

Sławomir Demianiuk

Badanie klasterów sodowych światłem laserowym

Praca doktorska
wykonana pod kierunkiem
prof. dr. hab. Macieja Kolwasa
w
Instytucie Fizyki
Polskiej Akademii Nauk
w Warszawie

12 października 1998

Prof. Maciejowi Kolwasowi
serdecznie dziękuję
za opiekę promotorską
i cierpliwość.

Dr Krystynie Kolwas,
składam gorące podziękowania za
ukierunkowanie pracy, śmiałe pomysły
oraz twórcze dyskusje.

Żonie Halinie
za wyrozumiałość i wsparcie -
dziękuję.

Spis treści

Streszczenie	2
1 Wprowadzenie	3
1.1 Wiązkowe źródła klasterów	5
1.2 Optyczna metoda wytwarzania klasterów.	6
2 Część doświadczalna	8
2.1 Układ pomiarowy	8
2.2 Wielkości mierzone	10
2.3 Charakterystyka spektrometru i polaryzatora	12
2.4 Analiza źródeł sygnału	14
2.5 Efekty obserwacji wizualnych	17
3 Podstawy fizyczno-matematyczne	21
3.1 Elementy teorii rozpraszania światła	22
3.2 Właściwości optyczne metali	25
3.3 Drgania kolektywne elektronów w klasterach	29
3.3.1 Częstości własne metalowej kuli	30
3.3.2 Przejawy wzbudzeń plazmonowych	33
4 Metoda analizy danych doświadczalnych	34
4.1 Koncepcja techniki rekonstrukcji czasowej ewolucji klasterów	35
4.2 Numeryczne opracowanie danych doświadczalnych	38
4.3 Podział programów dopasowujących (fitujących) i ich wiarygodność	40
4.3.1 Systematyka modeli	40
4.3.2 Testowanie procedur	42
5 Uzyskane rezultaty	46
5.1 Wariant bez założenia rozrzutu wielkości klasterów	47
5.1.1 Model Drudego funkcji dielektrycznej	47
5.1.2 Model Lorenza funkcji dielektrycznej	50
5.2 Wariant z rozrzutem wielkości klasterów	54
5.3 Aproksymacja początkowego etapu ewolucji	56
5.4 Zależność ewolucji klasterów od temperatury	57
5.5 Stwierdzone rezonanse plazmonowe	58
6 Wnioski	61
Literatura	62

Streszczenie

W pracy badane jest rozpraszanie światła o różnej długości fali na swobodnych klastrach sodowych indukowanych światłem laserowym. Otrzymywane tą drogą klasterki rosną spontanicznie w czasie, począwszy od momentu włączenia wiązki indukującej 488nm do chwili, gdy ustalą się ich średnie rozmiary i koncentracja.

Na podstawie przeprowadzonych względnych pomiarów natężenia światła o wybranych długościach fali (457.9, 514.5, 568.2 oraz 647.1 nm) rozproszonego pod kątem prostym na rosnących w czasie klastrach, opracowano metodę określania wielkości, gęstości względnej oraz właściwości optycznych klastrów sodowych. Nie wnika się przy tym w termodynamikę samego procesu kondensacji klastrów, poprzestając jedynie na omówieniu podstawowych warunków występowania zjawiska.

Przeprowadzony eksperyment został opisany w jego ostatecznej wersji. Oprócz tego dołączono również zestaw uwag i spostrzeżeń dotyczących praktycznej realizacji doświadczenia, zdobytych w trakcie kolejnych faz rozwoju i doskonalenia warsztatu badawczego.

Do opisu rozpraszania światła wykorzystano pełną teorię Mie wraz z jej rozbudowaną stroną matematyczną. Przedstawiono rezultaty obliczeń względnego natężenia światła o wybranych długościach fali, rozproszonego pod kątem prostym w funkcji promienia kulki rozpraszającej.

Oprócz promienia, drugim ważnym parametrem wejściowym do obliczeń według teorii Mie jest funkcja dielektryczna opisująca właściwości optyczne (elektromagnetyczne) obiektu rozpraszającego. Przy pomocy opracowanej procedury sprawdzono przydatność kilku modeli funkcji dielektrycznej do opisu otrzymanych danych doświadczalnych. Uzyskano również własne oszacowania przyjmowanych przez tę funkcję wartości w warunkach przeprowadzonych eksperymentów. Otrzymane rezultaty porównano z wynikami z innych źródeł.

Konsekwencją istnienia elektronów swobodnych w metalu jest możliwość wzbudzenia kolektywnych drgań plazmonowych. Na przykładzie klastrów sodowych przedstawiono stronę teoretyczną problemu częstości własnych kulistej, metalowej wnęki rezonansowej. Przeprowadzono również próbę doświadczalnego potwierdzenia zjawiska wzbudzania drgań plazmonowych.

1. Wprowadzenie

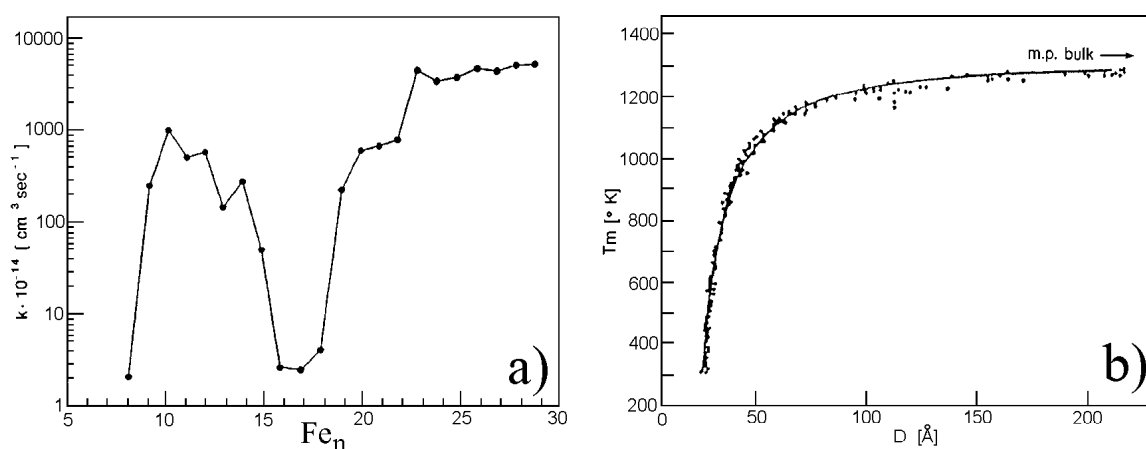
Obiekty, będące przedmiotem zainteresowania niniejszej pracy stanowią formę przejściową materii od obiektów o rozmiarach atomowych do obiektów makroskopowych, posiadających cechy metalu w bryle. Zwane najczęściej klasterami, cieszą się wciąż rosnącym zainteresowaniem ze strony fizyków, chemików, biologów oraz technologów. Mowa tu o cząsteczkach, będących zlepkami dużej ilości atomów (agregaty wieloatomowe), które tworzą się w specyficznych warunkach najczęściej z par metali, ale nie tylko. Właśnie metalowe klasterki, a dokładniej sodowe, są przedmiotem niniejszej pracy.

W warunkach równowagi termodynamicznej pary z ciecżą jest bardzo niewiele cząstek wieloatomowych, jednak istnieją metody pozwalające na uzyskanie względnie dużych koncentracji klasterów. Rozmiary klasterów wahają się od pojedynczych nanometrów do rzędu mikrometra a nawet więcej, w zależności od zastosowanej techniki ich wytwarzania. W skład takiej cząsteczki może wchodzić kilka atomów, a duże klasterki mogą być złożone z kilkuset tysięcy i więcej atomów [1] [2] [3]. Wobec postępującej miniaturyzacji urządzeń elektronicznych zachodzi rosnąca potrzeba lepszego poznania i zrozumienia właściwości struktur metalicznych o rozmiarach nanometrycznych.

Klasterki metalowe nie są bynajmniej odkryciem ostatniego stulecia. Już w średniowieczu, a może nawet wcześniej, zauważono, że szkło z domieszką metalu mieni się różnorodnymi barwami. I rzeczywiście, pierwsze badania tego zjawiska przeprowadzone przez Rayleigha wykazały, że szkło uzyskuje różne barwy w wyniku rozpraszania światła padającego na zatopione w nim małe cząsteczki metalu. Jego prace w zakresie badania rozpraszania światła zostały uogólnione przez Gustawa Mie (1908) o rozległą teorię elektrodynamiczną i posiadają istotne znaczenie do dnia dzisiejszego. Licząc od najwcześniejszych prac, aż do lat 70-tych, wszelkie badania nad klasterami odbywały się w podobny sposób: małe cząsteczki metalu osadzano w szkle i badano ich właściwości elektromagnetyczne [4].

W latach 70-tych rozwinięte zostały nowe źródła klasterów, pozwalające wytworzyć z fazy gazowej klasterki złożone z kilku atomów [5] [6]. Zauważono wówczas, iż tak zbudowane cząsteczki mają cechy odmienne od atomów zawartych w takiej samej objętości ciała stałego lub cieczy. Bez jednoznacznej odpowiedzi pozostaje nadal pytanie jak dużo cząsteczek powinien zawierać klaster aby można go było traktować jako ciało stałe. Jeśli porównamy właściwości klastera o np. 100 atomach z fragmentem wchodzącym w skład ciała rozciągniętego o tej samej liczbie atomów to okaże się, że właściwości obu próbek będą odmienne [7]. Problem ten ilustrują zależności zmian aktywności chemicznej małych klasterów żelaza, o zawartości od 8 do 29 atomów, (rysunek 1.1a) czy temperatury top-

nienia klasterów złota o rozmiarach z przedziału 25 do 200 Å tj. składających się z około 10000 atomów (rysunek 1.1b) [8]. Oba wykresy wskazują, że rozmiar klastera ma istotny wpływ na jego właściwości fizykochemiczne. Klustery reprezentują bowiem przejściowy stan materii pomiędzy atomem i cząsteczką z jednej strony, a cieczą i ciałem stałym z drugiej. Z tego względu interesujące stają się pytania o zmiany jakim ulegają właściwości tych obiektów w zależności od rozmiaru. Prowadzone doświadczenia skupiają się zazwyczaj na badaniach potencjału jonizacji, struktury krystalograficznej, energii wiązania lub aktywności chemicznej w funkcji rozmiaru. Szczególnie ważne dla szerszego zrozumienia fizyki klasterów jest zbadanie widma emisji promieniowania, procesów fotodysocjacji oraz fragmentacji.



Rysunek 1.1: Wpływ wielkości klasterów na ich właściwości fizyczne: a) zmiany aktywności chemicznej klasterów żelaza Fe_n w funkcji rozmiaru klasterów; b) zależność temperatury topnienia klasterów złota Au w funkcji średnicy cząstek [8].

Także do zastosowań czysto technologicznych badania te wnoszą nowe elementy. I tak możemy mówić tu o potencjalnych zastosowaniach w procesach katalizy, fotografii, litografii, nakładania i komponowania cienkich warstw (szczególnie z metali i materiałów półprzewodnikowych), reakcjach chemicznych i procesach biologicznych.

Klasterory są także składnikiem zanieczyszczonego powietrza unoszącego się nad wielkimi aglomeracjami miejskimi, mogą pełnić rolę katalizatorów reakcji chemicznych zachodzących w powietrzu atmosferycznym. Badania ich struktury mogą być więc pomocne także w walce z degradacją środowiska naturalnego. Poznanie mechanizmów powstawania klasterów złożonych z cząstek zanieczyszczeń i substancji toksycznych stanowi podstawę do określenia sposobów wychwytywania ich ze środowiska i rozkładania na elementy bardziej tolerowane przez ekosferę.

1.1. Wiązkowe źródła klastrów

Postęp w badaniach klastrów następował w wyniku rozwoju nowych metod eksperymentalnych. Zdecydowana większość dotychczas wykonywanych badań nad klastrami prowadzona jest we wiązkach, produkowanych różnego typu źródłami. Wspólną cechą tych technik jest konieczność uzyskania nasyconych par badanego materiału, a następnie wprowadzenie ich w stan przesylenia, poprzez szybkie oziębienie. Schłodzenie uzyskuje się albo przez adiabatyczne rozprężanie do próżni lub gazu obojętnego, albo poprzez chłodzenie pary strumieniem zimnego gazu. Taka zmiana warunków termodynamicznych prowadzi do gwałtownej kondensacji przesyconej pary i powstania klastrów.

Oryginalną metodę uzyskania przesylenia i produkcji klastrów przedstawiono w pracy [9]. W przypadkowo zauważono, że wiązka laserowa, oświetlająca gorące pary potasu w komórce „heat-pipe”, rozgrzewa je lokalnie jeszcze bardziej, przez co narusza równowagę termodynamiczną w małym obszarze. Powoduje to miejscowy wzrost ciśnienia i ekspansję gorącej pary do obszaru gazu buforującego o niższej temperaturze, gdzie ulega ona kondensacji do postaci małych cząstek potasu.

Wprowadzenie technik produkcji i detekcji klastrów metali we wiązkach molekularnych dało możliwość obserwacji zachowań klastrów w oddziaływaniach wzajemnych jak i z otaczającym je środowiskiem. Do każdego doświadczenia na wiązkach molekularnych potrzebne jest przede wszystkim źródło oraz analizator mas klastrów [4]. Wykorzystuje się wówczas metody znane w spektroskopii masowej, tradycyjnie wykorzystywane w badaniach atomów i cząsteczek, zaadaptowane tu do potrzeb fizyki klastrów. Rodzaj analizatora oraz źródło klastrów dobierane są odpowiednio do wymagań eksperymentu. Ze względu na różnorodność realizacji technicznych, źródła klastrów można pogrupować według ich głównych cech. Jedne z rozwiązań pozwalają uzyskać neutralne klaster, inne służą do wytwarzania klastrów zjonizowanych. Dostępne techniki umożliwiają zarówno ciągłą produkcję klastrów, jak również pozwalają na wytwarzanie ich w sposób impulsowy. Ważną cechą poszczególnych źródeł jest również możliwość stosowania materiałów o większej lub mniejszej temperaturze topnienia oraz wrzenia. Uzyskiwane w wiązce klaster mogą odznaczać się, zależnie od typu źródła, mniej lub bardziej określoną temperaturą oraz prędkością. Oczywiście cechą najważniejszą otrzymywanych klastrów jest ich rozmiar. Źródła wiązkowe, w zależności od typu, umożliwiają otrzymanie naraz szerokiej gamy rozmiarów, począwszy od klastrów kilkuatomowych a kończąc na dużych agregatach, składających się z kilkudziesięciu tysięcy i więcej atomów na klaster.

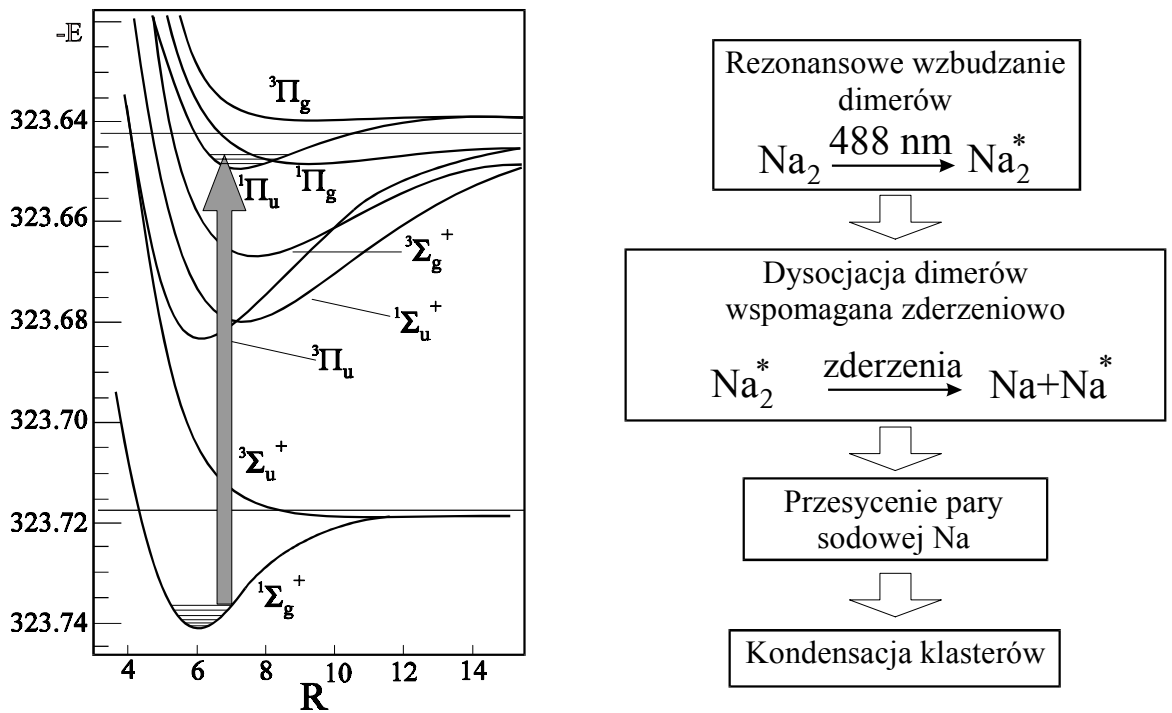
Wspólną cechą wszystkich technik wiązkowych jest konieczność zapewnienia wysokiej próżni. Nieodłącznie wiąże się to z wysokimi kosztami wytworzenia lub zakupu oraz eksploatacji takich urządzeń.

1.2. Optyczna metoda wytwarzania klasterów.

Przeprowadzone badania dotyczą klasterów sodowych wytwarzanych w oparciu o metodę, opracowaną w zespole profesora M. Kolwasa [10] [11], którą można w skrócie opisać jako laserowo wzbudzaną kondensację z fazy gazowej. Do wywołania zjawiska kondensacji klasterów sodowych używane jest światło o długości 488 nm pochodzące z lasera Ar^+ , które jest rezonansowe w stosunku do przejścia

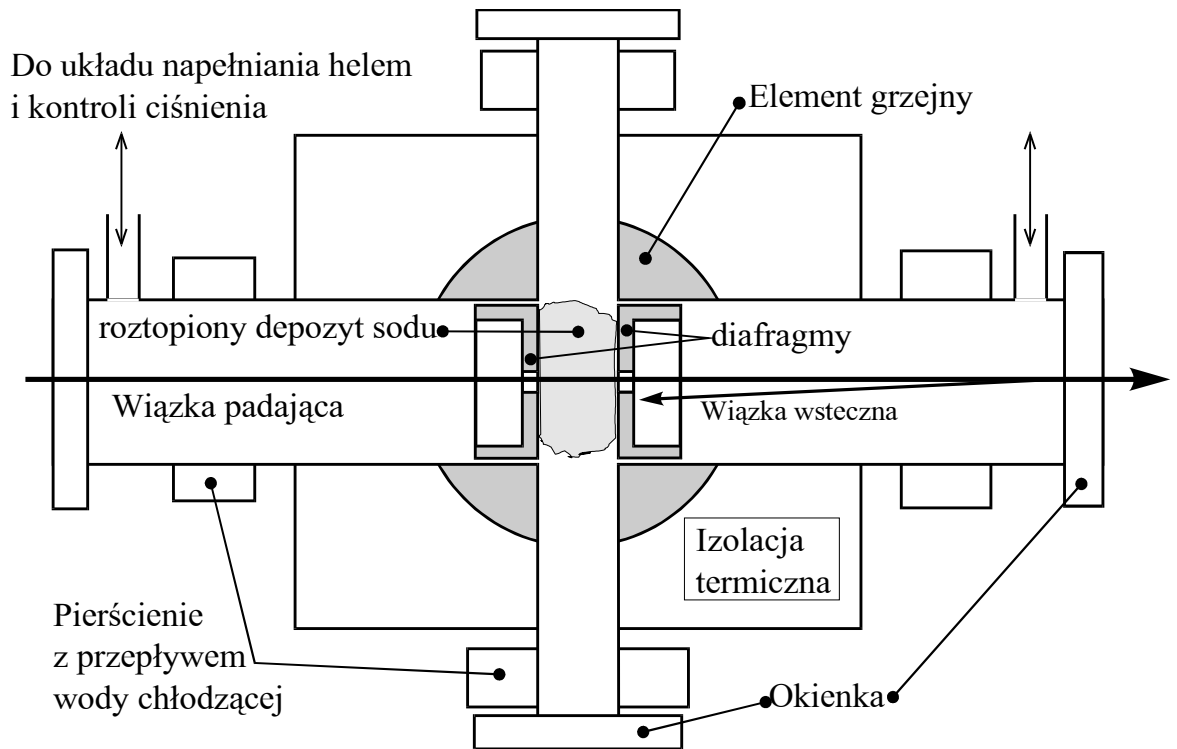
$$X^1\Sigma_g^+(v, j) = (3, 43) \rightarrow B^1\Pi_u(v, j) = (6, 43)$$

w dimerze sodowym Na_2 . Oświetlenie nasyconej pary sodowej tym światłem wywołuje fotodysocjację dimerów (schemat zjawiska na rysunku 1.2), co prowadzi do gwałtownego przesylenia pary sodowej, która następnie kondensuje w postaci klasterów rosnących w czasie aż do stabilizacji rozmiarów i koncentracji. Wiązka indukująca 488 nm jest obecna w układzie cały czas od momentu włączenia.



Rysunek 1.2: Mechanizm prowadzący do kondensacji klasterów sodowych.

Klasterki indukowane są w krzyżowej komórce ze stali kwasoodpornej (rysunek 1.3). W jej części centralnej umieszczony jest depozyt sodowy w ilości około $1 \div 2 \text{ cm}^3$. Komórka jest wyposażona w odpowiednio ukształtowany i zasilany elektrycznie piecyk, umożliwiający ogrzewanie oraz stabilne utrzymanie temperatury w części środkowej w wymaganym zakresie, t.j. do około 600°C . Wysoka temperatura zapewnia odpowiednią gęstość par sodu.



Rysunek 1.3: Schemat wykorzystywanej w pracy krzyżowej komórki typu „heat-pipe” - widok z góry.

Dodatkowo komórka wypełniona jest helum o stałym, dość wysokim ciśnieniu z zakresu $300 \div 800$ torów. Hel spełnia rolę gazu buforującego, chroniącego zimne okienka przed osadzaniem się sodu oraz uczestniczy w mechanizmie powstawania klasterów, przyczyniając się do wspomagania procesu dysocjacji dimerów na drodze zderzeniowej.

Oświetlenie tak przygotowanego środowiska wiązką światła laserowego o odpowiedniej mocy (np. 100 mW) wywołuje gwałtowne przesylenie pary sodowej, następstwem czego jest proces kondensacji klasterów. Zjawisko widoczne jest od momentu włączenia wiązki indukującej jako ciągła zmiana barwy ośrodka w miejscu przechodzenia wiązki. Początkowa zielono-żółta fluorescencja wzbudzonych dimerów sodowych zdominowana zostaje niebieskim światłem pochodzącym od rozpraszanej elastycznie na powstających klasterach wiązki 488nm. Obserwacja zjawiska możliwa jest poprzez boczne okienka komórki zarówno okiem nie uzbrojonym jak i przy pomocy mikroskopu lub kamery wideo.

Zastosowana technika otrzymywania klasterów umożliwia pracę z obiektami rosnącymi w czasie od rozmiarów cząsteczkowych do wielkości makroskopowych kropeł, rozmiarami porównywalnych z długościami fal świetlnych. Daje to możliwość obserwacji obiektów w znacznie większym zakresie rozmiarów w porównaniu do poprzednio wspomnianych metod wiązkowych. W końcowym stadium wzrostu rozmiary stabilnych klasterów sodowych wyt-

warzanych metodą optyczną dochodzą do kilkuset nanometrów, dzięki czemu nie możemy ich już traktować jako obiektów dużo mniejszych od długości fali światła.

Produkcja klasterów poprzez laserowo wzbudzaną kondensację pozwala prowadzić obserwację czasowej zależności natężenia światła rozpraszanego na klasterach rosnących od rozmiarów cząsteczkowych do postaci dużych kropeł o końcowym promieniu rzędu kilkuset nanometrów. Proces wzrostu, trwający od kilku do kilkudziesięciu sekund nazywamy ewolucją klasterów. Podczas ewolucji klasterów zmieniają się w czasie ich rozmiary i koncentracja, osiągając w końcu stałe wartości, charakterystyczne dla danych warunków termodynamicznych. Warunki te określone są przez temperaturę i ciśnienie gazu buforującego oraz moc wiązki indukującej.

Przypuszcza się, że poszczególne klastery rosną z różną prędkością (w danej temperaturze ośrodka), zależną w pierwszym rzędzie od lokalnej gęstości mocy światła indukującego [12]. Stała obecność wiązki indukującej przyczynia się do ciągłego powstawania coraz to nowych, choć zapewne mniej licznych klasterów, w porównaniu z ilością lawinowo powstających klasterów w chwili włączenia wiązki indukującej. W ogólności więc należy przypuszczać, że wytwarzane omawianą metodą klastery nie posiadają jednakowych rozmiarów w danej chwili, co z kolei odpowiadałoby istnieniu zmiennego w czasie rozrzutu promieni.

2. Część doświadczalna

Osiągnięcie obecnej wersji układu doświadczalnego (rysunek 2.1) było możliwe w następstwie wielu prób i testów w ciągu dwóch lat przygotowań. Szczególnie rewolucyjne zmiany przyniosło pojawienie się w trakcie pracy dwóch nowych elementów wyposażenia laboratorium: komputerowego zestawu spektrometru z detektorem CCD oraz lasera argonowo-kryptonowego, który poszerzył zakres badań o nowe linie laserowe.

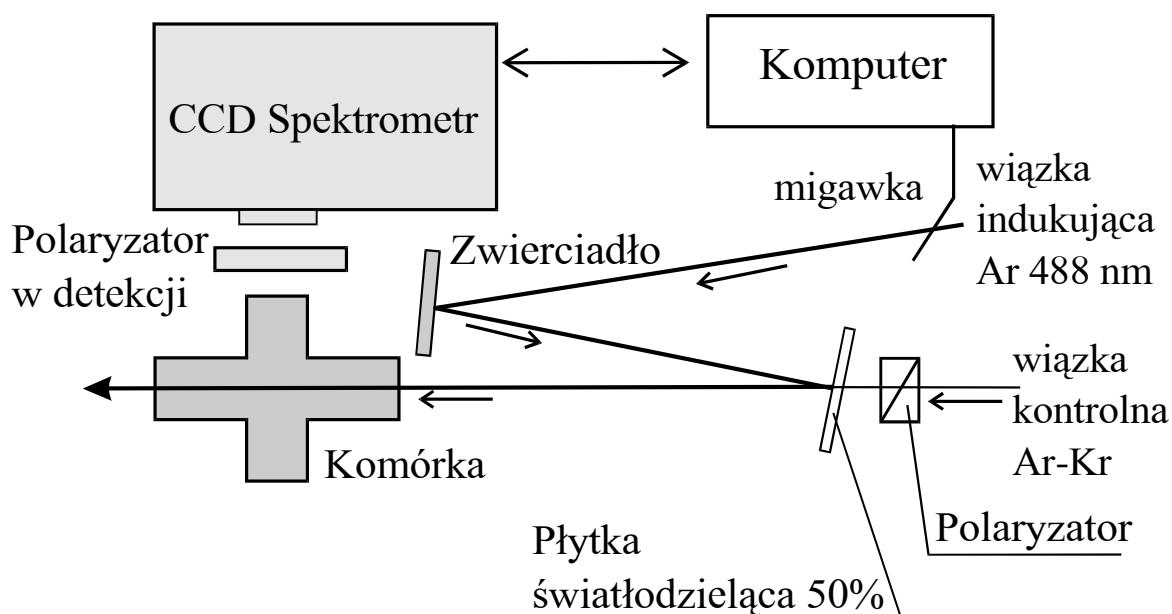
2.1. Układ pomiarowy

Centralnym elementem układu pomiarowego jest źródło klasterów, czyli opisana wyżej komórka - piecyk typu „heat-pipe” (rysunek 1.3). Wzdłuż długich ramion komórki wprowadzono współosiowo dwie wiązki laserowe (rysunek 2.1), każda o odmiennym przeznaczeniu:

wiązka indukująca - pochodzi z lasera argonowego, służy do produkcji klasterów, jej położenie wyznacza obszar tworzenia się klasterów. Jest to światło o długości fali 488.0 nm, mocy wejściowej 100 mW oraz dowolnej polaryzacji (stwierdzono bowiem jednoznacznie, że rodzaj polaryzacji wiązki indukującej nie ma wpływu na przebieg

ewolucji klasterów, istotna jest tylko gęstość dostarczanej mocy oraz długość fali światła);

wiązka kontrolna - emitowana przez laser argonowo-kryptonowy, który umożliwia uzyskanie kilkunastu linii laserowych. Na potrzeby pracy wybrano cztery z nich: 457.9, 514.5, 568.2 oraz 647.1 nm, ostatecznie przyjęto moc wejściową wiązki na poziomie 1.2 mW oraz dwa wzajemnie prostopadłe kierunki liniowej polaryzacji światła w tej wiązce.



Rysunek 2.1: Schemat układu doświadczalnego.

Wiązka kontrolna, obecna cały czas w układzie, służy do monitorowania przebiegu procesu ewolucji klasterów w sposób niezależny od wiązki indukującej. Stosunkowo niewielka moc (1.2 mW) wiązki kontrolnej oraz częstość różna od częstości światła wiązki indukującej powoduje, że obecność wiązki kontrolnej nie zaburza procesu ewolucji klasterów.

Aby wiązka kontrolna przekazywała informację zawsze z tego samego obszaru indukowania klasterów, konieczne jest uzyskanie jak najlepszego stopnia współosiowości z wiązką indukującą. Powyższe kryterium jest również niezwykle ważne dla zapewnienia powtarzalności warunków doświadczenia. Współosiowość wiązek i ustawianie polaryzacji związane są ze sobą poprzez użycie w układzie elementów optycznych: polaryzatorów oraz - na początkowym etapie rozbudowy układu - rotatorów polaryzacji. Są to elementy wymagające obrotu w celu zmiany kierunku polaryzacji światła. Skutkiem ubocznym jest wówczas przemieszczanie w przestrzeni wiązki kontrolnej wychodzącej z danego elementu,

co po odbiciu od zwierciadła oraz płytki światłodzielącej daje w efekcie istotne odchylenie od pierwotnego kierunku, a tym samym pogarsza współosiowość obu wiązek. W obszarze wytwarzania klasterów kierunki obu wiązek mogły się różnić z tego powodu nawet o ok. $1 \div 2$ mm. Efekt ten jest więc istotną przyczyną zakłamań sygnału pomiarowego, który z założenia powinien pochodzić zawsze z tego samego fragmentu objętości komórki, w którym są wytwarzane klastery.

Ze względu na rodzaj użytych polaryzatorów nie można w całości wyeliminować tego niekorzystnego zjawiska. Natomiast możliwa stała się rezygnacja z rotatora polaryzacji, przez co usunęliśmy poważne w tym wypadku źródło błędów doświadczalnych. W zamian korzystniejszym okazało się ustawienie naturalnej płaszczyzny polaryzacji lasera pod kątem 45° do pionu poprzez obrót o ten kąt całej rury lasera wraz z obudową. Wówczas tylko przy pomocy samego polaryzatora wybieramy żądaną składową polaryzacji. Mimo wszystko wskazane jest w dalszym ciągu każdorazowe sprawdzania współosiowości i w razie konieczności odpowiednia korekta wzajemnego położenia wiązek.

Obserwacja zachowania się klasterów w obszarze ich wytwarzania podczas wielokrotnych doświadczeń pozwoliła określić wpływ ciśnienia helu na występujące w obserwowanym obszarze przepływy ośrodka gazowego. Bezpośrednim wnioskiem płynącym z tych obserwacji jest dodanie do wnętrza komórki dwóch diafragm z centralnym otworem o średnicy 3 mm (rysunek 1.3). Pełnią one dwójaką rolę: wycinają niepożądane wsteczne wiązki odbite od wyjściowego okienka komórki, a także przyczyniają się do zmniejszenia dynamiki i różnorodności przepływów helu.

2.2. Wielkości mierzone

Intensywność światła wiązki kontrolnej rozproszonego pod kątem prostym do kierunku wiązki laserowej rejestrowano przy pomocy zestawu spektrometru wyposażonego w detektor macierzowy CCD. Na wejściu spektrometru umieszczono polaryzator w celu selekcji wybranej składowej polaryzacji światła rozproszonego.

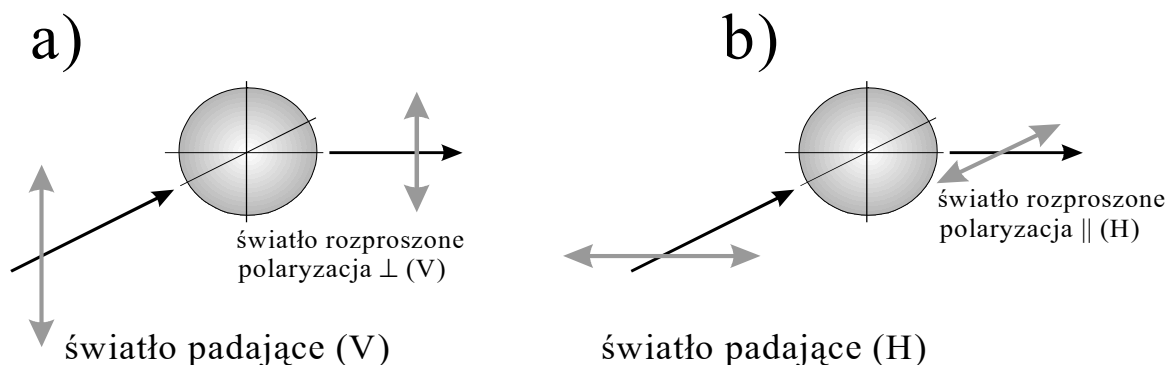
Przyjęto następujące oznaczenia polaryzacji światła, określone ustawieniem polaryzatora:

- H - ustawienie poziome, kierunek polaryzacji światła równoległy (\parallel) względem płaszczyzny obserwacji (rysunek 2.2a),
- V - ustawienie pionowe, kierunek polaryzacji światła prostopadły (\perp) do płaszczyzny obserwacji (rysunek 2.2b),

Oznaczenia pomiarów zależnych od polaryzacji uwarunkowane są wzajemnym ustawieniem polaryzatora w detekcji (przed szczeliną wejściową spektrometru) i polaryzacji

wiązki kontrolnej. Określmy, że termin:

- polaryzacja zgodna - oznacza jednakową polaryzację wiązki kontrolnej i polaryzatora w detekcji, np.: H albo V;
- polaryzacja krzyżowa - odnosi się do sytuacji, gdy polaryzator w detekcji obrócony jest o 90° względem kierunku polaryzacji wiązki kontrolnej, np.: Hv oznacza poziomą polaryzację wiązki kontrolnej oraz wyróżnienie pionowej polaryzacji w detekcji;



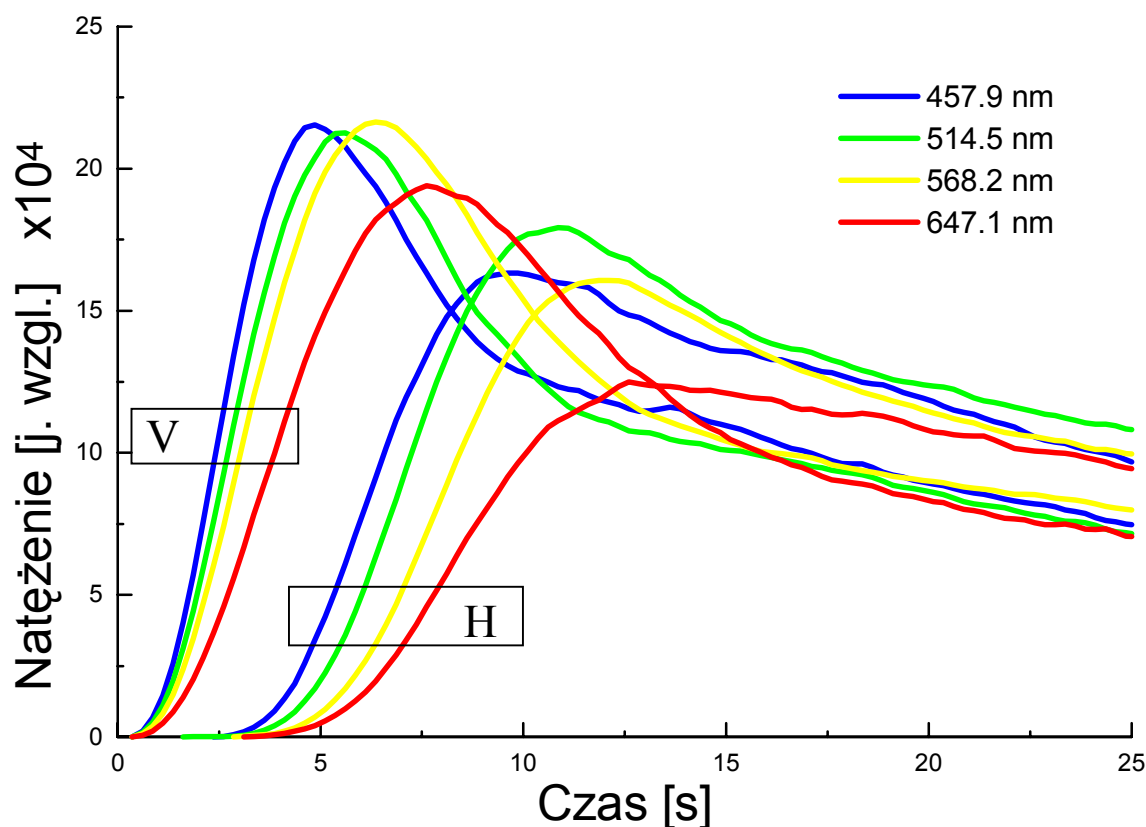
Rysunek 2.2: Używane w pracy definicje kierunków polaryzacji - przypadek polaryzacji zgodnych

Na rysunku 2.2 pokazany jest wyróżniony kierunek obserwacji pod kątem 90° , leżący w płaszczyźnie poziomej, będącej płaszczyzną obserwacji.

Rejestrowano przebieg sygnału w funkcji czasu od momentu włączenia wiązki indukującej ($t = 0$ sekund) do chwili ustalenia się sygnału na poziomie równowagi (około 20 - 40 sekund, w zależności od warunków doświadczenia). Komputer obsługujący pomiar uruchamia jednocześnie spektrometr i migawkę otwierającą wiązkę indukującą.

Przykładową serię pomiarową przedstawia rysunek 2.3. Są to przebiegi doświadczalne już po uwzględnieniu charakterystyk spektralnych spektrometru i polaryzatora, czułości spektrometru na polaryzację oraz po eliminacji stałych i zmiennych składowych tła, które to zabiegi wraz z uzasadnieniem zostaną omówione dalej.

Pomiary wykonane zostały oddzielnie dla każdej długości fali i polaryzacji, w kolejności zapewniającej minimalną ilość przestawień aparatury przy zmianach długości fali wiązki kontrolnej i jej polaryzacji. Po zakończeniu każdego pomiaru, czyli po wyłączeniu wiązki indukującej, należało odczekać 2 - 3 minuty, aby wszystkie klasterzy zniknęły. Następny proces generacji powinien bowiem rozpoczynać się bez klasterów z poprzedniego pomiaru. W praktyce czas konieczny do zmiany parametrów wiązki kontrolnej oraz spektrometru był zupełnie wystarczający dla „odświeżenia” warunków w komórce.



Rysunek 2.3: Przykładowy wynik serii pomiarowej. Pierwsza grupa linii odnosi się do intensywności sygnałów o polaryzacjach pionowych, druga - poziomych wiązki kontrolnej. W każdej z grup, poczynając od lewej, kolejno pojawiają się sygnały pochodzące od światła o większej długości fali wiązki kontrolnej.

Na serię pomiarową składało się w sumie 17 kolejnych procesów generacji klastrów, w tym 8 na polaryzacjach zgodnych i 8 na polaryzacjach krzyżowych. Powtarzalność każdej serii stwierdzano na podstawie dodatkowego pomiaru z parametrami wiązki kontrolnej, z którymi rozpoczęto daną serię. W sumie czas wykonania jednej serii pomiarowej wynosił około 50 minut.

2.3. Charakterystyka spektrometru i polaryzatora

Ze względu na charakter prowadzonych pomiarów oraz zastosowaną technikę ich późniejszego opracowania, decydujące znaczenie ma możliwość porównania uzyskanych względnych natężeń światła rozproszonego o wybranych długościach fali i polaryzacjach między sobą. W tym przypadku istotna staje się znajomość charakterystyk spektralnych poszczególnych elementów toru detekcyjnego: polaryzatora oraz spektrometru. Należy także uwzględnić czułość spektrometru dla różnych kierunków polaryzacji mierzonego światła. Jest ona w

ogólności różna dla każdej składowej polaryzacji ze względu na kilkakrotnie występujące odbicia światła wewnątrz spektrometru od jego elementów optycznych (zwierciadła, siatka dyfrakcyjna, powierzchnia detektora).

Punktem wyjścia dla zastosowanej metody określenia poszukiwanych charakterystyk jest posiadanie odpowiednio stabilnego, wzorcowego źródła światła niespolaryzowanego, emitującego w wymaganym zakresie widma. Dodatkowo konieczna jest również znajomość co najmniej względnej charakterystyki rozkładu natężenia świecenia źródła wzorcowego w badanym zakresie widma.

Wykorzystano w tym celu wykalibrowaną lampę żarową z bańką posiadającą płaskie okienko wyjściowe. Bańka kulista równie dobrze nadaje się do tego celu, ponieważ nie wyróżnia żadnej płaszczyzny, mogącej częściowo spolaryzować przechodzące przez nią światło.

Wprowadzono następujące oznaczenia wielkości mierzonych:

I_0 - natężenie światła emitowanego z lampy w kierunku szczeliny spektrometru, znane w sposób względny na podstawie charakterystyki lampy,

I - zmierzone spektrometrem w badanym zakresie widma natężenie światła emitowanego z lampy, bez użycia polaryzatora przed szczeliną,

I_V - zmierzone spektrometrem w badanym zakresie widma natężenie światła emitowanego z lampy, z polaryzatorem przed szczeliną w położeniu V (polaryzacja pionowa),

I_H - zmierzone spektrometrem w badanym zakresie widma natężenie światła emitowanego z lampy, z polaryzatorem przed szczeliną w położeniu H (polaryzacja pozioma),

oraz wyznaczanych na ich podstawie, czyli:

T_V - transmisja spektrometru dla polaryzacji pionowej,

T_H - transmisja spektrometru dla polaryzacji poziomej,

T_P - transmisja polaryzatora.

Trzy wykonane pomiary I_V , I_H oraz I znajdują odzwierciedlenie w postaci układu równań 2.1:

$$\begin{aligned} I_V &= \frac{1}{2} I_0 \cdot T_V \cdot T_P, \\ I_H &= \frac{1}{2} I_0 \cdot T_H \cdot T_P, \end{aligned} \tag{2.1}$$

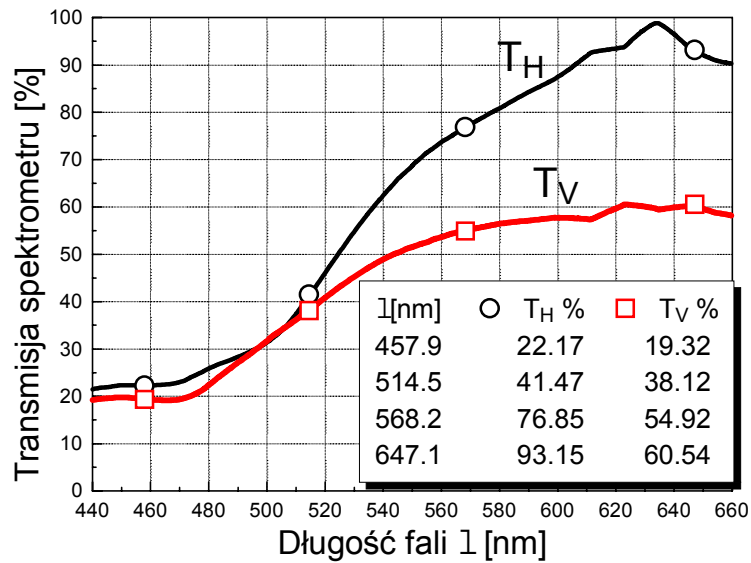
$$I = \frac{1}{2}I_0 \cdot (T_H + T_V),$$

z którego otrzymujemy wyrażenia pozwalające obliczyć szukane wartości T_V , T_H (2.3) oraz T_P (2.4):

$$T_V = \frac{2I}{I_0 \left(1 + \frac{I_H}{I_V}\right)}, \quad T_H = \frac{2I}{I_0 \left(1 + \frac{I_V}{I_H}\right)}, \quad (2.3)$$

$$T_P = \frac{I_V + I_H}{I}. \quad (2.4)$$

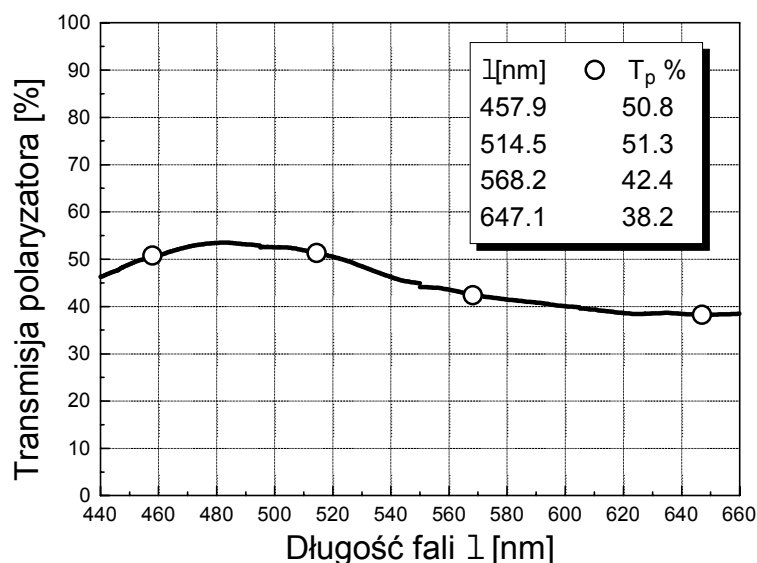
Wszystkie trzy pomiary (I_V , I_H oraz I) zostały wykonane przy tym samych warunkach w całej interesującej szerokości widma (na potrzeby tej pracy zaprezentowany został jedynie wycinek widma ograniczony do zakresu od 440 nm do 660 nm). Uzyskane wartości transmisji spektrometru na poszczególnych polaryzacjach (rysunek 2.4) normujemy dla wygody do ich największej wartości. Transmisja używanego polaryzatora, również zależy od długości fali, choć w znacznie mniejszym stopniu (rysunek 2.5).



Rysunek 2.4: Transmisje używanego spektrometru HR650 firmy SpectraMaxTM w zależności od kierunku polaryzacji światła padającego na szczelinę, zmierzone według opracowanej techniki.

2.4. Analiza źródeł sygnału

W bieżącym podrozdziale zostanie wykazana konieczność wykonywania pomiarów zarówno na polaryzacjach zgodnych (rysunek 2.6) jak i krzyżowych (rysunek 2.7). Pomiary w jed-

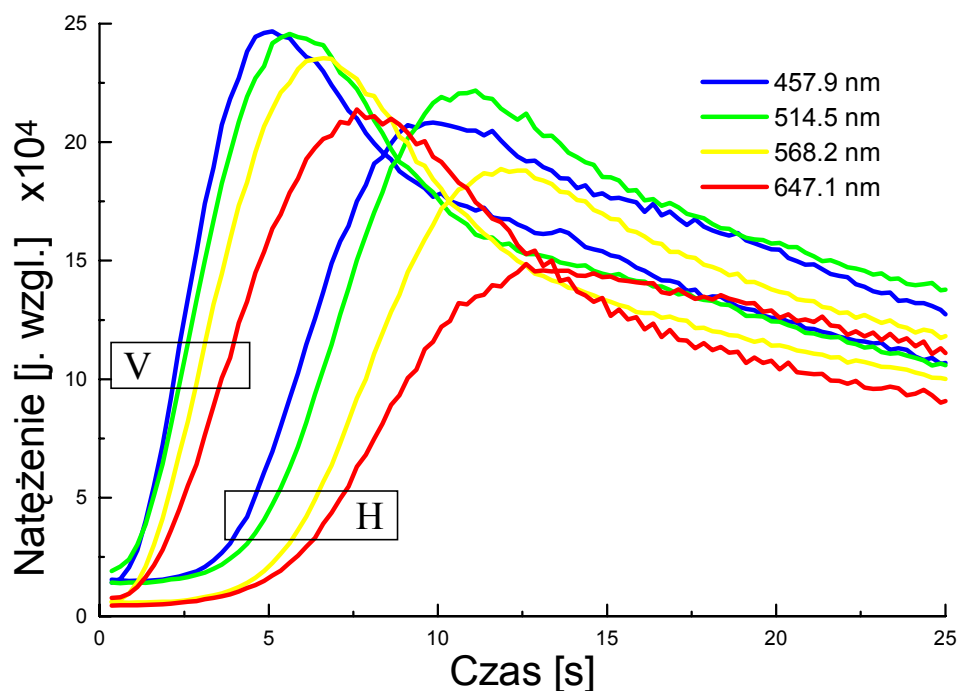


Rysunek 2.5: Zmierzona transmisja polaryzatora foliowego, używanego podczas wykonywania prezentowanych pomiarów doświadczalnych.

nej serii przeprowadzono w tych samych warunkach termodynamicznych, czyli dotyczą one takich samych klastrów (w granicach powtarzalności każdorazowo wywoływanej ich ewolucji).

Pomiary wykonane na zgodnych polaryzacjach, bez światła indukującego, wykazały obecność stałego w czasie sygnału pochodzącego od rozprożeń wiązki kontrolnej na stałych elementach budowy wnętrza komórki, np. otworach obu diafragm. Wielkość tych stałych sygnałów jest różna dla każdej barwy i kierunku polaryzacji. Dodatkowo po włączeniu silnej wiązki indukującej pojawia się stałe w czasie, szerokie spektralnie świecenie wzbudzonego sodu atomowego i cząsteczkowego, które również wnosi swój wkład do rejestrowanego sygnału. Ale na tym nie koniec. Znacznie bardziej kłopotliwe jest istnienie zmiennego w czasie, zależnego od ewolucji klastrów, wkładu do mierzonego sygnału.

Klaster rozprasza światło we wszystkich kierunkach. Interesującą nas informację stanowi ta część mocy wiązki kontrolnej, która jest **bezpośrednio** rozpraszana na klastrach dokładnie w kierunku detektora. Zdecydowana większość światła rozproszonego w pozostałych kierunkach ulega stopniowemu wygaszaniu we wnętrzu komórki poprzez wielokrotne chaotyczne odbicia i absorbcję, rozświetlając wnętrze komórki i depolaryzując się przy tym w znacznym stopniu. Część tak wytworzonego wtórnego promieniowania trafia jednak w końcu do detektora i jako nierozróżnialne, zostaje zarejestrowane razem z właściwym sygnałem. W ten sposób powstaje zmienna w czasie ewolucji klastrów, niepożądana składowa sygnału.

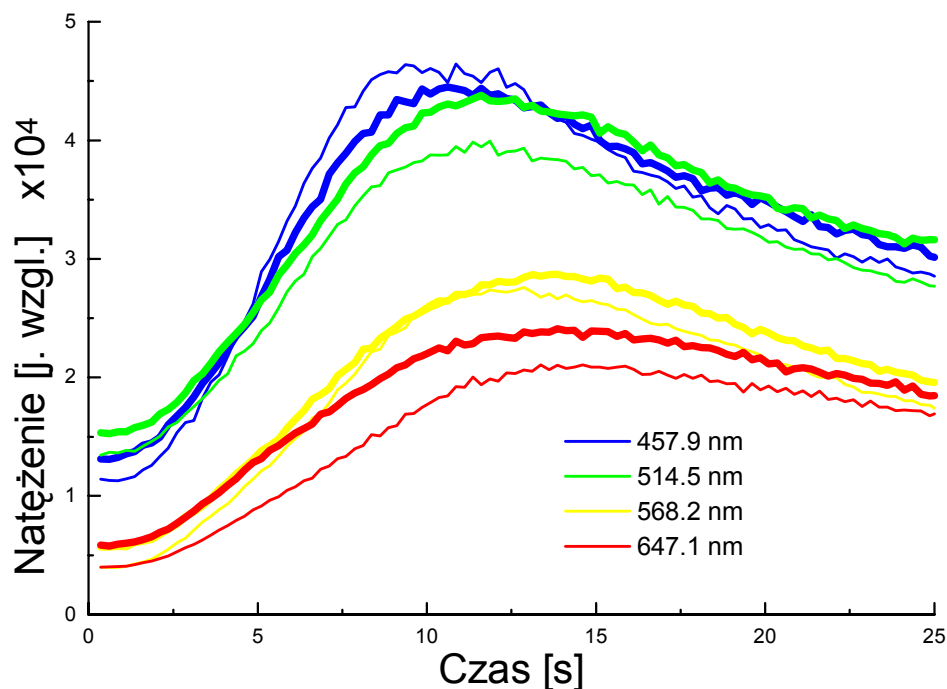


Rysunek 2.6: Podstawowy zestaw danych doświadczalnych na polaryzacjach zgodnych po uwzględnieniu transmisji spektrometru i polaryzatora. Na rysunku 2.3 przedstawione są te same dane, ale po dokonaniu kompletu korekcji.

Z uwagi na niemal identyczny przebieg sygnału na obu polaryzacjach krzyżowych dla danej długości fali przyjmujemy, że światło pochodzące od wtórnych rozprożeń jest doskonale zdepolaryzowane. Możemy więc wykorzystać pomiary na polaryzacjach krzyżowych w celu wyodrębnienia składowych zmiennych tła dla odpowiednich sygnałów na polaryzacjach zgodnych.

Ostateczna procedura korekcji surowych wyników doświadczalnych przebiega według poniższego schematu:

1. Należy przeskalować odpowiednio wszystkie wykonane pomiary ze względu na transmisję spektrometru i polaryzatora, np. dzieląc bezpośrednio zmierzony sygnał przez odpowiednie wartości poszczególnych transmisji;
2. Od sygnałów na polaryzacjach zgodnych odjąć odpowiadające im sygnały krzyżowe (z sygnałem V skojarzony jest V_h , a z sygnałem H skojarzony jest H_v);
3. Przeprowadzić wygładzanie przebiegów, pozbywając się jednocześnie szumu pomiarowego;



Rysunek 2.7: Zestaw danych na polaryzacjach krzyżowych po uwzględnieniu transmisji spektrometru i polaryzatora. Dla danej długości fali sygnał na obu polaryzacjach zachowuje się zawsze bardzo podobnie w przeciwieństwie do polaryzacji zgodnych. Grubsza linia każdej pary odpowiada pomiarowi w ustawieniu Vh, a cieńsza - Hv.

4. Usunąć pozostały, resztkowy poziom stały, ponieważ sygnał użyteczny w rzeczywistości rozpoczyna się zawsze od zera - w chwili włączenia wiązki indukującej w komórce nie ma klasterów (w obserwowanym przez boczne okienka obszarze);

Końcowy efekt widoczny jest na rysunku 2.3 w postaci zestawu ośmiu przebiegów, będących ostatecznym wynikiem jednej serii pomiarowej.

2.5. Efekty obserwacji wizualnych

Obserwacje wizualne ewolucji klasterów, zarówno te bezpośrednie, dokonane nieuzbrojonym okiem jak i te przy pomocy mikroskopu o powiększeniu do 100 razy, wniosły informacje nieosiągalne w pomiarach natężeniowych przy pomocy spektrometru. Pozwoliły tym samym zdać sprawę z przestrzennego zachowania się klasterów. Nie są to bowiem obiekty nieruchome w czasie doświadczenia, rosnące lub znikające w miejscu powstania wskutek wymiany budulca z otaczającymi je parami sodu. Wręcz przeciwnie, obserwacje zachowania się klasterów w komórce w różnych warunkach termodynamicznych uwidoczniły w świetle rozproszonym wiązki indukującej pewne ich charakterystyczne za-

chowania i cechy:

- w części centralnej obszaru powstawania tworząca się chmura klasterowa miała tendencję do osuwania się w dół w miarę upływu czasu, natomiast w pobliżu miejsca przenikania się ramion komórki kształtowały się stałe „kanały” przemieszczania się klasterów (rysunek 2.8) poza pole widzenia okienka bocznego komórki;
- w miejsce grupy klasterów, która wysunęła się z obszaru generacji, po pewnym czasie (5 - 10 sekund) powstawała następna, ale już mniej liczna grupa (rysunek 2.8b);
- w zależności od warunków termodynamicznych ustalają się specyficzne kierunki przepływu ośrodka wypełniającego komórkę; klaster można traktować jako swego rodzaju znaczniki, wskazujące kierunki poruszania się gazu;
- wyższe ciśnienie helu spowalnia ruchy chmury klasterowej;
- w obszarach przenikania zimnego i gorącego gazu (tzw. strefach buforowych) tworzą się klasterki bez względu na obecność światła indukującego, widoczne są one tylko od strony wiązki indukującej i w przypadku obserwacji pod kątem prostym nie mają znaczenia, nie stwierdzono bowiem przenikania tych klasterów do obszaru obserwacji klasterów indukowanych laserowo;
- zwiększanie intensywności chłodzenia ramion komórki wymusza przesuwanie się stref buforowych w kierunku centrum komórki. Jest to więc swego rodzaju element sterowania gęstością par sodu i wraz z intensywnością oraz rozkładem gradientu temperatury wpływa na przebieg ewolucji klasterów.

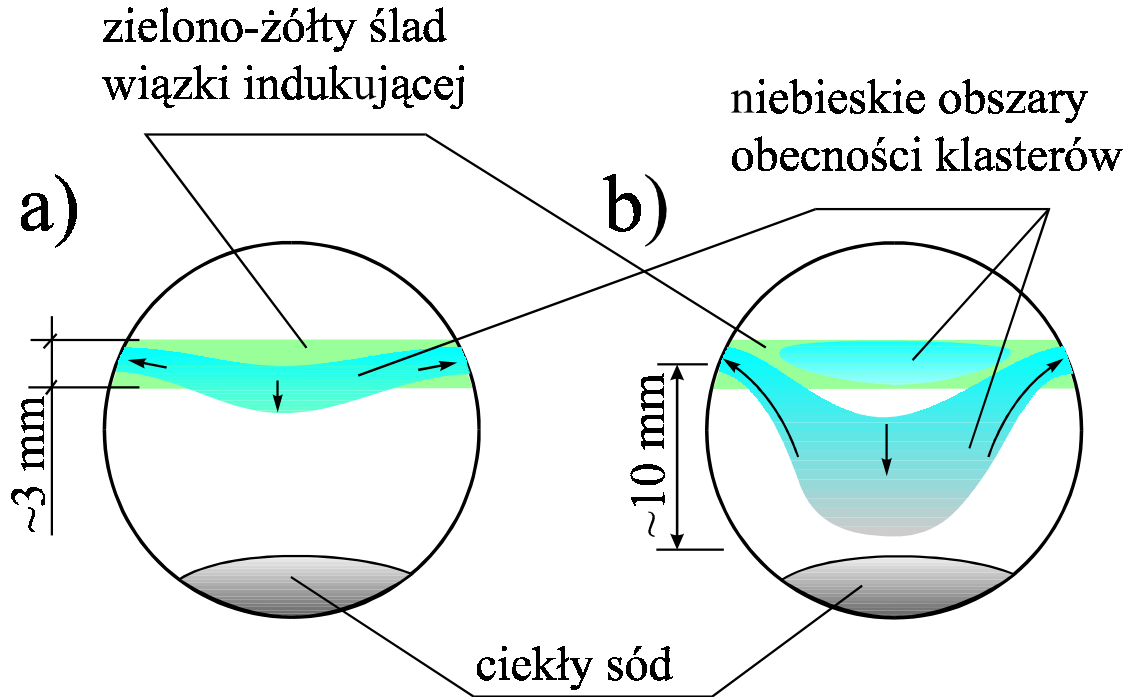
Dla wyjaśnienia przyczyn przemieszczania się chmury klasterowej w środkowej części obszaru obserwacji spróbujmy oszacować, czy ruch ten może być wymuszony tylko opadaniem znajdujących się tam klasterów. Siłę wyporu gazu (w naszym przypadku mieszaniny helu i par sodu) zaniedbujemy.

Przy założeniu nieruchomego ośrodka gazowego ciało kuliste o promieniu R opadające swobodnie osiągnie stałą prędkość v , przy której równoważą się siła ciężkości - lewa strona równania (2.5) - i siła Stokesa - prawa strona równania (2.5) - związana z ruchem kuli w ośrodku stawiającym opór.

$$\frac{4}{3}\pi R^3 \rho g = 6\pi\eta Rv \quad (2.5)$$

gdzie:

ρ - gęstość kulki (dla sodu, w temperaturze pokojowej, $\rho = 980 \frac{kg}{m^3}$);



Rysunek 2.8: Tworzenie i przemieszczanie się obszarów klastrowych, widzianych przez boczne okienko komórki (bez diafragm). Rysunek (a) przedstawia początkową fazę procesu (pierwsze „pokolenie” klastrów, ok. 8 sekundy). Obok, na rysunku (b), widoczne są dwa różne obszary występowania klastrów: poza wiązką indukującą przemieszczają się klasterzy z poprzedniej fazy a w miejscu przechodzenia wiązki tworzą się nowe.

g - przyspieszenie ziemskie ($g = 9.81 \frac{m}{s^2}$);

η - współczynnik lepkości gazu;

Określenie wartości współczynnika lepkości gazu w stosunku do rozważanej kulki o promieniu R uzależnione jest od stwierdzenia, czy mamy do czynienia z ośrodkiem lepkiem, molekularnym lub pośrednim. W tym celu należy porównać średnią drogę swobodną λ_{He} atomów helu z rozmiarami obiektu. Przyjmuje się, że kryterium warunków lepkich jest $\lambda_{He} \leq 2R/100$, drugim stanem krańcowym są warunki molekularne, tzn. gdy $\lambda_{He} \geq 2R/4$ [13]. W warunkach pośrednich cząsteczki w swym ruchu są częściowo wzajemnie uzależnione, a częściowo poruszają się niezależnie od innych, wykonując częściej zderzenia z badanym obiektem. Średnią drogę swobodną oszacujemy na podstawie wzoru (2.6), gdzie d jest średnicą atomu helu równą około 2Å , p i T oznaczają w tym przypadku ciśnienie oraz temperaturę helu:

$$\lambda_{He} = \frac{kT}{\sqrt{2}\pi d^2 p}. \quad (2.6)$$

Podstawiając odpowiednie wartości $p = 700$ torr oraz $T = 700$ K otrzymujemy, iż średnia droga swobodna atomów helu wynosi około 600 nm i jest porównywalna z szacowanymi, końcowymi rozmiarami klasterów $2R \simeq 300$ nm. Klaster tej wielkości odczuwa więc otaczający hel jako ośrodek typu pośredniego. Konsekwencją tego faktu jest zależność współczynnika lepkości od ciśnienia, tym silniejsza im bardziej warunki zbliżają się do molekularnych, gdzie przechodzi w zależność proporcjonalną. Wyznaczenie współczynnika lepkości w obszarze pośrednim jest zawsze problematyczne. Ograniczymy się jedynie do stwierdzenia, że jest on na pewno nie większy niż w warunkach lepkich, kiedy wyraża się zależnością (2.7):

$$\eta = \frac{1}{\pi d^2} \sqrt{M_{He} \frac{kT}{\pi N_A}}, \quad (2.7)$$

gdzie: M_{He} - masa molowa helu, k - stała Boltzmana, N_A - liczba Avogadro [13]. Po wykonaniu obliczeń dla rozważanego przypadku otrzymujemy $\eta = 3.6 \cdot 10^{-5} Pa \cdot s$. Czas potrzebny na pokonanie przez klaster odległości $s = 1$ cm, a taka jest mniej więcej odległość od wiązki indukującej do dna komórki (rysunek 2.8b), możemy oszacować ze wzoru (2.8):

$$t = \frac{9\eta s}{2R^2 \rho g} \quad (2.8)$$

Na przykład, dla klastera o promieniu $R = 150$ nm czas opadania wynosiłby przy przyjętych parametrach ponad 2 godziny, czyli zdecydowanie więcej niż obserwowane w części centralnej komórki czasy opadania rzędu kilkunastu sekund. Aby uzyskać czas opadania rzędu 20 sekund klaster powinien osiągnąć promień prawie $3 \mu m$ przy danej lepkości ośrodka albo przy promieniu $R = 150$ nm ośrodek powinien odznaczać się lepkością równą $9.6 \cdot 10^{-8} Pa \cdot s$ tzn. prawie 400 razy mniejszą od założonej wartości w stanie lepkim.

Możliwy końcowy promień klasterów, otrzymywanych stosowaną techniką, szacuje się co prawda na poziomie mikrometra [10] [11] [12], ale nie wydaje się, aby tego rzędu rozmiary zostały osiągnięte w przypadku tej pracy. W zakresie stosowanych temperatur należy dodatkowo uwzględnić wysoką temperaturową rozszerzalność objętościową sodu, co wpływa na zmniejszenie gęstości klasterów sodowych w stosunku do gęstości w temperaturze pokojowej i tym samym na zmniejszenie ich ciężaru. W temperaturze pokojowej współczynnik rozszerzalności liniowej sodu wynosi $\alpha = 7.1 \cdot 10^{-5} K^{-1}$ i przy wzroście temperatury do $430^\circ C$ powoduje zmniejszenie gęstości sodu do $900 kg/m^3$ (zakładając niezależność α od temperatury).

Powyższe szacunkowe obliczenia wskazują raczej na konieczność wyeliminowania swobodnego opadania pod wpływem siły ciężkości jako dominującej siły powodującej ruch klasterów w dół. Za przemieszczenia klasterów należy więc uznać konwekcyjne przepływy

ośrodka gazowego. Obserwując kierunki ich występowania można wskazać obszary, gdzie składowa pionowa prędkości gazu (bez względu na kierunek, czy to w dół, czy w górę) jest najmniejsza przy danym ciśnieniu. Wybierając takie miejsca do indukowania klasterów zapewniamy tym samym maksymalny czas przebywania wytwarzanych klasterów w rejonie oświetlonym wiązką kontrolną. Położenie wiązek laserowych dokładnie wzdłuż osi ramienia komórki nie gwarantuje pod tym względem optymalnych warunków. Pożądane obszary znajdują się bowiem przeważnie nieco powyżej osi, np. na wysokości około $\frac{2}{3}$ średnicy dłuższego ramienia komórki dla optymalnych ciśnień rzędu 500 torów, stosowanych do momentu wprowadzenia diafragm (rysunek 1.3). Krok ten był ostatnim etapem pracy nad układem doświadczalnym. Tą drogą wymuszono ustalenie miejsca wypływu gazu z gorącego centrum komórki poprzez otwory na wysokości $\frac{1}{2}$ średnicy dłuższego ramienia komórki i to w sposób niezależny od ciśnienia helu. Pozwoliło to na stosowanie znacznie większych ciśnień, nawet do 900 torów, przy jednoczesnym zapewnieniu stabilności położenia obszaru tworzenia klasterów.

Powyższa dyskusja miała przede wszystkim na celu wskazanie potencjalnych przyczyn zmian koncentracji klasterów, na skutek występowania zjawisk czysto transportowych, związanych z ucieczką klasterów z obszaru obserwacji, niezależnych od podstawowego mechanizmu tworzenia się i wzrostu klasterów badanych w pracy.

3. Podstawy fizyczno-matematyczne

Generalnym celem różnych prac na temat oddziaływania światła z cząsteczkami materii jest w zasadzie rozwiązanie dwóch rodzajów problemów z tym związanych:

1. „prostego” - polegającego na tym, że znając właściwości fizyczne i cechy geometryczne (rozmiar, kształt) obiektu oświetlonego np. światłem wiązki laserowej o zadanym natężeniu, polaryzacji i długości fali, należy określić przestrzenny rozkład pola rozproszonego wokół tego obiektu,
2. „odwrotnego” - tzn. poprzez stosowną analizę światła rozproszonego należy opisać obiekt lub grupę obiektów odpowiedzialnych za to rozpraszanie [14].

Okazuje się, iż drugie zagadnienie jest dużo trudniejsze do realizacji, a mimo to znacznie częściej jesteśmy nim zainteresowani. Na przykład skład chemiczny i struktura pyłu międzygwiazdowego jest jedną z głównych, nie rozwiązanych tajemnic astronomii, a w zasadzie jedynym sposobem prowadzenia badań w tej dziedzinie jest analiza światła o różnych długościach fali rozpraszanego przez ów pył [15]. W badaniach laboratoryjnych

techniki oparte na analizie światła rozproszonego często wykorzystywane są do wymiarowania cząstek o znanych właściwościach oraz kształcie [16]. We wszystkich tych przypadkach koniecznym jest jednak posiadanie teorii łączącej cechy geometryczno-materiałowe obiektu rozpraszającego z przestrzennym rozkładem rozproszonego na nim światła.

3.1. Elementy teorii rozpraszania światła

Opis teoretyczny oddziaływania pola elektromagnetycznego z jednorodną kulą o dowolnym rozmiarze podany został przez Mie w 1908 roku. Teoria oparta jest o rozwiązywanie równań Maxwell'a z warunkami brzegowymi dla stycznych składowych pola elektrycznego i magnetycznego do powierzchni kulistej o ostrych brzegach. W przyjętych warunkach brzegowych zawarte jest założenie, że rozpatrywana kulka nie posiada ładunku powierzchniowego. Jednak założenie to nie jest często spełnione w przypadku obiektów rzeczywistych. Występowanie w przyrodzie cząsteczek naładowanych jest bardzo powszechne: krople wody w pianie morskiej, krople wody i kryształki lodu w czasie burzy, padający śnieg czy choćby zwykły kurz są naładowane elektrycznie [16]. Powstaje więc pytanie, czy cząsteczka naładowana rozprasza światło w sposób zauważalnie różny w porównaniu do cząsteczki nie posiadającej ładunku. Otóż, opierając się na mikroskopowej teorii swobodnych nadmiarowych ładunków powierzchniowych wykazano [17], iż w przypadku naładowanych cząsteczek metalowych, małych w porównaniu z długością fali, ładunek powierzchniowy modyfikuje tylko nieznacznie przekrój czynny na ekstynkcję. Tym samym możemy zaniedbać obecność ładunku powierzchniowego i uznać, że w obu przypadkach cząsteczka niemal identycznie rozprasza i absorbuje światło. Z braku innych pomysłów pozwolimy sobie to założenie rozszerzyć również na cząsteczki porównywalne z długością fali.

Wyrażenia (3.1) i (3.2) opisują przestrzenny rozkład natężenia światła o długości fali λ dla równoległej (\parallel) i prostopadłej (\perp) składowej polaryzacji, rozproszonego na kulce o promieniu R [18] pod kątem Θ . Ponieważ funkcję dielektryczną ε_{out} ośrodka, którym jest najczęściej gaz lub próżnia, przyjmujemy bliską jedności, stała dielektryczna ε_{in} materiału rozważanej kulki jest wówczas ostatnim parametrem wejściowym do przeprowadzenia stosownych obliczeń.

$$I_{\parallel}(R, \lambda) = I_0 \left[\frac{\lambda}{2\pi r} \left| \sum_{l=1}^{\infty} (-i)^l \left({}^e B_l(R) P_l^{(1)'}(\cos \Theta) \sin \Theta - {}^m B_l(R) \frac{P_l^{(1)}(\cos \Theta)}{\sin \Theta} \right) \right| \right]^2 \quad (3.1)$$

$$I_{\perp}(R, \lambda) = I_0 \left[\frac{\lambda}{2\pi r} \left| \sum_{l=1}^{\infty} (-i)^l \left({}^e B_l(R) \frac{P_l^{(1)}(\cos \Theta)}{\sin \Theta} - {}^m B_l(R) P_l^{(1)'}(\cos \Theta) \sin \Theta \right) \right| \right]^2 \quad (3.2)$$

gdzie:

I_0 - natężenie światła padającego na kulkę,

r - odległość detektora od obiektu rozpraszającego,

R - promień kulki,

Θ - kąt obserwacji, $\Theta = 0^\circ$ odpowiada rozpraszaniu do przodu; w naszym przypadku $\Theta = 90^\circ$,

oraz

$${}^e B_l(R) = i^{l+1} \frac{2l+1}{l(l+1)} \frac{\sqrt{\varepsilon_{in}} \psi'_l(\rho\sqrt{\varepsilon_{out}}) \psi_l(\rho\sqrt{\varepsilon_{in}}) - \sqrt{\varepsilon_{out}} \psi_l(\rho\sqrt{\varepsilon_{out}}) \psi'_l(\rho\sqrt{\varepsilon_{in}})}{\sqrt{\varepsilon_{in}} \xi'_l(\rho\sqrt{\varepsilon_{out}}) \psi_l(\rho\sqrt{\varepsilon_{in}}) - \sqrt{\varepsilon_{out}} \xi_l(\rho\sqrt{\varepsilon_{out}}) \psi'_l(\rho\sqrt{\varepsilon_{in}})} \quad (3.3)$$

$${}^m B_l(R) = i^{l+1} \frac{2l+1}{l(l+1)} \frac{\sqrt{\varepsilon_{in}} \psi_l(\rho\sqrt{\varepsilon_{out}}) \psi'_l(\rho\sqrt{\varepsilon_{in}}) - \sqrt{\varepsilon_{out}} \psi'_l(\rho\sqrt{\varepsilon_{out}}) \psi_l(\rho\sqrt{\varepsilon_{in}})}{\sqrt{\varepsilon_{in}} \xi_l(\rho\sqrt{\varepsilon_{out}}) \psi'_l(\rho\sqrt{\varepsilon_{in}}) - \sqrt{\varepsilon_{out}} \xi'_l(\rho\sqrt{\varepsilon_{out}}) \psi_l(\rho\sqrt{\varepsilon_{in}})}. \quad (3.4)$$

Ponadto $\rho = \frac{2\pi R}{\lambda}$, a $P_l^{(1)}(z)$ reprezentuje l 'tego rzędu wielomiany Legendre'a pierwszego rodzaju:

$$P_l^{(1)}(\cos \Theta) = \frac{l}{\sin \Theta} (P_{l-1}(\cos \Theta) - \cos \Theta P_l(\cos \Theta)), \quad (3.5)$$

gdzie $P_l(\cos \Theta)$ otrzymamy z wyrażenia

$$P_l(\cos \Theta) = \sum_{m=0}^{\frac{l}{2}} (-1)^m \frac{(2l-2m)!}{2^l m! (l-m)! (l-2m)!} (\cos \Theta)^{l-2m}, \quad (3.6)$$

a $P_l^{(1)'}$ (z) ich pochodną po argumentie [18]:

$$\frac{dP_l^{(1)}(\cos \Theta)}{d(\cos \Theta)} = \frac{(l+1) P_{l-1}^{(1)}(\cos \Theta) - l \cos \Theta P_l^{(1)}(\cos \Theta)}{\sin \Theta}. \quad (3.7)$$

Funkcje $\psi_l(z)$ (3.8) i $\xi_l(z)$ (3.9) zwane funkcjami Riccati-Bessela, są modyfikacją funkcji specjalnych połówkowego rzędu:

$$\psi_l(z) = \sqrt{\frac{\pi z}{2}} J_{l+\frac{1}{2}}(z), \quad (3.8)$$

$$\xi_l(z) = \psi_l(z) - i \cdot \chi_l(z), \quad (3.9)$$

$$\chi_l(z) = \sqrt{\frac{\pi z}{2}} N_{l+\frac{1}{2}}(z). \quad (3.10)$$

Ich pochodne względem argumentu zostały na potrzeby tej pracy wyrażone przy pomocy ciągów rekurencyjnych typu:

$$F_\nu(z) = 2\frac{\nu-1}{z}F_{\nu-1}(z) - F_{\nu-2}(z), \quad (3.11)$$

$$F'_\nu(z) = \frac{\nu}{z}F_\nu(z) + F_{\nu-1}(z), \quad (3.12)$$

gdzie za funkcję $F_\nu(z)$ możemy przyjąć funkcję Bessela $J_\nu(z)$, Neumana $N_\nu(z)$ lub ich dowolną liniową kombinację, czyli na przykład funkcję Hankela $H_\nu^{(1)}(z) = J_\nu(z) - i \cdot N_\nu(z)$. Ta ostatnia jest odpowiednikiem funkcji $\xi_l(z)$. Zależności rekurencyjne (3.11) i (3.12) są słuszne dla dowolnych rzeczywistych ν i zespolonych z [19]. Zauważenie i wykorzystanie tych związków pozwoliło radykalnie usprawnić stronę obliczeniową roztrzyganego problemu. Dwa pierwsze wyrazy ciągu (3.8) i (3.10) dla $l = 0$ i $l = 1$ przedstawiają się następująco:

$$\psi_0(z) = \sin z, \quad \psi_1(z) = \frac{\sin z}{z} - \cos z, \quad (3.13)$$

$$\chi_0(z) = \cos z, \quad \chi_1(z) = \frac{\cos z}{z} + \sin z. \quad (3.14)$$

Podstawowym rezultatem otrzymanym z rozważań teorii Mie są przekroje czynne na rozpraszanie i absorbcję światła przez pojedynczą, sferyczną cząsteczkę. W otaczającym nas świecie stykamy się zwykle z różnorodnymi zbiorowiskami wielu cząstek. I chociaż w warunkach laboratoryjnych możliwe są eksperymenty z wyizolowanymi, pojedynczymi cząstkami, to jednak najczęściej również tu mamy do czynienia z dużymi zbiorami wielu obiektów. W takim przypadku dokładny opis teoretyczny całościowego rozpraszania i absorbcji na zbiorze cząsteczek jest poważnie utrudniony, ponieważ każda pojedyncza cząsteczka w grupie oddziałuje z padającym światłem zewnętrznym oraz dodatkowo ze światłem rozproszonym przez wszystkie pozostałe. Pole rozproszone zależy bowiem od całkowitego pola, na którego oddziaływanie dana cząsteczka jest wystawiona. Jeśli jednak poczynimy pewne upraszczające założenia i przyjmijemy, że koncentracja cząsteczek jest mała, a tym samym odległości między nimi są odpowiednio duże, wówczas całkowite pole rozproszone na wszystkich cząsteczkach jest słabe w porównaniu z polem zewnętrznym i możemy to pierwsze zaniedbać. W tym przypadku wypadkowe pole rozproszone na zbiorze cząsteczek możemy traktować jako sumę pól rozproszonych na pojedynczych,

wyzolowanych cząsteczkach. Dodatkowe stwierdzenie, że cząsteczki rozmieszczone są w przestrzeni losowo, a tym samym rozpraszają niezgodnie w fazie, pozwala traktować całkowite natężenie światła rozproszonego na zbiorze jako sumę natężeń światła rozproszonego na pojedynczych cząsteczkach [16].

3.2. Właściwości optyczne metali

Do opisu właściwości optycznych w zależności od rozważanego problemu, lub też własnych upodobań, możemy posługiwać się pojęciem zespolonego współczynnika załamania $m = n + ik$ albo też mówić o względnej zespolonej przenikalności dielektrycznej $\varepsilon = \varepsilon' + i\varepsilon''$. W przypadku materiałów niemagnetycznych (względna przenikalność magnetyczna $\mu = 1$) obie te wielkości powiązane są wzajemnie prostą relacją $m = \sqrt{\varepsilon}$ i w ogólności zależą od częstości światła ω .

Bezpośrednie pomiary współczynników załamania n i absorpcji k nie są możliwe. Ich wartości dla danej częstości otrzymywane są drogą pośrednią poprzez pomiary takich wielkości, jak np. współczynniki odbicia, transmisji, kąt załamania. Zmierzone wielkości wchodzi następnie do odpowiednich modeli teoretycznych i dopiero na ich podstawie znajdujemy szukane wartości stałych optycznych dla ustalonej częstości światła. Liczba koniecznych pomiarów zależy od stosowanej metody. Wybór metody zależy z kolei od rodzaju badanego materiału, kształtu i wielkości próbki.

1. W najprostszym przypadku, dla materiałów o wysokiej przezroczystości ($k \simeq 0$) wystarczy pomiar kąta załamania i znajomość prawa Snell'a załamania światła do obliczenia n .
2. Wykorzystując płytkę płaskorównoległą, wykonaną z badanego materiału, należy wykonać pomiary współczynników transmisji i odbicia a następnie wykorzystać wzory opisujące te współczynniki w zależności od $n + ik$. W tym przypadku próbka również musi wykazywać pewną przezroczystość, ale nie w takim stopniu jak w metodzie poprzedniej [20].
3. Techniki elipsometryczne, polegające na bezpośrednich pomiarach stosunków amplitud i zmian fazy światła odbitego. Uciążliwe do wykonania w szerokim zakresie spektralnym ze względu na konieczność wykorzystania polaryzatorów, ćwiecfałówek i linii opóźniających [21].
4. Pomiary współczynników odbicia przy różnych polaryzacjach światła padającego oraz różnych od prostego kątach padania. Dalsza analiza prowadzona jest z wykorzystaniem wzorów Fresnela.

Zestawione powyżej metody oraz ich odmiany stanowią zasadnicze narzędzia wykorzystywane do określania współczynników załamania materiałów rozciągniętych o płaskiej powierzchni [22]. Jednak do opisu zjawisk rozproszeniowych wygodniej jest posługiwać się pojęciem funkcji dielektrycznej. Powszechnie znaną jej postacią dla przewodnika jest zależność (3.15), wywodząca się z teorii Drudego przewodnictwa prądu w przewodniku ze swobodnymi elektronami [23].

$$\varepsilon_D(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega} \quad (3.15)$$

gdzie :

ω_p - częstość plazmowa gazu elektronów swobodnych, określona związkiem z ich koncentracją n_e według wzoru (3.16) - (w układzie jednostek SI, ε_0 - przenikalność dielektryczna próżni, e i m_e - ładunek i masa efektywna elektronu) - i wynosi dla sodu około 5.6 eV¹ [22].

$$\omega_p^2 = \frac{n_e e^2}{\varepsilon_0 m_e} \quad (3.16)$$

γ - prędkość relaksacji elektronów swobodnych; w ujęciu teorii elektronów swobodnych jest to wielkość odwrotna do średniego czasu τ pomiędzy zderzeniami elektronów z praktycznie nieruchomą względem nich siecią jonową;

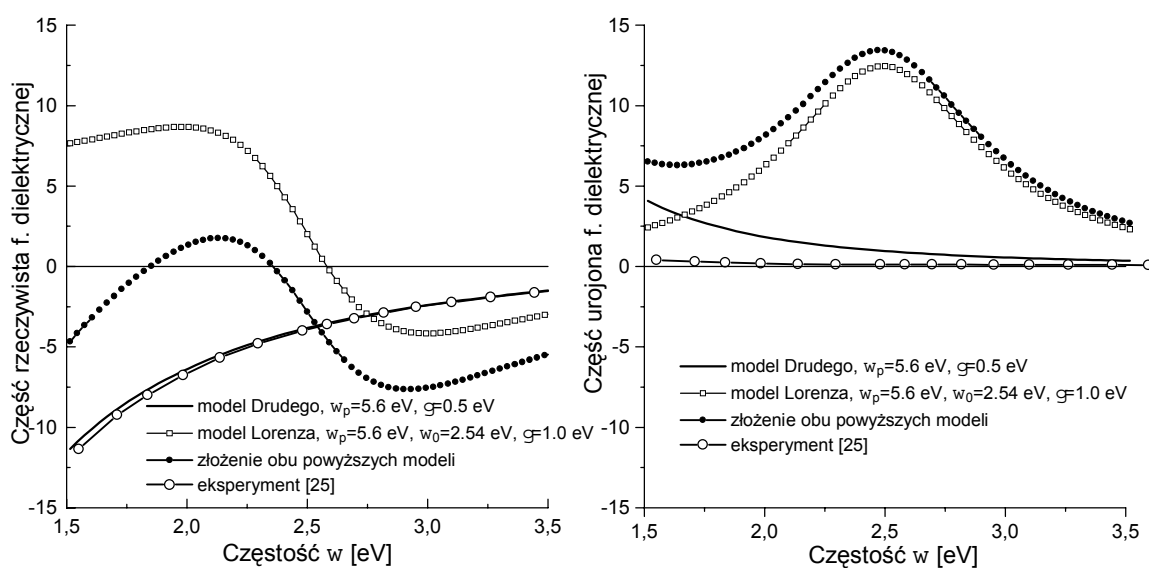
Najprostsza metoda wyznaczania czasu relaksacji zgodnie z teorią Drudego prowadzi do wyznaczania oporności właściwej metalu. Tą drogą otrzymano dla sodu w bryle w temperaturze pokojowej wartość teoretyczną $\tau = 3.2 \cdot 10^{-14}$ sekundy [24] co odpowiada prędkości relaksacji $\gamma = 0.13$ eV. W wyższej temperaturze oporność metalu rośnie, a tym samym możemy spodziewać się wyższych wartości prędkości relaksacji.

Analizując funkcję dielektryczną postaci (3.15) z założeniem, że $\omega_p^2 \gg \gamma^2/4$ oraz, gdy częstość ω równa jest częstości zespolonej $\omega_p - i\gamma/2$ otrzymujemy $\varepsilon_D(\omega) = 0$. Jest to przejaw powstałych w objętości metalu drgań plazmowych lub inaczej wzbudzenia plazmonu o częstości (energii) ω_p i czasie życia $\tau = 2/\gamma$. Z drugiej strony częstość plazmową definiuje się także jako tę częstość, przy której znika część rzeczywista funkcji dielektrycznej: $\varepsilon_D'(\omega_p) = 0$ (dla $\omega_p^2 \gg \gamma^2$), inaczej mówiąc, przy częstości plazmowej padającego promieniowania lub wyższej, przewodnik (metal) staje się przezroczysty.

¹W niniejszej pracy wszystkie częstości wyrażono w elektronowoltach, jednocześnie skracając zapis $\hbar\omega$ do postaci ω .

Sód jest sztandarowym przykładem zastosowania przewidywań teorii elektronów swobodnych odnośnie właściwości optycznych metali prostych. Jednak nawet w jego przypadku teoria nie odpowiada dokładnie rzeczywistości, ponieważ współczynnik odbicia sodu wykazuje nieco odmienną zależność od częstości. Dla innych metali sytuacja przedstawia się jeszcze gorzej [24]. Mimo to podejście Drudego ma jedną niewątpliwą zaletę - jest bardzo proste i w wielu rozważaniach zupełnie wystarczające.

Zaprezentowane na podstawie innych prac [25] [26] [27] wartości funkcji dielektrycznej sodu zostały uzyskane w drodze pomiarów w pokojowej temperaturze, a w przypadku sodu ciekłego, w temperaturze 125°C, czyli tylko nieco powyżej temperatury topnienia sodu (98°C). Próbki były oczywiście rozmiarów makroskopowych (ang. *bulk*). Na rysunku 3.1 zestawiono takie właśnie rezultaty, odtworzone z eksperymentalnych wartości współczynników odbicia dla sodu w bryle (1.916 eV odpowiada długości fali 647.1 nm, a 2.707 eV \rightarrow 457.9 nm). Dla porównania dołączono również funkcję dielektryczną Drudego z parametrami typowymi dla sodu, a mianowicie: częstością plazmową $\omega_p=5.6$ eV oraz częstością relaksacji $\gamma = 0.5$ eV [28]. W przedstawionym zakresie częstości część rzeczywista funkcji dielektrycznej, modelowana funkcją Drudego, doskonale pasuje do wartości eksperymentalnych [25], jednak zgodność nieco się załamuje w części urojonej.



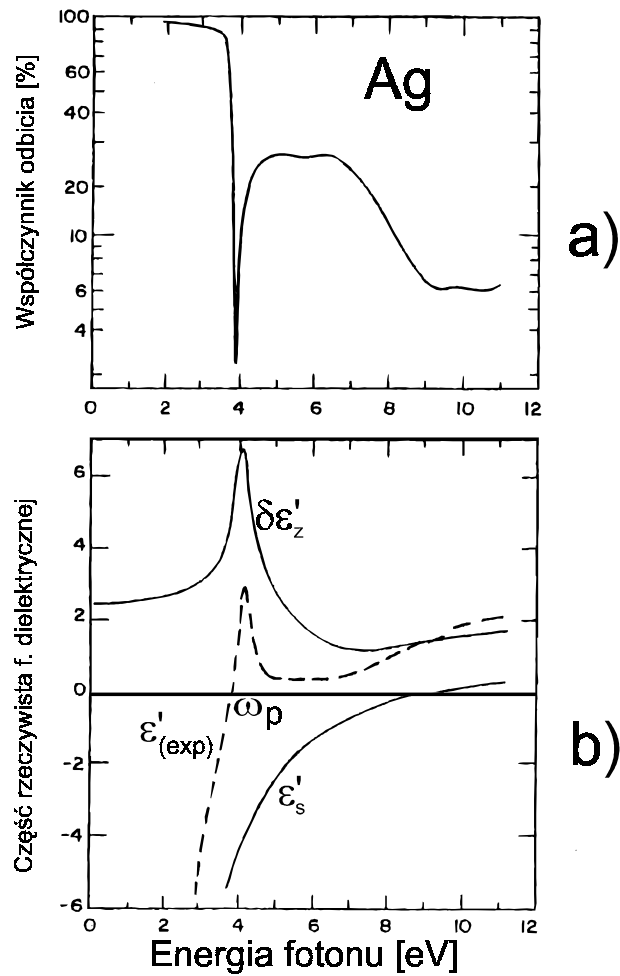
Rysunek 3.1: Porównanie wartości eksperymentalnych funkcji dielektrycznej sodu w postaci ciekłej na podstawie [25] z przewidywaniami według modelu Drudego, modelu Lorenza oraz funkcji dielektrycznej będącej złożeniem obu tych wyrażeń. Odpowiednie parametry podane są na rysunku.

W przypadku niektórych metali, takich jak na przykład srebro lub aluminium, spo-

tykamy się z przejawami właściwości optycznych charakterystycznych dla dielektryków, opisywanych w najprostszym przypadku funkcją Lorentza (3.17) oscylatora harmonicznego, gdzie ω_0 jest jego częstotliwością rezonansową, a γ wyraża tłumienie drgań. Należy zauważyć, że dla $\omega_0 = 0$ model Lorentza przechodzi w model Drudego.

$$\varepsilon_L(\omega) = 1 + \frac{\omega_p^2}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} \quad (3.17)$$

Rezultaty pomiarów (rysunek 3.2) zaprezentowane w [29] prowadzą do wniosku, że funkcja dielektryczna srebra składa się zarówno z przyczynku pochodzącego od elektronów swobodnych, jak również znaczącą rolę odgrywają elektrony „związane”.



Rysunek 3.2: a) Współczynnik odbicia srebra [30]. b) Eksperymentalna część rzeczywista $\varepsilon'_{(\text{exp})}$ funkcji dielektrycznej srebra, rozdzielona na składową pochodzącą od elektronów swobodnych ε'_s (obliczona na podstawie modelu Drudego z częstotliwością plazmową wynikającą z koncentracji elektronów swobodnych) oraz od elektronów „związanych” $\delta\varepsilon'_z$ ($\delta\varepsilon'_z = \varepsilon'_{(\text{exp})} - \varepsilon'_s$) [29]. Odczytana z rysunku częstota plazmowa ω_p przypada w dla $\varepsilon'_{(\text{exp})} = 0$.

Częstość plazmowa srebra obliczona na podstawie gęstości elektronów wynosi ok. 9.2 eV, natomiast ta odczytana z przebiegu części rzeczywistej funkcji dielektrycznej (rysunek 3.2) wynosi ok. 3.9 eV. Uważa się, że za podobne rozbieżności odpowiedzialne są elektrony związane. Podobne, ale nieco słabsze efekty obserwuje się również dla miedzi i aluminium [31] [32]. Dla podobnych metali funkcję dielektryczną modeluje się uwzględniając oba podejścia: Drudego oraz Lorenza. W tym przypadku otrzymujemy wyrażenie 3.18 [33].

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \sum_j \frac{\omega_{pj}^2}{\omega_j^2 - \omega^2 - i\gamma_j\omega} \quad (3.18)$$

Praca niniejsza dotyczy klasterów sodowych w temperaturach rzędu 400÷500°C, czyli dużo wyższych niż w przypadku [26]. Ponadto mamy do czynienia z obiektami kulistymi o rozmiarach rzędu ułamka mikrometra, a nie z metalem w bryle. Przy rozmiarach cząsteczki mniejszych niż średnia droga swobodna elektronów przewodnictwa metalu w bryle w zderzeniach elektronów zaczynają dominować zderzenia z powierzchnią cząsteczki [34] [35] [36]. Małe rozmiary nie pozostają bez znaczenia jeśli chodzi o właściwości optyczne sodu w postaci klasterów. Możemy uwzględnić ich wpływ modyfikując stałą tłumienia γ występującą w modelu Drudego funkcji dielektrycznej. Jest ona odwrotnością średniego czasu τ pomiędzy zderzeniami elektronów przewodnictwa i wzrasta, gdy pojawiają się dodatkowe zderzenia z brzegami sferycznej cząsteczki. Tak zmodyfikowana $\gamma(R)$ przedstawia się zależnością (3.19), gdzie γ_{bulk} jest stałą tłumienia w metalu w bryle, v_F jest prędkością Fermiego elektronów, L przedstawia efektywną, średnią drogę swobodną elektronów na zderzenia z brzegami próbki.

$$\gamma(R) = \gamma_{bulk} + \frac{v_F}{L(R)} \quad (3.19)$$

Istnieje duża rozbieżność poglądów odnośnie charakteru zależności pomiędzy średnią drogą swobodną L przy zderzeniach elektronów z brzegami a promieniem kulki R , np. uważa się, że L jest proporcjonalne do R ze współczynnikiem $\frac{4}{3}$ [36].

3.3. Drgania kolektywne elektronów w klasterach

W teorii Mie rozważany jest jedynie problem ciągłości składowych stycznych pola elektromagnetycznego do powierzchni. Zakłada się, że całkowity ładunek zgromadzony w objętości metalu jest równy zeru. Ładunek dodatnich jonów równoważony jest bowiem ujemnym ładunkiem „gazu” elektronowego [37]. Na tej podstawie z równań Maxwella wynika brak składowej równoległej pola elektrycznego do kierunku propagacji, a tym samym nie rozpatruje się możliwości powstawania elektronowych drgań kolektywnych.

W ogólności jednak elektrony przewodnictwa mogą przemieszczać się pod wpływem zewnętrznych zaburzeń i w ten sposób tworzyć lokalne obszary ładunku niezrównoważonego, które w klasycznej teorii elektromagnetycznej zredukowane są do wąskiego obszaru powierzchniowego, zwanego obszarem naskórkowym o grubości kilku angstromów. Przy uwzględnieniu owych fluktuacji ładunku nie należy wykluczać istnienia składowej równoległej pola elektrycznego w kierunku propagacji [38] [39]. Tym samym dopuszcza się istnienie podłużnych fal ładunku.

W wielu pracach poświęconych obserwacji wzbudzanych drgań plazmonowych przypisuje się pochodzenie maksimów w przekrojach czynnych na absorbcję lub rozpraszanie właśnie występowaniu rezonansów plazmonowych [40] [41] [42], chociaż teoria Mie nie operuje językiem drgań kolektywnych. Szczególnie dobrze znany jest rezonans poszukiwany w całkowitym przekroju czynnym na absorbcję dla cząsteczek dużo mniejszych od długości fali λ padającego światła (rezonans Mie w przybliżeniu quasi-statycznym), którego położenie teoretycznie przypada dla częstości $\omega_p/\sqrt{3}$. Posługiwanie się przybliżeniem quasi-statycznym nie jest jednak uzasadnione, gdy rozmiary badanych cząsteczek stają się porównywalne lub większe względem λ . Położenie rezonansu plazmonowego staje się wówczas zależne od rozmiarów cząsteczki i przesunięte (nieraz znacznie) względem $\omega_p/\sqrt{3}$ [43] [44] [45].

3.3.1. Częstości własne metalowej kuli

Rozpatrując kulkę metalową jako wnękę rezonansową wypełnioną swobodnymi elektronami możemy wyznaczyć jej częstości własne. Rozwiązanie zagadnienia zostało zapoczątkowane w [46], opracowane w [39], a następnie rozwinięte i uogólnione w pracy [44]. Punktem wyjścia do wyznaczenia częstości własnych jest porównanie składowych elektrycznych i magnetycznych pola, stycznych do powierzchni kulki po zewnętrznej i wewnętrznej stronie powierzchni granicznej przy znikającym polu padającym. Warunki ciągłości prowadzą do rozwiązań niezerowych tylko wówczas, gdy spełnione są „magnetyczne” (3.21) (dla drgań typu TE) i „elektryczne” (3.20) (dla drgań typu TM) równania dyspersji:

$$\sqrt{\varepsilon_{in}}\xi_l'(\rho\sqrt{\varepsilon_{out}})\psi_l(\rho\sqrt{\varepsilon_{in}}) - \sqrt{\varepsilon_{out}}\xi_l(\rho\sqrt{\varepsilon_{out}})\psi_l'(\rho\sqrt{\varepsilon_{in}}) = 0, \quad (3.20)$$

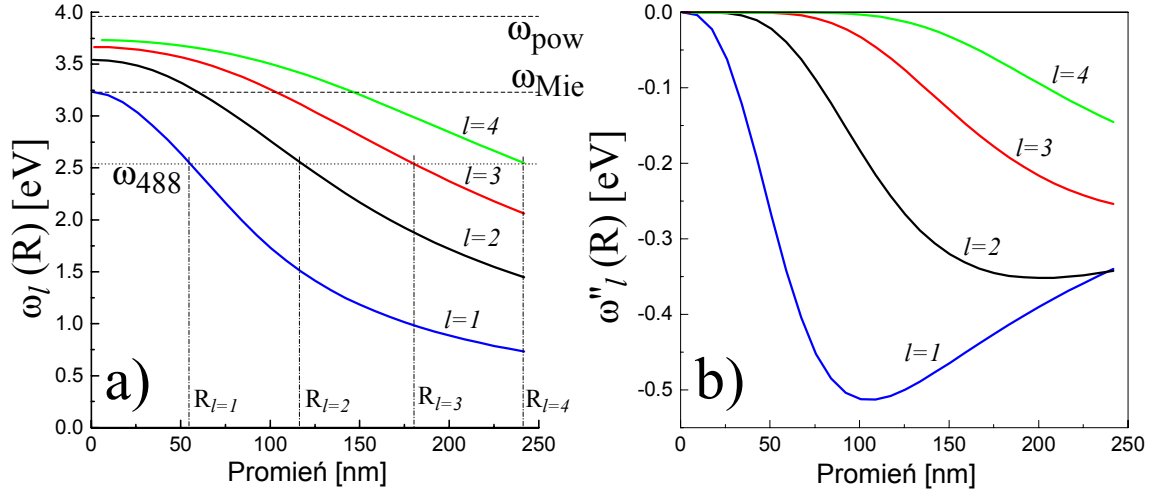
$$\sqrt{\varepsilon_{in}}\xi_l(\rho\sqrt{\varepsilon_{out}})\psi_l'(\rho\sqrt{\varepsilon_{in}}) - \sqrt{\varepsilon_{out}}\xi_l'(\rho\sqrt{\varepsilon_{out}})\psi_l(\rho\sqrt{\varepsilon_{in}}) = 0. \quad (3.21)$$

Oznaczenia są identyczne, jak w przypadku formalizmu teorii rozproszeniowej Mie, lewe strony równań (3.21) i (3.20) stanowią część odpowiednich mianowników wyrażeń (3.4) i (3.3) reprezentujących stosowne składowe pola rozproszonego.

Posługując się dalej funkcją dielektryczną metalu w postaci Drudego (3.15) możemy znaleźć rozwiązania równań dyspersji. Okazuje się, że dla częstości optycznych ($\omega < \omega_p$) równanie dyspersji dla drgań TE (3.21) nie posiada rozwiązań. Natomiast warunek (3.20) spełniony jest dla pewnych zespolonych, dyskretnych częstości Ω_l (3.22). Część rzeczywista ω_l reprezentuje częstość rezonansową elektronów powierzchniowych drgań gazu elektronowego, wypełniającego wnękę sferyczną o promieniu R , natomiast część urojona ω_l'' określa szybkość zaniku wzbudzonych drgań plazmonowych:

$$\Omega_l = \omega_l + i\omega_l'', \quad l = 1, 2, 3 \dots \quad (3.22)$$

Dokładne wartości częstości własnych Ω_l w funkcji promienia R kulki uzyskuje się w wyniku numerycznych rozwiązań warunku (3.20) dla poszczególnych wartości multipolowych l . Uzyskane wyniki przedstawia rysunek 3.3a dla $l = 1..4$ [44].



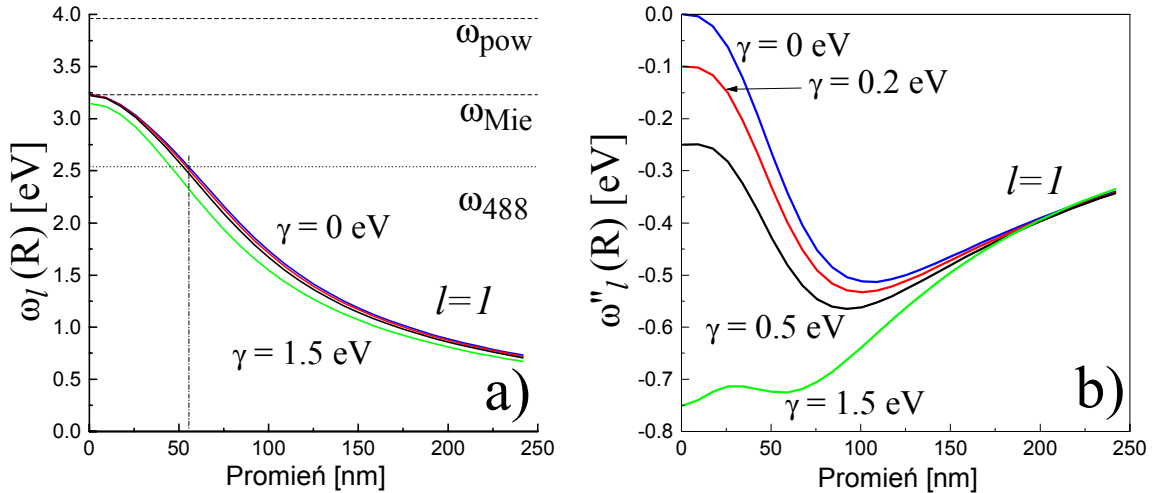
Rysunek 3.3: (a) Częstości rezonansowe ω_l i (b) szybkości zaniku drgań rezonansowych dla $l = 1..4$ w funkcji promienia przy $\omega_p = 5.6$ eV. Na rysunku (a) zaznaczono położenie energii kwantu światła o długości fali 488nm ($\omega_{488} = 2.54$ eV). Linia ta jest rezonansowa w stosunku do klasterów o promieniach 55nm, 118nm, itd. Światłem o $\lambda = 647$ nm wzbudzane są plazmony w odpowiednio większych kulkach. Zaznaczono również $\omega_1 = \frac{\omega_p}{\sqrt{3}}$ oraz $\omega_\infty = \frac{\omega_p}{\sqrt{2}}$.

Wynika z niego, że możliwe jest wzbudzenie optyczne plazmonu również dla cząsteczek o wielkości wykraczającej poza przybliżenie quasi-statyczne. Przy $\omega_p = 5.6$ eV wzbudzone zostaną drgania plazmonowe przy pomocy światła o długości fali 488nm, czyli niebieskiej linii lasera argonowego, wtedy gdy klaster osiągnie rozmiar około 55 nm ($l = 1$), potem 118 nm ($l = 2$), itd. Wartości promieni rezonansowych dla danej częstości układają się w liniową zależność od numeru multipola.

Uwzględniając występowanie stałej relaksacji γ w funkcji dielektrycznej i przechodząc do granicy małych rozmiarów ($R \rightarrow 0$), częstości rezonansowe drgań kolektywnych wyrażają się wzorem (3.23). W przypadku, gdy ośrodkiem otaczającym jest próżnia $\varepsilon_{out} = 1$ oraz $\gamma \rightarrow 0$, wówczas dla $l = 1$ otrzymujemy wspomniany wcześniej rezonans Mie na częstości $\omega_{l=1} = \omega_p/\sqrt{3}$ [4] [39]. Przy $l = 2$ częstość ta wynosi $\omega_{l=2} = \omega_p/\sqrt{2.5}$. W granicznym przypadku dużych wartości l otrzymujemy częstość $\omega_{(l \rightarrow \infty, R \rightarrow 0)} = \omega_p/\sqrt{2}$ charakterystyczną dla plazmonów powierzchniowych na powierzchniach płaskich. Wraz z rosnącym rozmiarem kulek zmniejsza się ich częstość rezonansowa dla danego multipola l .

$$\omega_l(R \rightarrow 0) = \sqrt{\frac{\omega_p^2}{1 + \varepsilon_{out} \frac{l+1}{l}} - \left(\frac{\gamma}{2}\right)^2} \quad (3.23)$$

Częstości rezonansowe zależą również od wielkości relaksacji γ . Występowanie znaczących wartości tego parametru powoduje jednak tylko nieznaczne zmiany położenia krzywych rezonansowych $\omega_l(R)$. Natomiast widoczny jest silny wpływ tego parametru na szybkość zaniku plazmonu wyrażony przez $\omega_l''(R)$. Rysunek 3.4a przedstawia ten efekt przy założeniu niezależności γ od promienia.



Rysunek 3.4: Częstości rezonansowe (a) i szybkości zaniku drgań rezonansowych (b) przy $\omega_p = 5.6$ eV dla $l = 1$ w funkcji promienia dla czterech różnych wartości prędkości relaksacji γ : 0, 0.2, 0.5 i 1.5 eV. Wpływ na przesunięcie rezonansu objawia się w sposób istotny dopiero dla dużych wartości γ , powyżej 1 eV ($\omega_1 = \frac{\omega_p}{\sqrt{3}}$, $\omega_\infty = \frac{\omega_p}{\sqrt{2}}$).

Szybkość zaniku plazmonu $\omega_l''(R)$ podana została dla zachowania kompletności opisu zespolonych częstości własnych Ω_l . Dalej skupimy się wyłącznie na identyfikacji wzbudzanych

drgań plazmonowych poprzez poszukiwanie ich objawów w klastrach, bez szczegółowej analizy czasu życia plazmonów.

3.3.2. Przejawy wzbudzeń plazmonowych

W pracach z klastrami wyprodukowanymi techniką wiązkową odchylenie wiązki od kierunku pierwotnego w wyniku absorpcji światła jest miarą wielkości całkowitego przekroju czynnego na absorpcję, przekrój ten jest więc mierzony w sposób pośredni [47] [48] [49]. Klaster wytworzony technikami wiązkowymi posiadają rozmiary znacznie mniejsze od wytwarzanych metodą laserowo wzbudzonej kondensacji. Są one dużo mniejsze także od długości fali światła używanego do ich badania, składają się bowiem z kilku do kilkuset atomów. W tym przypadku absorpcja światła jest procesem dominującym, a obserwowane w przekrojach czynnych na absorpcję maksimum wiązane jest w całości z rezonansem przewidywanym przez teorię Mie na częstotliwości $\omega_p/\sqrt{3}$.

Wyrażenia opisujące poszczególne całkowite przekroje czynne wywodzą się z teorii Mie i przedstawione zostały zależnościami (3.24), (3.25) i (3.26) [37] [18]. Współczynniki ${}^e B_l$ i ${}^m B_l$ przedstawiono już wcześniej w postaciach odpowiednio (3.3) i (3.4).

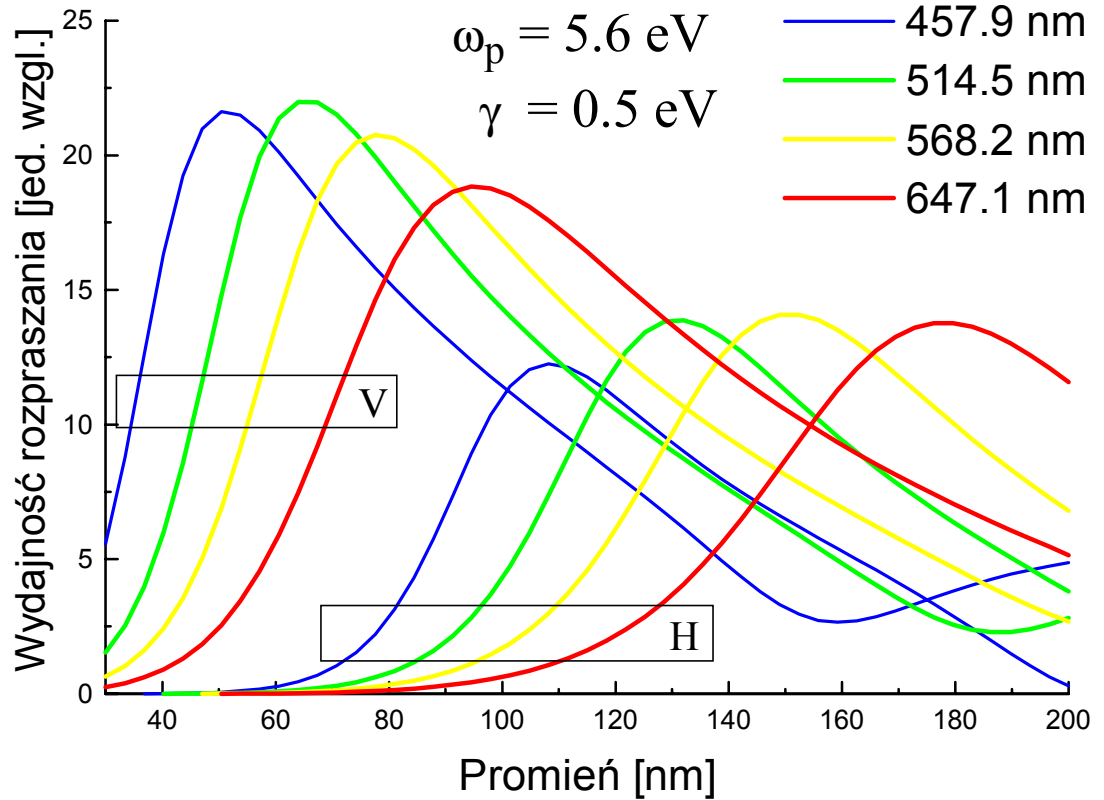
$$\sigma_{ext} = \frac{\lambda^2}{2\pi} \sum_{l=1}^{\infty} (2l+1) \operatorname{Re}({}^e B_l + {}^m B_l), \quad (3.24)$$

$$\sigma_{sca} = \frac{\lambda^2}{2\pi} \sum_{l=1}^{\infty} (2l+1) [|{}^e B_l|^2 + |{}^m B_l|^2], \quad (3.25)$$

$$\sigma_{abs} = \sigma_{ext} - \sigma_{sca}. \quad (3.26)$$

Wyniki doświadczalne dotyczące małych klastrów sodowych (o zawartości do 100 atomów) świadczą o istnieniu rezonansów plazmonowych dla energii w okolicy 2.6 eV [50] [51] [52]. Są one przesunięte ku czerwieni względem teoretycznego rezonansu Mie (3.23 eV). Okazało się, że wyniki różnice są efektem traktowania kulki jako obiektu o ostrych brzegach. W przypadku małych obiektów istotne stają się efekty związane z rozmyciem gęstości elektronowej wzdłuż promienia spowodowane przez zjawisko „wylewania” się elektronów [53] poza krawędź kulki [54].

Szczególnym przypadkiem wyrażen na przekroje czynne na rozpraszanie są przedstawione wcześniej wzory opisujące rozpraszanie pod kątem prostym w postaci (3.1) i (3.2). W przeciwieństwie do wyrażenia (3.25) są one zależne także od kierunku polaryzacji światła. Rezonansowy charakter rozpraszania można uwypuklić dzieląc wyrażenia (3.1) i (3.2) przez powierzchnię przekroju πR^2 kulki (rys. 3.5).



Rysunek 3.5: Wydajność rozpraszania światła pod kątem prostym. Za maksima na polaryzacjach V odpowiadają rezonanse dla nieparzystych wartości l . W przypadku polaryzacji H obserwuje się rezonanse przy parzystych wartościach l . W zakresie od 30 nm do 200 nm znalazły się dwie rezonansowe wartości promieni dla każdej długości fali światła.

Z porównania położenia otrzymanych maksimów z krzywymi rezonansowymi z rysunku 3.3a wynika, że dla $l = 1$ odpowiada sygnał na polaryzacji pionowej V, a krzywa $l = 2$ opisuje położenie plazmonu obserwowanego w rozpraszaniu światła o polaryzacji H. Wraz ze wzrostem długości fali światła rozpraszanego na kulce metalowej maksima przesuwają się w stronę większych promieni. Sytuacja ta odpowiada zmniejszaniu częstości rezonansowych w coraz większych kulkach dla kolejnych multipoli l [45].

4. Metoda analizy danych doświadczalnych

Celem tego rozdziału jest przede wszystkim przedstawienie sposobu uzyskiwania z danych doświadczalnych konkretnych informacji o cechach fizycznych klastrów sodowych, otrzymywanych omówioną uprzednio techniką. Do tych tak pożądaných informacji należy zaliczyć w pierwszej kolejności zachowanie się rozmiaru i koncentracji klastrów w cza-

się ich wzrostu. Zaplecze teoretyczne stanowią będą wyrażenia na natężenie światła rozpraszane w postaci formuł (3.1) i (3.2) oraz odpowiednio dobrana funkcja dielektryczna np. wg. modelu Drudego (3.15). Na dalszym etapie komplikacji modelu podjęta zostanie próba znalezienia innych zależności funkcji dielektrycznej $\varepsilon(\omega)$, dla których możliwy będzie dokładniejszy opis wyników doświadczalnych.

W dalszych rozważaniach przyjęte zostaną następujące założenia:

- klasterzy posiadają kulisty kształt o wyraźnie określonych brzegach,
- klasterzy są małe w stosunku do wzajemnych odległości, a ich rozmieszczenie w przestrzeni jest przypadkowe, więc wypadkowe natężenie światła rozproszonego na zbiorowości klasterów jest sumą natężeń światła rozproszonego na poszczególnych klasterach,
- posiadany przez klasterzy nadmiarowy ładunek elektryczny [55] nie zmienia zasadniczo ich właściwości optycznych,
- wszystkie klasterzy w danej chwili charakteryzują się identycznymi właściwościami optycznymi, opisywane są przez tą samą funkcję dielektryczną.

4.1. Koncepcja techniki rekonstrukcji czasowej ewolucji klasterów

Zaproponowana w niniejszej pracy technika określania wielkości klasterów oraz stwierdzenia zmian ich koncentracji polega na analizie wzajemnego stosunku zmierzonych wartości natężeń $I_{V,H}(t, \lambda)$ w danej chwili czasu t . Analiza polega na rozpatrywaniu kolejnych momentów czasowych, składających się na całkowity czas trwania pomiaru, przy czym każdy z wybranych do analizy czasów t rozpatrywany jest niezależnie od poprzedniego. Przebiegi składające się na jedną serię (rysunek 2.3) nie zostały zebrane jednocześnie, lecz w doświadczeniach wykonywanych jedno po drugim, w określonej kolejności. Mimo to czas trwania każdego z doświadczeń był taki sam, włożono również dużo wysiłku w zapewnienie powtarzalnych warunków dla każdego z pomiarów. Dzięki temu możemy w prosty sposób porównywać wszystkie natężenia światła rozproszonego zarejestrowane w kolejnych momentach ewolucji klasterów, uzyskując za każdym razem odpowiedni zestaw punktów doświadczalnych. Tego rodzaju „skanowanie” po czasie pozwala na wyodrębnienie z procesu dynamicznego, jakim jest ewolucja klasterów, poszczególnych swego rodzaju klatek filmu z utwalonym obrazem rozpraszania przez dane klasterzy światła o różnych parametrach. Pojęcie „obraz” dotyczy więc wartości natężeń światła o zadanych długościach fali i polaryzacjach, rozproszonego na klasterach istniejących w zarejestrowanym momencie ewolucji.

Ograniczmy się więc do rozpatrzenia jednego obrazu, wyodrębnionego w sposób wyżej opisany dla t -tej sekundy ewolucji. Wszystkie pozostałe chwile czasowe są równorzędne pod względem sposobu analizy i wymagają powtórzenia tego samego schematu postępowania.

W najprostszym przypadku, w celu wyjaśnienia istoty metody założymy, że w analizowanej chwili t , w badanym obszarze o objętości U , znajdują się klasterzy o bezwzględnej koncentracji N_B , wszystkie o jednakowych rozmiarach zadanych promieniem $R = \overline{R}$ (\overline{R} - promień średni). Wychodząc z dokonanych założeń odnośnie sumowania natężeń, wyrażamy całkowite natężenie światła $I_{V,H}(t, \lambda)$ w badanej chwili t , o danej długości fali λ i polaryzacji V lub H , rozproszonego na całkowitej liczbie $N_B U$ klasterów o promieniu R , wzorem (4.1). Wartość funkcji $I_{\perp,||}(R, \lambda)$ (3.2) i (3.1) jest odpowiednio dobrana pod względem długości fali i polaryzacji rozpraszanego światła na pojedynczym klasterze o promieniu R istniejącym w chwili t .

$$I_{V,H}(t, \lambda) = N_B U I_{\perp,||}(R, \lambda) \quad (4.1)$$

Odpowiednie co do długości fali i polaryzacji natężenie światła $I_{V,H}^d(t, \lambda)$ zmierzone podczas doświadczenia jest proporcjonalne do $I_{V,H}(t, \lambda)$, a objętość U , w której obserwowane są klasterzy, jest zawsze ta sama. Tak więc w koncentracji względnej N_W możemy zawrzeć zarówno stałą proporcjonalności jak i stałą objętość obszaru powstawania klasterów ($U = const$). Dzięki temu dalej posługujemy się równaniem, tym razem opisującym zmierzone natężenie światła $I_{V,H}^d(t, \lambda)$ w danej chwili t :

$$I_{V,H}^d(t, \lambda) = N_W I_{\perp,||}(R, \lambda) \quad (4.2)$$

Na podstawie zależności (4.2) koncentrację względną N_W wyrażamy następująco:

$$N_W^{V,H}(t, R, \lambda) = \frac{I_{V,H}^d(t, \lambda)}{I_{\perp,||}(R, \lambda)} \quad (4.3)$$

Zauważmy, że bez względu na długość fali czy polaryzację rozpraszanego światła, oddziaływa ono w danej chwili zawsze z taką samą, identyczną grupą klasterów (oczywiście w granicach powtarzalności doświadczenia), o tej samej koncentracji i tym samym promieniu. Rozwiązanie problemu sprowadza się do odnalezienia takiego promienia R , przy którym w danej chwili t zależność (4.3) będzie spełniona dla jednakowej wartości koncentracji $N_W^{V,H}(t, R, \lambda)$ bez względu na polaryzację i długość fali rozpraszanego światła. Znaleziona w ten sposób wartość koncentracji względnej przeskaluje przewidywania teoretyczne $I_{\perp,||}(R, \lambda)$ na rezultaty doświadczalne $I_{V,H}^d(t, \lambda)$.

Dopuszczając możliwość, że w rozpatrywanej chwili t w badanym obszarze znajdują się klasterzy o różnych rozmiarach, dla których rozkład gęstości rozrzutu promieni

opisany jest funkcją $f(R)$, wyrażenie (4.3) na koncentrację przyjmie nieco bardziej złożoną postać. Szersze podejście do opisu ewolucji wymaga spełnienia warunku (4.4) również bez względu na cechy rozpraszanego światła, ale tym razem poprzez odpowiednie dobranie funkcji gęstości rozkładu promieni $f(R)$ i jej parametrów. Złożoności tego przypadku doświadczamy przede wszystkim poprzez komplikację i wydłużenie obliczeń numerycznych. Również dociekanie zależności właściwości optycznych od promienia staje się problematyczne z uwagi na ostatnie z poczynionych na wstępie rozdziału założeń. Z powyższych względów podejście uwzględniające rozrzut promieni w czasie ewolucji zostanie rozpatrzone i przedyskutowane znacznie skromniej niż hipoteza o klasterach opisanych promieniem średnim.

$$N_W^{V,H}(t, R, \lambda) = \frac{I_{V,H}^d(t, \lambda)}{\int_{R_{\min}}^{R_{\max}} I_{\perp,||}(R, \lambda) f(R) dR} \quad (4.4)$$

Wobec braku danych na temat rozrzutu wielkości klasterów w chwili t pozostaje przyjąć gaussowski model gęstości rozkładu promieni [40], zgodnie z takim samym charakterem rozkładu gęstości mocy w wiązce indukującej [12]:

$$f(R) = \frac{\sqrt{2}}{W\sqrt{\pi}} \exp\left[-2\left(\frac{R - \bar{R}}{W}\right)^2\right], \quad (4.5)$$

gdzie:

- W - szerokość połówkowa rozkładu;
- \bar{R} - promień średni klasterów (promień centralny rozkładu);

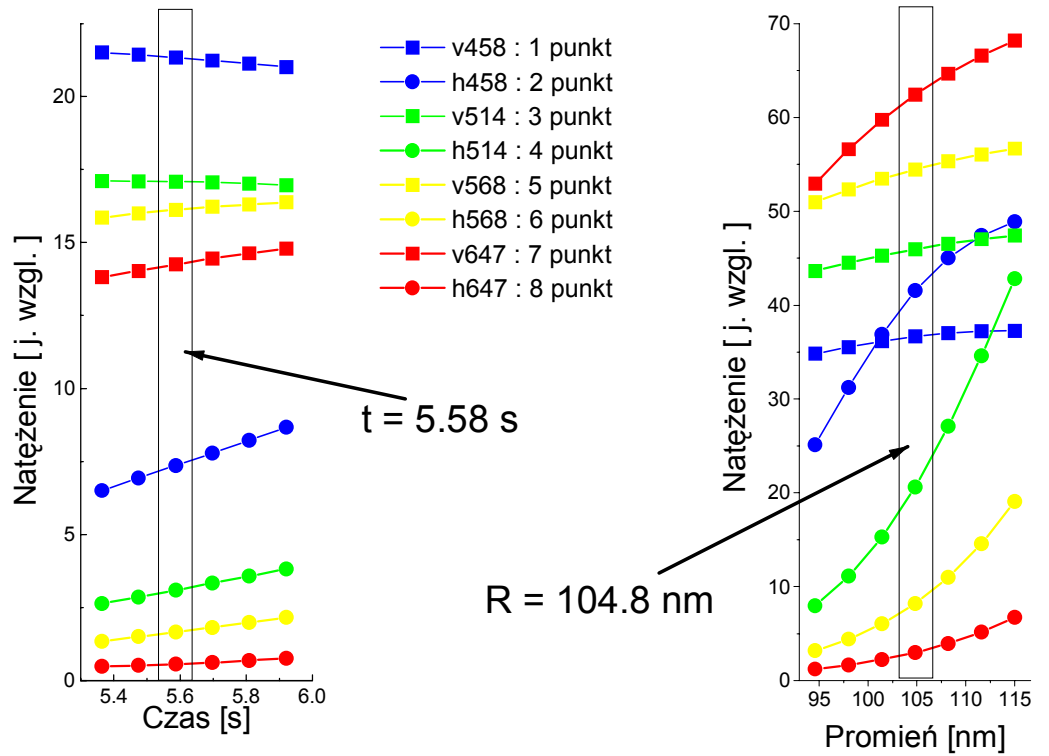
Wygodniejszym rozwiązaniem okazało się określenie szerokości połówkowej W względem promienia centralnego rozkładu \bar{R} . Chcąc dodatkowo uwzględnić potencjalne niesymetrie rozkładu, zmodyfikujemy odpowiednio funkcję (4.5) do postaci (4.6), wprowadzając względną szerokość połówkową lewostronną w_L i prawostronną w_P , wyrażoną w procentach promienia \bar{R} :

$$f(R) = \frac{2\sqrt{2}}{(w_L + w_P)\bar{R}\sqrt{\pi}} \exp\left[-2\left(\frac{R}{w\bar{R}} - 1\right)^2\right] \quad (4.6)$$

gdzie: $w = w_L \iff R \leq \bar{R}$ i $w = w_P \iff R > \bar{R}$. Spełniony jest przy tym warunek normowania, który wymaga aby $\int_0^{\infty} f(R) dR = 1$. Promień \bar{R} nie oznacza w tym przypadku promienia średniego, lecz promień, dla którego funkcja gęstości $f(R)$ posiada swoje jedyne maksimum.

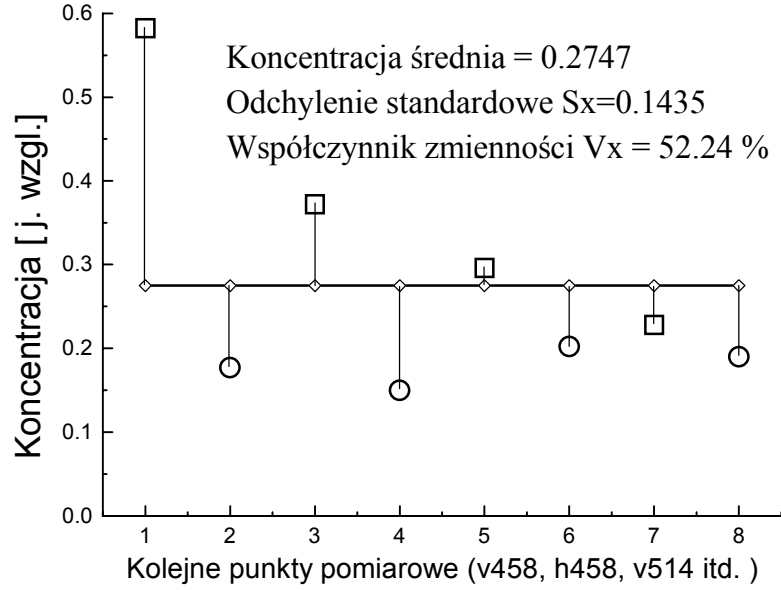
4.2. Numeryczne opracowanie danych doświadczalnych

W rezultacie przeprowadzonych doświadczeń dla czterech długości fal w dwóch geometriach polaryzacyjnych (rysunek 2.3) otrzymaliśmy $L = 8$ różnych przebiegów rozpraszania światła $I_{V,H}^d(t, \lambda)$. Dla każdej zarejestrowanej chwili ewolucji t dysponujemy więc ośmioma wartościami punktów pomiarowych w postaci zmierzonych $I_{V,H}^d(t, \lambda)$ (cztery barwy, każda na dwóch polaryzacjach) (rysunek 4.1a). Na podstawie teorii Mie potrafimy obliczyć odpowiadające im wartości $I_{\perp,||}(R, \lambda)$ (rysunek 4.1b), zakładając na początek przypuszczalny promień i wartości funkcji dielektrycznej. W dalszych krokach pozostaje tak dobrać promień R , aby osiem otrzymanych przedstawioną drogą wartości $N_W^{V,H}(t, R, \lambda)$ (4.3), obrazujących względną koncentrację rozpraszających klasterów w danej chwili, było sobie równych.



Rysunek 4.1: Zestaw punktów doświadczalnych $I_{V,H}^d(t, \lambda)$ odpowiadających przykładowej chwili $t = 5.58$ sekundy w ewolucji klasterów oraz odpowiedniki tych punktów $I_{\perp,||}(R, \lambda)$ dla promienia $R = 104.8$ nm wyznaczone na podstawie teorii Mie przy funkcji dielektrycznej Drudego o parametrach $\omega_p = 5.6$ eV i $\gamma = 0.5$ eV.

W prezentowanym modelu, mającym na celu opis procesu tak różnorodnego i złożonego jak ewolucja klasterów, trudno od razu zakładać, że znajdzie się jakakolwiek wartość promienia, dla której zapewnimy równość poszczególnych koncentracji względnych $N_W^{V,H}(t, R, \lambda)$



Rysunek 4.2: Ilustracja sposobu budowania koncentracji średniej i współczynnika zmienności V_x . Użyto wybranych danych zaprezentowanych na rysunku 4.1.

pośród siebie. Możemy jednak uwzględnić możliwość rozrzutu szukanej wielkości stosując podejście statystyczne. Wówczas ścisłe wymaganie zapewnienia równości poszczególnych koncentracji $N_W^{V,H}(t, R, \lambda)$ możemy zamienić na bardziej elastyczne kryterium. Wystarczy, że znajdziemy taki promień, przy którym różnice między nimi będą minimalne. Szukana koncentracja względna $\bar{N}_W(t)$ klastrów w chwili t stanowić będzie średnią arytmetyczną z poszczególnych koncentracji $N_W^{V,H}(t, R, \lambda)$, odpowiadających punktom pomiarowym na różnych polaryzacjach i długościach fali:

$$\bar{N}_W(t) = \frac{1}{L} \sum_{i=1}^L [N_W^{V,H}(t, R, \lambda)]_i, \quad L = 8. \quad (4.7)$$

Posłużymy się w tym celu statystycznym współczynnikiem zmienności V_x (4.8), który wyrażać będzie rozbieżności pomiędzy poszczególnymi koncentracjami $[N_W^{V,H}(t, R, \lambda)]_i$ dla danego promienia R . Im mniejsza jest osiągnięta wartość V_x tym lepiej, ponieważ świadczy to o mniejszych rozbieżnościach. W idealnym przypadku $V_x = 0$. Jednocześnie tak skonstruowana miara skupienia poszczególnych koncentracji $[N_W^{V,H}(t, R, \lambda)]_i$ wokół wartości średniej $\bar{N}_W(t)$ pozwoli uniezależnić się od liczbowych wartości koncentracji.

$$V_x(t) = \frac{S_x(t)}{\bar{N}_W(t)} \cdot 100\% \quad (4.8)$$

gdzie:

- $\bar{N}_W(t)$ - średnia wartość z poszczególnych koncentracji $[N_W^{V;H}(t, R, \lambda)]_i$;
- $S_x(t)$ - odchylenie standardowe poszczególnych koncentracji $[N_W^{V;H}(t, R, \lambda)]_i$ od ich wartości średniej $\bar{N}_W(t)$;

Współczynnik V_x jest syntetyczną miarą niedopasowania natężeń obliczonych na podstawie teorii Mie $I_{\perp,||}(R, \lambda)$ (z parametrami, którymi są funkcja dielektryczna $\varepsilon(\omega)$ i promień średni \bar{R} , lub szerzej $f(R)$) do natężeń otrzymanych doświadczalnie $I_{V,H}^d(t, \lambda)$.

Należy zauważyć, że nie poczyniono dotychczas żadnych założeń co do zachowania się szukanych wielkości w funkcji czasu. Analizując kolejno zarejestrowane momenty ewolucji otrzymujemy dla każdego z nich koncentrację średnią oraz promień najlepiej minimalizujący wielkość V_x . Dopiero zestawiając odpowiednio wszystkie znalezione w ten sposób poszczególne wartości ze sobą w funkcji czasu otrzymujemy przebieg $\bar{R}(t)$ i $\bar{N}_w(t)$, dla których przebiegi doświadczalne odtwarzają się w oparciu o teorię Mie z dokładnością $V_x(t)$.

4.3. Podział programów dopasowujących (fitujących) i ich wiarygodność

Na podstawie opisanej w dwóch poprzednich rozdziałach koncepcji działania oraz kryteriów poszukiwania stworzono serię programów komputerowych przeznaczonych do analizy zebranych danych doświadczalnych w świetle różnych modeli zachowania się klastrów w czasie. Działanie owych samodzielnych procedur polega na minimalizacji funkcji celu, jaką jest współczynnik niedopasowania V_x (4.8). Odpowiednio do stopnia komplikacji rozpatrywanego modelu obrana funkcja celu V_x może być uzależniona od jednej lub od kilku zmiennych.

4.3.1. Systematyka modeli

W pracy zaprezentowano najbardziej istotne z przetestowanych hipotez na temat przebiegu ewolucji klastrów, czyli charakteru kształtowania się ich rozmiarów, koncentracji oraz właściwości optycznych (funkcji dielektrycznej) w funkcji czasu.

Pierwsze kryterium podziału proponowanych hipotez sprowadza się do określenia, czy uwzględniamy w modelu rozrzut wielkości klastrów, czy też zupełnie wystarczające jest założenie o jednakowym rozmiarze wszystkich klastrów w danej chwili.

Drugim kryterium jest kształt i zachowanie się funkcji dielektrycznej klastrów w czasie ewolucji. W tym przypadku wzięto pod uwagę następujące możliwości:

1. funkcja dielektryczna o **stałych** w czasie i z góry określonych wartościach:

1. zadanych indywidualnie dla każdej częstotliwości światła wiązki kontrolnej za pomocą konkretnych wartości części rzeczywistej i urojonej, np. według [26];
2. zadanych zgodnie z modelem Drudego (3.15) poprzez przyjęcie parametrów ω_p oraz γ takich jak dla sodu w bryle [18] [24].

2. funkcja dielektryczna **zmienna** w czasie o poszukiwanych wartościach :

1. zadana zgodnie z modelem Drudego (3.15), ale o poszukiwanych parametrach ω_p i γ , choć w pierwszym przybliżeniu wartość częstotliwości plazmowej ustala się na typową dla sodu w bryle: $\omega_p = 5.6$ eV;
2. zadana zgodnie z modelem Lorenza (3.17), o poszukiwanych parametrach ω_p , ω_0 i γ ;

Oprócz tego sprawdzono przydatność innych modeli funkcji dielektrycznej, np.: wykorzystujących uogólnione wyrażenie (3.18) lub o zależności od częstotliwości światła wiązki kontrolnej przebiegającej w sposób dowolny, rozpatrywanej oddzielnie w jej części rzeczywistej i urojonej z zamiarem osiągnięcia możliwie najmniejszych wartości współczynnika niedopasowania V_x .

Dla uproszczenia odwoływania się do każdego ze stworzonych modeli, a przede wszystkim do wyników uzyskanych w rezultacie przeprowadzonych testów, przyporządkujemy im charakterystyczne etykiety. Najpierw zdefiniujemy trzy przypadki spojrzenia na funkcję dielektryczną bez zakładania istnienia rozrzutu wielkości klasterów:

- A.1 - funkcja dielektryczna stała, określona indywidualnie do każdej częstotliwości światła zgodnie z wartościami wyznaczonymi dla sodu w bryle [26], V_x jest funkcją jednej zmiennej \bar{R} ;
- A.2 - model Drudego (3.15):
 - A.2.1 - funkcja dielektryczna stała, wg. Drudego, V_x jest funkcją jednej zmiennej \bar{R} , $\omega_p = 5.6$ eV, $\gamma = 0.5$ eV;
 - A.2.2 - funkcja dielektryczna wg. Drudego, V_x jest funkcją dwóch zmiennych: \bar{R} i γ , $\omega_p = 5.6$ eV;
 - A.2.3 - funkcja dielektryczna wg. Drudego, V_x jest funkcją trzech zmiennych: \bar{R} , ω_p i γ ;
- A.3 - model Lorenza (3.17):

- A.3.1 - funkcja dielektryczna wg. Lorentza, V_x jest funkcją dwóch zmiennych: \bar{R} i γ , $\omega_p = 5.6$ eV, $\omega_0 = 2.54$ eV;
- A.3.2 - funkcja dielektryczna wg. Lorentza, V_x jest funkcją trzech zmiennych: \bar{R} , ω_0 i γ , $\omega_p = 5.6$ eV;
- A.3.3 - funkcja dielektryczna wg. Lorentza, V_x jest funkcją czterech zmiennych: \bar{R} , ω_p , ω_0 i γ ;

Następnie z przyjętym kształtem gęstości rozkładu promieni $f(R)$ (4.6) założymy, że klasterzy charakteryzują się stałą funkcją dielektryczną wg. Drudego, V_x będzie wówczas funkcją trzech zmiennych \bar{R} , w_L i w_P . Tę hipotezę nazwano B.1.

4.3.2. Testowanie procedur

Zbudowana na użytek analizy wyników doświadczalnych tej pracy funkcja celu V_x (4.8) jest w ogólności funkcją wielu zmiennych. Problem wymaga określenia takich poszczególnych wartości zmiennych tej funkcji, aby znalazła się ona w swoim minimum globalnym. W praktyce oznaczałoby to najlepsze, możliwe do osiągnięcia na podstawie stosowanego modelu odtworzenie przebiegów doświadczalnych.

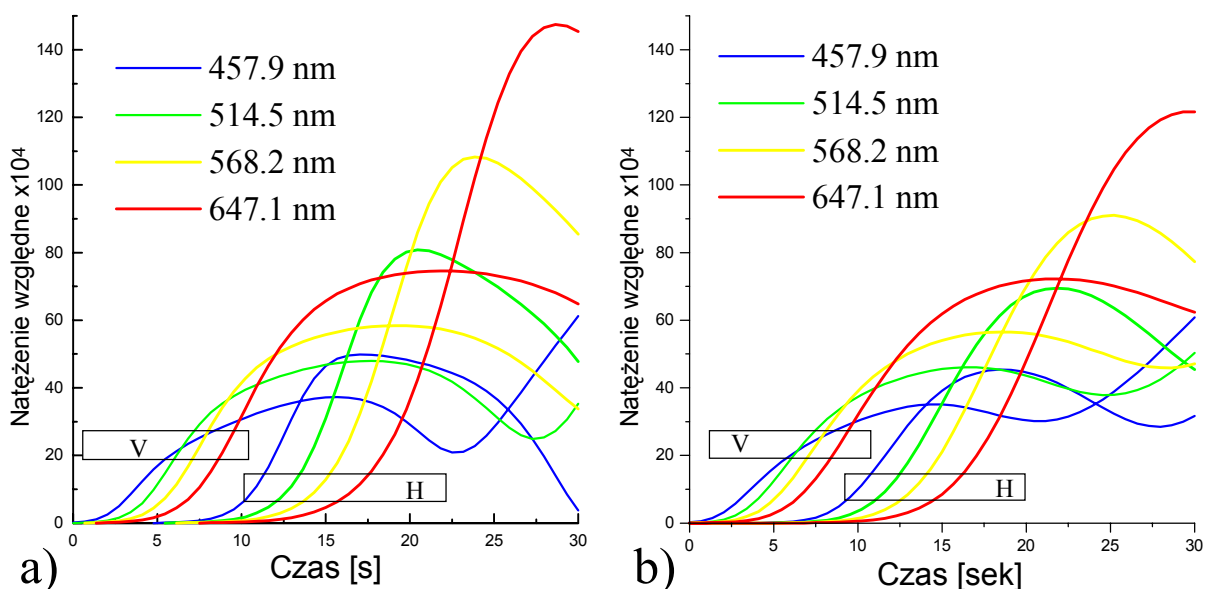
Do numerycznej realizacji tak postawionego zadania wybrano bezgradientową metodę Powella minimalizacji funkcji wielu zmiennych niezależnych, wykorzystującą bezgradientowy algorytm Brenta przy znajdowaniu minimum w kierunku jednej zmiennej. W przypadku znajdowania minimum funkcji tylko jednej zmiennej posłużono się wyłącznie metodą Brenta, również bezgradientową. Nie zastosowano metod gradientowych z uwagi na brak analitycznych postaci pochodnych cząstkowych funkcji celu, z kolei numeryczne wyznaczanie ich wartości znacznie wydłuża czas obliczeń.

Sukces przy minimalizacji funkcji wielu zmiennych, tzn. znalezienie najmniejszego minimum w zadanych przedziałach zmiennych jest często uzależniony od trafności określenia wartości początkowych. Prosty sposób zwiększenia prawdopodobieństwa sukcesu jest kilkukrotna minimalizacja danego zagadnienia z każdorazowym wykorzystaniem losowo wybranych warunków początkowych. Dopiero, gdy procedura kończy swoje działanie kilkukrotnie w tym samym punkcie, wówczas możemy być pewni, że jest to poszukiwane minimum globalne w zadanych przedziałach zmiennych.

Przypuszcza się, że użyta liczba długości fali wiązki kontrolnej, czyli w zasadzie ilość punktów tworzących analizowany obraz (rys. 4.1), przedstawia sobą niepowtarzalną konfigurację pod względem wzajemnych stosunków. Oczywiście jest to prawdą tylko w pewnym ograniczonym zakresie parametrów takich jak np.: R , ω_p , γ , wpływających na wartości poszczególnych natężeń. Operowanie w szerokim zakresie parametrów przy danej

ich ilości zwiększa prawdopodobieństwo wystąpienia sytuacji, gdy analizowane ułożenie punktów doświadczalnych można odtworzyć przy pomocy co najmniej dwóch różnych zestawów wartości tych parametrów. Także zmniejszenie liczby punktów doświadczalnych lub zwiększanie liczby parametrów sprzyja wystąpieniu wieloznaczności. Objawiają się one na zbiorczym zestawieniu w funkcji czasu jako nieciągłości przebiegu szukanych parametrów.

Posługując się przedstawioną wyżej teorią rozpraszania światła oraz wykorzystując funkcję dielektryczną, np. według Drudego o parametrach odpowiednich dla sodu, jesteśmy w stanie wymodelować zestaw analogiczny do zmierzonych przebiegów doświadczalnych (rysunek 2.3). Przed zastosowaniem poszczególnych programów fitujących do analizy wyników doświadczalnych przetestowano je na tak właśnie wysymulowanych wynikach (rysunek 4.3). Należało sprawdzić, czy opracowane programy odszukają jednoznacznie i poprawnie zadane wartości wskazanych zmiennych.



Rysunek 4.3: Symulacje wykonane w oparciu o teorię Mie i funkcję dielektryczną Drudego na potrzeby przetestowania programów fitujących. Rysunek (b) dotyczy przypadku z uwzględnieniem rozrzutu wielkości promieni o kształcie gaussowskim

Utworzono dwa zestawy danych. Jeden stanowi symulację rozpraszania światła na klasterach bez rozrzutu rozmiarów, drugi dotyczy klasterów o gaussowskim rozrzucie rozmiarów o zadanej szerokości. Tak więc dla potrzeb testu założymy, że w czasie 30 sekund średni promień klasterów rośnie liniowo od 20 nm do 200 nm. Przyjmijmy stałe w czasie wartości funkcji dielektrycznej zgodnie z modelem Drudego (3.15) z ustalonymi parametrami $\omega_p = 5.6$ eV i $\gamma = 0.5$ eV. W przypadku symulacji rozpraszania światła

na klasterach o gaussowskim rozrzucie promieni (4.6) ustalono jego szerokość względną równą $w_L = w_P = 30\%$ (rysunek 4.3b). Przyjęta względna koncentracja całkowita jest w obu przypadkach taka sama, wynosi 1 i jest stała w czasie .

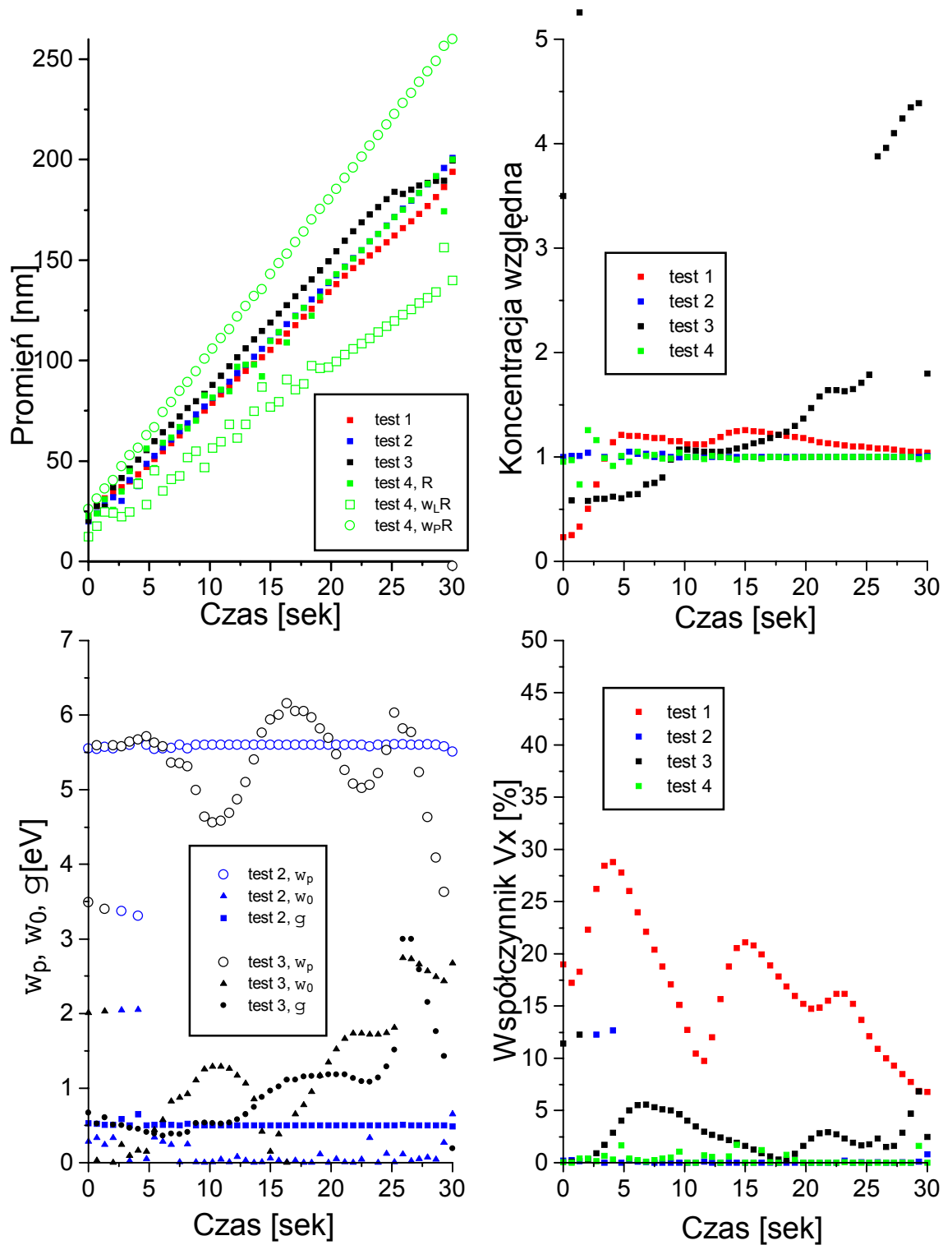
Na rysunku 4.4 przedstawiono cztery testy wybrane spośród przeprowadzonych, a dotyczące kolejno:

1. hipotezy A.2.1 w stosunku do danych z rysunku 4.3a (bez rozrzutu wielkości klasterów) z parametrami modelu funkcji dielektrycznej $\omega_p = 5.0$ eV i $\gamma = 0.45$ eV świadomie różniącymi się od właściwych o -10%,
2. hipotezy A.3.3 także względem danych z rysunku 4.3a (bez rozrzutu wielkości klasterów),
3. również hipotezy A.3.3, ale tym razem w stosunku do danych z rysunku 4.3b (z zadaniem rozkładem promieni),
4. oraz hipotezy B.1 i danych testowych z rysunku 4.3b z wykorzystaniem dokładnie tych samych wartości funkcji dielektrycznej jak przy tworzeniu danych testowych.

Najprostszy model A.2.1 zakłada wykorzystanie określonej z góry funkcji dielektrycznej oraz brak rozrzutu wielkości klasterów. Wykonana próba demonstruje znaczenie dokonania właściwego doboru parametrów funkcji dielektrycznej, niewielkie odchylenie od rzeczywistych wartości powoduje podobne pogorszenie współczynnika V_x (rzędu 15%). Znamienna jest odporność promienia na potencjalnie nietrafnie zadaną funkcję dielektryczną. Dlatego wydaje się, że do wyznaczenia zachowania się jedynie promienia w czasie z dobrym przybliżeniem nadaje się owo proste podejście.

W przypadku ideowej zgodności zastosowanego modelu z charakterem danych wejściowych (punkt 2 i 4) uzyskane wyniki w zadowalającym stopniu odpowiadają oczekiwaniom. W pośredni sposób świadczą o tym wartości współczynnika V_x , znajdujące się w pobliżu 0%.

Punkt trzeci jest przykładem skutków zastosowania modelu operującego pojęciem promienia średniego do opisu danych będących rezultatem istnienia określonego rozrzutu wielkości obiektów rozpraszających (rysunek 4.3b). W tym przypadku opieranie się na uzyskanych wartościach współczynnika V_x prowadzi do stwierdzenia, że zastosowane przybliżenie można uznać za zadowalające, a uzyskany przebieg promienia zachowuje charakter oryginału. Jednak odtworzone wartości parametrów funkcji dielektrycznej oraz koncentracja względna uległy znacznym odkształceniom. Należy więc stwierdzić, iż zachowanie się współczynnika V_x nie jest miarodajne, jeśli chodzi o wiarygodność odtworzenia poszczególnych zmiennych. Przekazuje on wyłącznie informację ogólną o jakości dopasowania modelu z odtworzonymi parametrami do danych rzeczywistych wejściowych.



Rysunek 4.4: Rezultaty testów wybranych programów w oparciu o wysymulowane dane wejściowe z rysunku 4.3. Przebiegi w_{LR} i w_{pR} odpowiadają szerokości połówkowej rozrzutu gęstości promienia R w teście nr 4.

5. Uzyskane rezultaty

Opracowaną metodę z zastosowaniem poszczególnych hipotez użyto do analizy danych uzyskanych w wyniku przeprowadzonych doświadczeń. Otrzymane rezultaty zostały następnie porównane ze sobą w celu określenia:

1. przydatności danych literaturowych [26] odnośnie przebiegu funkcji dielektrycznej sodu do opisu otrzymanych wyników doświadczalnych,
2. możliwości zastosowania funkcji dielektrycznej według modelu Drudego (3.15) oraz modelu Lorenza (3.17),
3. przydatności uwzględnienia założonego kształtu rozrzutu wielkości klastrów (4.6).

Do otrzymanych wyników należy się wspólny komentarz wyjaśniający początkowe anomalie występujące na otrzymanych wykresach szukanych wielkości. Występujące w pierwszych dwóch sekundach (lub dłużej, zależnie od szybkości wzrostu klastrów) nieprawidłowości zachowania się np. promienia klastrów w czasie, polegające na sygnalizowanym dużym promieniu początkowym, związane są z ograniczeniami pomiarów w funkcji czasu. Konieczność unikania stanu nasycenia detektora koliduje z potrzebą zwiększania czułości detekcji. Dokładność pomiaru była ustalona i dobrana do maksymalnych wartości sygnału pojawiających się w późniejszym etapie wzrostu klastrów. Sposób detekcji, bez użycia metody „lock-in”, uniemożliwia również rejestrację sygnałów porównywalnych lub mniejszych od zakłóceń (szum aparaturowy, opisane wcześniej nieużyteczne składowe sygnały). Zmierzone sygnały o wartościach bliskich zeru są obarczone znacznie większym błędem systematycznym niż w pozostałych przypadkach i dlatego wątpliwe odcinki zostały wykluczone z analizy. Problem dotyczy w zasadzie początkowego odcinka pomiarów na polaryzacjach poziomych H. Zawężenie analizowanych sygnałów w skrajnym przypadku tylko do polaryzacji pionowych czyni zaproponowaną metodę nieskuteczną, a otrzymane wyniki należy traktować jako połowiczne.

Jak się później okaże, brakujący początkowy odcinek wzrostu promienia klastrów można otrzymać ekstrapolując rosnącą część krzywej do rozmiarów początkowych, rzędu pojedynczych nanometrów. Wielkością zawsze sprzężoną z promieniem jest koncentracja, którą należy również odpowiednio skorygować.

Ostatecznie w pracy nie zostały zaprezentowane wyniki przeprowadzonych prób rozpoznania wartości funkcji dielektrycznej w sposób najbardziej swobodny, tzn.: traktując część rzeczywistą i urojoną jako zmienne niezależne dla każdej z długości fali wiązki kontrolnej. Główną przyczyną dyskredytującą ów model okazała się zbyt duża ilość zmiennych

koniecznych do uwzględnienia. Rośnie ona jak $2 \times (\text{ilość użytych długości fali wiązki kontrolnej}) + 1$ w najprostszym przypadku modelu z promieniem średnim. W efekcie procedura testująca ten model okazała się niejednoznaczna i mało precyzyjna w przypadku danych testowych.

5.1. Wariant bez założenia rozrzutu wielkości klasterów

Rozpatrywanie ewolucji klasterów sodowych wywoływanych światłem jako procesu, w którym wszystkie klasterzy w badanym zbiorze zachowują ten sam rozmiar w danej chwili jest z pewnością podejściem uproszczonym. Mimo to przy pierwszych próbach wydobywania choćby przybliżonej informacji na temat przebiegu ewolucji założenie to wydaje się być zadowalające z naszego punktu widzenia. Ma też tę wielką zaletę, że nie wymaga całkowania numerycznego, co wydatnie skraca czas oczekiwania na rezultaty obliczeń.

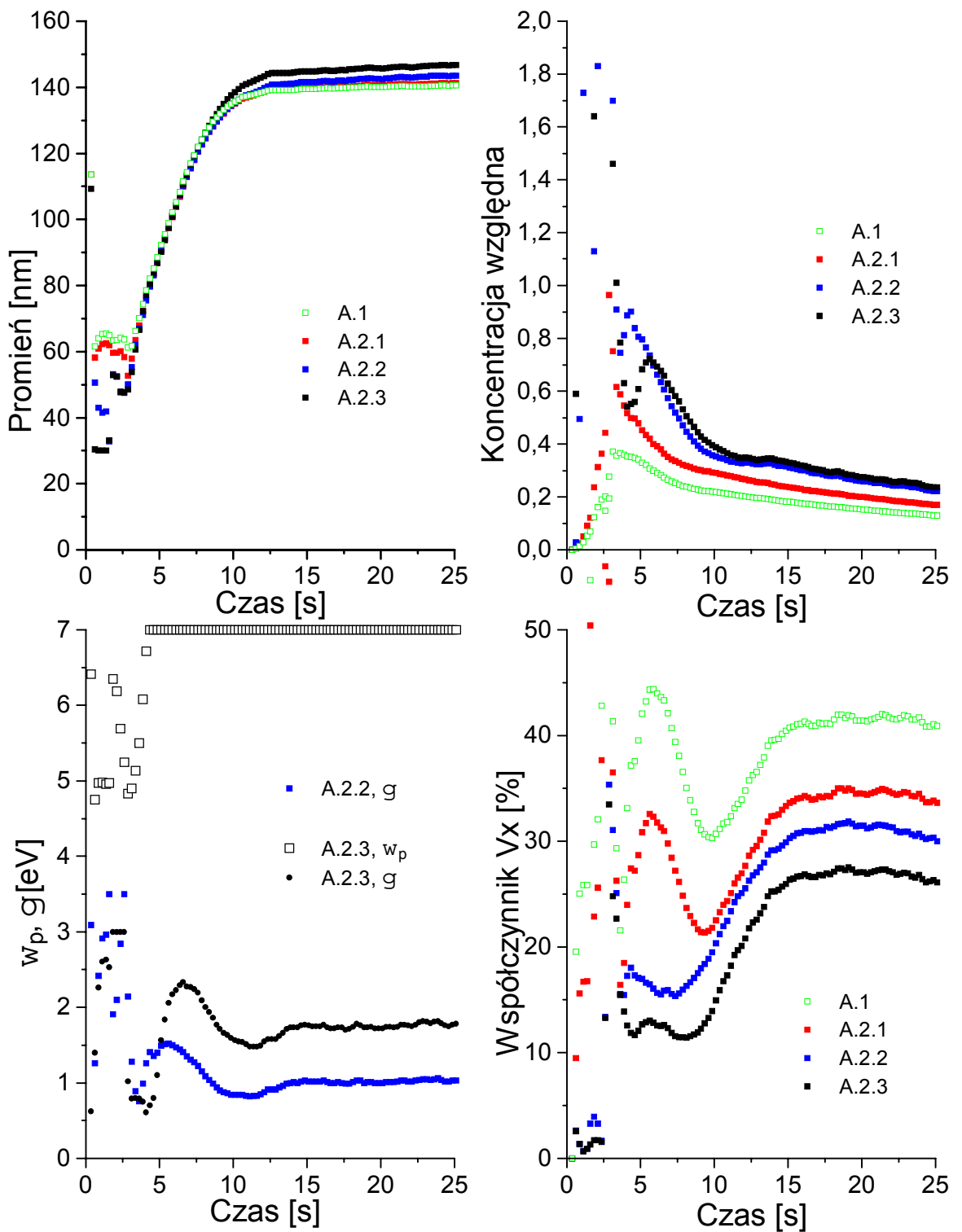
Przytoczone poniżej rozważania dotyczą danych uzyskanych w czasie ewolucji klasterów w komórce już zaopatrzonej w diafragmy, przy ciśnieniu helu równym 700 torów i temperaturze 420 °C.

5.1.1. Model Drudego funkcji dielektrycznej

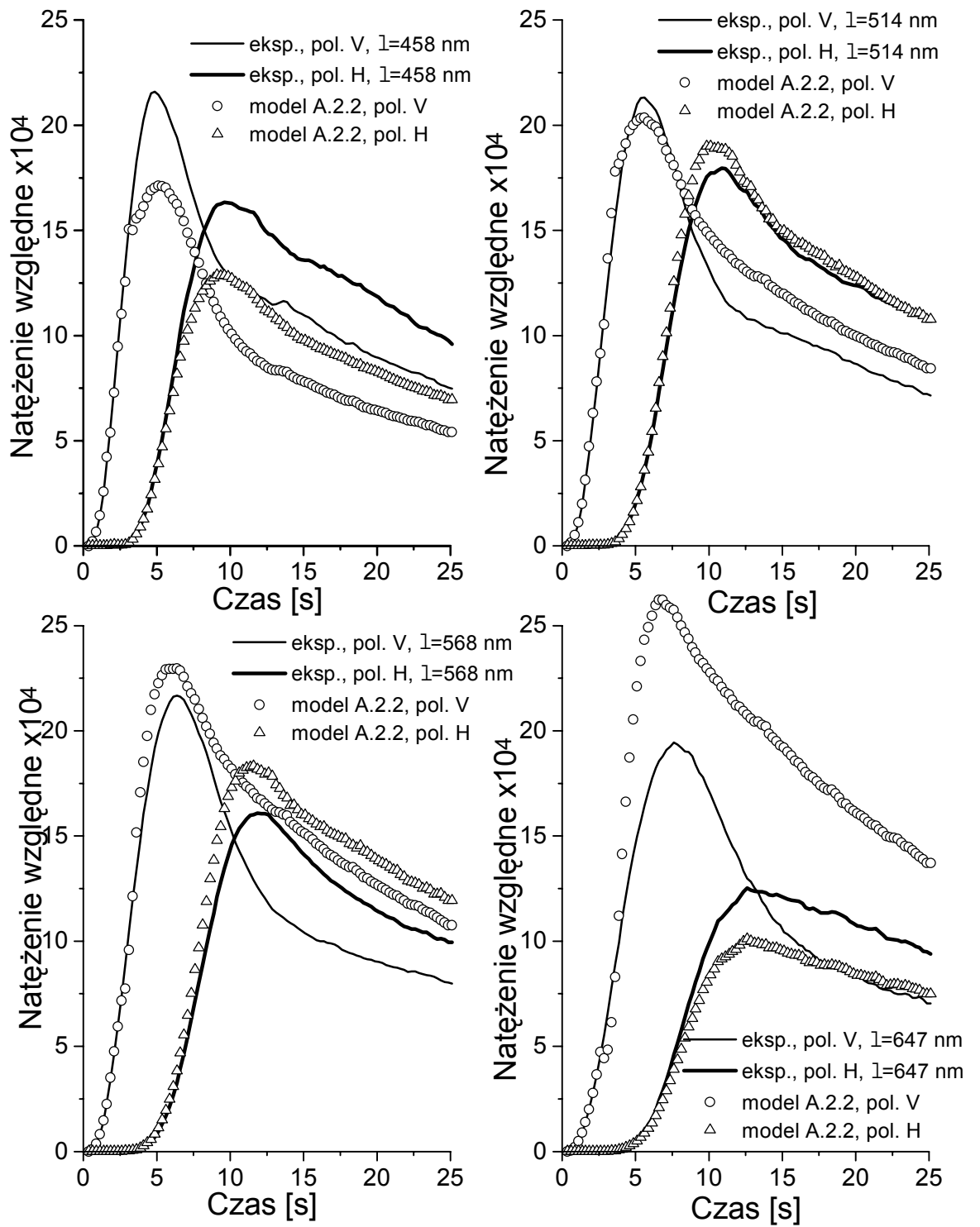
Rezultaty wynikające ze wszystkich hipotez z grupy A.2 przedstawiono na rysunku 5.1. Dodatkowo uznano za właściwe dołączenie do tego zestawienia wyników analizy modelu A.1 nie operującego co prawda funkcją dielektryczną Drudego, ale korzystającego z doświadczalnych wartości funkcji dielektrycznej sodu w bryle (rysunek 3.1).

Opierając się wyłącznie na wartościach współczynnika V_x stwierdzono ogólną tendencję, że wraz ze wzrostem komplikacji modelu (wzrostem ilości parametrów) w lepszym stopniu opisuje on dane doświadczalne. Możliwość wyczerpuje model A.2.3. Jednak uzyskane wartości częstości plazmowej ω_p odbiegają drastycznie od wartości typowych dla sodu, szczególnie, że w stosowanej procedurze numerycznej maksymalne wartości zostały narzucone nieprzekraczalną granicą poszukiwań 7 eV. Dlatego należy uznać je jako niefizyczne i ograniczyć się do modelu A.2.2, w którym częstość plazmowa ω_p jest ustalona jako 5.6 eV. W efekcie uzyskano wartości prędkości relaksacji γ na poziomie 1 eV, które należy uznać za wielce prawdopodobne, szczególnie biorąc pod uwagę rozmiary i temperaturę klasterów sodowych. W tym świetle zrozumiałym jest, że ustalenie parametru $\gamma = 0.5$ eV [28] nie jest optymalne i dlatego zestaw A.2.1 charakteryzuje się większymi wartościami współczynnika V_x .

W rezultacie przyjęcia doświadczalnych wartości funkcji dielektrycznej dla sodu w bryle [26] uzyskano bezwzględnie najgorsze wyniki (model A.1), co może świadczyć o istnieniu różnicy właściwości optycznych sodu w bryle i sodu w formie klasterów.



Rysunek 5.1: Zestawienie rezultatów otrzymanych w oparciu o modele grupy A.2.



Rysunek 5.2: Porównanie danych doświadczalnych z symulacją opartą o dane uzyskane w oparciu o model A.2.2

Już w czasie testów stwierdzono słabą zależność wyznaczonego promienia od użytego modelu funkcji dielektrycznej. Ta prawidłowość potwierdziła się również w zetknięciu z rzeczywistymi danymi doświadczalnymi. Każdorazowo otrzymano bardzo zbliżone przebiegi zależności promienia klasterów w funkcji czasu.

Koncentracja klasterów jest ściśle związana z ich rozmiarem poprzez termodynamikę procesu zgodnie z zależnością $NR^2 = const$ występującą w układzie zamkniętym [11]. Uzyskane przebiegi koncentracji względnej zachowują oczekiwany charakter - wraz ze wzrostem promienia spada koncentracja. Mniej więcej od 13 sekundy obserwuje się stabilizację średniej wielkości klastra, a mimo to koncentracja wciąż się zmniejsza. Należy interpretować to jako ucieczkę stabilnych klasterów z obszaru oświetlonego wiązką kontrolną.

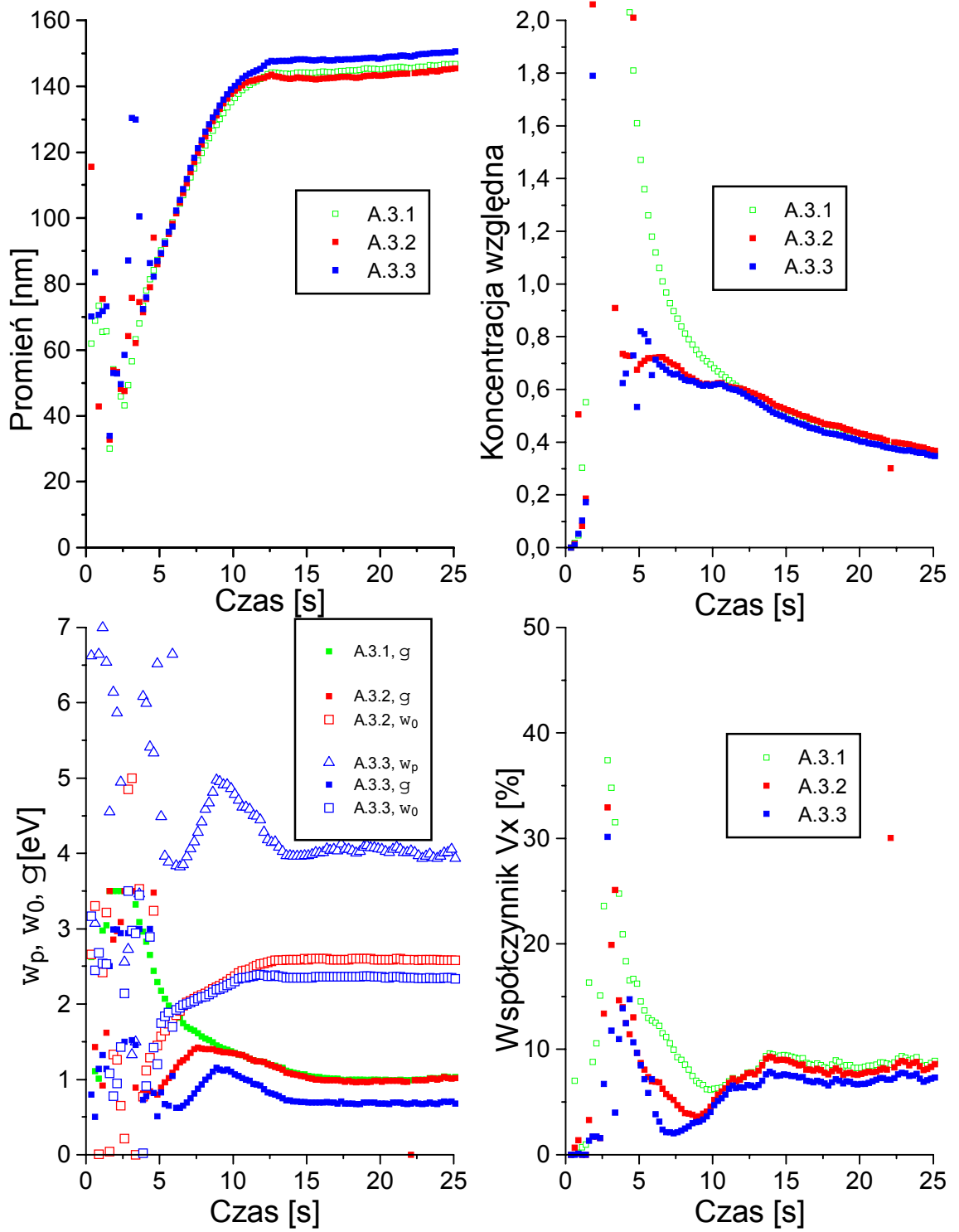
Za najbardziej rozsądny z modeli opierających się o funkcję dielektryczną Drudego uznano model A.2.2. Przy pomocy odtworzonych w czasie przebiegów promienia, koncentracji i parametru γ funkcji dielektrycznej Drudego obliczono przewidywane natężenia względne w sposób analogiczny do uzyskanych podczas wykonanych doświadczeń. Następnie dokonano zestawienia porównawczego dla każdej z użytych długości fali wiązki kontrolnej (rysunek 5.2). Występujące różnice pomiędzy przebiegami doświadczalnymi a modelowanymi obrazują sens współczynnika V_x . Dla prezentowanego modelu najmniejsze jego wartości wynoszą ok. 20% w odcinku od 5 do 8 sekundy. Jednak nawet wówczas dokonane porównanie nie wypada zbyt dobrze, różnice są nadto drastyczne, szczególnie dla linii 647.1 nm.

5.1.2. Model Lorenza funkcji dielektrycznej

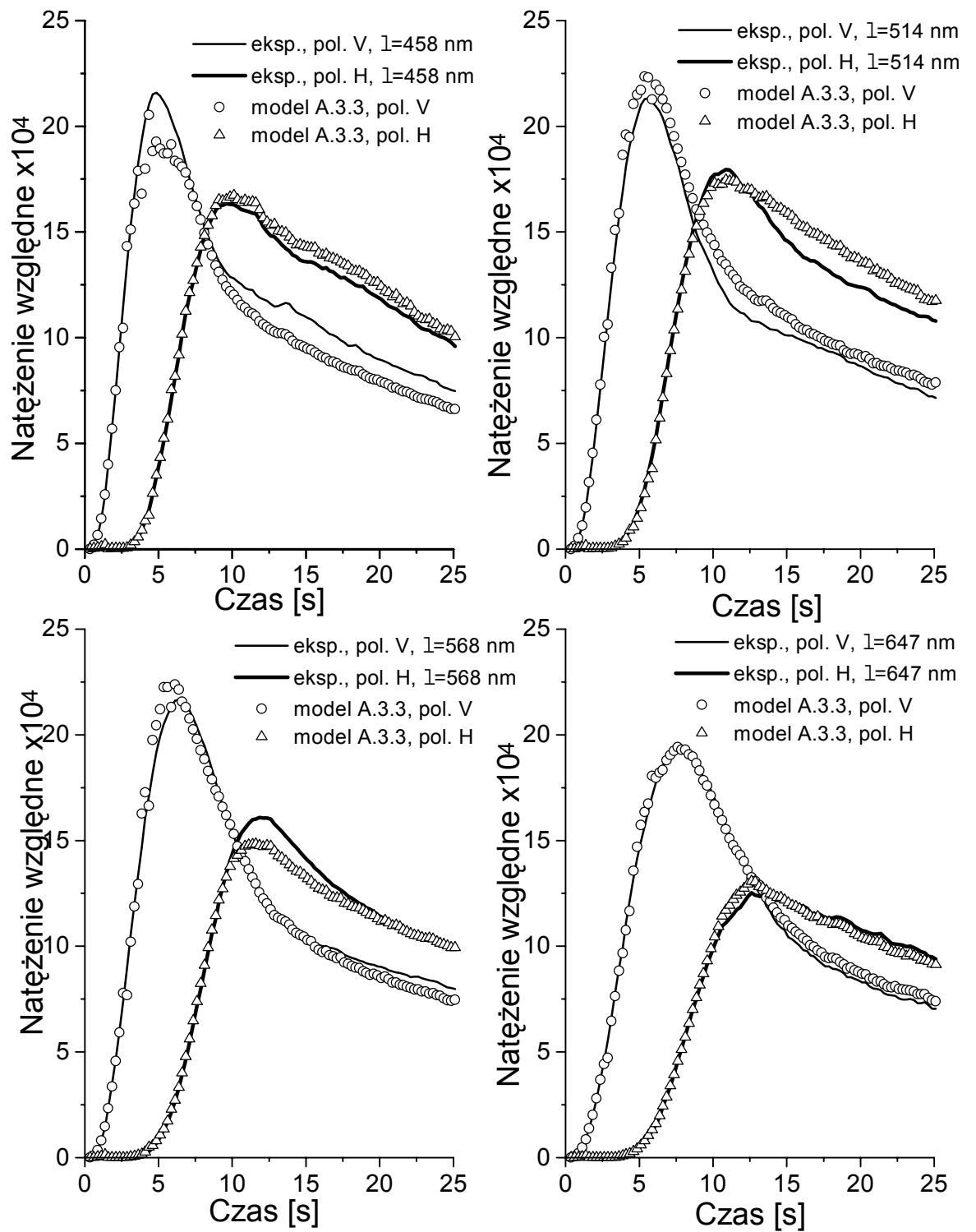
Formalna różnica przy przejściu do grupy A.3 polega na wzbogaceniu funkcji dielektrycznej o pewną częstość rezonansową ω_0 . Postaramy się stwierdzić na ile efektywne okazało się użycie modelu Lorenza funkcji dielektrycznej do klasterów sodowych [33]. W modelu tym w porównaniu do poprzednio omawianych przypadków stwierdzono ewidentną poprawę współczynnika V_x , który zmniejszył się przeszło dwa razy do wartości około 10%, a nawet niższych (rys. 5.3).

Wynika z tego twierdzenie, że wartości funkcji dielektrycznej określone modelem Lorenza nawet w najwęższej postaci A.3.1 są znacznie bardziej odpowiednie do opisu danych doświadczalnych niż najlepszy z modeli A.2 opartych o funkcję dielektryczną Drudego. Poprawa widoczna jest przede wszystkim na zestawieniu porównawczym z rysunku 5.4, gdzie przebiegi modelowane praktycznie pokrywają się z danymi doświadczalnymi.

W przeciwieństwie do poprzedniego zestawienia z rysunku 5.2, tym razem najlepiej w porównaniu z pozostałymi wypada najdłuższa z użytych długości fali wiązki kontrolnej,



Rysunek 5.3: Zestawienie rezultatów otrzymanych w oparciu o modele grupy A.3.



Rysunek 5.4: Porównanie danych doświadczalnych z symulacją opartą o dane uzyskane na podstawie modelu A.3.3.

czyli linia 647.1 nm.

Nie stwierdzono drastycznych różnic w przebiegach promienia w funkcji czasu, zrekonstruowanych przy pomocy kolejno rozszerzanych wersji zestawu A.3. Promień końcowy ustala się w 12-tej sekundzie w przedziale od 140 do 150 nm. Dodatkowym skutkiem zastosowania innego niż drudowski modelu funkcji dielektrycznej jest dwukrotny wzrost koncentracji względnej klasterów o ustabilizowanym promieniu średnim.

W wyniku realizacji najszerszego modelu A.3.3 otrzymaliśmy czasową zależność wartości wszystkich trzech parametrów funkcji dielektrycznej według modelu Lorenza. Częstość plazmowa wypadła poniżej wartości znanych dla sodu. Wymuszając jej wartość jako 5.6 eV otrzymujemy hipotezę A.3.2, dla której nastąpiło tylko nieznaczne pogorszenie współczynnika V_x . Interesująco przedstawia się zależność częstości rezonansowej ω_0 , która w obu przypadkach dąży do wartości zbliżonej do częstości wiązki indukującej równej 2.54 eV. W świetle przeprowadzonych doświadczeń trudno powiedzieć, czy jest to zbieżność przypadkowa, czy też może mamy do czynienia z przykładem modyfikacji właściwości optycznych klasterów sodowych w wyniku oddziaływania ze światłem o odpowiednio dużym natężeniu. W najprostszym modelu A.3.1 omawianej grupy z ustalonymi wartościami $\omega_p = 5.6$ eV i $\omega_0 = 2.54$ eV poszukiwano tylko dwóch zmiennych: promienia R i prędkości relaksacji γ . Kosztem dalszego pogorszenia współczynnika V_x przebieg promienia praktycznie się nie zmienił, natomiast zachowanie się koncentracji oraz γ wykazało płynny, monotoniczny spadek w czasie do wartości charakterystycznej dla końcowego rozmiaru klasterów.

5.2. Wariant z rozrzutem wielkości klasterów

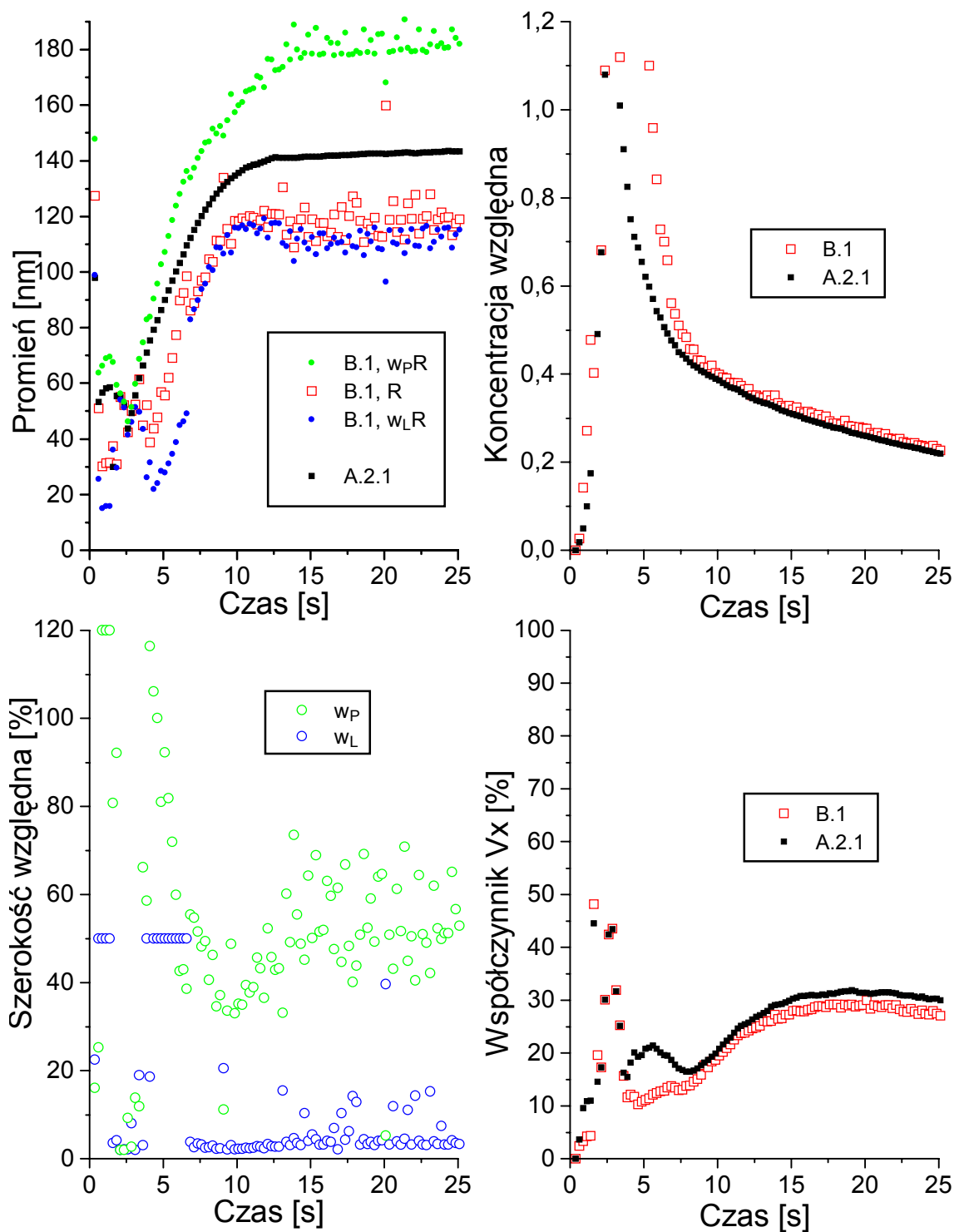
Uwzględnienie zróżnicowania klasterów pod względem rozmiarów nie jest sprawą prostą. Jednym z występujących ograniczeń przyjętego sposobu postępowania jest konieczność jednoznacznego określenia funkcji dielektrycznej przed rozpoczęciem analizy danych doświadczalnych. Poza tym brak jednoznacznych poglądów na temat kształtu rozkładu gęstości promieni pozostawia wszelkie wysiłki na etapie zgadywania. Zaproponowane wyrażenie (4.6) wywodzi się bardziej z rozważań fenomenologicznych, a główną przesłanką fizyczną jest gaussowski rozkład mocy w wiązce indukującej. Wprowadzona asymetria rozkładu podyktowana jest potrzebą uwzględnienia zjawisk związanych z przemieszczaniem się klasterów oraz przypuszczeniem, że mniejszych klasterów powinno być więcej niż dużych.

Wracając do wyboru modelu funkcji dielektrycznej stajemy przed kolejnym problemem. Korzystanie z poprzednio wykonanych ocen parametrów funkcji dielektrycznej w dużym stopniu niejako wymusza uzyskanie wąskiego rozkładu promienia, ponieważ wartości te uzyskano właśnie dla idealnie wąskiego rozkładu. Można posunąć się tylko do sprawdzenia, na ile wprowadzenie potencjalnego rozrzutu promieni poprawi jakość dopasowania. Oprócz tego, konieczność wielokrotnego całkowania podczas minimalizacji współczynnika V_x powoduje uciążliwe wydłużenie czasu oczekiwania na wyniki nawet w najprostszych modelach operujących tylko trzema zmiennymi (\bar{R} , w_L i w_P).

Posługując się modelem Drudego funkcji dielektrycznej z parametrami $\omega_p = 5.6$ eV i $\gamma = 1.0$ eV zbadano hipotezę B.1 i porównano z wynikami modelu A.2.1 z identyczną funkcją dielektryczną (rysunek 5.5).

W przeważającej części ewolucji uzyskano rozkład gęstości promieni poszerzony w kierunku dużych wartości. Wynika to zarówno z termodynamiki klasterów [11], jak również za drugą przyczynę można uznać ucieczkę dużych klasterów z pola obserwacji. W przypadku, gdy koncentracja małych klasterów jest większa niż dużych, to sytuację tę opisuje właśnie rozkład asymetryczny, z przesunięciem maksimum w stronę mniejszych wartości.

Jednak z punktu widzenia współczynnika V_x zmiana okazała się niewielka, więc w większości przypadków można z powodzeniem posługiwać się wyłącznie pojęciem promienia średniego, co jest znacznie wygodniejsze i przez to bardziej efektywne niż korzystanie ze skomplikowanego aparatu związanego z uwzględnieniem rozkładu gęstości promieni klasterów.



Rysunek 5.5: Zestawienie rezultatów otrzymanych w oparciu o model B.1 i porównanie z wynikami modelu A.2.1. W obu przypadkach wykorzystano model Drudego funkcji dielektrycznej o stałych parametrach $\omega_p = 5.6$ eV i $\gamma = 1.0$ eV.

5.3. Aproxymacja początkowego etapu ewolucji

Przytoczone powyżej rezultaty poszukiwań optymalnych parametrów w ramach analizowanych modeli dowiodły, że zachowanie się rozmiaru klasterów w czasie jest niemal identyczne w każdym z rozpatrywanych przypadków. Pierwsze trzy sekundy przebiegu budzą oczywiste zastrzeżenia, przyczyny tych anomalii zostały już wcześniej podane i wyjaśnione na wstępie niniejszego rozdziału. Oczekiwany początkowy kształt przebiegu promienia w funkcji czasu został odtworzony za pomocą pomocniczej funkcji $R_p(t)$ (5.1). Przy odpowiednio dobranych parametrach R_{max} i a ($R_{max} = 195$ nm i $a = 0.125$ s⁻¹ w omawianym przykładzie) funkcja $R_p(t)$ pokrywa się z przebiegiem $R(t)$ (rysunek 5.6) w narastającej części oraz przedłuża tę zależność $R(t)$ na początkowy, brakujący odcinek przebiegu.

$$R_p(t) = R_{max}(1 - e^{-at}) \quad (5.1)$$

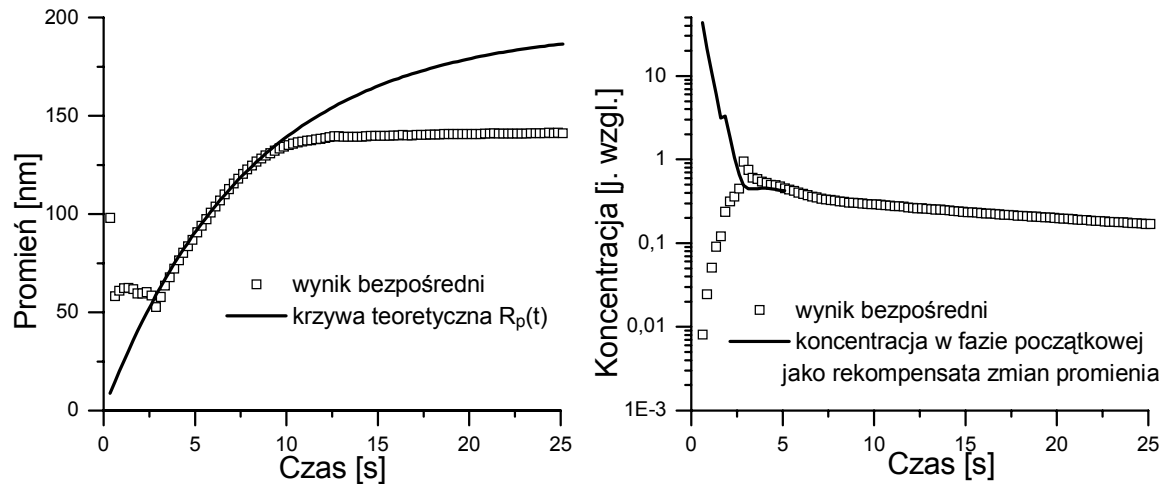
Rezultatem narzucenia mniejszych, ale za to realistycznych wartości promieni początkowych powinien być kompensujący je wzrost koncentracji całkowitej w czasie poprawionej fazy ewolucji. Wymaga tego warunek (5.2) zapewniający, mimo mniejszego promienia klasterów, takie samo sumaryczne natężenie światła rozproszonego na całym ich zbiorze:

$$N_{c1}I(R_1, \lambda) = N_{c2}I(R_2, \lambda), \quad (5.2)$$

gdzie:

- $N_{c1}I(R_1, \lambda)$ - natężenie światła rozproszonego na zbiorze klasterów o pierwotnym promieniu R_1 i koncentracji N_{c1} ,
- $N_{c2}I(R_2, \lambda)$ - natężenie światła rozproszonego na zbiorze klasterów o skorygowanym promieniu R_2 i szukanej koncentracji N_{c2} .

W efekcie w początkowej fazie ewolucji notuje się większą o około trzy rzędy wielkości koncentrację (rysunek 5.6), niż w czasie późniejszej stabilizacji promienia. Należałoby stwierdzić, czy jest to zmiana możliwa do zaakceptowania. Początkową koncentrację klasterów wyznacza koncentracja centrów ich kondensacji. Najprawdopodobniej są nimi jony sodowe Na⁺ [11] [12]. W temperaturze 420°C szacuje się, że koncentracja jonów wynosi około 10¹² m⁻³, co przy zmniejszeniu jej 10³ razy daje końcową koncentrację klasterów na poziomie około 10⁹ m⁻³, czyli 1000 klasterów na centymetr sześcienny. Taka końcowa koncentracja klasterów jest do przyjęcia, oczywiście jeśli chodzi o rząd wielkości.

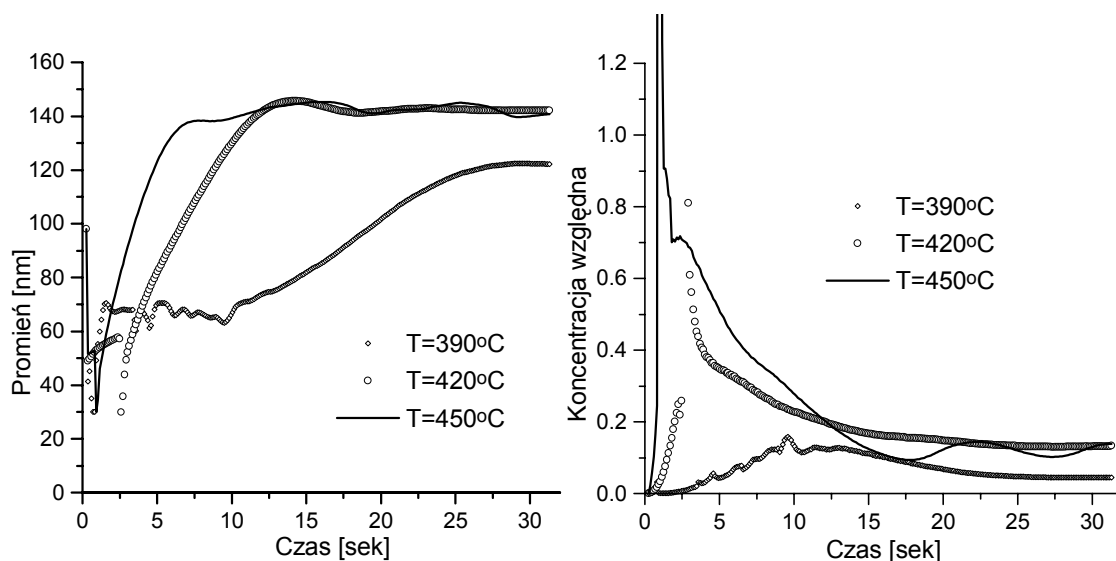


Rysunek 5.6: Uzupełnienie przebiegu promienia i koncentracji względnej w funkcji czasu w początkowym okresie ewolucji.

5.4. Zależność ewolucji klasterów od temperatury

Jedną z trzech wielkości określających warunki ewolucji klasterów jest temperatura (pozostałe to moc wiązki laserowej i ciśnienie helu). Jest to parametr bezpośrednio oddziałujący na gęstość pary sodowej, gęstość helu, gęstość ciekłego sodu. Ostatecznie temperatura wewnątrz komórki wpływa na szybkość wzrostu, wielkość i koncentrację klasterów. Przeprowadzając pomiary i analizę danych według zaproponowanego w pracy schematu otrzymano zmiany promienia średniego i koncentracji względnej klasterów w czasie dla kilku wybranych temperatur procesu (rysunek 5.7). Wybrano trzy wartości temperatury: 390, 420 i 450 °C.

Uzyskane dane wskazują, że wyższa temperatura przyśpiesza proces wzrostu i osiągnięte koncentracje klasterów. Jednak poczynając od pewnych wysokich jej wartości, ustalanie się końcowych rozmiarów i koncentracji przybiera charakter oscylacyjny. Już przy 450 °C obserwujemy pierwsze tego objawy. Z wielu przeprowadzonych obserwacji wiadomo ponadto, że zbyt wysoka temperatura wręcz uniemożliwia powstanie klasterów. Z drugiej strony w zbyt niskiej temperaturze ciśnienie par sodu staje się niewystarczające do uzyskania warunków kondensacji klasterów. Poniżej 390°C obserwowano już gwałtowny zanik efektywności procesu produkcji klasterów. Pośrednie temperatury, np. 420 °C, stwarzają najbardziej dogodne warunki dla efektywnego wytwarzania klasterów. Końcowy, średni promień klasterów zawiera się w przedziale 140 - 150 nm. Jednak w niższych temperaturach podobne wartości nie są osiągalne. Dla 390 °C uzyskano końcowy rozmiar klasterów



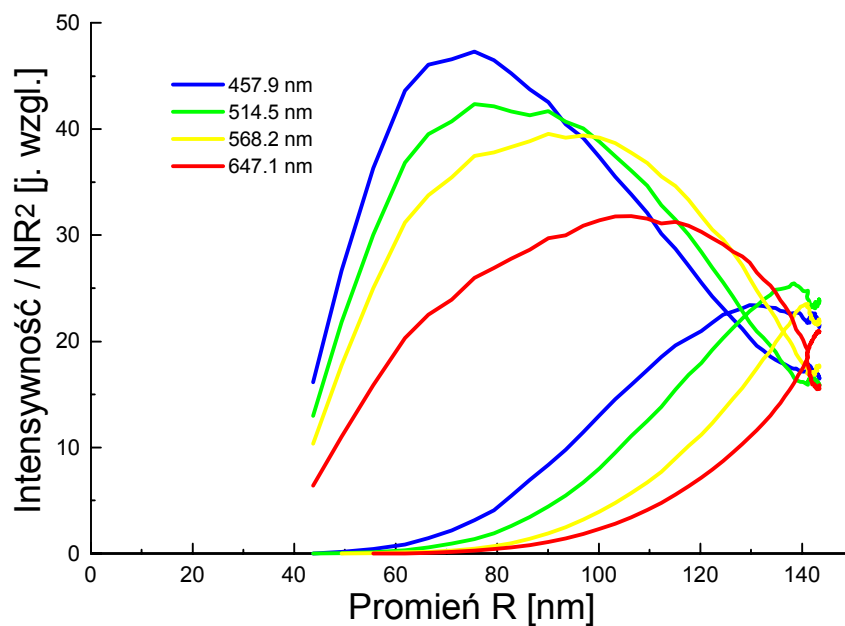
Rysunek 5.7: Przebieg promienia i koncentracji względnej clusterów w funkcji czasu w zależności od temperatury procesu uzyskane na podstawie modelu A.1. Ciśnienie helu wynosi 700 torów, moc wiązki indukującej 100mW.

tylko nieco powyżej 120 nm.

5.5. Stwierdzone rezonanse plazmonowe

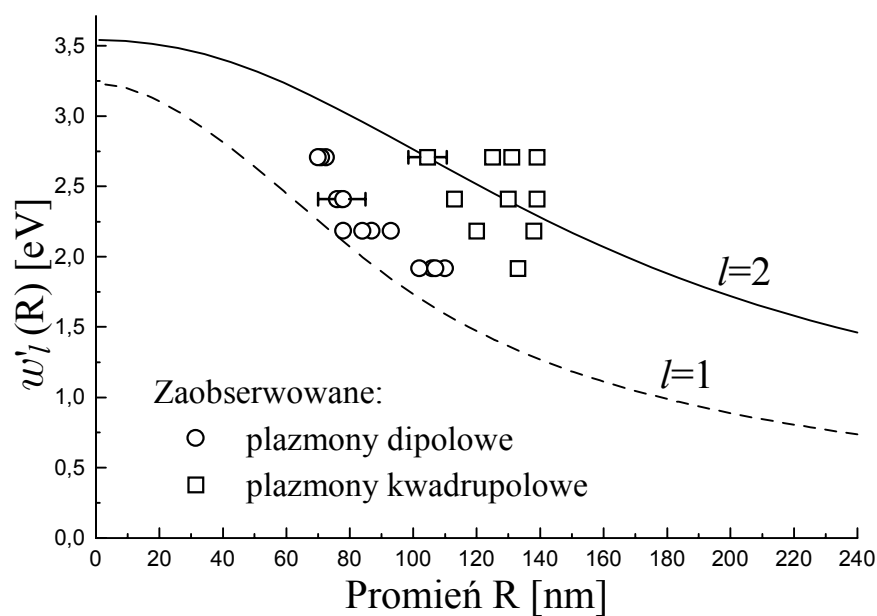
Na rysunku 3.5 przedstawiono obliczone na podstawie teorii Mie natężenia światła rozproszonego przypadające na jednostkę powierzchni przekroju klastra (inaczej wydajność rozpraszania) w funkcji promienia. Kolejne maksima widoczne na wykresach przedstawiających zależności tych wielkości od promienia świadczą o wzbudzeniu plazmonu przy pomocy światła o danej częstotliwości [45]. Opierając się na bezpośrednich wynikach serii pomiarowej, czyli przebiegach obrazujących zmiany natężenia światła rozproszonego na klastarach w funkcji czasu (rysunek 2.3), a z drugiej strony dysponując otrzymanymi na podstawie zastosowanej metody zależnościami promienia oraz koncentracji clusterów także w funkcji czasu (rysunek 5.6), możemy zbudować wielkości przedstawione na rysunku 5.8. Są one analogiczne do wielkości z rysunku 3.5 i pozwalają dokonać identyfikacji rezonansów plazmonowych na podstawie tych samych kryteriów, wspomnianych w części teoretycznej pracy.

W czasie badań wykonano kilka serii pomiarowych. Każdorazowo powtórzono procedurę prowadzącą do otrzymania wielkości z rysunku 5.8. Odczytane położenia plazmonów dipolowych i kwadrupolowych zestawiono na rysunku 5.9 w celu porównania z przewidywaniami teoretycznymi, przedstawionymi wcześniej na rys. 3.3. Dane odnoszą się tylko



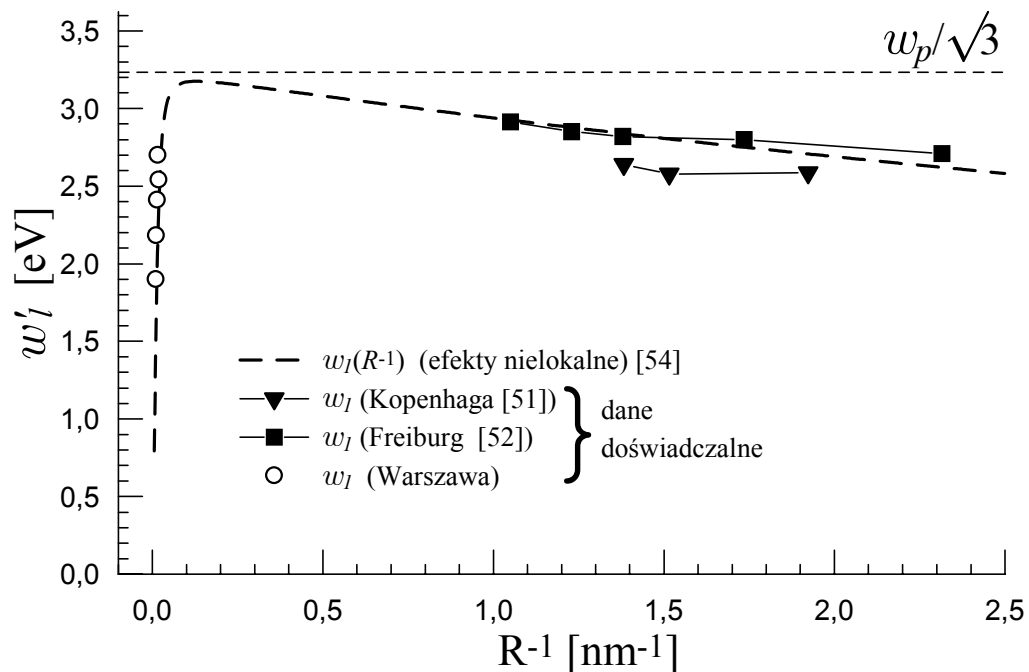
Rysunek 5.8: Wyniki doświadczalne z rysunku 2.3 przedstawione jako wydajności rozpraszania w funkcji promienia określonego na podstawie modelu A.2.1.

krzywych dla $l = 1$ i $l = 2$.



Rysunek 5.9: Zestawienie doświadczalnie zidentyfikowanych położenia plazmonu dipolowego i kwadrupolowego w kilku wykonanych seriach pomiarowych na tle krzywych teoretycznych.

Rezultaty uzyskane dla małych klasterów sodowych przyjęto prezentować w funkcji odwrotności promienia. Na rysunku 5.10 przedstawiono zestawienie porównawcze dotyczące rezonansów plazmonowych w małych klasterach sodowych [51] [52] wraz z naniesionymi wynikami dla dużych klasterów, będącymi efektem tej pracy. Zamieszczono również krzywe opisujące zależność częstości rezonansowej kulki od jej wielkości, otrzymane w [54] po uwzględnieniu efektów nielokalnych przy powierzchni.



Rysunek 5.10: Porównanie rezonansów plazmonowych w małych klasterach [51] [52] z wynikami dotyczącymi bardzo dużych klasterów [54] w funkcji odwrotności rozmiaru.

6. Wnioski

- W badanym zakresie temperatur (od 390 °C do 450 °C) prędkość wzrostu klasterów rośnie wraz z temperaturą (rys. 5.7).
- Zaniechanie rozrzutu wielkości klasterów i posługiwanie się wyłącznie pojęciem promienia średniego jest dobrym przybliżeniem.
- W typowych warunkach termodynamicznych klasterzy osiągną średni końcowy promień na poziomie około 145 nm.
- Końcowa koncentracja klasterów jest szacowana jako trzy rzędy wielkości mniejsza od koncentracji centrów kondensacji w chwili początkowej i wynosi około 10^3 cm^{-3} .
- Wartości funkcji dielektrycznej sodu w bryle nie są najlepsze do opisu właściwości optycznych badanych klasterów sodowych.
- Najbardziej odpowiedni do opisu rozpraszania światła na klasterach sodowych okazał się model Lorenza funkcji dielektrycznej.
- Prędkość relaksacji elektronów w klasterach sodowych o rozmiarach końcowych rzędu 140 nm waha się w granicach 1 eV.
- Nie stwierdzono wyraźnej i regularnej zależności prędkości relaksacji γ elektronów od wielkości klasterów.
- Częstość charakterystyczna ω_0 w modelu Lorenza funkcji dielektrycznej wynosi dla klasterów o ustabilizowanej wielkości około 2.55 eV i jest zbliżona do energii kwantu światła wiązki indukującej 488 nm.
- Uzyskane na podstawie każdej z rozpatrywanych hipotez zależności promienia średniego $\bar{R}(t)$ cechują się wysoką powtarzalnością i praktycznie nie zależą od żadnego z rozpatrywanych modeli funkcji dielektrycznych (rys. 5.1 i 5.3).
- Wyznaczone na podstawie danych doświadczalnych położenia plazmonu dipolowego i kwadrupolowego w funkcji promienia klasterów sodowych są jakościowo zgodne z zaprezentowanymi przewidywaniami teoretycznymi (rys. 5.9).

Literatura

- [1] J. Jortner. *Z. Phys. D* (24), 247–275 (1992).
- [2] U. Zimmermann, N. Malinowski, U. Näher, S. Frank, and T. P. Martin. *Z. Phys. D* (31), 85–93 (1994).
- [3] U. Kreibig. *Z. Phys.* , 139–149 (1986).
- [4] W. A. de Heer. *Rev. Mod. Phys.* **65**, 611 (1993).
- [5] J. Hecht. *Appl. Phys.* **50**(11), 7186 (1979).
- [6] D. M. Mann and H. P. Broida. *ap* **44**(11), 4950 (1973).
- [7] C. Yannouleas and E. Vigezzi. *Phys. Rev. B* **47**(15), 9849 (1993).
- [8] J. Kowalski, T. Stehlin, F. Träger, and M. Vollmer. *Phase Transitions* **24–26**, 737–784 (1990).
- [9] M. Allegrini, P. Bicchi, L. Dattrino, and L. Moi. *Opt. Commun.* **49**(29) (1984).
- [10] K. Kolwas, M. Kolwas, and P. Zalicki. *Phys. Lett. A* (167), 272 (1992).
- [11] K. Kolwas, M. Kolwas, and D. Jakubczyk. *Appl. Phys. B* (60), 173–181 (1995).
- [12] D. Jakubczyk, K. Kolwas, and M. Kolwas. *J. Phys. B* (30), 5567 (1997).
- [13] J. Groszkowski. *Technika wysokiej próżni*. WNT, Warszawa, (1972).
- [14] Ed. H. P. Baltes. *Inverse Source Problems in Optics*. Springer-Verlag, Berlin, (1980).
- [15] Q. Ho-Kim, N. Kumar, and C.-S. Lam. *Zaproszenie do fizyki współczesnej*. Stowarzyszenie Symetria i Własności Strukturalne, Poznań, (1995).
- [16] F. C. Bohren and R. D. Huffman. *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*. John Wiley, New York, (1983).
- [17] C. F. Bohren and D. R. Hunt. *Can. J. Phys.* (55), 1930–1935 (1977).
- [18] M. Born and E. Wolf. *Principles of Optics*, chapter XIII. Pergamon Press, Oxford (1975).
- [19] H. A. Antosiewicz. *Bessel functions of fractional order*, 435 – 478. National Bureau of Standards, Washington, D. C. (1964).

- [20] W. W. Wendlandt and H. G. Hecht. *Reflectance Spectroscopy*. Wiley-Interscience, New York, (1966).
- [21] R. M. A. Azzam and N. M. Bashara. *Ellipsometry and Polarized Light*. North-Holland, Amsterdam, (1977).
- [22] E. E. Bell. *Optical constants and their measurement*, **25/2a**, 1–58. Springer-Verlag, Berlin (1967).
- [23] C. Kittel. *Wstęp do fizyki ciała stałego*. PWN, Warszawa, (1974).
- [24] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin. *Fizyka ciała stałego*. PWN, Warszawa, (1986).
- [25] T. Inagaki, E. Emerson, E. T. Arakawa, and M. W. Williams. Phys. Rev. B **13**(6), 2305–2313 (1976).
- [26] T. Inagaki, E. Emerson, E. T. Arakawa, and M. W. Williams. Phys. Rev. B **13**(12), 5610–5612 (1976).
- [27] V. S. Neville. Phys. Rev. **183**(3), 634–644, 15 July (1969).
- [28] P. Markowicz, M. Kolwas, and K. Kolwas. Phys. Lett. A (236), 543 (1997).
- [29] H. Ehrenreich and H. R. Philipp. Phys. Rev. **128**, 1622–1629 (1962).
- [30] G. B. Irani, T. Huen, and F. Wooten. Phys. Rev. (38), 2385–2390 (1971).
- [31] H. Ehrenreich, H. R. Philipp, and B. Segall. Phys. Rev. **132**, 1918–1928 (1963).
- [32] H. J. Hagemann, W. Gudat, and C. Kunz. *Optical constants from the far infrared to the x-ray region: Mg, Al, Cu, Ag, Au, Bi, C and Al₂O₃*. Deutsches Elektronen-Synchrotron DESY SR-74/7, (1974).
- [33] K. Kolwas. Z. Phys. D (38), 233 (1996).
- [34] R. H. Doremus. J. Chem. Phys. (40), 2389–2396 (1964).
- [35] U. Kreibig and C. von Fragstein. Z. Phys. (224), 307–323 (1969).
- [36] U. Kreibig. J. Phys. F. (4), 999–1014 (1974).
- [37] D. Stratton, J. *Electromagnetic Theory*. McGraw-Hill Book company, Inc., NY and London, (1941).

- [38] F. Forstman and R. Gerhards. In *Festkörperprobleme (Advances in Solid State Physics)*, **22**, 291, (1996).
- [39] R. Fuchs and P. Halevi. *Basic Concepts and Formalism of Spatial Dispersion*, **1**. North-Holland, Amsterdam (1992).
- [40] U. Kreibig and M. Vollmer. *Optical Properties of Metal Clusters*. Springer, (1995).
- [41] W. Hoheisel, M. Schulte, U. Vollmer, and F. Träger. *Appl. Phys. A* (51), 271–280 (1990).
- [42] W. Ekardt. *Phys. Rev. B* **31**(10), 6360 (1985).
- [43] A. Liebsch. *Phys. Rev. B* **48**(15), 11317 (1993).
- [44] K. Kolwas, S. Demianiuk, and M. Kolwas. *J. Phys. B* (29), 4761 (1996).
- [45] K. Kolwas, S. Demianiuk, and M. Kolwas. *J. Chem. Phys.* **20**(106), 8436 (1997).
- [46] H. Fröhlich. *Theory of dielectrics*. Oxford University Press, London, (1949).
- [47] C. Bréchnignac, F. Cahuzac, Ph. Carlier, M. de Frutos, and J. Leygnier. *Z. Phys. D* (19), 1 (1990).
- [48] C. Bréchnignac, P. Cahuzac, N. Kabaili, J. Leygnier, and A. Sarfati. *Phys. Rev. Lett.* **68**(26), 3916 (1992).
- [49] C. Bréchnignac, P. Cahuzac, J. Leygnier, and A. Sarfati. *Phys. Rev. Lett.* **70**(13), 2036 (1993).
- [50] J. Borggreen, P. Chowdhury, N. Kebaïli, L. Lundsberg-Nielsen, K. Lützenkirchen, M. B. Nielsen, J. Pedersen, and H. D. Rasmussen. *Phys. Rev. B* **48**(23), 17507 (1993).
- [51] P. Meibom, M. Østergård, J. Borggreen, and H. D. Rasmussen. *Z. Phys. D* (40), 258 (1997).
- [52] T. Reiners, C. Ellert, M. Schidt, and H. Haberland. *Phys. Rev. Lett.* **74**(9), 1558 (1995).
- [53] A. Liebsch. *Phys. Rev. B* **36**(14), 7378 (1987).
- [54] K. Kolwas. *Appl. Phys. B* (66), 467–470 (1998).
- [55] M. Synowiec, K. Kolwas, and M. Kolwas. *Z. Phys. D* (40), 271 (1997).