисляются с помощью дифференцирования соответствующих потенциалов [7]:

$$E_r^{(s)} = \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + k^2\right)\left(r\,{}^e\Pi\right),\qquad H_r^{(s)} = \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + k^2\right)\left(r\,{}^m\Pi\right),$$

$$E_q^{(s)} = \frac{1}{r}\frac{\partial^2}{\partial q\,\partial r}\left(r\,{}^e\Pi\right) + \frac{ik}{r\sin q}\frac{\partial}{\partial j}\left(r\,{}^m\Pi\right),\qquad H_q^{(s)} = -\frac{ik}{r\sin q}\frac{\partial}{\partial j}\left(r\,{}^e\Pi\right) + \frac{1}{r}\frac{\partial^2}{\partial q\,\partial r}\left(r\,{}^m\Pi\right), \tag{3}$$

$$E_j^{(s)} = \frac{1}{r\sin q}\frac{\partial^2}{\partial j\,\partial r}\left(r\,{}^e\Pi\right) - \frac{ik}{r}\frac{\partial}{\partial q}\left(r\,{}^m\Pi\right),\qquad H_j^{(s)} = \frac{ik}{r}\frac{\partial}{\partial q}\left(r\,{}^e\Pi\right) + \frac{1}{r\sin q}\frac{\partial^2}{\partial j\,\partial r}\left(r\,{}^m\Pi\right).$$

Подставляя (2) в (3) и производя упрощения, получаем окончательные формулы [7]

$$E_r^{(s)} = \frac{\cos j}{(k_m r)^2} \sum_{\mathbf{l}=1}^{\infty} \mathbf{l}\,(\mathbf{l}+1)\ {}^{e}B_{\mathbf{l}}\ z_{\mathbf{l}}(k_m r)\, P_{\mathbf{l}}^{(1)}(\cos q\,),$$

$$E_q^{(s)} = -\frac{\cos j}{k_m r} \sum_{\mathbf{l}=1}^{\infty}\left[{}^{e}B_{\mathbf{l}}\ z'_{\mathbf{l}}(k_m r)\, P_{\mathbf{l}}^{(1)\prime}(\cos q\,)\sin q - i\ {}^{m}B_{\mathbf{l}}\ z_{\mathbf{l}}(k_m r)\,\frac{P_{\mathbf{l}}^{(1)}(\cos q\,)}{\sin q}\right],$$

$$E_j^{(s)} = -\frac{\sin j}{k_m r} \sum_{\mathbf{l}=1}^{\infty}\left[{}^{e}B_{\mathbf{l}}\ z'_{\mathbf{l}}(k_m r)\,\frac{P_{\mathbf{l}}^{(1)}(\cos q\,)}{\sin q} - i\ {}^{m}B_{\mathbf{l}}\ z_{\mathbf{l}}(k_m r)\, P_{\mathbf{l}}^{(1)\prime}(\cos q\,)\sin q\right],$$

$$H_r^{(s)} = \frac{\sqrt{e_m}\,\sin j}{(k_m r)^2} \sum_{\mathbf{l}=1}^{\infty} \mathbf{l}\,(\mathbf{l}+1)\ {}^{m}B_{\mathbf{l}}\ z_{\mathbf{l}}(k_m r)\, P_{\mathbf{l}}^{(1)}(\cos q\,), \tag{4}$$

$$H_q^{(s)} = i\,\frac{\sin j}{k_0 r} \sum_{\mathbf{l}=1}^{\infty}\left[{}^{e}B_{\mathbf{l}}\ z_{\mathbf{l}}(k_m r)\,\frac{P_{\mathbf{l}}^{(1)}(\cos q\,)}{\sin q} + i\ {}^{m}B_{\mathbf{l}}\ z'_{\mathbf{l}}(k_m r)\, P_{\mathbf{l}}^{(1)\prime}(\cos q\,)\sin q\right],$$

$$H_j^{(s)} = -i\,\frac{\cos j}{k_0 r} \sum_{\mathbf{l}=1}^{\infty}\left[{}^{e}B_{\mathbf{l}}\ z_{\mathbf{l}}(k_m r) P_{\mathbf{l}}^{(1)\prime}(\cos q\,)\sin q + i\ {}^{m}B_{\mathbf{l}}\ z'_{\mathbf{l}}(k_m r)\,\frac{P_{\mathbf{l}}^{(1)}(\cos q\,)}{\sin q}\right],$$

В формулах (2, 4) стоят амплитуды ${}^{e}B_{\mathbf{l}}$ и ${}^{m}B_{\mathbf{l}}$, которые в решении Ми представляются формулами

$${}^{e}B_{\mathbf{l}} = i^{\mathbf{l}+1}\,\frac{2\mathbf{l}+1}{\mathbf{l}(\mathbf{l}+1)}\,a_{\mathbf{l}}, \qquad {}^{m}B_{\mathbf{l}} = i^{\mathbf{l}+1}\,\frac{2\mathbf{l}+1}{\mathbf{l}(\mathbf{l}+1)}\,b_{\mathbf{l}}, \tag{5}$$

где $a_{\mathbf{l}}$ и $b_{\mathbf{l}}$ имеют вид

$$a_{\mathbf{l}} = \frac{q_p y'_{\mathbf{l}}(q_m) y_{\mathbf{l}}(q_p) - q_m y_{\mathbf{l}}(q_m) y'_{\mathbf{l}}(q_p)}{q_p V'_{\mathbf{l}}(q_m) y_{\mathbf{l}}(q_p) - q_m y'_{\mathbf{l}}(q_p) V_{\mathbf{l}}(q_m)}\ , \qquad q_m = k_m a\ , \tag{6}$$

$$b_{\mathbf{l}} = \frac{q_p y'_{\mathbf{l}}(q_p) y_{\mathbf{l}}(q_m) - q_m y_{\mathbf{l}}(q_p) y'_{\mathbf{l}}(q_m)}{q_p y'_{\mathbf{l}}(q_p) V_{\mathbf{l}}(q_m) - q_m y_{\mathbf{l}}(q_p) V'_{\mathbf{l}}(q_m)}\ , \qquad q_p = k_p a\ . \tag{7}$$

Здесь $k_m = 2p\sqrt{e_m}\,/\,l$ и $k_p = 2p\sqrt{e_p}\,/\,l$ обозначают соответствующие волновые числа. Функции $y_{\mathbf{l}}$ и $y'_{\mathbf{l}}$ выражаются через функции Бесселя, штрих означает дифференциирование

$$y_{\mathbf{l}}(r) = \sqrt{\frac{pr}{2}}\ J_{\mathbf{l}+\frac{1}{2}}(r), \quad y'_{\mathbf{l}}(r) = \frac{\partial y_{\mathbf{l}}(r)}{\partial r}. \tag{8}$$

Аналогично, производная от функции Рикатти-Бесселя $z'_{\mathbf{l}}$ выражается как

$$z'_{\mathbf{l}}(r) = \frac{\partial z_{\mathbf{l}}(r)}{\partial r}. \tag{9}$$

Коэффициенты экстинкции, поглощения и рассеяния даются формулами $s_{ext} = p\, a^2 Q_{ext}$, $s_{abs} = p\, a^2 Q_{abs}$, $s_{sca} = p\, a^2 Q_{sca}$, где соответствующие эффективности Q определяются известными формулами [7, 8]:

$$Q_{ext} = \frac{2}{q_m^2} \sum_{\mathbf{l}=1}^{\infty} (2\mathbf{l}+1) Re(a_{\mathbf{l}} + b_{\mathbf{l}}), \quad Q_{sca} = \frac{2}{q_m^2} \sum_{\mathbf{l}=1}^{\infty} (2\mathbf{l}+1) \left\{ |a_{\mathbf{l}}|^2 + |b_{\mathbf{l}}|^2 \right\}, \quad Q_{abs} = Q_{ext} - Q_{sca}. \tag{10}$$

Если среда вакуум, т.е. $e_m = 1$ то для малой частицы $q = 2p\, a/l << 1$ сечения поглощения и рассеяния даются классическими формулами дипольного приближения [8]

$$Q_{abs} = -4q\, \mathrm{Im}\left[\frac{e_p - 1}{e_p + 2}\right], \qquad Q_{sca} = \frac{8}{3} q^4 \left|\frac{e_p - 1}{e_p + 2}\right|^2. \tag{11}$$

Видно однако, что эти формулы ведут к расходимостям, когда частица приближается к плазмонному резонансу: $Re\, e_p = -2$.

Исследуем этот вопрос более подробно, считая e чисто действительным, т.е. диссипативные процессы отсутствующими. Положим $q_m = q = 2p\, a/l$ и $q_p = nq$, где $n = \sqrt{e_p}$. Тогда выражение для $a_{\mathbf{l}}$ имеет вид

$$a_{\mathbf{l}} = \frac{\mathrm{num}[\mathbf{l}, q]}{\mathrm{den}[\mathbf{l}, q]}, \tag{12}$$

где числитель и знаменатель даются формулами (мы сократили общий сомножитель q в числителе и знаменателе):

$$\mathrm{num}[\mathbf{l}, q] \equiv n\, y'_{\mathbf{l}}(q) y_{\mathbf{l}}(nq) - y_{\mathbf{l}}(q) y'_{\mathbf{l}}(nq), \tag{13}$$

$$\mathrm{den}[\mathbf{l}, q] \equiv n V'_{\mathbf{l}}(q) y_{\mathbf{l}}(nq) - y'_{\mathbf{l}}(nq) V_{\mathbf{l}}(q). \tag{14}$$

При малых q << 1 выражения (8) и (9) можно разложить в ряд по степеням q. Используя известное представление для функции Бесселя [12]

$$J_{\mathbf{l}}(z) = \left(\frac{z}{2}\right)^{\mathbf{l}} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{\left(-\frac{z^2}{4}\right)^m}{m!\, \Gamma(\mathbf{l} + m + 1)}, \tag{15}$$

получаем асимптотические формулы

$$y_{\mathbf{l}}(q) \approx \frac{q^{\mathbf{l}+1}}{(2\mathbf{l}+1)!!} - \frac{q^{\mathbf{l}+3}}{2(2\mathbf{l}+3)!!}, \quad y'_{\mathbf{l}}(q) \approx \frac{(\mathbf{l}+1) q^{\mathbf{l}}}{(2\mathbf{l}+1)!!} - \frac{(\mathbf{l}+3) q^{\mathbf{l}+2}}{2(2\mathbf{l}+3)!!}. \tag{16}$$

Подставляя (15) в (13) легко проверить, что основной член разложения числителя имеет вид:

$$\mathrm{num}[\mathbf{l},\, q] \approx q^{2\mathbf{l}+1}\, \frac{(\mathbf{l}+1)}{[(2\mathbf{l}+1)!!]^2}\, n^{\mathbf{l}}\left(n^2-1\right). \tag{17}$$

Отметим, что в $y_{\mathbf{l}}(q)$ и $y'_{\mathbf{l}}(q)$ все коэффициенты разложения перед степенями q чисто действительные. Коэффициенты разложения функций $V_{\mathbf{l}}(q)$ и $z'_{\mathbf{l}}(q)$ следуют из разложения функций Ганкеля. Для этих функций удобно использовать представление [12]

$$H_{\mathbf{l}}^{(1)}(z) = -\frac{i}{\sin p\, z}\left[J_{-\mathbf{l}}(z) - e^{-ip\,\mathbf{l}} J_{\mathbf{l}}(z)\right]. \tag{18}$$

Из (15), (18) следует, что разложения функций Рикатти-Бесселя начинается с чисто мнимых членов с отрицательными степенями q (отвечают первому слагаемому в формуле (18)):

$$V_{\mathbf{l}}(q) \approx -i\frac{(2\mathbf{l}-1)!!}{q^{\mathbf{l}}} - i\frac{(2\mathbf{l}-3)!!}{2q^{\mathbf{l}-2}}, \quad V'_{\mathbf{l}}(q) \approx i\frac{\mathbf{l}(2\mathbf{l}-1)!!}{q^{\mathbf{l}+1}} + i\frac{(\mathbf{l}-2)(2\mathbf{l}-3)!!}{2q^{\mathbf{l}-1}}. \tag{19}$$

Первый действительный коэффициент разложения для функций $V_{\mathbf{l}}(q)$ и $z'_{\mathbf{l}}(q)$ возникает от второго слагаемого в формуле (18), поскольку перед этим слагаемым стоит мнимая единица $e^{-ip\left(\mathbf{l}+\frac{1}{2}\right)} = (-1)^{\mathbf{l}+1} i$. Поэтому основной член разложения для действительных частей функций $V_{\mathbf{l}}(q)$ и $z'_{\mathbf{l}}(q)$ имеет вид:

$$Re[V_{\mathbf{l}}(q)] = \frac{q^{\mathbf{l}+1}}{(2\mathbf{l}+1)!!}, \quad Re[V'_{\mathbf{l}}(q)] = \frac{(\mathbf{l}+1)q^{\mathbf{l}}}{(2\mathbf{l}+1)!!}. \tag{20}$$

В результате разложение знаменателя (14) в ряд по степеням q имеет вид

$$\mathrm{den}[\mathbf{l},\, q] = \mathrm{n}^{\mathbf{l}}\left[i\sum_{n=0}^{\infty} a_n q^{2n} + \sum_{n=\mathbf{l}}^{\infty} b_n q^{2n+1}\right], \tag{21}$$

где коэффициенты a_n и b_n являются действительными числами (в случае действительных n^2). Основные коэффициенты в разложениях (21) имеют вид:

$$a_0 = \frac{\mathbf{l}}{2\mathbf{l}+1}\left(n^2 + \frac{\mathbf{l}+1}{\mathbf{l}}\right), \tag{22}$$

$$a_1 = -\frac{\mathbf{l}}{2\mathbf{l}+1}\,\frac{n^2-1}{2}\left[\frac{n^2}{2\mathbf{l}+3} + \frac{\mathbf{l}+1}{\mathbf{l}(2\mathbf{l}-1)}\right], \tag{23}$$

$$b_{\mathbf{l}} = \frac{n^2-1}{[(2\mathbf{l}-1)!!]^2}\,\frac{\mathbf{l}+1}{(2\mathbf{l}+1)^2}. \tag{24}$$

Формулы (22) и (23) проверяются с помощью разложений (16), (19); для вычисления коэффициента $b_{\mathbf{l}}$ следует учесть соответствующие члены в разложениях (20). В результате, для амплитуды ${}^{e}B_{\mathbf{l}}$ можно написать следующее асимптотическое разложение:

$$
\begin{aligned}
{}^{e}B_{\mathbf{l}} &= i^{\mathbf{l}} q^{2\mathbf{l}+1} \frac{n^2-1}{[(2\mathbf{l}-1)!!]^2} \\
&\left\{ \mathbf{l}^2 \left(n^2 + \frac{\mathbf{l}+1}{\mathbf{l}} - \frac{q^2}{2}\left(n^2-1\right)\left[\frac{n^2}{2\mathbf{l}+3} + \frac{\mathbf{l}+1}{\mathbf{l}(2\mathbf{l}-1)}\right]\right) - i q^{2\mathbf{l}+1} \frac{n^2-1}{[(2\mathbf{l}-1)!!]^2} \frac{\mathbf{l}(\mathbf{l}+1)}{2\mathbf{l}+1} \right\}^{-1}
\end{aligned}
\tag{25}
$$

Из (25) следует, что при малых q резонанс наблюдается при выполнении условия:

$$
n^2 + \frac{\mathbf{l}+1}{\mathbf{l}} - \frac{q^2}{2}\left(n^2-1\right)\left[\frac{n^2}{2\mathbf{l}+3} + \frac{\mathbf{l}+1}{\mathbf{l}(2\mathbf{l}-1)}\right] = 0 . \tag{26}
$$

Отметим, что член, пропорциональный q^2 в левой части (26) описывает сдвиг точки резонанса за счет конечности размера частицы. Для данного q наиболее сильный сдвиг происходит при $\mathbf{l} = 1$. Если двигаться вдоль резонансной кривой, когда сумма $\sum_{n=0}^{\infty} a_n q^{2n}$ в (21) обращается в нуль, то $a_{\mathbf{l}} = 1$ (для любого $\mathbf{l}$!). В этом случае формула (25) приводит к постоянной парциальной амплитуде даже при полном отсутствии диссипации энергии частице, т.е. при чисто действительном e :

$$
{}^{e}B_{\mathbf{l}} = i^{\mathbf{l}+1} \frac{2\mathbf{l}+1}{\mathbf{l}(\mathbf{l}+1)} . \tag{27}
$$

Этот неожиданный результат, впервые полученный в работе [9], обусловлен нарушением квазистационарности процесса рассеяния при малой диссипации. Его можно трактовать, как следствие обратной трансформации собственных плазмонных мод, резонансно возбуждаемых в частице падающим излучением, в рассеянную электромагнитную волну [9].

На рис. 1 приведен 3D график величины $Re[a_1]$ на плоскости параметров $\{q, -n^2\}$, который иллюстрирует поведение первой резонансной амплитуды. График выполнен с разрешением 500×500 точек на плоскости параметров. Поскольку ширина резонанса стремится к нулю при $q \to 0$ трудно передать трехмерную картину для бесконечно тонкого лезвия при малых q .

На рис. 2 показаны траектории двух первых резонансов с $\mathbf{l} = 1, 2$ на плоскости параметров $\{q, Re[e]\}$. Две кривые показывают положение резонанса, найденное из численного решения уравнения (14) $\mathrm{den}[\mathbf{l}, q] = 0$ и по приближенной формуле (26) при $Im e = 0$.

Отметим парадокс, связанный с тем, что амплитуды $a_{\mathbf{l}}$ не стремятся к нулю при $q \to 0$. В действительности этот парадокс связан с порядком предельных переходов. Если считать, что величина $\sqrt{e_p} = n_p + ik_p$ содержит малую, но конечную k_p , то при $q \to 0$ все величины $a_{\mathbf{l}} \to 0$. Поэтому корректный предельный переход $q \to 0$ должен осуществляться при фиксированном k_p . Примеры графиков, построенных при конечных величинах e'' при

$e = -n^2 + ie''$, показаны на Рис. 3. Видно, что в этом случае обеспечивается выполнение условий $a_1 \to 0$.

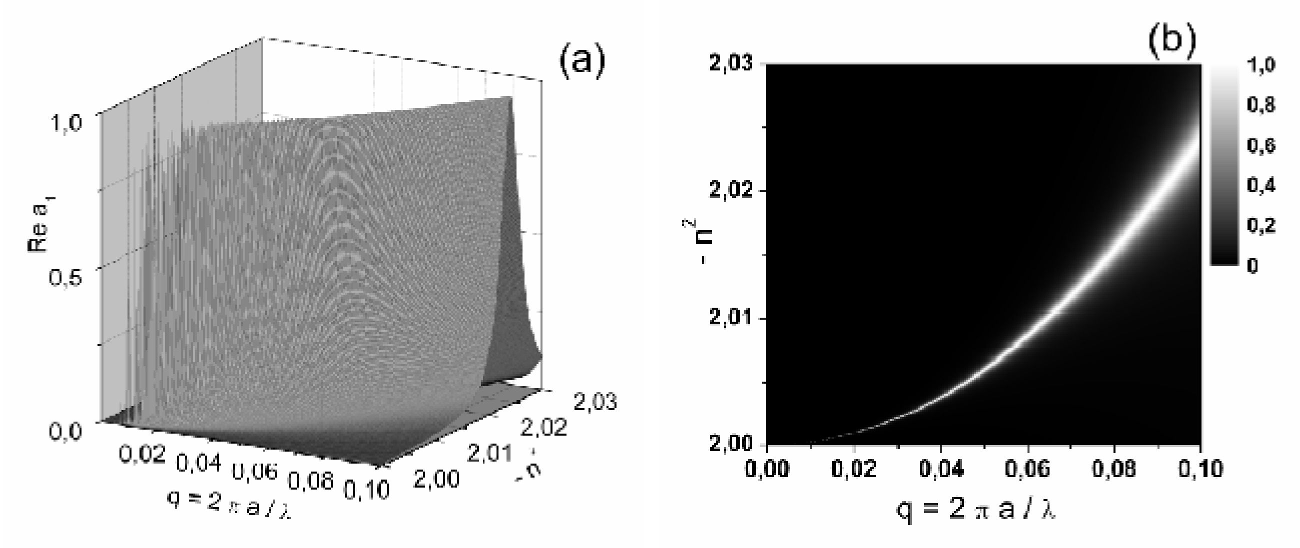


Рис. 1. 3D график функции $Re[a_1]$ на плоскости параметров $\{q, -n^2\}$, выполненный с разрешением 500 × 500 точек (a). Рисунок (b) представляет контурный график соответствующей функции; на нем хорошо видно как происходит слвиг и уширение резонанса при увеличении размера частицы.

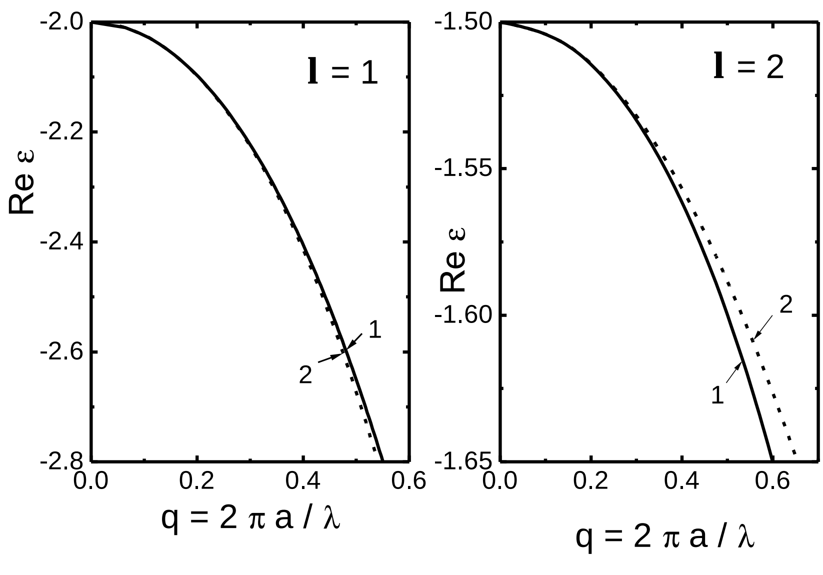


Рис. 2. Траектории двух первых резонансов $l = 1, 2$. Кривые 1 (сплошные линии) отвечают точному реше-нию, кривые 2 (пунктир) - приближенному

Уменьшение ширины первого резонанса и изменение его амплитуды иллюстрирует график величины $Re[a_1]$ как функции q при фиксированном значении величины $-n^2$, см. рис. 4. По мере того, как эта величина приближается к двойке, резонанс становится бесконечно узким. Аналогичное поведение имеют и остальные резонансные амплитуды.

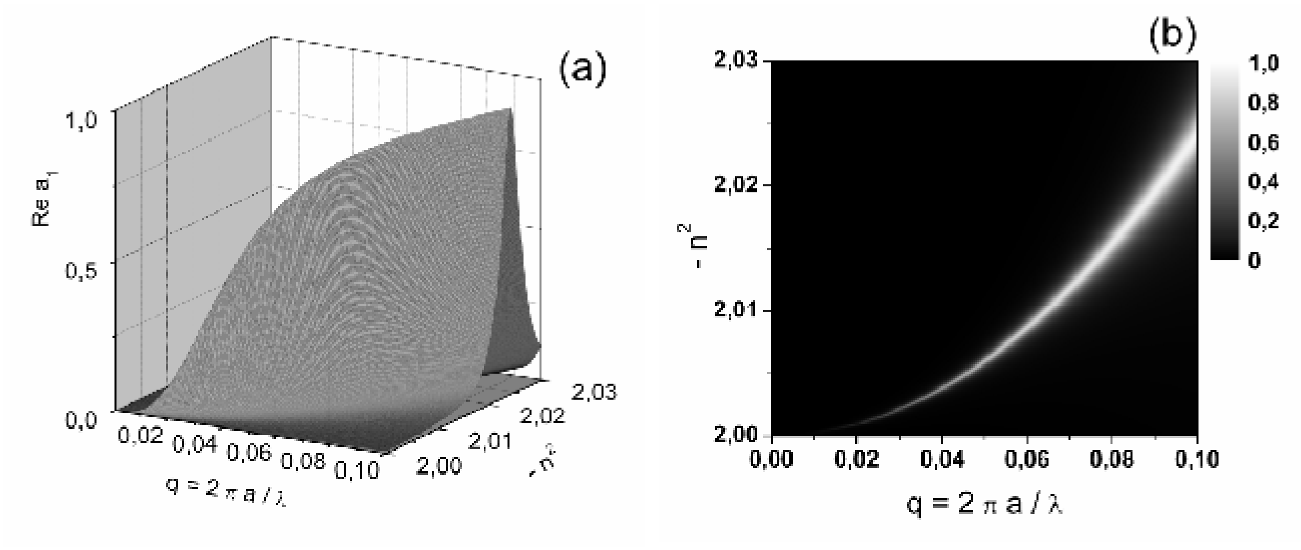


Рис. 3. То же, что на рис. 1, но $\mathrm{Im}e = 10^{-4}$.

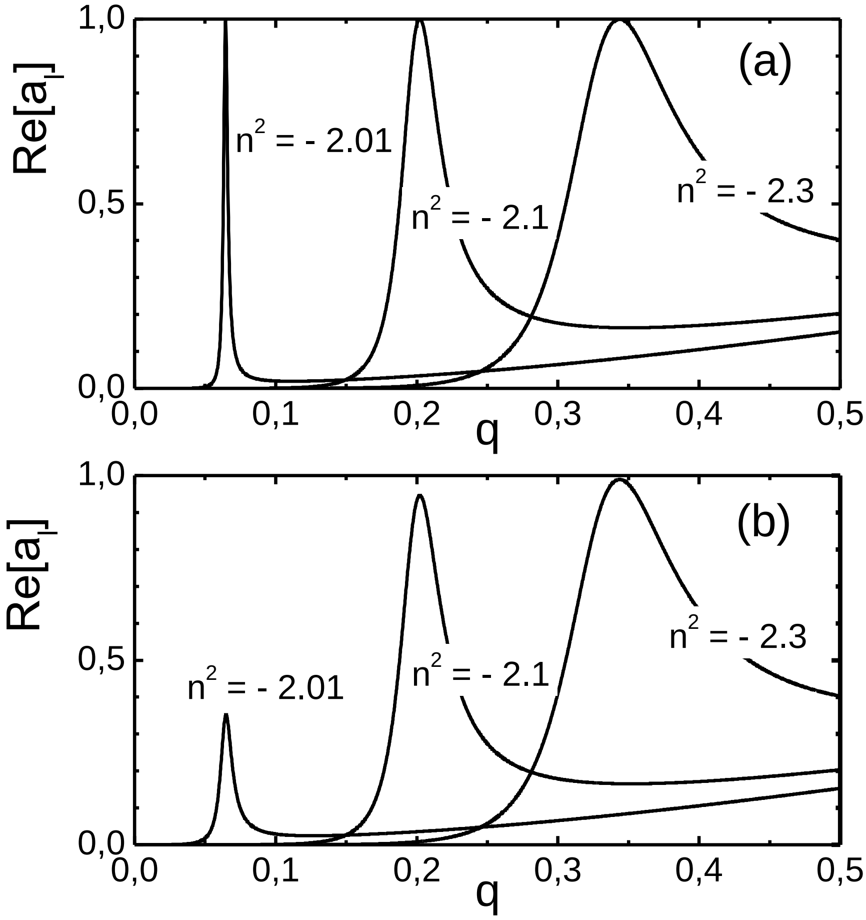


Рис. 4. Сечения поверхности $Re[a_1]$ плоскостями с фиксированными значениями величины $-n^2$. Рисунок (a) отвечает бездиссипативному случаю, $\mathrm{Im}e = 0$, а рисунок (b) отвечает ситуации с малой диссипацией $\mathrm{Im}e = 10^{-3}$.

3. Обратная иерархия резонансов

Формула (27) ведет к интересному эффекту – обратной иерархии резонансов. Действительно, полагая в формулах (10) $a_{\mathbf{l}} = 1$ и $b_{\mathbf{l}} = 0$, получаем, что сечение рассеяние $\mathbf{l}$-го резонанса при $\mathrm{Im}\, e = 0$ возрастает с номером $\mathbf{l}$ [9]:

$$Q^{(\mathbf{l})}{}_{ext} = \frac{2(2\mathbf{l}+1)}{q_{\mathbf{l}}^2}. \tag{28}$$

При этом следует помнить, что в силу формулы (26) сама величина $q_{\mathbf{l}}$ зависит от номера резонанса

$$q_{\mathbf{l}}{}^2 = \frac{2\left(n^2 + \dfrac{\mathbf{l}+1}{\mathbf{l}}\right)}{\left(n^2 - 1\right)} \left[\frac{n^2}{2\mathbf{l}+3} + \frac{\mathbf{l}+1}{\mathbf{l}(2\mathbf{l}-1)}\right]^{-1}. \tag{29}$$

Для частиц фиксированного размера это условие выполняется для различных длин волн, поскольку $n = n(l)$. Обычная ситуация состоит в том, что резонансы с большим значением $\mathbf{l}$ располагаются в более коротковолновой области. Сам факт того, что квадрупольный резонанс, например, может быть интенсивнее, чем дипольный (для нанокластеров!) достаточно необычен, поскольку со времен Дебая и Рэлея считается общепринятым фактом, что малая частица излучает как точечный диполь. Вместе с тем для наблюдения эффекта обратной иерархии резонансов требуется очень малая диссипация (малые значения $\mathrm{Im}\, e$). Поэтому, в принципе, обратная иерархия резонансов может оказаться теоретическим эффектом, не имеющим практического значения. Мы, однако, хотим подчеркнуть, что это не так, и в доказательство привести по крайней мере два примера, где эффект обратной иерархии резонансов может, по нашему мнению, наблюдаться экспериментально.

Первый пример был указан еще в работе [9] и относится к нанокластерам, локализованным в матрице аддитивно окрашенного щелочно-галлоидного кристалла KCl. Диэлектрическая проницаемость таких частиц передается формулой Друде

$$e(w) = e' + e'' = 1 - \frac{w_p^2}{w^2 + g^2} + i\frac{g}{w}\frac{w_p^2}{w^2 + g^2}. \tag{30}$$

В работе [9] использовались значения $w_p = 5.77 \times 10^{15}$ с$^{-1}$ и $g = v_F/a$ для частоты соударений, где значение фермиевской скорости электронов бралось равным $v_F = 10^8$ см/с. Матрица KCl считалась непоглощающей и имеющей показатель преломления $n = 1.5$. Мы воспроизвели соответствующие результаты на рис. 5. Расчеты выполнялись по формулам теории Ми.

Резонанс в районе $w = 2 \times 10^{15}$ с$^{-1}$ представляет собой дипольный резонанс, справа от него располагается квадрупольный резонанс, еще правее октупольный резонанс. Для очень малых частиц дипольный резонанс является самым сильным, однако по мере увеличения размеров частицы интенсивность квадрупольного резонанса растет быстрее, чем для дипольного. Для частицы с размером a = 72 нм квадрупольный резонанс имеет интенсивность большую, чем дипольный. Эта картинка носит качественный характер, для более детального расчетов вместо формулы (30) следует использовать экспериментальные данные для диэлектрической проницаемости.

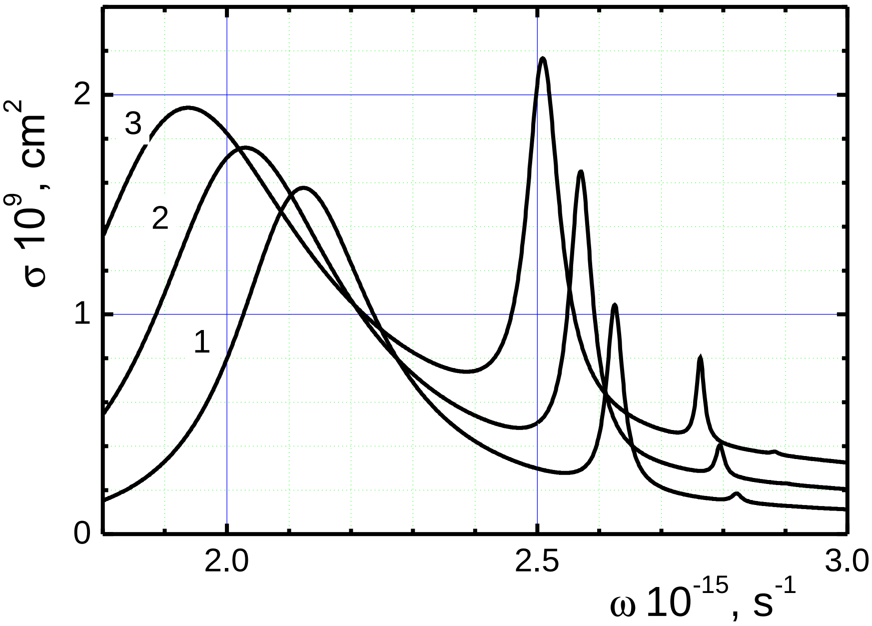


Рис. 5. Сечения экстинкции для аддитивно окрашенного щелочно-галлоидного кристалла KCl. Кривые 1-3 отвечают различным размерам частицы: a = 52 нм (1), 62 нм (2) и 72 нм (3).

В качестве второго примера мы рассматриваем нанокластеры алюминия, которые также обладают малым значением $\mathrm{Im}e$ на частоте первого плазмонного резонанса (при 140 нм). Вычисления производились следующим образом. Исходные оптические константы алюминия брались из книги [13]. Далее мы учитывали эффекты, обусловленные соударением электрона с границей нанокластера [14]. Для каждой точки на графике по формулам Друде и данным для $\mathrm{Re}e$ и $\mathrm{Im}e$ определялись соответствующая плазменная частота w_p и частота столкновений g. В результате мы могли все данные для алюминия из [13] описывать интерполяционной формулой Друде, в которой, однако, $w_p = w_p(l)$ и $g = g(l)$. После этого мы производили перенормировку частоты соударений: $g \Rightarrow g_{eff} = g + \dfrac{v_F}{a}$. Это учитывает зависимость от размера частицы. В расчетах использовалось значение фермиевской скорости электрона $v_F = 10^8$ см/с хотя следует помнить, что алюминий анизотропный материал, у него фермиевская скорость меняется в полтора раза для разных кристаллографических направлений [15]. Подставляя перенормированную частоту соударений в формулы Друде мы получали эффективную диэлектрическую проницаемость $e_{eff} = e_{eff}(l)$. Дальнейшие расчеты частотных зависимостей для коэффициента экстинкции производились по формулам теории Ми. На рис. 6 показана трехмерная картинка резонансов, на которой хорошо видны четыре «гребня» мультипольных резонансов. При вращении этой картинки видно, что при больших а квадрупольный резонанс делается сильнее дипольного и т.д.

Еще более наглядно иерархия резонансов видна на контурном крафике рис. 7. При a больше 30 нм квадрупольный резонанс более сильный. При дальнейшем увеличении размера частицы октупольный резонанс становится интенсивнее квадрупольного и дипольного. При a = 80 нм доминирует уже 2^4 - мультипольный резонанс.

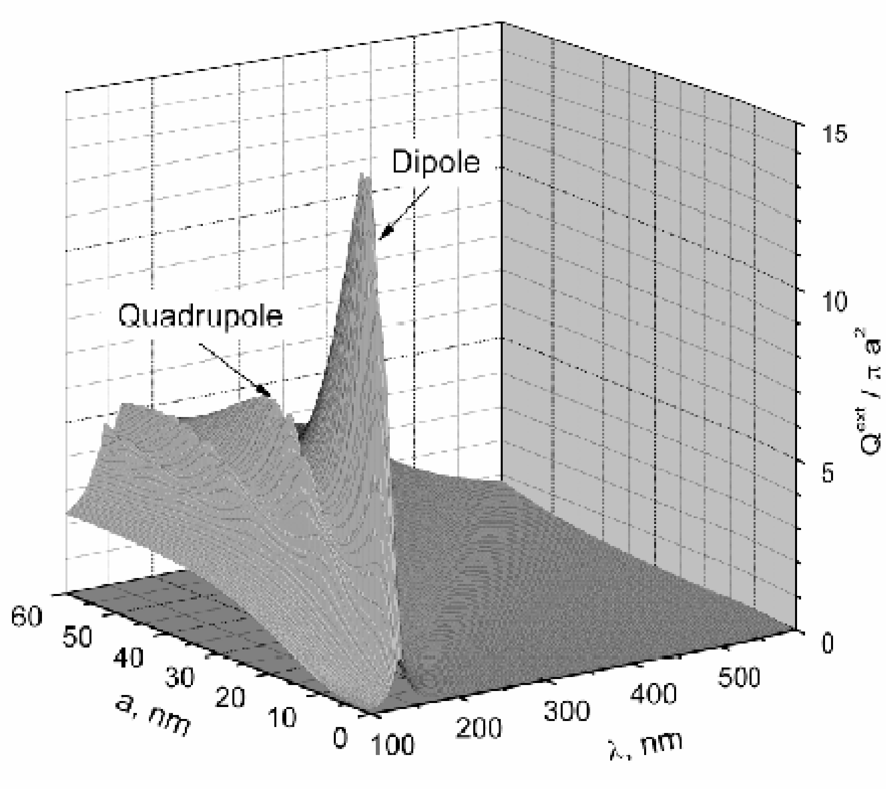


Рис. 6. Трехмерная картинка резонансов для Al нанокластеров.

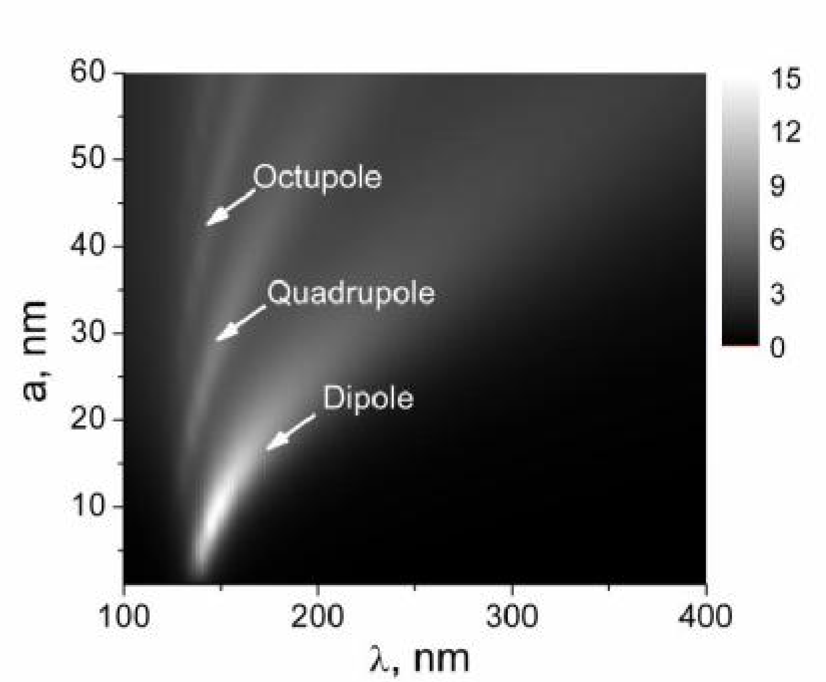


Рис. 7. Контурные графики для коэффициента экстинкции. При a больше 30 нм квадрупольный резонанс более сильный. Видно, что при больших a октупольный резонанс будет сильнее квадрупольного и дипольного.

На рис. 8 представлены спектры экстинкции, рассеяния и поглощения для частицы с размером a = 30 нм. Для того, чтобы убедиться, что это 2^p-польные резонансы (p = 1, 2, 3) мы приводим графики распределения полей E^2 в $z - x$ плоскости при частотах, отвечающих максимумам соответствующих резонансов. Эти распределения расчитаны по формулам теории Ми.

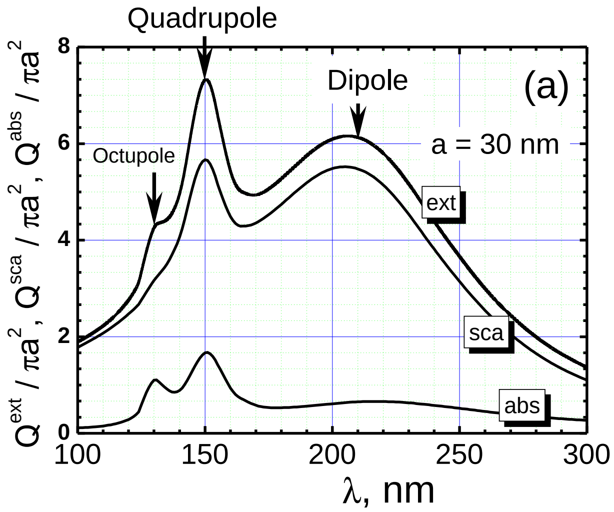
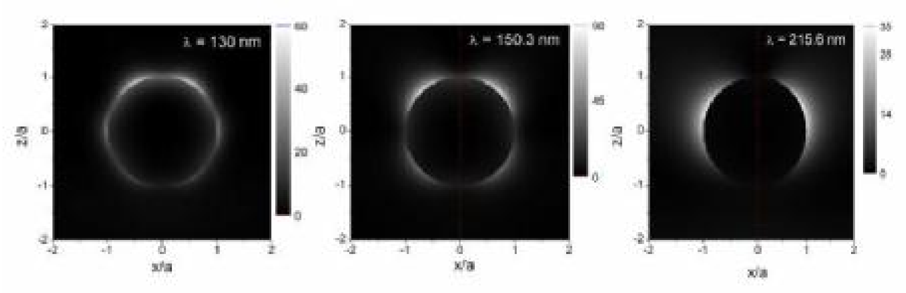


Рис. 8. (a) Нормированные коэффициенты экстинкции, рассеяния и поглощения, как функции длины волны l. На нижнем рисунке (b) показаны распределения поля E^2 вблизи соответствующих резонансов. Это обычные 2^p – польные (p = 1, 2, 3) резонансы. Особенность, однако, состоит в том, что квадрупольный резонанс сильнее, чем дипольный.



На рис. 9 представлены спетры экстинкции, рассеяния и поглощения для частицы с размером a = 80 нм. В этом случае максимальная экстинкция обеспечивается 2^4-польным резонансом. Это максимально инвертированная резонансная структура, которую можно наблюдать для алюминиевой частицы.

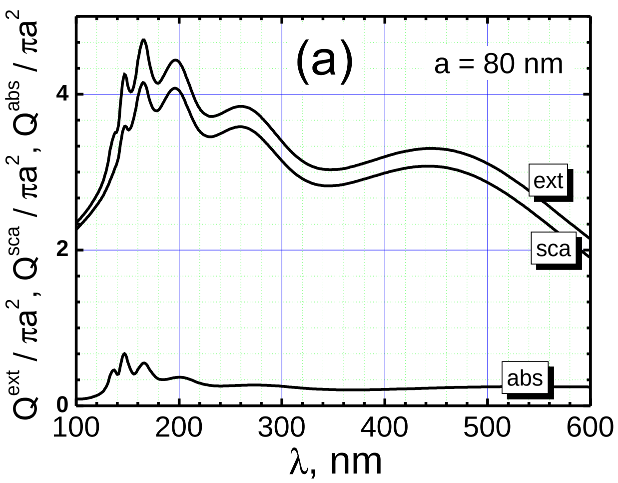
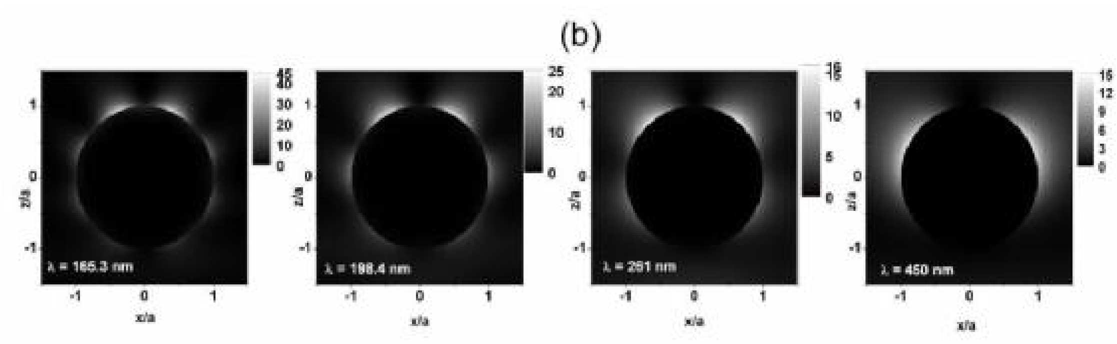


Рис. 9. То же, что на рис. 8, но для частицы с размером a = 80 нм. На нижнем графике (b) показаны распределения поля E^2 вблизи соответствующих четырех резонансов. Мульти-польный резонанс с p = 4 самый сильный.



На рис. 10 показаны траектории 2^p – польных (p = 1, 2, 3, 4, 5) резонансов при изменении размера частицы. На правом графике приведены величины соответствующих коэффициентов экстинкции. Видна иерархия резонансов, например, при a = 30 нм квадрупольный резонанс имеет большую амплитуду, чем дипольный, и т.д.

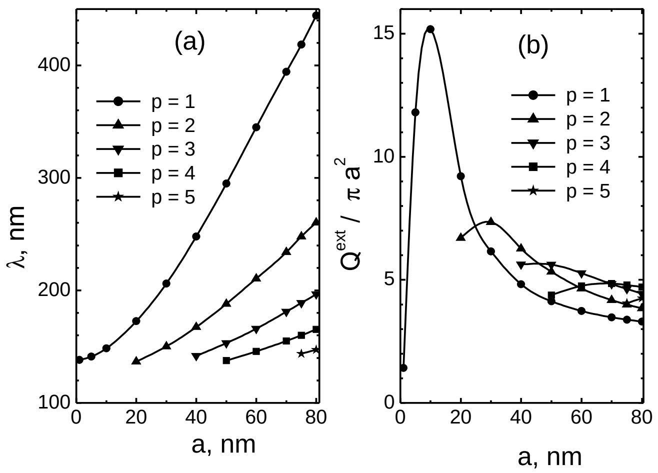


Рис. 10. Траектории 2^p – польных (p = 1, 2, 3, 4, 5) резонансов и величин соответствующих коэффициентов экстинкции при изменении размера частицы.

Отметим, однако, что для алюминиевой частицы мнимая часть диэлектрической проницаемости все же недостаточно мала для того, чтобы наблюдать обратную иерархию резонансов в области малых размеров $q \ll 1$. Как видно из рисунка 10, кадрупольный резонанс сравнивается с дипольным при размере частицы a = 25 нм. При этом значение параметра размера для дипольного резонанса составляет q = 0.8, а для квадрупольного резонанса q =1.1 (т.е. частица в шесть раз меньше соответствующей длины волны. Физика же самого эффекта достаточно наглядно видна из рис. 11 – увеличение мультипольности резонанса компенсируется меньшей величиной $\mathrm{Im}\,e$ на соответствующих длинах волн. Траектории резонансов на плоскости параметров q, Im ε приведены ны рис. 12.

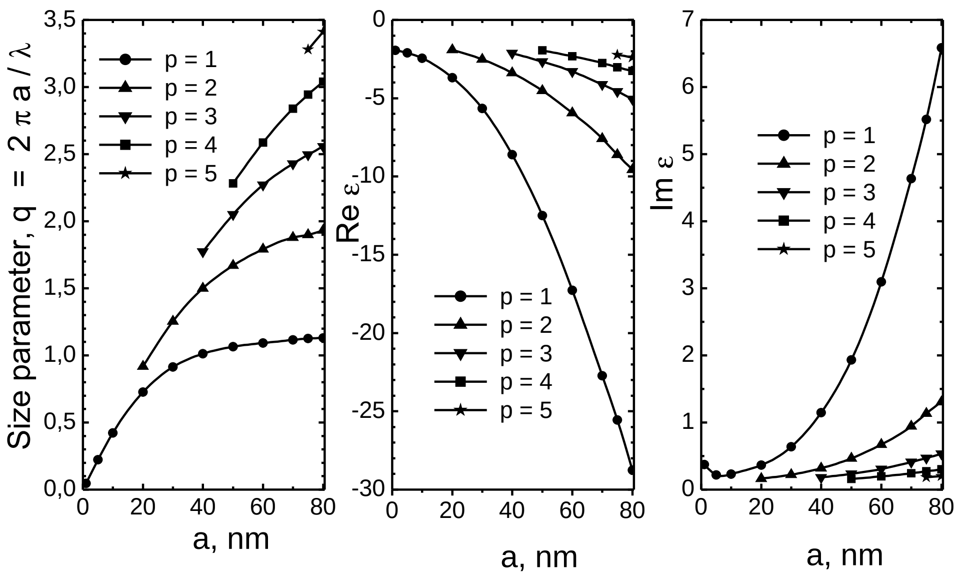


Рис. 11. Изменение параметра размера q , а также действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости вдоль траектрорий движения различных резонансов при изменении размера частицы.

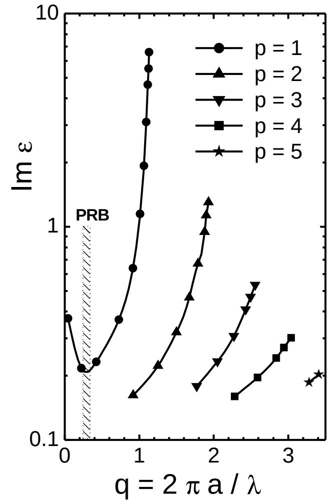


Рис. 12. Траектории резонансов на плоскости параметров q, Im ε. Заштрихованная область PRB отвечает области пере-строек фазовых портретов для вектора Пойнтинга, иссле-дованных в работе [10].

Частица с малыми значениями $\mathrm{Im}e$ вблизи плазмонного резонанса представляет интерес не только в связи с обратной иерархией оптических резонансов, но также в связи с нетривиальным распределением потока энергии (вектора Пойнтинга) в области ближнего поля [10]. Так, при бездиссипативном дипольном резонансе должна наблюдаться специфическая структура поля (см. рис. 13a), названная авторами [10] «ушами Трибельского», а также структура с оптическими вихрями.

На рис. 13b приведено распределение вектора Пойнтинга в $x-z$ плоскости вокруг алюминиевой частицы с размером 5 нм в области дипольного резонанса. Это типичная картинка потока энергии вокруг «сильно поглощающей» частицы [10]. Такая картина потока энергии следует из обычного дипольного приближения [16]. Как было показано в [10], в случае дипольного резонанса соответствующие фазовые портреты представляют собой два предельных случая – для слабо и сильно поглощающих частиц. По мере увеличения $\mathrm{Im}e$ фазовый портрет трансформируется из рис. 13a в рис. 13b через серию бифуркаций, связанных с рождением и уничтожением седловых и др. особых точек. Как видно из рис. 13b, уши Трибельского к алюминиевой частице не прирастают, для этого необходимо меньшее значение $\mathrm{Im}e$.

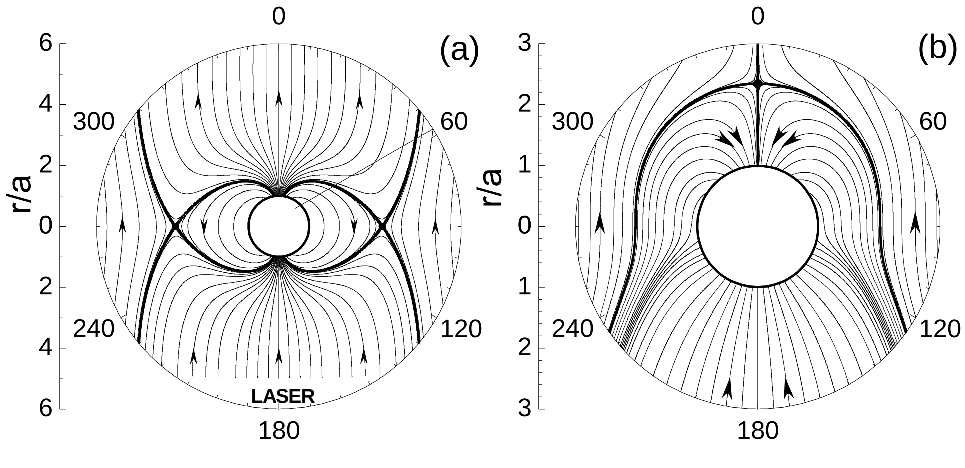


Рис. 13. Распределение вектора Пойнтинга вокруг частицы с нулевой диссипацией: $\mathrm{Re}e$ = -2, $\mathrm{Im}e$ = 0, параметр размера $q = 0.3$ (a). Распределение вектора Пойнтинга вокруг алюминиевой частицы с размером 5 нм вблизи дипольного резонанса, максимум экстинкции приходится на длину волны l = 141.28 нм. Значение диэлектрической проницаемости в этом случае составляет $\mathrm{Re}e$ = -2.102 и $\mathrm{Im}e$ = 0.2171. Фазовый портрет (b) содержит единственную седловую точку, жирными линиями на обоих графиках показаны усы сепаратрис.

Для полноты картины на рис. 14 представлены распределения вектора Пойнтинга в окрестности дипольного и квадрупольного резнансов для частицы с размером a = 30 нм. Они также относятся к типу фазового портрета с единственной седловой точкой. Видно, однако, что на квадрупольном резонансе (l = 150.3 нм) поле вокруг частицы как бы «разбухает». Это и есть проявление более высокой экстинкции на языке вектора Пойнтинга [16].

Как мы видели из указанных примеров, решающую роль для наблюдения эффектов обратной инверсии резонансов и перестроек фазовых портретов для потока энергии играет минимально достижимое значение величины $\mathrm{Im}e$ в окрестности плазмонного резонанса.

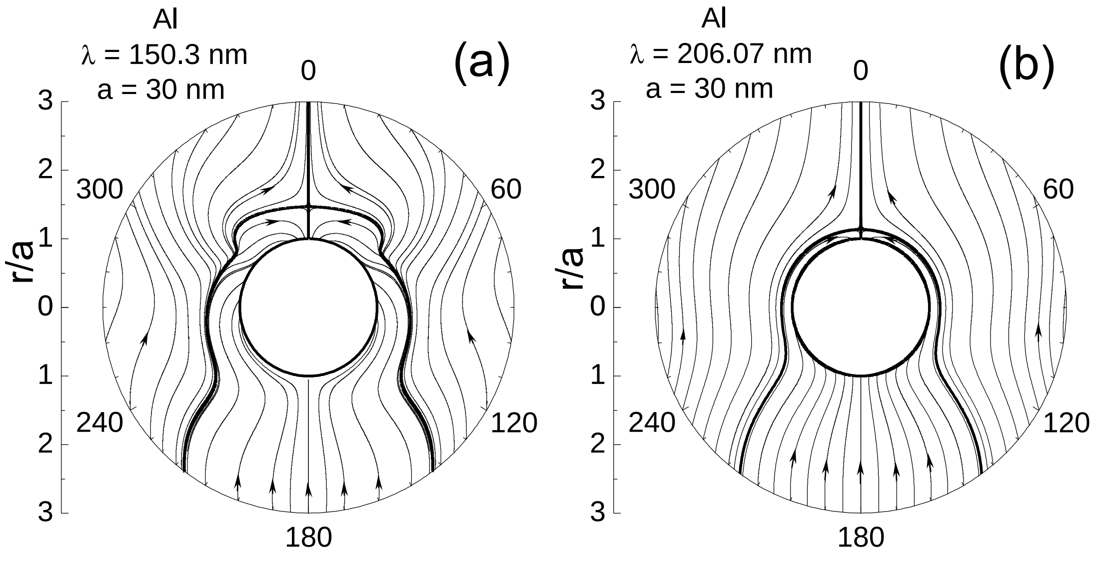


Рис. 14. Распределение вектора Пойнтинга вокруг частицы с размером a = 30 нм вблизи квадрупольного (a) и дипольного (b) резонансов. В первом случае максимум экстинкции приходится на длину волны l = 150.3 нм, во втором на длину волны l = 206.07 нм. Значение диэлектрической проницаемости в случае (a) составляет $\mathrm{Re}e$ = -2.522 и $\mathrm{Im}e$ = 0.223, а в случае (b) $\mathrm{Re}e$ = -5.654 и $\mathrm{Im}e$ = 0.639. Фазовые портреты (a) и (b) содержат единственную седловую точку, жирной линией на обоих графиках показаны усы сепаратрис.

Таким образом, на основе проведенных исследований можно утверждать, что обратная иерархия резонансов является достаточно общим физическим явлением, которое можно наблюдать вблизи плазмонного резонанса на металлах с малой диссипацией. Примерами таких металлов являются K и Al, которые обладают малой диссипацией на соответствующих частотах. Для калия на длине волны $l = 540$ нм $\mathrm{Re}e = -2$ и $\mathrm{Im}e = 0.14$, а для алюминия на длине волны $l = 140$ нм $\mathrm{Re}e = -2$ и $\mathrm{Im}e$ = 0.17. Другие металлы, на которых обычно мсследуется плазмонный резонанс, такие, как Ag, Au, Pt обладают существенно большей диссипацией, и, соответственно, на таких металлах наблюдать обратную инверсию резонансов затруднительно.

Авторы благодарны С. И. Анисимову и Л. П. Питаевскому за обсуждение ряда вопросов, относящихся к этой статье. Мы также благодарны Ванг Зенг Бо (Wang Zengbo) за составление программы FORTRAN для вычисления линий вектора Пойнтинга.

Цитированная литература

[1] A. M. Bonch-Bruevich, M. N. Libenson: *Laser-Induced Surface Polaritons and Optical Breakdown*. In: “Nonlinear Electromagnetic Surface Phenomena”, Ed. H.-E. Ponath and G. I. Stegeman. Chapter 10, pp. 561-609 (Elsevier, North Holland 1991)

[2] М. Н. Либенсон: *Поверхностные электромагнитные волны оптического диапазона*, Соросовский образовательный журнал, т. **2**, № 10, с. 92-98 (1996)

[3] М. Н. Либенсон: *Поверхностные электромагнитные волны в оптике*, Соросовский образовательный журнал, т. **2**, № 11, с. 103-110 (1996)

[4] М. Н. Либенсон: *Преодоление дифракционного предела в оптике*, Соросовский образовательный журнал, т. **6**, № 3, с. 103-110 (2000)

[5] N. A. Logan: *Survey of some early studies of the scattering of plane wave by a sphere*, Proc. SPIE, vol. **951**, Part One, pp. 3-15 (1988)

[6] G. Mie: *Beiträge zur Optik trüber Medien speciell kolloidaler Metallösungen*, Ann. Physik **25**, pp. 377-445 (1908).

[7] M. Born, E. Wolf: *Principles of Optics*, 7-th Edition (Cambridge University Press, UK, 1999)

[8] H. C. van de Hulst: *Light Scattering by Small Particles* (Dover, New York 1981)

[9] M. I. Tribelsky: *Resonant scattering of light by small particles*, Sov. Phys. JETP, vol. **59**, pp. 534-536 (1984).

[10] Z. B. Wang, B. S. Luk'yanchuk, M.H. Hong, Y. Lin, T. C. Chong: *Energy flows around a small particle investigated by classical Mie theory*, Phys. Rev. B **70**, issue 3, 032427 (2004)

[11] M. I. Tribelsky, B. S. Luk'yanchuk: *Anomalous Light Scattering by Small Particles*, Abstract for EM-NANO 2004 International Symposium on Organic and Inorganic Electronic Materials and Related Nanotechnologies June 7-10, 2004, Toki Messe, Niigata, Japan

[12] I. S. Gradstein, I. M. Ryzhik: *Table of Integrals, Series, and Products*, 6^{th} Edition (Academic Press, San Diego, San Francisco, New York, Boston, London, Sydney, Tokyo 2000)

[13] E. D. Palik: *Handbook of optical constants of solids*, (Academic Press, Orlando, 1985-1998)

[14] U. Kreibig, M. Vollmer: *Optical Properties of Metal Clusters* (Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg 1995)

[15] T. Wegehaupt, R. E. Doezema: *Measurement of the anisotropic Fermi velocity in Al*, Phys. Rev. B **16**, pp. 2515-2525 (1977)

[16] C. F. Bohren: *How can a particle absorb more then the light incident on it?* J. Phys. **51**, 323 (1983)