

Anastasiya Derkachova

Badanie własności optycznych mikrokropki sodu

Rozprawa doktorska
wykonana pod kierunkiem
doc. dr hab. Krystyny Kolwas

w

Instytucie Fizyki Polskiej Akademii Nauk
w Warszawie

17 lutego 2006

Doc. dr hab. Krystynie Kolwas
składam gorące podziękowania
za opiekę promotorską, ukierunkowanie
pracy, cierpliwość, troskę i wsparcie.

Prof. Maciejowi Kolwasowi oraz
kolegom i koleżankom,
serdecznie dziękuję za współpracę,
cenne krytyczne uwagi oraz twórcze dyskusje.

Mężowi Gennadjowi, córce Katerynie
oraz moim przyjaciółkom
M. Chernyshowej i I. Demchenko
z całego serca dziękuję za
stworzenie miłej, ciepłej atmosfery
i wyrozumiałość.

Pracę tę dedykuję swoim rodzicom,
którzy niestety nie dożyli tej chwili.

Spis treści

| | | |
|----------|---|-----------|
| 1 | Wstęp | 7 |
| 2 | Rozpraszanie światła na nanokroplach sodowych indukowanych optycznie - opis doświadczenia | 9 |
| 2.1 | Optyczna metoda wytwarzania klasterów sodowych | 9 |
| 2.2 | Układ eksperymentalny | 10 |
| 2.3 | Geometria polaryzacyjna eksperymentu rozproszeniowego | 13 |
| 3 | Podstawy teorii rozpraszania światła na obiektach kulistych (teoria Mie) | 15 |
| 4 | Właściwości optyczne sodu i innych metali prostych | 17 |
| 4.1 | Model Drudego-Lorentza | 17 |
| 4.2 | Wyznaczenie współczynnika tłumienia gazu elektronów swobodnych sodu z danych rozproszeniowych | 22 |
| 4.2.1 | Analiza natężenia światła rozproszanego o polaryzacjach ortogonalnych na rosnących kropelkach sodu | 23 |
| 4.2.2 | Analiza stopnia polaryzacji światła rozproszanego na rosnących kropelkach sodu | 25 |
| 4.2.3 | Wyniki analizy danych rozproszeniowych; współczynnik tłumienia | 26 |
| 5 | Właściwości optyczne sferycznych nanocząstek sodu oraz srebra i złota: plazmony powierzchniowe | 32 |
| 5.1 | „Zagadnienie własne” dla rozciągłej powierzchni płaskiej | 33 |
| 5.2 | „Zagadnienie własne” dla powierzchni sferycznej | 37 |
| 5.2.1 | Częstości oscylacji i prędkości tłumienia radiacyjnego plazmonów dla sferycznych nanocząstek sodowych | 41 |
| 5.2.2 | Wpływ tłumienia ruchu elektronów na częstość oscylacji i tłumienie radiacyjne plazmonów | 45 |
| 5.2.3 | Przestrzenne charakterystyki plazmonów | 47 |
| 5.2.4 | Problem promienia minimalnego - eksperyment numeryczny | 51 |
| 5.2.5 | Plazmony w sferycznych nanocząstkach srebra i złota | 55 |
| 5.2.6 | Związki dyspersji dla nanocząstek metalowych w zmiennych uogólnionych | 59 |
| 5.2.7 | Promień minimalny a parametry przestrzenne - poszukiwania związku | 62 |
| 5.3 | Przejawy rezonansów plazmonowych w świetle rozproszonym na kropelkach sodowych | 63 |
| 6 | Narzędzia numeryczne | 70 |

| | |
|-----------------------|-----------|
| 7 Podsumowanie | 72 |
|-----------------------|-----------|

| | |
|-------------------|-----------|
| Literatura | 74 |
|-------------------|-----------|

Spis rysunków

| | | |
|----|--|----|
| 1 | Mechanizm kondensacji klastrów sodowych. | 10 |
| 2 | Schemat układu pomiarowego do badania rozpraszania światła pod kątem prostym. | 11 |
| 3 | Schemat komory typu "heat-pipe". | 12 |
| 4 | Ilustracja ewolucji chmury klastrowej widziana przez mikroskop (powiększenie 1 : 40, obraz z kamery CCD). | 13 |
| 5 | Geometrie polaryzacyjne a) polaryzacje główne Vv i Hh, b) polaryzacje krzyżowe Vh i Hv. | 14 |
| 6 | Schemat poziomów energetycznych dla dielektryków, półprzewodników i metali. | 19 |
| 7 | Zależność współczynnika tłumienia drgań gazu elektronów swobodnych od promienia klastrera zgodnie z wyrażeniem (22). | 21 |
| 8 | Stopień polaryzacji $D_{Mie}(R, \gamma)$ w funkcji promienia R dla wybranych: a) długości fali światła rozproszonego oraz b) wartości współczynnika tłumienia gazu elektronów swobodnych. | 26 |
| 9 | Eksperymentalne zależności natężenia światła rozproszonego pod kątem prostym dla czterech długości fali wiązki próbnej w dwóch geometriach polaryzacyjnych. | 27 |
| 10 | Zestawienie wyników otrzymanych drogą dopasowania danych teoretycznych (teoria Mie) do danych eksperymentalnych procedurą numeryczną polegającą na minimalizacji rozrzutu (względnej) koncentracji (Rozdz. 4.2.1). Ciśnienie gazu buforującego: $P = 550 \text{ Torr}$, moc wiązki indukującej: 100 mW , moc wiązki próbnej: $1, 2 \text{ mW}$ | 28 |
| 11 | Zestawienie wyników otrzymanych drogą dopasowania danych teoretycznych (teoria Mie) do danych eksperymentalnych za pomocą procedury numerycznej polegającej na minimalizacji rozrzutu współczynnika tłumienia (Rozdz. 4.2.2). Ciśnienie gazu buforującego: $P = 550 \text{ Torr}$, moc wiązki indukującej: 100 mW , moc wiązki próbnej: $1, 2 \text{ mW}$ | 29 |
| 12 | Fragment chmury kropelek sodowych, widziany kamerą CCD po upływie 20 sekund od momentu rozpoczęcia eksperymentu. | 30 |

| | | |
|----|--|----|
| 13 | Zależności czasowe koncentracji cząsteczek sodu w trakcie ewolucji chmury klasterowej: a) koncentracja względna (otrzymana z danych doświadczalnych za pomocą procedury numerycznej polegającej na minimalizacji rozrzutu współczynnika tłumienia (Rozdz. 4.2.2) oraz b) koncentracja bezwzględna (otrzymana w wyniku przeskalowania zależności czasowej koncentracji względnej). Ciśnienie gazu buforującego $P = 550 \text{ Torr}$, moc wiązki indukującej 120 mW , moc wiązki próbnej 1.2 mW | 31 |
| 14 | Fale elektromagnetyczne (plazmony powierzchniowe) na płaskiej powierzchni metalu drudowskiego; orientacja wektorów elektrycznego i magnetycznego dla fali propagującej się wzdłuż powierzchni w kierunku osi x | 34 |
| 15 | Zależności częstości od wektora falowego dla: fali propagującej się w próżni $\omega = ck$ (linia przerywana) oraz dla fali, propagującej się wzdłuż powierzchni metalu drudowskiego (linia ciągła) zgodnie z wyrażeniem (40) na przykładzie sodu ($\omega_p = 5.6 \text{ eV}$, $\gamma = 0 \text{ eV}$), $\varepsilon_1 = 1$ | 36 |
| 16 | Zależność długości propagacji plazmonu powierzchniowego δ_{sp} na powierzchni rozciągłej na przykładzie sodu ($\omega_p = 5.6 \text{ eV}$, $\gamma = 1 \text{ eV}$) zgodnie z wyrazem (41), $\varepsilon_1 = 1$ | 37 |
| 17 | a) Częstości multiplowych oscylacji plazmonowych $\omega'_l(R)$ i b) szybkości tłumienia radiacyjnego $\omega''_l(R)$ ($\gamma = 0$) tych oscylacji w funkcji promienia kulki sodowej. | 44 |
| 18 | Ilustracja prędkości tłumienia dipolowych ($l = 1$) oscylacji plazmonowych na przykładzie kulek sodowych umieszczonych w próżni dla $R = 20 \text{ nm}$ i $R = 50 \text{ nm}$ | 45 |
| 19 | Zależności od promienia: a) częstości własnych oraz b) szybkość tłumienia oscylacji plazmonowych dla kulki sodowej wyliczone numerycznie dla $\gamma = 0 \text{ eV}$ (tłumienie oscylacji plazmonowych jest czysto radiacyjne) - linia ciągła oraz dla $\gamma = 1 \text{ eV}$ - linia przerywana (wartość γ otrzymana z danych doświadczalnych). | 46 |
| 20 | Wartości własne drgań plazmonowych w funkcji promienia kulki sodowej dla współczynnika tłumienia drgań gazu elektronów swobodnych $\gamma = 1 \text{ eV}$ (Rozdz. 4.2) oraz częstości fali elektromagnetycznej wiązki próbnej użytej w doświadczeniu. | 47 |
| 21 | Długości charakterystyczne plazmonu powierzchniowego $\lambda_{l,in}$ i $\lambda_{l,out}$ (wyrażenia (88, 89)) oraz "długości propagacji" plazmonów $\delta_{l,in}$ i $\delta_{l,out}$ (wyrażenia (86, 87)) dla kulek sodowych w funkcji promienia oraz obwodu kulki. . . . | 50 |
| 22 | a) Częstości oscylacji plazmonowych $\omega'_l(R)$ i b) prędkości tłumienia radiacyjnego $\omega''_l(R)$ w funkcji promienia kulki sodowej dla $l = 1, 2, 3, \dots, 10$, $\omega_p = 5.6 \text{ eV}$ i $\gamma = 0$, (fragmenty Rys.17). | 52 |

| | | |
|----|---|----|
| 23 | Przedziały zmienności argumentów $z_{B,l}(R)$ i $z_{H,l}(R)$ funkcji Bessela i Hankela dla $\Omega_l(R) = \omega'_l(R) + \omega''_l(R)$ wynikające ze związku dyspersyjnego poczynając od wartości dla $R = R_{\min,l}$, na przykładzie $l = 1$ oraz $l = 8$ | 54 |
| 24 | Zespolone funkcje Riccati-Bessela a) pierwszego rodzaju $\psi_l(z_B)$ oraz b) trzeciego rodzaju $\xi_l(z_H)$ w przedziale zmienności argumentów ograniczonych od dołu przez relacje dyspersji na przykładzie $l = 1$ i $l = 8$ | 54 |
| 25 | a) Współczynnik odbicia srebra. b) Eksperymentalna część rzeczywista funkcji dielektrycznej srebra rozłożona na składową pochodzącą od elektronów swobodnych ε'_s oraz od elektronów "związanych" $\delta\varepsilon'_z$ [1]. | 55 |
| 26 | Częstości oscylacji plazmonowych kuleczek złota (a) oraz srebra (b) w funkcji promienia wyliczone z użyciem funkcji dielektrycznej Drudego dla różnych wartości efektywnych częstości plazmowych ω_p i prędkości tłumienia γ . Liniami czerwonymi zaznaczony jest obszar częstości w którym funkcja Drudego z parametrami: $\omega_p^{Au} = 9.091 \text{ eV}$, $\gamma^{Au} = 0.023 \text{ eV}$ oraz $\omega_p^{Ag} = 8.696 \text{ eV}$, $\gamma^{Ag} = 0.016 \text{ eV}$ dobrze przybliża właściwości materiałowe tych pierwiastków. | 57 |
| 27 | Widma światła rozpraszanego do przodu dla cząstek srebra o różnym kształcie wraz z obrazami tych cząstek pochodzącymi z elektronowego mikroskopu wysokiej zdolności rozdzielczej [2]. | 57 |
| 28 | Porównanie wyników eksperymentalnych wybranych z pracy [2] z częstościami plazmonów dla kulek srebrnych o różnym rozmiarze oraz umieszczonych w różnych ośrodkach dielektrycznych: linia ciągła - w próżni, linia kropkowana - w wodzie. | 58 |
| 29 | Ilustracje wpływu własności dielektrycznych otoczenia na częstości plazmonów dla kulek srebrnych (z lewej) oraz złotych (z prawej): $n_{out} = 1$ (linia ciągła), $n_{out} = 1.33$ (linia przerywana). Liniami czerwonymi zaznaczony jest zakres częstości odpowiadający długościom fali światła widzialnego, dla których funkcja Drudego z parametrami: $\omega_p^{Au} = 9.091 \text{ eV}$, $\gamma^{Au} = 0.023 \text{ eV}$; $\omega_p^{Ag} = 8.696 \text{ eV}$, $\gamma^{Ag} = 0.016 \text{ eV}$ dobrze oddaje właściwości materiałowe tych pierwiastków. | 59 |
| 30 | Częstości oscylacji plazmonowych oraz współczynniki tłumienia radiacyjnego ($\gamma = 0$) wykreślone we współrzędnych "normowanych" dla kulek sodowych (kółka czarne), złotych (trójkąty czerwone) oraz srebrnych (trójkąty niebieskie) umieszczonych w próżni ($n = 1$). | 60 |

| | | |
|----|---|----|
| 31 | a) Unormowane częstości oscylacji plazmonowych w funkcji unormowanych współrzędnych $\text{Re}(z_{H,l}(R)) = k'_{out}(R)R = \frac{2\pi R}{\lambda_{l,out}}$ (82), b) unormowane współczynniki tłumienia radiacyjnego w funkcji unormowanych współrzędnych $\text{Im}(z_{H,l}(R)) = k''_{out}(R)R = \frac{R}{2\delta_{l,out}}$ (83) dla kulek sodowych (kółka czarne), złotych (trójkąty czerwone) oraz srebrnych (trójkąty niebieskie) dla $l = 1, 2, 3, 4$ | 61 |
| 32 | Zależność unormowanych częstości własnych drgań plazmonowych $\omega_l(R_{\min,l})/\omega_p$ od promienia we współrzędnych unormowanych (bezwymiarowych) oraz wynik dopasowywania funkcji $y = ax^b$ do wartości otrzymanych z obliczeń numerycznych dla $l = 1, 2, 3..8$ | 63 |
| 33 | Zależność względnego natężenia światła rozproszonego pod kątem prostym, wynikające z teorii Mie dla składowych polaryzacyjnych: równoległej $I_{\parallel}(R)/I_0$ i prostopadłej $I_{\perp}(R)/I_0$ względem płaszczyzny obserwacji. | 64 |
| 34 | Ilustracja wpływu współczynnika tłumienia γ na wielkość natężenia światła rozproszonego pod kątem prostym w funkcji promienia R , na przykładzie światła o długości fali $\lambda = 457, 9nm$ | 65 |
| 35 | Natężenia światła rozproszonego wynikające z teorii rozpraszania Mie przypadające na jednostkę powierzchni $\mathfrak{J}_{\parallel}(R)$ i $\mathfrak{J}_{\perp}(R)$ w funkcji promienia kulki sodowej ($\omega_p = 5.6 eV$, $\gamma = 0$) dla polaryzacji ortogonalnych (96, 97). | 65 |
| 36 | Analiza wydajności rozpraszania $\mathfrak{J}_{\perp}(R)$ (a) i $\mathfrak{J}_{\parallel}(R)$ (b) dla $\lambda = 488 nm$ w funkcji promienia [3] z uwzględnieniem pierwszych sześciu wkładów multipolowych l . Maksimum w zależności $\mathfrak{J}_{\perp}(R)$ pochodzi od wkładu dipolowego ($l = 1$) modu TM, zaś maksimum w zależności $\mathfrak{J}_{\parallel}(R)$ odpowiada wkładowi kwadrupolowemu ($l = 2$) modu TM. | 66 |
| 37 | Przykład zależności eksperymentalnej natężenia światła rozproszonego pod kątem prostym od promienia klasterów. Promień został wyznaczony procedurą numeryczną w oparciu o model wyznaczania koncentracji z $\gamma = 1 eV$ oraz $\omega_p = 5, 6 eV$ | 67 |
| 38 | Przykładowa zależność promienia oraz koncentracji względnej kropelek sodu w funkcji czasu, wyznaczona na podstawie analizy danych eksperymentalnych. | 68 |
| 39 | Przykład zależności wydajności rozpraszania $\mathfrak{J}_H(R)$ i $\mathfrak{J}_V(R)$ od promienia dla pojedynczej kropli sodu na podstawie danych eksperymentalnych. | 68 |
| 40 | Porównanie częstości plazmonów dipolowych (kółka) i kwadrupolowych (kwadraciki) przypisanych kropelkom sodu o różnym promieniu w wyniku analizy danych rozproszonych dla różnych długości fali. Linie ciągłe odpowiadają zależnościom częstości plazmonowych odpowiednio w modzie dipolowym i kwadrupolowym wynikającym z rozwiązania zagadnienia własnego (Rozdz. 5.2.1). | 69 |

| | | |
|----|--|----|
| 41 | Częstości plazmonów dipolowych (kółka) i kwadrupolowych (kwadraciki) przypisane odpowiednio kropelkom sodu o odpowiednim promieniu średnim (uśrednienie danych z Rus.40). Linie ciągłe odpowiadają zależnościom częstości plazmonowych odpowiednio w modzie dipolowym i kwadrupolowym wynikającym z rozwiązania zagadnienia własnego (Rozdz. 5.2.1). | 69 |
| 42 | "Screenshot" programu Scatter Intensity Fitting. | 70 |
| 43 | "Screenshot" programu <i>ASCII to DAT</i> | 71 |
| 44 | "Screenshot" programu <i>DatToTxt</i> | 72 |

1 Wstęp

W związku z intensywnym rozwojem nanotechnologii, cząsteczki o rozmiarach od kilkunastu (klastery) do kilkuset nanometrów (nanocząstki) cieszą się coraz większym zainteresowaniem. W szczególności niezwykle wielkie zainteresowanie budzą plazmony, kolektywne oscylacje elektronów swobodnych, wzbudzone na powierzchni nanocząstek metalowych. Jednym z motorów tego zainteresowania są już istniejące oraz potencjalne zastosowania plazmonów w nowych technikach badawczych i nanotechnice.

Najbardziej atrakcyjnym zastosowaniem plazmonów powierzchniowych jest możliwość skoncentrowania energii pola elektromagnetycznego tuż przy powierzchni. Na przykład, obecność kulek lub nanopowłok metalowych o średnicy mniejszej od długości fali świetlnej pozwala wzmocnić sygnał fluorescencyjny cząsteczek poddanych badaniom spektroskopowym o rzędy wielkości, stanowiąc podstawę powierzchniowo wzmacnianej spektroskopii ramanowskiej (Surface Enhanced Raman Spectroscopy (SERS)) - techniki, która pozwala na detekcję pojedynczych cząsteczek, biomolekuł i mikroorganizmów [4], [5], [6], [7], [8]. Ponadto, wzmocnione pole związane z plazmonami powierzchniowymi wykorzystać można jako sensory biomolekuł [7], [8]. Nanocząstki srebra (od 40 do 120 nm) mogą służyć jako optyczne znaczniki w próbkach biologicznych takich, jak na przykład próbki immunocytoologiczne [9], [10]. Innym z przykładów wykorzystania zjawiska kolektywnych oscylacji elektronów wzbudzanych na powierzchni granicznej metal-dielektryk jest mikroskop na plazmonach powierzchniowych [11].

Ze względu na tak szerokie zastosowanie małych cząstek metalowych w ostatnich latach, badanie i próba głębszego zrozumienia podstawowych własności takich obiektów jest zadaniem ciekawym i bardzo na czasie. Podstawową metodą badania właściwości optycznych, składu i itp. różnego rodzaju obiektów jest rozpraszanie światła (albo innego rodzaju promieniowania elektromagnetycznego) na tych obiektach. Metoda ta znajduje zastosowanie w różnych dziedzinach nauki oraz techniki takich jak na przykład: medycyna, biofizyka i biochemia, fizyka atmosfery ziemskiej oraz planetarnej i innych. Na podstawie danych rozproszeniowych jesteśmy w stanie otrzymać informacje o składzie, koncentracji, rozmiarze oraz właściwościach optycznych cząstek, z których składają się chmury czy aerozole atmosferyczne ([12], [13]). Optyczna mikroskopia pola bliskiego za pomocą światła rozpraszanego na różnego rodzaju mikroobiektych pozwala na uzyskanie nanometrowej rozdzielczości daleko poniżej granicy dyfrakcyjnej [14].

Opracowano szereg technik wytwarzania małych cząstek (klastery) o wielkości od kilkunastu do kilkuset nanometrów do badań w warunkach laboratoryjnych. Są to między innymi:

- metoda dysz ponaddzwiękowych [15], [16];
- agregacja gazowa [17],

- odparowanie laserowe [18],
- PACIS (pulsed-arc cluster-ion source) [19]
- metoda jonowa [20],
- zastosowana w niniejszej pracy optyczna metoda wytwarzania klasterów z pary nasyconej opracowana w zespole Prof. M.Kolwasa [21], [22], [23] (metoda opisana jest w Rozdz. 2 niniejszej pracy),

Zastosowana w przedstawianej pracy metoda wyróżnia się spośród innych możliwością wytwarzania klasterów sodowych w dość dużym zakresie wielkości (od kilkunastu do kilkuset nanometrów) oraz pozwala na zbadanie klasterów oraz ich właściwości w funkcji rozmiaru w trakcie ich spontanicznego wzrostu. Niniejsza praca poświęcona jest badaniom właściwości optycznych mikrocząsteczek sodu z danych rozproszeniowych. Sód jest najwznieczniejszym metalem spośród grupy metali prostych zarówno ze względu na względną łatwość eksperymentowania jak i dlatego, że jego właściwości optyczne najlepiej poddają się opisowi zależnej od częstości funkcji dielektrycznej gazu elektronów swobodnych w modelu Drudego. Użycie tej funkcji pozwoliło zinterpretować otrzymane w pracy dane rozproszeniowe na różnych długościach fali na gruncie dokładnie liczonej teorii Mie, jak również pozwoliło rozwiązać zagadnienie własne dla kulki sodowej i zbadać funkcyjne zależności częstości plazmonowych i prędkości ich tłumienia oraz związki dyspersji w funkcji rozmiaru bez żadnych założeń co do małości cząstki względem długości fali. Dyskutowane własności plazmonów sodowych można uogólnić na inne metale proste oraz materiały posiadające elektrony swobodne, w tym srebro i złoto. Nanokulkom srebra i złota poświęcono w pracy sporo miejsca ze względu na olbrzymie zainteresowanie nanokulkami metali szlachetnych w nanotechnice, przy jednoczesnym braku prac modelujących ich właściwości w funkcji rozmiaru. Plazmonom i ich własnościom poświęciliśmy dużo uwagi, ze względu na olbrzymią ilość prac doświadczalnych, w których ta nazwa występuje w różnym kontekście oraz minimalnej ilości prac poświęconych zrozumieniu i analizie własności plazmonów i ich opisowi. Często stosowane przybliżenie kwazistatyczne (opis cząstki tak, jakby znajdowała się w polu przestrzennie jednorodnym) uniemożliwia opis wielu spektakularnych efektów związanych z polem bliskim plazmonów, czy wybiórczym spektralnie rozpraszaniem światła zależnym od wielkości cząstki.

Praca składa się z części poświęconych przeprowadzonemu doświadczeniu, teoriom rozpraszania światła zastosowanym do opisu obserwowanego rozpraszania oraz części poświęconej analizie właściwości optycznych sferycznych nanocząstek sodu oraz srebra i złota, ze szczególnym uwzględnieniem roli i własności wzbudzeń plazmonowych.

Część poświęcona doświadczeniu (Rozdz. 2) łączy w sobie opis optycznej metody wytwarzania klasterów sodowych oraz układu doświadczalnego do wytwarzania chmury kropelek sodowych i umożliwiającego zebranie danych eksperymentalnych dotyczących

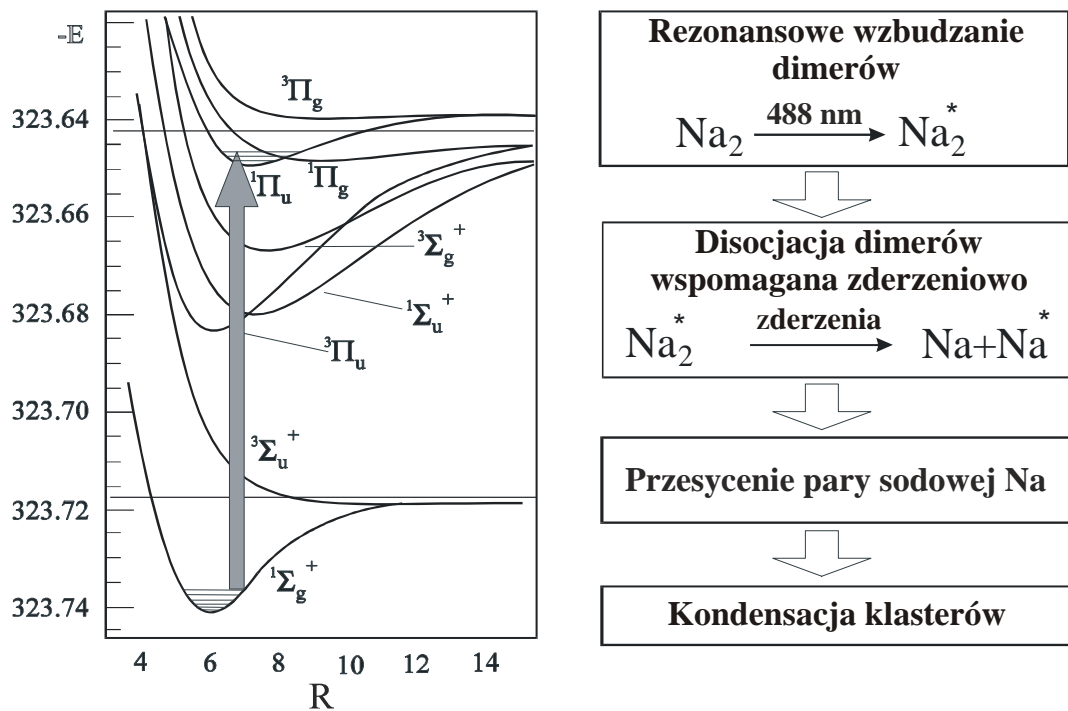
ich właściwości rozpraszających w funkcji rozmiaru. W Rozdziale 3 przedstawione zostały podstawy teorii Mie, która jest uniwersalną, klasyczną teorią elektrodynamiczną stosowaną do opisu elastycznego rozpraszania światła na jednorodnej sferycznej cząsteczce o znanych właściwościach dielektrycznych. Rozdział 4 obok opisu zastosowanego modelu funkcji materiałowej zawiera wyniki własne (Rozdział 4.2) dotyczące prędkości tłumienia drgań elektronów swobodnych γ . Wielkość ta została wyznaczona z danych rozproszeniowych uzyskanych w przeprowadzonym eksperymencie. Podrozdział 5.2 Rozdziału 5-ego poświęconego plazmonom, zawiera wyniki własne dotyczące plazmonów w sferycznych cząstkach sodu, ale również kuleczkach srebra i złota. Podrozdział 5.2.6 zawiera wyniki związane z próbą uogólnienia związków dyspersji dla plazmonów w zmiennych uogólnionych dla cząstek o różnych właściwościach materiałowych. Rozdział 5.3 poświęcony jest analizie przejawów rezonansów plazmonowych w świetle rozproszonym badanym w przeprowadzonym doświadczeniu.

Wykonanie pracy wymagało opracowania szeregu narzędzi numerycznych. Najważniejsze z nich są krótko przedstawione w Rozdziale 6 i udostępnione na stronie internetowej zespołu: <http://www.ifpan.edu.pl/ON-2/on22/links.html>. Zwięzłe podsumowanie najważniejszych wyników pracy znajduje się w Rozdziale 7.

2 Rozpraszanie światła na nanokroplach sodowych indukowanych optycznie - opis doświadczenia

2.1 Optyczna metoda wytwarzania klasterów sodowych

Metoda wytwarzania klasterów użyta na potrzeby niniejszej pracy [21],[24] pozwala na wytwarzanie, a następnie obserwację klasterów sodowych o rozmiarach od kilkunastu do kilkuset nanometrów. Klasterki wytwarzane są wiązką laserową o odpowiedniej mocy oraz długości fali z pary sodowej znajdującej się pierwotnie w równowadze termodynamicznej w obecności gazu buforującego pod ciśnieniem kilkuset torów. Światło laserowe wiązki indukującej o długościach fali 476, 488, 514 nm odpowiada przejściom rezonansowym w dimerach sodowych Na_2 . Oświetlenie dimerów sodowych światłem o wspomnianych długościach fali prowadzi do ich wzbudzenia (Rys.1), a następnie dysocjacji w wyniku zderzeń z licznymi atomami gazu szlachetnego, którym jest hel pod ciśnieniem kilkuset torów. Wskutek dysocjacji cząsteczki Na_2 powstają dwa atomy sodu, które sprawiają, że uprzednio nasycona para atomowa staje się parą przesyconą. Tak więc włączenie wiązki indukującej skutkuje gwałtownym przesyconieniem pary atomowej sodu w obszarze wiązki nad depozytem sodu. Innym efektem oddziaływania wiązki laserowej z cząsteczkami sodowymi jest ich dwufotonowa jonizacja [25]. W ten sposób produkowana jest plazma. Zjonizowane cząsteczki sodu mogą być jądrami kondensacji, wokół których rośnie klaster.

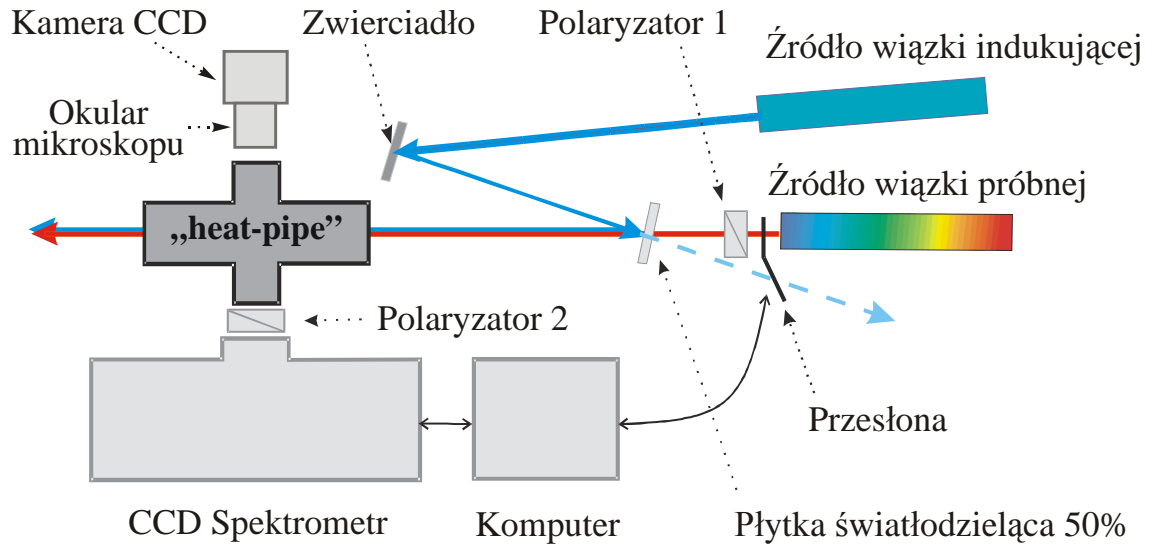


Rysunek 1: Mechanizm kondensacji klastrów sodowych.

2.2 Układ eksperymentalny

Do badania właściwości optycznych mikrokropli sodowych użyty został układ pomiarowy (Rys.2), który składa się z:

- krzyżowej komory typu "heat-pipe" wykonanej ze stali kwasoodpornej w której odbywa się proces indukowania oraz ewolucji rozmiarów i koncentracji klastrów sodu;
- laserów: indukującego klaster i będących źródłem wiązki próbnej o zmienianych długościach fali:
 - *laser argonowo-kryptonowy* (Coherent Innova 300) o mocy wiązki laserowej $\sim 100 - 300 \text{ mW}$, świecący na długości fali 488 nm odpowiadającej przejściom rezonansowym w dimerach sodowych, służący do wytwarzania klastrów (indukujący klaster);
 - *laser argonowo-kryptonowy* (Coherent Innova 70 spectrum) o małej mocy, świecący na wybranych do eksperymentu długościach fali: $457.9, 476.9, 514.5, 568.2, 647.1 \text{ nm}$ oraz *laser półprzewodnikowy* (PPM25, Power Technology INC.), świecący na długości fali 403.42 nm . Lasery te posłużyły do badania wzrostu i ewolucji klastrów; natężenie światła tych wiązek rozpraszanych na klastrach podlegało detekcji a następnie analizie;

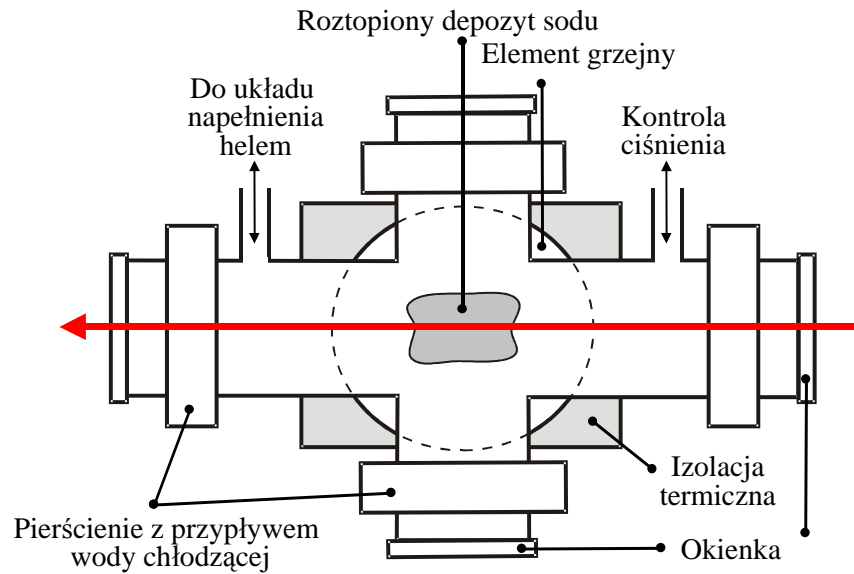


Rysunek 2: Schemat układu pomiarowego do badania rozpraszania światła pod kątem prostym.

- dwóch polaryzatorów - do ustawiania odpowiedniej geometrii polaryzacyjnej eksperymentu (o której mowa poniżej Rozdz. 2.3);
- spektrometru (ISA Jobin Yvon HR460) z kamerą CCD (CC20P, Videotronic International GmbH) - do pomiaru intensywności światła wiązki próbnej rozproszonego elastycznie pod kątem prostym na wybranej długości fali;
- komputera PC - do sterowania eksperymentem, akwizycji danych oraz obróbki danych eksperymentalnych.

Częścią główną układu pomiarowego jest krzyżowa komora typu "heat-pipe" ze stali kwasoodpornej (Rys.3) zamknięta czterema okienkami szklanymi.

W środku komory umieszcza się depozyt sodu o rozmiarze około $1 \div 2 \text{ cm}^3$, podgrzewany do odpowiedniej temperatury (od 400°C do 600°C), odpowiednio ukształtowanym, zasilanym elektrycznie piecykiem umożliwiającym ogrzewanie oraz stabilne utrzymywanie temperatury w centralnym obszarze komory do $\approx 600^\circ \text{C}$. Przy takiej temperaturze sód topi się i paruje. Szklane okienka komory są chłodzone przepływem wody (by nie popękały). Komora wypełniona jest helem pod stałym ciśnieniem z zakresu $550 \div 650 \text{ Torr}$, który spełnia rolę gazu buforującego chroniąc zimne okienka przed osadzaniem się sodu; przy braku odpowiedniego bufora na okienkach tworzy się lustro z metalicznie odbijającej warstwy sodu. Dodatkowo hel, będąc gazem chemicznie obojętnym względem sodu, wspomaga proces dysocjacji dimerów sodowych na drodze zderzeniowej (Podrozdział 2.1). Po odpowiednim czasie w komorze ustala się równowaga termodynamiczna między parami sodu i depozytem, na skutek czego para sodu w środku komory staje się nasycona.



Rysunek 3: Schemat komory typu "heat-pipe".

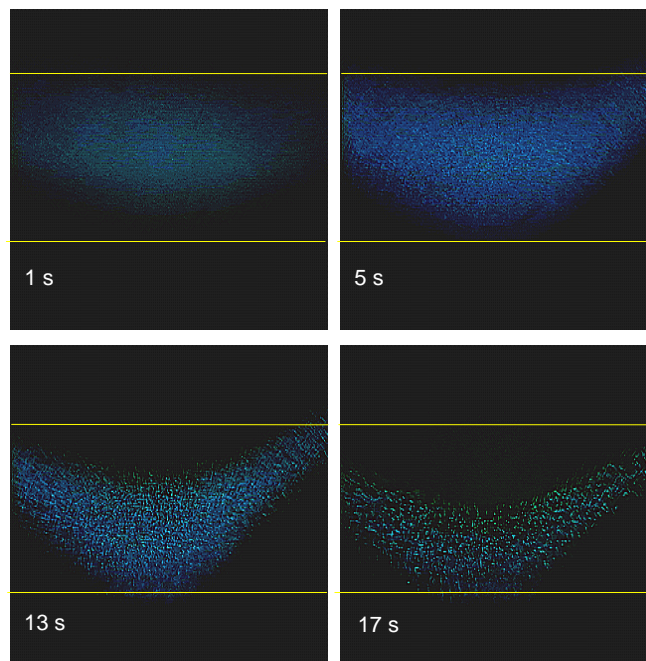
Włączenie **wiązki indukującej** pochodzącej z lasera argonowo-kryptonowego (długość fali 488 nm , moc $\simeq 100\text{ mW}$), powoduje pojawienie się w środku komory klasterów sodu (których mechanizm powstania jest opisany w Podrozdziale 2.1). Polaryzacja wiązki indukującej może być dowolna, ponieważ jednoznacznie stwierdzono, że proces wytwarzania jak i ewolucji klasterów nie zależy od polaryzacji wiązki indukującej, lecz tylko od jej mocy oraz długości fali. Obszar powstawania klasterów ograniczony jest do obszaru wiązki indukującej. W temperaturze kilkuset stopni Celsjusza rosnące klasterki sodowe tworzą nanokropelki sodu, które, jak potwierdzają nasze badania, dobrze spełniają założenia teorii Mie, opisującej rozpraszanie na kuleczkach.

Wiązka próbna służy do badania rozpraszania światła na cząstkach sodu, wytwarzanych wiązką indukującą. Moc wiązki próbnej jest rzędu $2 \div 3\text{ mW}$. Na potrzeby pracy wybrano 5 linii laserowych o długościach fali: 457.9 , 459 , 514.5 , 568.2 , 647.1 nm pochodzących z lasera Ar-Kr, oraz linia o długości fali 403.42 nm , pochodząca z lasera półprzewodnikowego. Wiązka próbna jest cały czas obecna w układzie pomiarowym, jednak jej mała moc (prawie 10 razy mniejsza od mocy wiązki indukującej) nie wpływa na proces wytwarzania i ewolucji klasterów, co zostało eksperymentalnie sprawdzone.

W momencie czasu $t = 0$ otwiera się przesłona zasłaniająca wiązkę indukującą, jednocześnie uruchamiana jest akwizycja danych ze spektrometru, służącego do pomiaru natężenia wiązki próbnej, rozproszonej elastycznie pod kątem prostym na powstających z nasyconej pary sodowej klasterach. W ciągu następnych 20 – 30 sekund (jest to czas powstawania i ewolucji pierwszej chmury klasterowej; po upływie tego czasu w niektórych warunkach tworzy się następne pokolenie klasterów) z częstotliwością 3 pomiary na sekundę za pomocą spektrometru rejestrowane są natężenia wiązki próbnej na

danej długości fali i w danej geometrii polaryzacyjnej w zależności od czasu. Z jednego pomiaru otrzymuje się jeden przebieg zależności natężenia wiązki próbnej od czasu. W jednej serii pomiarowej uzyskuje się 16 pomiarów czasowej zależności natężenia wiązki próbnej - cztery przy poszczególnych geometriach polaryzacyjnych V_v , V_h , H_v , H_h dla każdej z długości fali (Rozdz. 2.3). Kierunek polaryzacji liniowej wiązki próbnej wybrano tak, by znajdował się pod kątem 45° do płaszczyzny obserwacji.

Obserwacje wizualne odczytane z kamery CCD zamontowanej do okularu mikroskopu o powiększeniu 1 : 40 pokazane są na Rys.4. Żółtymi liniami zaznaczony został obszar



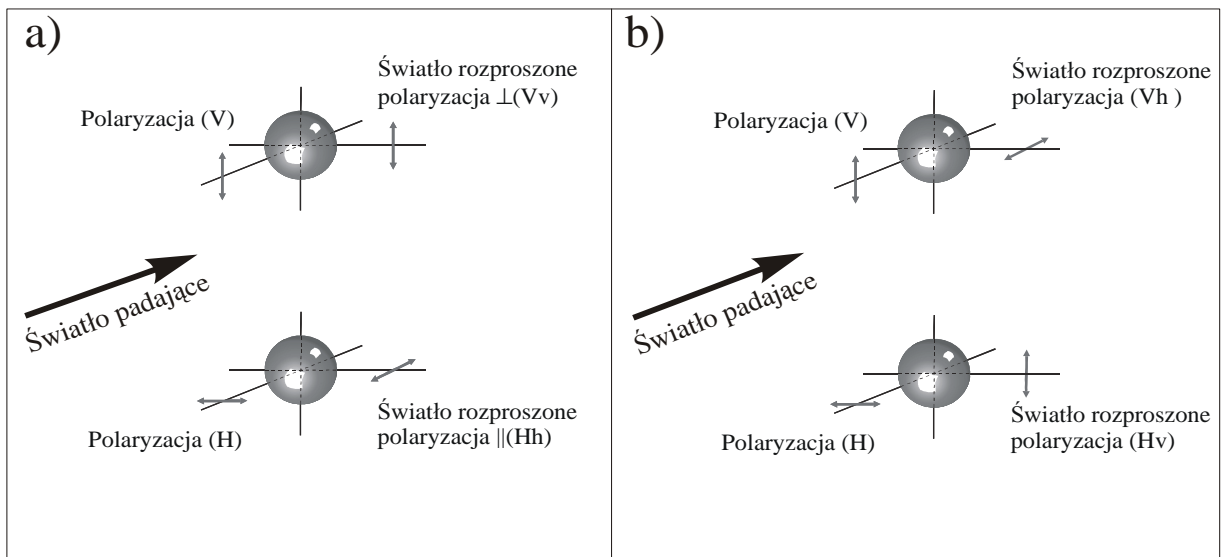
Rysunek 4: Ilustracja ewolucji chmury klasterowej widziana przez mikroskop (powiększenie 1 : 40, obraz z kamery CCD).

wiązki indukującej. Na początku obserwowanego procesu widać dużą ilość malutkich obiektów rozpraszających elastycznie światło wiązki próbnej (na obrazku ich rozmiar i ilość związana jest z rozdzielczością kamery i różni się od obrazu powstającego w oku ludzkim na niekorzyść; oko posiada większą rozdzielczość). Rozpraszanie elastyczne dominuje nad widocznym w tle żółtym świeceniem atomów sodu i jeszcze słabszym widmem fluorescencji dimerów. W miarę upływu czasu klastery rosną, a ich koncentracja maleje aż do parametrów kwazistacjonarnych.

2.3 Geometria polaryzacyjna eksperymentu rozproszeniowego

W eksperymencie użyte są następujące geometrie polaryzacyjne (Rys.5):

- Główne: V_v , H_h - światło padające na badany obszar oraz rozproszone pod kątem



Rysunek 5: Geometrie polaryzacyjne a) polaryzacje główne Vv i Hh, b) polaryzacje krzyżowe Vh i Hv.

prostym są spolaryzowane w tej samej płaszczyźnie odpowiednio: pionowo, lub poziomo (czyli prostopadle lub równoległe Rys.5 a)) do płaszczyzny obserwacji, którą w naszym eksperymencie jest płaszczyzna pozioma;

- Krzyżowe: **Vh**, **Hv** - światło padające i światło rozproszone są spolaryzowane w płaszczyznach wzajemnie prostopadłych.(Rys.5 b)).

Dużą literą oznaczamy kierunek polaryzacji światła padającego, wybrany z pomocą polaryzatora krystalicznego (*Polaryzator 1* na Rys.2), małą - światła rozproszonego pod kątem prostym o kierunku wyznaczanym z pomocą polaryzatora foliowego (*Polaryzator 2* na Rys.2).

Pomiar natężenia światła wiązki próbnej na polaryzacjach krzyżowych pozwala ustalić wkład depolaryzacji światła rozproszonego na cząsteczkach na skutek wielokrotnego odbicia. Wartość natężenia na polaryzacjach krzyżowych wynosi 1 – 5% sygnału na polaryzacjach głównych i jest traktowana jako tło. Procedura odjęcia tła odbywa się podobnie jak w pracach [26], [23] i jest zautomatyzowana w programie *DatToTxt* (o którym mowa w Rozdz. 6).

Zmiana kierunku polaryzacji wiązki próbnej podczas eksperymentu odbywała się poprzez obrót polaryzatora krystalicznego, który powodował niewielkie przesunięcie wiązki próbnej względem wiązki indukującej. Podobnie, niewielkie przesunięcie względne powodowała zmiana długości fali wiązki indukującej, ze względu na obrót elementu dyspersyjnego w laserze. Mimo, że przesunięcia te były niewielkie, brak ich starannej korekty powodowałby, że sygnał zbierany za pomocą spektrometru w każdym poszczególnym pomiarze pochodziłby z nieco innego obszaru komory "heat-pipe". W takim wypadku nie

byłoby mowy o porównaniu pomiarów wykonanych po zmianie jednego z parametrów doświadczenia. By wiązki laserowe (próbna i indukująca) zawsze były równoległe względem siebie oraz zawsze trafiały w ten sam obszar komory, do układu pomiarowego zostały wprowadzone dwie diafragmy z otworami centralnymi o średnicy 3 mm. Jedna z nich została umieszczona tuż przed komorą, druga - tuż za komorą. Służyły one jako urządzenia pomocnicze do justowania wiązek laserowych względem siebie oraz względem komory i podczas pomiaru były nieobecne w układzie. Staranne justowanie wiązek laserowych przeprowadzane było po każdej zmianie kierunku polaryzacji oraz długości fali wiązki próbnej. Ich dokładne przeprowadzenie było podstawą sukcesu danej serii pomiarowej.

3 Podstawy teorii rozpraszania światła na obiektach kulistych (teoria Mie)

Teoria rozpraszania światła na obiektach kulistych rozwinięta została przez Gustawo Mie w początkach ubiegłego wieku [27] w ramach klasycznej teorii elektromagnetycznej w oparciu o równania Maxwella. W ramach tej teorii zostało otrzymane ściśle rozwiązanie opisujące rozproszenie płaskiej fali monochromatycznej na jednorodnej kulce o dowolnej średnicy oraz składzie, znajdującej się w jednorodnym ośrodku. Teoria ta była ponownie sformułowana przez Borna i Wolfa [28], Bohrena i Hufmana [29] oraz innych autorów, którzy badali różne aspekty tego problemu stosując nieco różne konwencje użytych funkcji specjalnych. Teoria Mie oparta jest na rozwiązaniach równań Maxwella z warunkami ciągłości składowych stycznych pola elektrycznego i magnetycznego fali elektromagnetycznej na powierzchni kulistej o ostrych brzegach bez ładunku powierzchniowego. Zgodnie z teorią Mie w obszarze pola dalekiego ($r \gg R$) przestrzenny rozkład natężenia światła o częstotliwości ω (długości fali $\lambda = \frac{2\pi c}{\omega}$), rozproszonego na obiekcie kulistym o promieniu R dla polaryzacji równoległej i prostopadłej pola elektrycznego do płaszczyzny obserwacji wyraża się następująco [28]:

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

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

gdzie:

I_0 - natężenie światła o danej polaryzacji padającego na kulkę;

r - odległość od detektora do obiektu rozpraszającego;

θ - kąt obserwacji ($\theta = 0$ odpowiada rozpraszaniu do przodu, $\theta = \pi n/2$, ($n = 1, 2, 3, \dots$) odpowiada rozpraszaniu pod kątem prostym);

$P_l^{(1)}(z)$ - wielomiany Legendre'a pierwszego rodzaju l 'tego rzędu:

$$P_l^{(1)}(\cos \Theta) = \frac{l}{\sin \theta} (P_{l-1}(\cos \theta) - \cos \theta P_l(\cos \theta)), \quad (3)$$

gdzie argumenty wielomianów $P_l(\cos \theta)$ otrzymamy z wyrażenia:

$$P_l(\cos \theta) = \sum_{m=0}^{\frac{l}{2}} (-1)^m \frac{(2l-2m)!}{2^l m! (l-m)! (l-2m)!} (\cos \theta)^{l-2m}, \quad (4)$$

zaś ich pochodna po argumentie $P_l^{(1)'}(z)$ wynosi [28]:

$$\frac{dP_l^{(1)}(\cos \theta)}{d(\cos \theta)} = \frac{(l+1)P_{l-1}^{(1)}(\cos \theta) - l \cos \theta P_l^{(1)}(\cos \theta)}{\sin \theta},$$

Współczynniki rozwinięcia ${}^e B_l(R)$ i ${}^m B_l(R)$ wynoszą odpowiednio:

$${}^e B_l(R) = i^{l+1} \frac{2l+1}{l(l+1)} \frac{\sqrt{\varepsilon_{in}} \psi'_l(\rho\sqrt{\varepsilon_{out}}) \psi_l(\rho\sqrt{\varepsilon_{in}}) - \sqrt{\varepsilon_{out}} \psi_l(\rho\sqrt{\varepsilon_{out}}) \psi'_l(\rho\sqrt{\varepsilon_{in}})}{\sqrt{\varepsilon_{in}} \xi'_l(\rho\sqrt{\varepsilon_{out}}) \psi_l(\rho\sqrt{\varepsilon_{in}}) - \sqrt{\varepsilon_{out}} \xi_l(\rho\sqrt{\varepsilon_{out}}) \psi'_l(\rho\sqrt{\varepsilon_{in}})}, \quad (5)$$

$${}^m B_l(R) = i^{l+1} \frac{2l+1}{l(l+1)} \frac{\sqrt{\varepsilon_{in}} \psi_l(\rho\sqrt{\varepsilon_{out}}) \psi'_l(\rho\sqrt{\varepsilon_{in}}) - \sqrt{\varepsilon_{out}} \psi'_l(\rho\sqrt{\varepsilon_{out}}) \psi_l(\rho\sqrt{\varepsilon_{in}})}{\sqrt{\varepsilon_{in}} \xi_l(\rho\sqrt{\varepsilon_{out}}) \psi'_l(\rho\sqrt{\varepsilon_{in}}) - \sqrt{\varepsilon_{out}} \xi'_l(\rho\sqrt{\varepsilon_{out}}) \psi_l(\rho\sqrt{\varepsilon_{in}})}. \quad (6)$$

$\rho = \frac{2\pi R}{\lambda} = \frac{\omega R}{c}$; λ - jest długością fali o częstotliwości ω w próżni;

ε_{in} , ε_{out} są funkcjami dielektrycznymi odpowiednio kulki i jej otoczenia;

$\psi_l(z)$, $\xi_l(z)$ – są odpowiednio funkcjami Riccatiego-Bessela pierwszego i trzeciego rodzaju od argumentu z , który może być równy $\rho\sqrt{\varepsilon_{out}}$ albo $\rho\sqrt{\varepsilon_{in}}$, zaś $\psi'_l(z)$, $\xi'_l(z)$ są ich pochodnymi względem argumentu. Funkcje Riccatiego-Bessela są związane z funkcjami Bessela w sposób następujący:

$$\psi_l(z) = z \cdot j_l(z) = z \sqrt{\frac{\pi}{2z}} J_{l+\frac{1}{2}}(z), \quad (7)$$

$$\xi_l(z) = \psi_l(z) - i \cdot \chi_l(z) = z \cdot h_l^{(1)}(z) = z \sqrt{\frac{\pi}{2z}} H_{l+\frac{1}{2}}^{(1)}(z), \quad (8)$$

$$\chi_l(z) = z \sqrt{\frac{\pi}{2z}} N_{l+\frac{1}{2}}(z). \quad (9)$$

Funkcje te oraz ich pochodne względem argumentów mogą być wyliczone za pomocą związków rekurencyjnych:

$$F_\nu(z) = \frac{2(\nu - \frac{1}{2})}{z} F_{\nu-1}(z) - F_{\nu-2}(z), \quad (10)$$

$$F'_\nu(z) = \frac{\nu}{z} F_\nu(z) + F_{\nu-1}(z), \quad (11)$$

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 $H_\nu^{(1)}(z) = J_\nu(z) - i \cdot N_\nu(z)$. Związki rekurencyjne (10) i (11) są słuszne dla dowolnych rzeczywistych ν i zespolonych z [30]. Znając więc dwa pierwsze wyrazy ciągu (7) i (9) dla $l = 0$ i $l = 1$:

$$\psi_0(z) = \sin z, \quad \psi_1(z) = \frac{\sin z}{z} - \cos z, \quad (12)$$

$$\chi_0(z) = \cos z, \quad \chi_1(z) = \frac{\cos z}{z} + \sin z, \quad (13)$$

można łatwo wyliczyć każdy kolejny wyraz ciągu wraz z pochodnymi, niezbędnymi do obliczeń wartości przestrzennego rozkładu intensywności światła rozproszonego (1),(2).

Trzeba zauważyć, że zaproponowane przez Mie rozwiązania były otrzymane dla rozproszenia na pojedynczej kulce. Jednak, najczęściej w otaczającym nas świecie spotykamy się z rozpraszaniem światła na zbiorze cząstek, na przykład na kropelkach tworzących chmury. W takich wypadkach opis rozpraszania światła może być utrudniony. Jednak, jeśli przyjąć założenie, że wszystkie obiekty w zbiorze mają takie same średnice, jednakowy skład oraz odległości między nimi są większe niż długość fali rozproszonej [28],[29], to wypadkowe pole elektromagnetyczne rozproszone na zbiorze cząstek można traktować jako sumę pól rozproszonych na pojedynczych, izolowanych cząsteczkach. To właśnie założenie będzie wykorzystane w tej pracy do interpretacji danych eksperymentalnych.

4 Właściwości optyczne sodu i innych metali prostych

Zewnętrznymi parametrami teorii rozpraszania Mie (Rozdz. 3) oraz zagadnienia własnego opisującego częstości rezonansów plazmonowych i zagadnień z nimi związanych (Rozdz. 5.1) są (zespolone) współczynniki załamania kulki $n_{in} = \sqrt{\varepsilon_{in}}$ oraz jej otoczenia $n_{out} = \sqrt{\varepsilon_{out}}$, które powinny uwzględniać dyspersję (zależność od częstości) pól elektromagnetycznych. Teoria Mie sformułowana jest przy założeniu, że na granicy ośrodków ma miejsce nagły skok współczynnika załamania; granica ośrodków jest infinityzmalnie wąska (kulka ma ostry brzeg).

Do najprostrzych, ale jednocześnie opisujących zadawalająco zależność od częstości modeli funkcji dielektrycznych należy model Drudego-Lorentza [29].

4.1 Model Drudego-Lorentza

Do opisu materiałowych właściwości optycznych (np. [28], [29], [31], [32]) często jest używany jeden z dwóch zestawów wielkości: albo rzeczywista i urojona część *zespolonego współczynnika załamania* $n = n' + in''$, albo rzeczywista i urojona część *zespolonej przenikalności dielektrycznej* $\varepsilon = \varepsilon' + i\varepsilon''$. Te dwie wielkości nie są niezależne; każda z nich

całkowicie opisuje właściwości optyczne materiału. Jeśli materiał jest niemagnetyczny, czyli $\mu = \mu_0$, to:

$$\varepsilon' = \frac{\varepsilon'}{\varepsilon_0} = n'^2 - n''^2, \quad (14)$$

$$\varepsilon'' = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon_0} = 2n'n'', \quad (15)$$

$$n' = \sqrt{\frac{\sqrt{\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2} + \varepsilon'}{2}}, \quad (16)$$

$$n'' = \sqrt{\frac{\sqrt{\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2} - \varepsilon'}{2}}. \quad (17)$$

Na początku zeszłego stulecia *Lorentz* zbudował klasyczną teorię właściwości optycznych materii, według której elektrony i jony są traktowane jako oscylatory harmoniczne, na które działają siły pochodzące od zewnętrznych pól elektromagnetycznych. Przenikalność dielektryczna takiego układu oscylatorów harmonicznych jest funkcją częstości fali:

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \frac{\omega_p^2}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega}, \quad (18)$$

gdzie:

$$\omega_p = \sqrt{Ne^2/m\varepsilon_0},$$

N - koncentracja oscylatorów harmonicznych,

e - ładunek elektronu,

m - masa elektronu,

ε_0 - przenikalność dielektryczna próżni,

ω_0 - częstość własna oscylatora harmonicznego (częstość rezonansowa ośrodka),

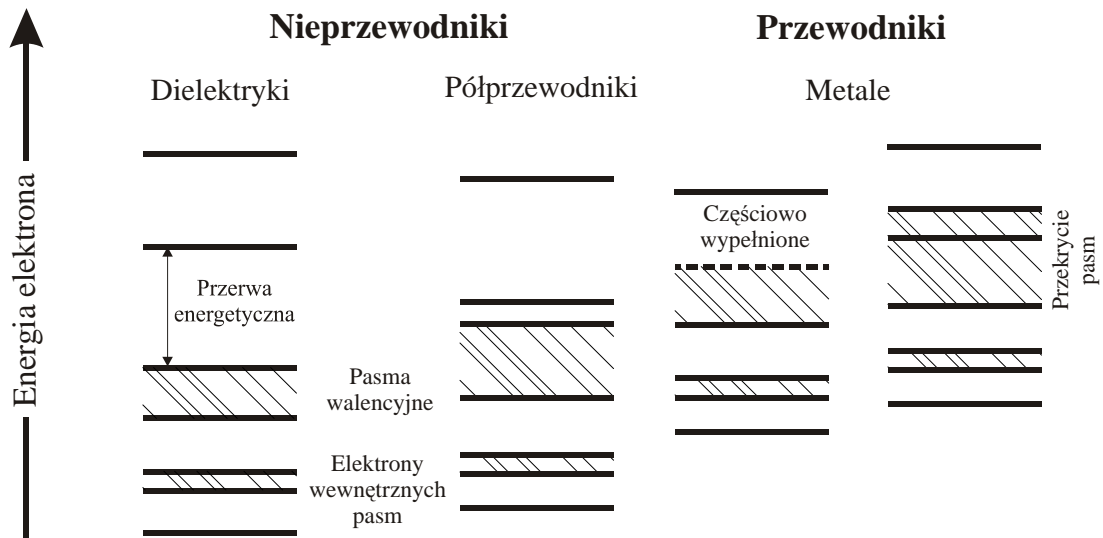
ω - częstość fali świetlnej,

γ - współczynnik tłumienia drgań oscylatorów (elektronów).

Za pomocą funkcji dielektrycznej Lorentza (18) najczęściej są opisywane właściwości optyczne dielektryków oraz niektórych metali, takich jak miedź, aluminium [33], [34] lub srebro [1], w obszarach częstości, w których spotykamy się z przejawami właściwości optycznych charakterystycznych dla dielektryków.

Optyczne właściwości przewodników różnią się od właściwości materiałów nieprzewodzących. Pochodzenie tych różnic można zilustrować za pomocą diagramu poziomów energetycznych (Rys.6) [29].

W ciele stałym istnieje prawie nieskończona ilość poziomów energetycznych, które mogą zajmować obecne w nim elektrony. Jednak na skutek periodyczności siatki krystalicznej poziomy energetyczne grupują się w pasma. Jeśli między całkowicie wypełnionym i pustym pasmem jest wzbronione pasmo energii (przerwa energetyczna), to taki materiał jest dielektrykiem albo półprzewodnikiem. Jeżeli pasmo stanów elektronowych nie



Rysunek 6: Schemat poziomów energetycznych dla dielektryków, półprzewodników i metali.

jest całkowicie wypełnione, albo całkowicie wypełnione pasmo energetyczne przekrywa się z pasmem pustym, to taki materiał jest przewodnikiem. Elektrony, zajmujące stany odpowiadające maksimum rozkładu względem energii, mogą pod wpływem pola elektrycznego przejść w sąsiedni, niezajęty stan, w wyniku czego powstaje prąd elektryczny. Obecność swobodnych elektronów w pasmie przewodnictwa umożliwia pochłanianie niskoenergetycznych fotonów w mechanizmie *wewnątrzpasmostowego* pochłaniania. Natomiast w nieprzewodnikach możliwe jest tylko *międzypasmowe* pochłanianie; energia fotonu musi być większa od szerokości przerwy energetycznej. Wynika stąd istotna różnica we właściwościach optycznych między przewodnikami i nieprzewodnikami; dielektryki dla fotonów z energiami mniejszymi niż szerokość przerwy energetycznej są przezroczyste i słabo odbijają, natomiast metale z reguły mocno pochłaniają i odbijają światło w szerokim zakresie długości fal.

W metalach elektrony w pobliżu poziomu Fermiego po oddziaływaniu z fotonami o bardzo małej energii, mogą przechodzić do stanu o innej energii i pędzie, tak że można je traktować jak elektrony "swobodne". Odpowiedź elektronów swobodnych na pole elektromagnetyczne o częstościach optycznych można opisać w *modelu Lorentza* oscylatorów harmonicznym drogą prostego "odcinania oscylatorów od sprężyn", czyli przyjmując że $\omega_0 = 0$. Z wyrażenia (18) otrzymujemy wówczas funkcję dielektryczną:

$$\varepsilon_D = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 - i\gamma\omega} \quad (19)$$

z częścią rzeczywistą i urojoną w postaci:

$$\varepsilon' = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \gamma^2}, \quad (20)$$

$$\varepsilon'' = \frac{\omega_p^2 \gamma}{\omega(\omega^2 + \gamma^2)}, \quad (21)$$

gdzie:

$\omega_p = \sqrt{N_e e^2 / m^* \varepsilon_0}$ – częstość plazmowa,

N_e - koncentracja elektronów swobodnych,

γ - współczynnik tłumienia ruchu elektronów,

ω - częstość fali padającej.

Równania te odpowiadają *modelowi Drudego* dla metali z elektronami swobodnymi [31],[32], które w ramach tego modelu są traktowane klasycznie. Elektronom przypisuje się masę efektywną m^* , która zastępuje masę elektronu swobodnego m , oraz zakłada się, że proces tłumienia ruchu elektronów można opisać jedynym, niezależnym parametrem γ , zwanym współczynnikiem tłumienia, będącym miarą prędkości relaksacji ruchu elektronów. Współczynnik tłumienia γ w ramach modelu Drudego jest traktowany jak wielkość odwrotna do średniego czasu τ pomiędzy zderzeniami elektronów swobodnych z praktycznie nieruchomą względem nich siecią jonową.

Sód jest metalem, który najbardziej odpowiada założeniom teorii gazu elektronów swobodnych; w szczególności sód jest jedynym metalem prostym, w którym przejścia międzypasmowe praktycznie nie odgrywają roli. Ponieważ właściwości optyczne sodu są bardzo dobrze opisywane w ramach modelu Drudego, w pracy tej będzie używana funkcja dielektryczna Drudego (19). Współczynnik załamania $n_{in} = \sqrt{\varepsilon_D}$ kulki wnosi do teorii Mie dwa parametry materiałowe: częstość plazmową ω_p , będącą miarą koncentracji elektronów swobodnych, oraz współczynnik tłumienia ruchu elektronów γ . Wielkość współczynnika γ w istotny sposób wpływa na natężenie światła rozpraszanego (teoria Mie (Rozdz. 3)) oraz na prędkości tłumienia oscylacji plazmonowych (Rozdz. 5.1), [23], [35].

Wartość częstości plazmowej sodu w makroskopowej objętości jest dobrze znana i wynosi $\omega_p = 5.6 \text{ eV}$ [36], natomiast wartość współczynnika tłumienia γ nie jest dobrze określona i zależy od temperatury. Na przykład, obliczone w ramach modelu Drudego dla sodu w makroskopowej objętości wartości w temperaturach 77 K oraz 273 K wynoszą odpowiednio 0.024 eV i 0.13 eV [31].

Dla sodu o rozmiarze nanometrowym, znana jest zależność współczynnika tłumienia od rozmiaru małych klasterów o średnicy mniejszej niż droga swobodna elektronów przewodnictwa metalu, kiedy zamiast rozpraszania elektronów w wyniku zderzeń z sąsiadami w grę wchodzi rozpraszanie przez powierzchnię cząstki, postaci [37],[38]:

$$\gamma(R) = \gamma_0 + \frac{A v_f}{R}, \quad (22)$$

gdzie

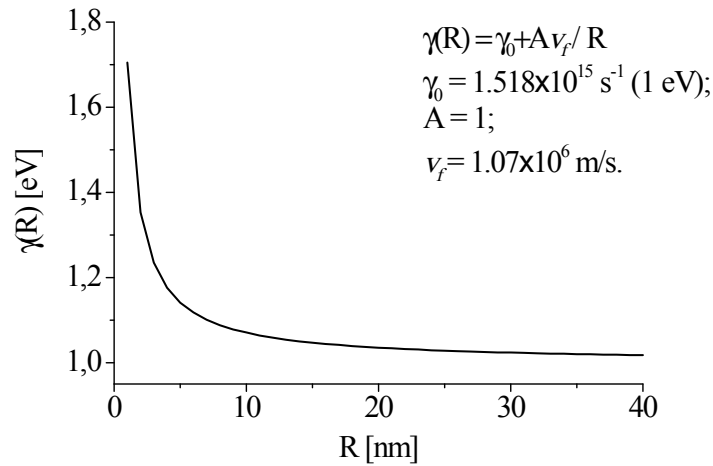
R - promień klastera,

A - stała rzędu jedności,

v_f - prędkość Fermiego elektronów przewodnictwa, która dla sodu wynosi $1.07 \cdot 10^6$ m/s

γ_0 - niezależna od rozmiaru część współczynnika tłumienia, którą przyjęto: $\gamma_0 = 1$ eV (Rozdz. 4.2.3).

Zależność ta dla sodu pokazana jest na Rys.7. W przedziale promieni od 1 do ~ 10 nm współczynnik tłumienia szybko maleje, natomiast dla większych promieni stabilizuje się i dąży do wartości γ_0 .



Rysunek 7: Zależność współczynnika tłumienia drgań gazu elektronów swobodnych od promienia klastera zgodnie z wyrażeniem (22).

W przypadku sodu średnia droga swobodna elektronów przewodnictwa wynosi 34 nm [39]. Podczas eksperymentu rozproszenie światła podlegające analizie pochodzi od klastrów o promieniu od około 10 nm rosnących do rozmiarów rzędu $R \approx 120$ nm w ciągu kilku sekund (Rozdz.4.2.3). Tak więc początkowa, szybka w skali czasu trwania pomiaru (około $5 \div 10$ s, natomiast cały pomiar trwa około 30 s, przykładowe Rys.10, 11) zmiana współczynnika tłumienia związana ze zmianą rozmiaru jest niezauważalna podczas pomiaru przeprowadzonego z rozdzielczością czasową 1/3 sekundy. Wyznaczając wartość γ z danych rozproszeniowych (Rozdz. 4.2) należy się spodziewać raczej niezależnej od promienia wartości współczynnika tłumienia $\gamma(R) = \gamma_0 = \gamma$.

4.2 Wyznaczenie współczynnika tłumienia gazu elektronów swobodnych sodu z danych rozproszeniowych

Większość parametrów niezbędnych do porównania przebiegów eksperymentalnych z przewidywaniami teorii Mie jest nam znana. Są to zmierzone wartości natężenia światła padającego i rozproszonego, kąty rozpraszania, długości fal (częstotliwości) fali świetlnej, częstość plazmowa ω_p sodu (dane literaturowe). Pozostałe parametry czyli: promień klasterów sodowych w chmurze i ich (względna) koncentracja w danej chwili czasu oraz współczynnik tłumienia drgań gazu elektronów swobodnych nie są znane. Wielkości te wyznaczymy traktując je jako swobodne parametry w procedurze dopasowania przewidywań teorii Mie do zmierzonych (względnych) natężeń próbnej wiązki rozproszonej w funkcji czasu, która śledzi ewolucję rozmiarów i koncentracji klasterów. Kluczem umożliwiającym to porównanie jest znalezienie zależności promienia klasterów oraz ich koncentracji od czasu trwania ewolucji od chwili jej zapoczątkowania przez wiązkę indukującą. Zmierzone zależności czasowe natężeń pochodzą z kolejnych doświadczeń, w których zmieniano geometrię polaryzacyjną eksperymentu oraz długość fali wiązki próbnej. Parametry wpływające na dynamikę ewolucji chmury klasterowej (natężenie i długość fali wiązki indukującej, ciśnienie gazu buforującego, temperatura) w kolejnych doświadczeniach pozostawały stałe.

Nadrzędnym celem grupy doświadczeń opisanych w tym rozdziale jest wyznaczenie prędkości tłumienia plazmowych drgań elektronowych γ w kropelkach sodu. Do wyznaczania poszukiwanych parametrów użyte zostały dwie metody opracowania wyników doświadczeń rozproszeniowych:

1. *Metoda minimalizacji rozrzutu (względnej) koncentracji* w danej chwili ewolucji chmury klasterowej w kolejnych doświadczeniach danej serii pomiarowej (analiza światła rozproszonego o ortogonalnych polaryzacjach),
2. *Metoda minimalizacji rozrzutu współczynnika tłumienia* w kolejnych doświadczeniach danej serii pomiarowej (analiza stopnia polaryzacji światła rozproszonego).

Metody te opisane są w Rozdz. 4.2.1 i 4.2.2. Jedna seria pomiarowa polegała na wykonaniu ośmiu doświadczeń $i = 1, 2, \dots, 8$ dla czterech długości fali wiązki próbnej wybranych z pięciu długości fal przewidzianych w eksperymencie (Rozdz. 2.2). Powodem wyboru czterech a nie pięciu długości fal wiązek próbnych są względy "historyczne". Pierwsze doświadczenia rozproszeniowe [26], [23] wykonywane zostały dla czterech długości fal i procedura numeryczna 1, związana z minimalizacją rozrzutu koncentracji względnej, opracowana została dla czterech, dowolnie zadanych długości fal.

4.2.1 Analiza natężenia światła rozproszonego o polaryzacjach ortogonalnych na rosnących kropelkach sodu

Zakładamy że:

- chmura klasterowa wytworzona wiązką indukującą jest ośrodkiem na tyle rzadkim, że możemy zaniedbać wielokrotne rozpraszanie światła na poszczególnych klastarach;
- klaster w chmurze są rozłożone przypadkowo;
- klaster są obiektami o kształcie kuli (kropelki sodu),
- w danej chwili czasu kropelki posiadają ten sam rozmiar. Jak zostało pokazane w [26], [23] dyspersja promienia kropelki w chmurze na kolejnych etapach jej ewolucji jest mała; promienie klastrow można przybliżyć ich średnią wartością,
- właściwości materiałowe kropelki opisane są poprawnie funkcją dielektryczną Dru-
dego (19) o częstości plazmowej $\omega_p = 5.6eV$ i współczynniku tłumienia $\gamma = \gamma_0$.

Przy takich założeniach można przyjąć, że w danej chwili czasu rejestrowane detektorem natężenie światła rozproszonego jest sumą natężeń rozproszonych na pojedynczych, wyizolowanych obiektach. Ponieważ, jak wynika z założeń - cząstki posiadają takie same charakterystyki optyczne (zbudowane z tego samego materiału) oraz ten sam rozmiar w danej chwili czasu [23], to całkowite rejestrowane natężenie światła rozproszonego w danej chwili t jest iloczynem natężeń światła rozproszonego na pojedynczym obiekcie oraz koncentracji klastrow w chmurze oświetlonych wiązką próbną i wyrazi się przez wyrażenia wynikające z teorii Mie (wyrażenia (1) i (2)):

$$I_{V(H)}(t) \approx N_w(t) \cdot I_{\parallel(\perp)}(R(t), \gamma) \quad (23)$$

gdzie:

$N_w(t)$ - koncentracja względna klastrow o promieniu $R(t)$ rozpraszających światło w chwili t ;

$I_{V(H)}(t)$ - natężenie światła rozproszonego pod kątem prostym (w jednostkach względnych), rejestrowane w chwili t po odjęciu tła: $I_{V(H)} = I_{V_v(Hh)} - (I_{V_h(Hv)} - C_{tlo})$, gdzie C_{tlo} - stały poziom tła rejestrowany spektrometrem w kolejnych seriach pomiarowych;

$I_{\parallel(\perp)}(R(t), \gamma)$ - natężenie światła rozproszonego pod kątem prostym przez pojedynczą kulę o promieniu $R(t)$ wynikające z teorii Mie, γ jest współczynnikiem tłumienia gazu elektronowego. Wielkości $N_w(t)$, $R(t)$, i γ traktujemy jako parametry dopasowania przewidywań teorii Mie do zmierzonych wartości natężeń rozproszonych dla pomiarów danej serii.

Dysponując zestawem eksperymentalnych zależności od czasu $[I_{V(H)}(t)]_i$, $i = 1, 2 \dots L$, $L = 8$, (cztery długości fali wiązki próbnej w dwóch ortogonalnych geometriach polaryzacyjnych) można znaleźć odpowiadające im koncentracje względne $[N_w(t)]_i$ łączące zmierzone intensywności światła rozproszonego i odpowiadające im wielkości wynikające z przewidywań teorii Mie:

$$[N_w(t)]_i = \frac{[I_{V(H)}(t)]_i}{[I_{\parallel(\perp)}(R(t), \gamma(t))]_i}. \quad (24)$$

Koncentracja klasterów w chmurze nie zależy od polaryzacji światła i długości fali światła rozpraszane, lecz tylko od parametrów termodynamicznych w komorze "heat-pipe" oraz mocy i długości fali wiązki indukującej, które są stałe w każdej serii pomiarowej. Należałoby się więc spodziewać zbliżonych wartości koncentracji klasterów rozpraszających światło w serii ośmiu pomiarów w kolejno przeprowadzonych po sobie doświadczeniach danej serii. Spodziewany rozrzut wartości koncentracji względnych $[N_w(t)]_i$ związany jest z błędami wynikającymi z niedoskonałości powtarzalności procesu ewolucji chmury klastrowej i jego monitorowania oraz z dobrocią zastosowanego modelu rozpraszania i modelu funkcji dielektrycznej.

Wprowadzamy zmienną $V_N(t)$, będącą miarą niedopasowania poszczególnych koncentracji $[N_w(t)]_i$ od ich wartości średniej $\langle N_w(t) \rangle$ w danej chwili t dokonywania pomiaru [26], [23]:

$$V_N(t) = \frac{S_N(t)}{\langle N_w(t) \rangle} 100\% \quad (25)$$

gdzie:

$\langle N_w(t) \rangle$ - średnia wartość z poszczególnych koncentracji w danej chwili t :

$$\langle N_w(t) \rangle = \frac{1}{L} \sum_{i=1}^L [N_w(t)]_i, \quad (26)$$

$S_N(t)$ - odchylenie standartowe poszczególnych koncentracji $[N_w(t)]_i$ od ich wartości średniej $\langle N_w(t) \rangle$ w chwili t pomiaru :

$$S_N(t) = \frac{1}{L} \sqrt{\sum_{i=1}^L (\langle N_w(t) \rangle - [N_w(t)]_i)^2}. \quad (27)$$

Dobierając parametry $R(t)$ i $\gamma(t)$ w wyrażeniu (24) tak, by zminimalizować wartość współczynnika niedopasowania koncentracji $V_N(t)$, w każdej chwili czasu t trwania pomiaru, otrzymujemy średnią wartość koncentracji względnej, promienia i współczynnika tłumienia pozwalających na najskuteczniejszą minimalizację wartości współczynnika niedopasowania $V_N(t)$ (25). Zestawiając otrzymane wartości parametrów tak pomyślanej

procedury fitującej dla kolejnych chwil czasu, otrzymujemy przebiegi czasowe $R(t)$, $\langle N_w(t) \rangle$ oraz $\gamma(t)$, dla których mierzone wartości natężeń $[I_{V(H)}(t)]_i$ odtwarzane są najlepiej przez natężenia wynikające z teorii Mie. Przykłady przewidywań teorii Mie dla wybranych parametrów w funkcji promienia przedstawione są na Rys.10 i przedyskutowane w Rozdz. 4.2.3.

4.2.2 Analiza stopnia polaryzacji światła rozproszonego na rosnących kropelkach sodu

Podstawową zaletą *analizy stopnia polaryzacji światła rozproszonego* jest możliwość pozbycia się parametru, jakim jest ilość (koncentracja) cząsteczek rozpraszających w danej chwili czasu $N(t)$. Stopień polaryzacji wyrażony przez natężenia światła rozproszonego zmierzone w doświadczeniu w danej chwili t wynosi:

$$D_{\text{exp}}(t) = \frac{I_V(t) - I_H(t)}{I_V(t) + I_H(t)} \quad (28)$$

i jest niezależny od koncentracji klastrów w chmurze, gdyż każde ze zmierzonych natężeń $I_{V(H)}(t)$ z założenia pochodzi od tej samej liczby obiektów rozpraszających.

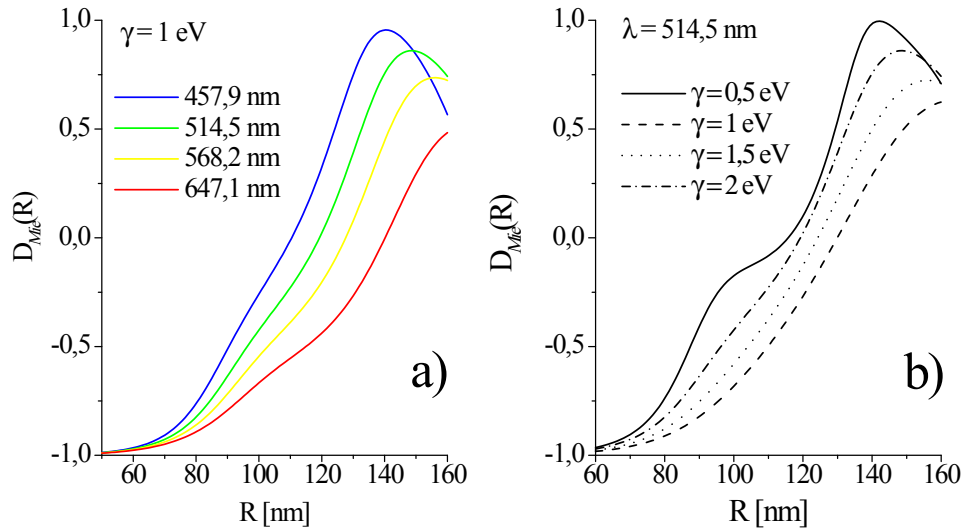
Skorzystamy ze związku (23), wówczas (oczekiwać możemy że):

$$D_{\text{exp}}(t) \approx D_{\text{Mie}}(R(t), \gamma) = \left| \frac{I_{\perp}(R(t), \gamma) - I_{\parallel}(R(t), \gamma)}{I_{\perp}(R(t), \gamma) + I_{\parallel}(R(t), \gamma)} \right|. \quad (29)$$

$D_{\text{Mie}}(R(r), \gamma)$ - definiuje *stopień polaryzacji* światła rozproszonego pod kątem prostym [28] na pojedynczej cząsteczce, przy czym $D_{\text{Mie}}(R(t), \gamma) \leq 1$. Znak stopnia polaryzacji, wziętego bez modułu, będzie wskazywał kierunek polaryzacji rozproszonego światła względem kierunku płaszczyzny rozpraszania. Jak widać na Rys.8 stopień polaryzacji jest czuły na długość fali światła rozproszonego (Rys.8 a)) oraz wartość współczynnika tłumienia (Rys.8 b)).

Dobierając teraz parametry $R(t)$ i γ tak, by w danej chwili czasu został spełniony warunek $D_{\text{Mie}}(R(t), \gamma) \approx D_{\text{exp}}(t)$, albo by odchylenie $D_{\text{Mie}}(R(t), \gamma)$ od $D_{\text{exp}}(t)$ było minimalne, dla każdej z czterech w danej serii długości fali światła rozproszonego, otrzymać można średnią wartość promienia oraz współczynnika tłumienia w zależności od czasu. Ponieważ ewolucja klastrów w chmurze nie zależy od długości światła wiązki próbnej, lecz tylko od warunków termodynamicznych w komorze oraz długości fali i mocy wiązki indukującej, to wartość współczynnika tłumienia γ , jak również wartości średniego promienia klastrów w danej chwili ewolucji są wartościami uśrednionymi wynikającymi z pomiaru intensywności $I_{V(H)}(t)$ na czterech długościach fali.

Za miarę błędu wyliczenia współczynnika tłumienia drgań elektronów swobodnych, została wykorzystana wielkość średniego statystycznego odchylenia $V_{\gamma}(t)$ współczynnika



Rysunek 8: Stopień polaryzacji $D_{Mie}(R, \gamma)$ w funkcji promienia R dla wybranych: a) długości fali światła rozproszonego oraz b) wartości współczynnika tłumienia gazu elektronów swobodnych.

tłumienia od wartości średniej zdefiniowana podobnie do wielkości $V_N(t)$ (25):

$$V_\gamma(t) = \frac{S_\gamma(t)}{\langle \gamma(t) \rangle} 100\% \quad (30)$$

gdzie:

$\langle \gamma(t) \rangle$ - średnia wartość z poszczególnych współczynników tłumienia w danej chwili czasu:

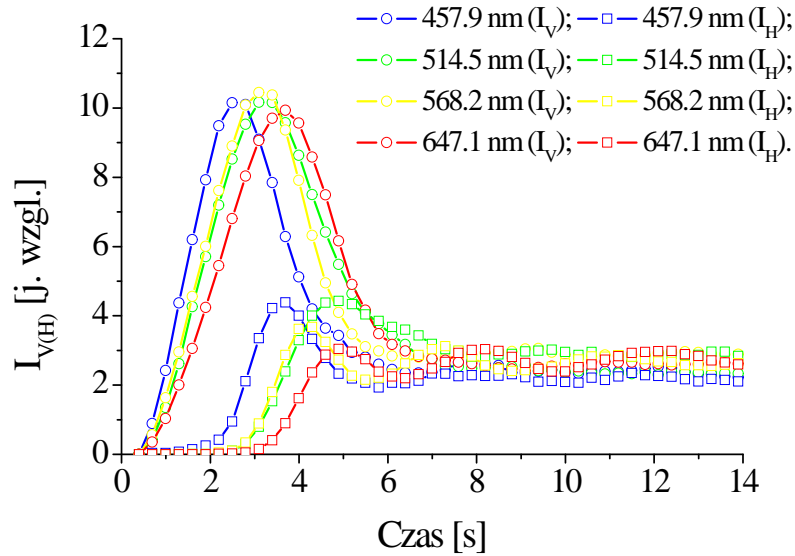
$$\langle \gamma(t) \rangle = \frac{1}{L} \sum_{i=1}^L [\gamma(t)]_i, \quad (31)$$

$L = 4$, $S_\gamma(t)$ - odchylenie standartowe poszczególnych współczynników tłumienia $[\gamma(t)]_i$ dla każdej długości fali, od ich wartości średniej $\langle \gamma(t) \rangle$:

$$S_\gamma(t) = \frac{1}{L} \sqrt{\sum_{i=1}^L (\langle \gamma(t) \rangle - [\gamma(t)]_i)^2}, \quad (32)$$

4.2.3 Wyniki analizy danych rozproszeniowych; współczynnik tłumienia

Wartości współczynnika tłumienia oraz przebieg ewolucji czasowej promienia klasterów w chmurze uzyskano na podstawie analizy eksperymentalnych zależności od czasu natężenia światła wiązki próbnej rozproszonej pod kątem prostym. Przykładowy zestaw danych poddawany analizie przedstawiony jest na Rys.9. Analiza numeryczna przeprowadzona została według dwóch metod opisanych powyżej (Rozdz. 4.2.1 i 4.2.2). Przykładowe



Rysunek 9: Eksperymentalne zależności natężenia światła rozproszonego pod kątem prostym dla czterech długości fali wiązki próbnej w dwóch geometriach polaryzacyjnych.

wyniki fitowania za pomocą procedur numerycznych uzyskane w drodze analizy obiema metodami przedstawione są na rysunkach: 10 (analiza wielkości rozproszenia światła o polaryzacjach ortogonalnych) oraz 11 (analiza stopnia polaryzacji światła rozproszonego).

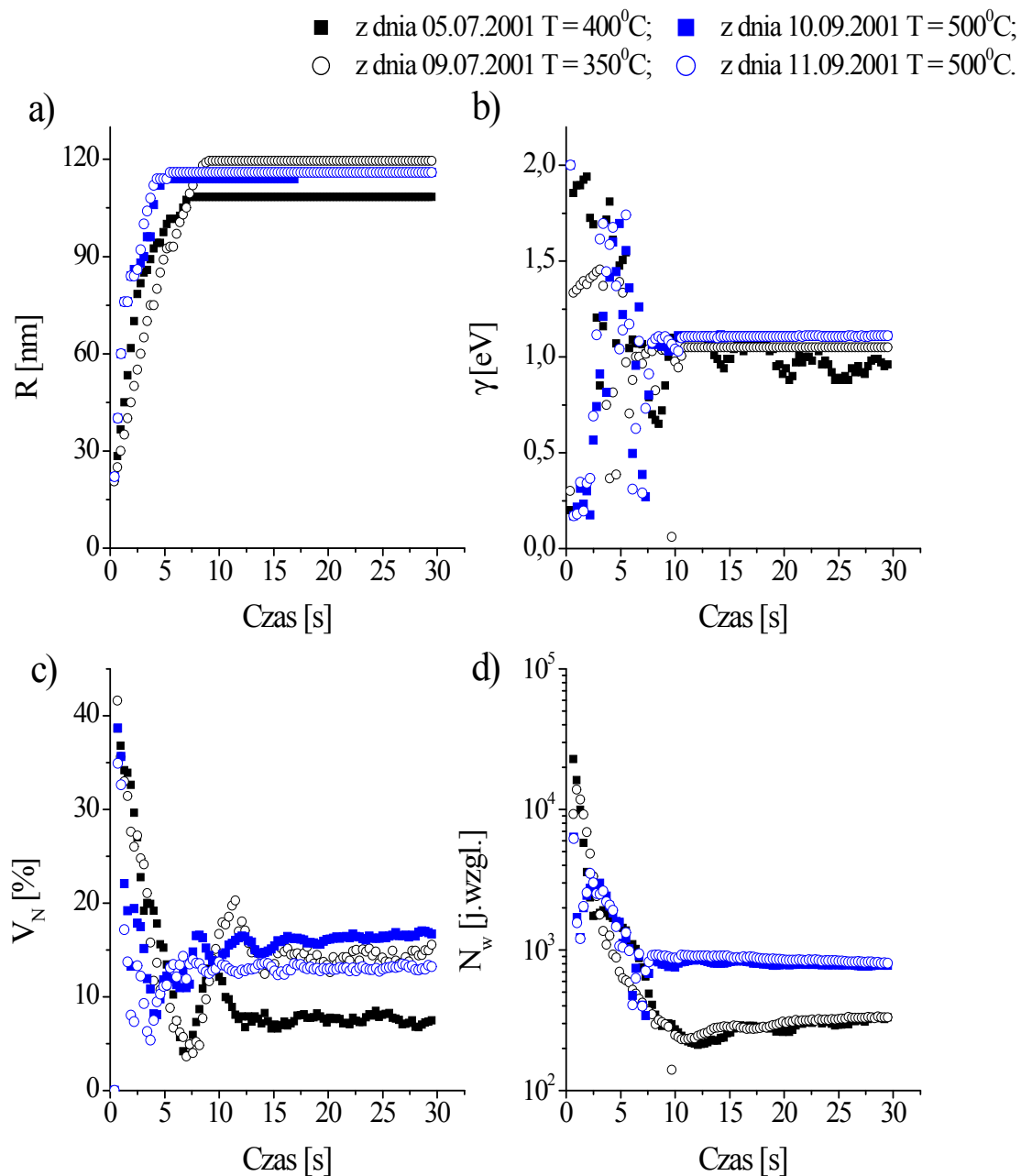
Podczas ewolucji: od chwili $t = 0$ (włączenie wiązki indukującej, początek pomiaru) do $t \sim 10$ sekund koncentracja względna klasterów maleje o kilka rzędów wielkości (Rys.10 d) i 11 d)¹). Jednocześnie promień klasterów rośnie (Rys.10 a) i 11 a)), a następnie ulega stabilizacji na wartościach od 110 nm do 120 nm w różnych pomiarach.

Przyjrzyjmy się zmianom koncentracji, które związane są z procesami:

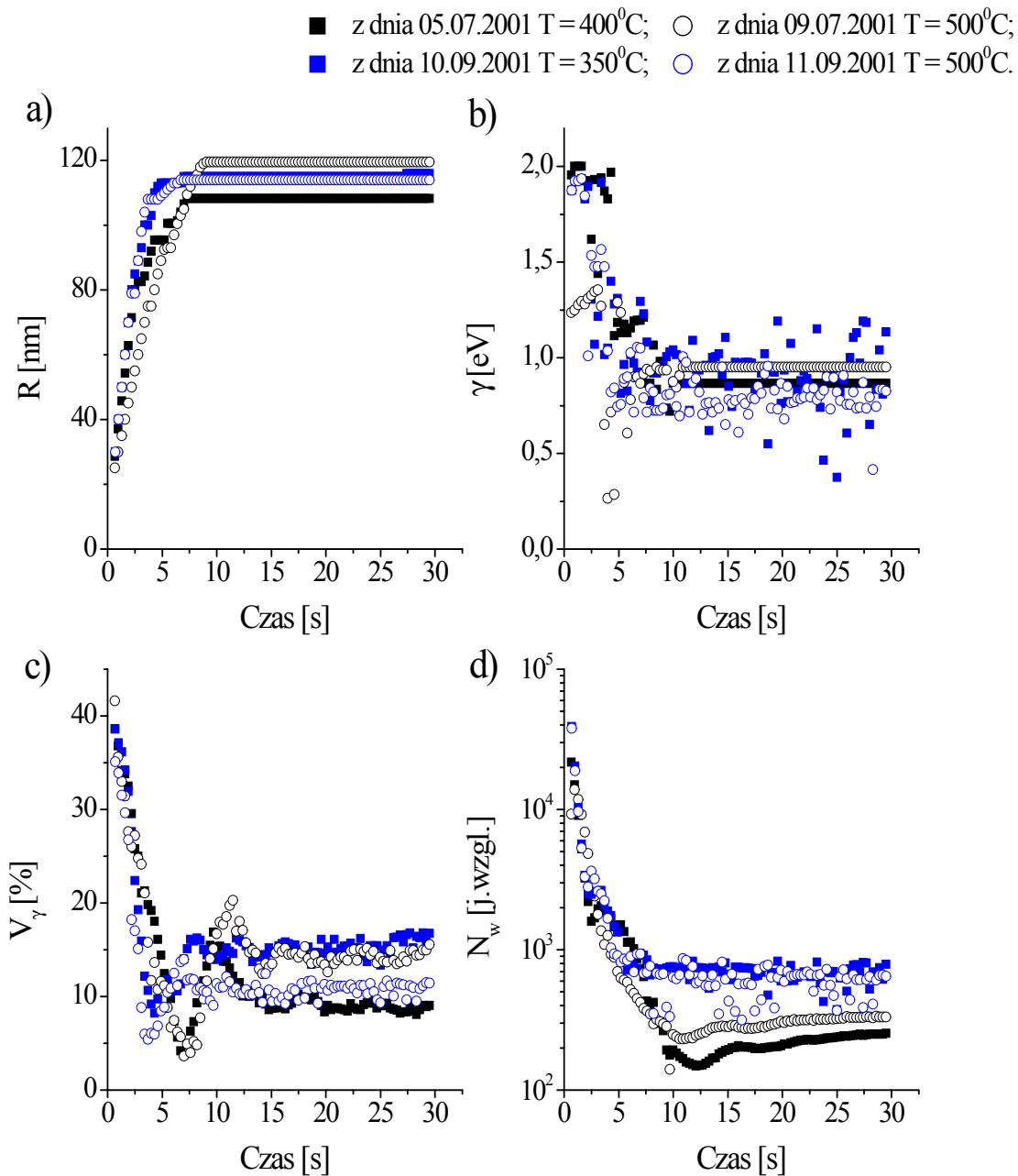
- wzrostu klasterów (kropelki zlewają się, tworząc obiekty coraz większe), oraz
- dyfuzji klasterów w nieoświetlone wiązką próbną obszary komórki [40].

Przedstawione na Rys.10 d) i 11 d) dotyczą zmian koncentracji względnej kropelek w czasie pomiaru. Korzystając z filmów, zapisywanych pod czas eksperymentu za pomocą kamery CCD i magnetowidu (fragmenty jednego z nich pokazane są na Rys.4), możemy policzyć średnią ilość cząsteczek, znajdujących się w obszarze obrazu (Rys.12) gdy promień oraz koncentracja klasterów się ustabilizowały (Rys.10 a), d) i 11 a), d)). Na podstawie czego oszacować możemy wartość koncentracji bezwzględnej. Korzystając z wartości oszacowanej koncentracji bezwzględnej $N_{stab} \simeq 10692$ w momencie stabilizacji rozmiarów i koncentracji klasterów, możemy przeskalować czasową zależność koncentracji

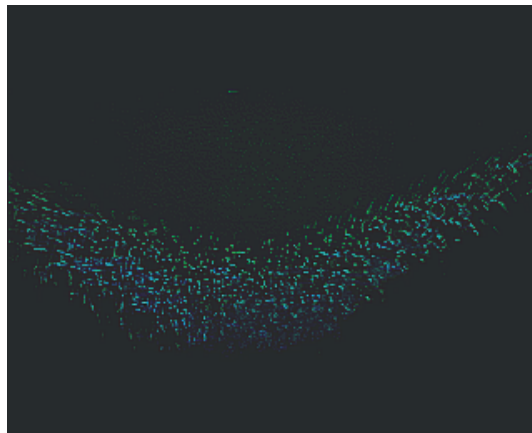
¹Zależności czasowe koncentracji względnej $N(t)$ pokazane na Rys.11 d) uzyskane zostały z wykorzystaniem zależności $R(t)$ i średniej wartości γ otrzymanych w ramach procedury numerycznej polegającej na minimalizacji rozrzutu współczynnika tłumienia (Rozdz. 4.2.2) po ich podstawieniu do procedury numerycznej polegającej na minimalizacji rozrzutu (względnej) koncentracji (Rozdz. 4.2.1).



Rysunek 10: Zestawienie wyników otrzymanych drogą dopasowania danych teoretycznych (teoria Mie) do danych eksperymentalnych procedurą numeryczną polegającą na minimalizacji rozrzutu (względnej) koncentracji (Rozdz. 4.2.1). Ciśnienie gazu buforującego: $P = 550 \text{ Torr}$, moc wiązki indukującej: 100 mW , moc wiązki próbnej: $1,2 \text{ mW}$.



Rysunek 11: Zestawienie wyników otrzymanych drogą dopasowania danych teoretycznych (teoria Mie) do danych eksperymentalnych za pomocą procedury numerycznej polegającej na minimalizacji rozrzutu współczynnika tłumienia (Rozdz. 4.2.2). Ciśnienie gazu buforującego: $P = 550 \text{ Torr}$, moc wiązki indukującej: 100 mW , moc wiązki próbnej: $1, 2 \text{ mW}$.



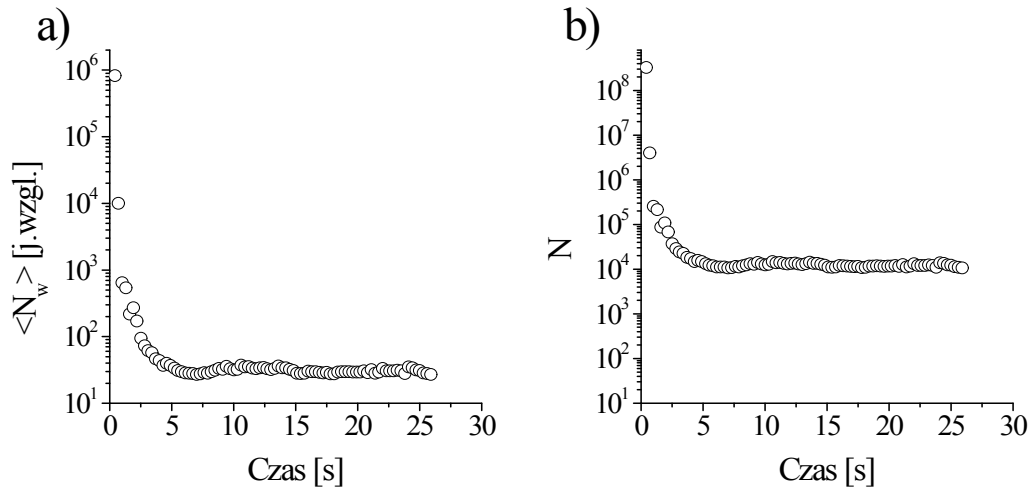
Rysunek 12: Fragment chmury kropelek sodowych, widziany kamerą CCD po upływie 20 sekund od momentu rozpoczęcia eksperymentu.

względnej, otrzymując w wyniku zależność czasową koncentracji bezwzględnej. Przykład takiej zależności przedstawiony jest na Rys.13. Jednak, na potrzeby analizy danych doświadczalnych wykorzystane zostały zależności od czasu koncentracji względnych; znajomość bezwzględnej koncentracji w przeprowadzonej analizie nie jest potrzebna.

W obszarze gwałtownych zmian względnej koncentracji, fluktuacje w otrzymanych wartościach promieni, a przede wszystkim współczynnika tłumienia γ (Rys.10 b) i 11 b)) są znacznie większe, niż w obszarze czasowym powolnych zmian oraz stabilizacji koncentracji i rozmiaru klasterów biorących udział w rozpraszaniu. W obszarze początkowej ewolucji szczególnie wartość γ podatna jest na niedopasowanie wielkości mierzonych do odpowiednich wielkości przewidzianych na podstawie teorii Mie. Miarą tego niedopasowania w poszczególnych metodach analizy danych są wielkości współczynników V_N (25) oraz V_γ (30) (Rys.10 c) i 11 c)).

W początkowym etapie obserwacji chmura jest bardzo gęsta, co może stwarzać warunki dla odbić wielokrotnych i wzajemnego przesłaniania się kropelek. Ponadto, w związku ze zmianą koncentracji o rzędy wielkości szybszej niż zmiany pozostałych parametrów (wynik obserwacji wizualnej oraz wynik analizy przedstawiony na Rys.10 oraz 11), opracowanie poprawnej, zbieżnej procedury fitującej było problemem samym w sobie. Wiązał się on również z faktem, że dla klasterów w początkowym etapie ewolucji (obszar małych promieni) natężenie światła o polaryzacji poziomej jest o rzędy wielkości mniejsze niż odpowiednie natężenie na polaryzacji pionowej (Rys.9). Przy wybranym zakresie (dokładności) pomiaru natężenia światła rozproszonego, która umożliwiła zbadanie całej zależności w jednym doświadczeniu, pomiar bliskich zeru wartości początkowych na polaryzacji poziomej prowadzi do dużych względnych błędów pomiarowych w tym obszarze. Teoria Mie przewiduje o rzędy mniejszą, ale zawsze niezerową numeryczną wartość tego natężenia w obszarze małych promieni.

Aby pokonać te trudności i konieczność ekstrapolacji danych do "zera" ($R(t \rightarrow 0) \rightarrow 0$)



Rysunek 13: Zależności czasowe koncentracji cząsteczek sodu w trakcie ewolucji chmury klastrowej: a) koncentracja względna (otrzymana z danych doświadczalnych za pomocą procedury numerycznej polegającej na minimalizacji rozrzutu współczynnika tłumienia (Rozdz. 4.2.2) oraz b) koncentracja bezwzględna (otrzymana w wyniku przeskalowania zależności czasowej koncentracji względnej). Ciśnienie gazu buforującego $P = 550 \text{ Torr}$, moc wiązki indukującej 120 mW , moc wiązki próbnej 1.2 mW .

(tak postępowano w pracy [26],[23]), procedury numeryczne zostały zbudowane w taki sposób, żeby poszukiwać średniej wartości promienia w danym momencie czasu w wąziutkim, zadanym zakresie promieni. Początkowe i końcowe wartości tego zakresu zmieniały się z czasem, ale wielkość zakresu zawsze pozostawała taka sama. W pierwotnej wersji procedury numerycznej [26] dopasowywanie danych eksperymentalnych do przewidywań teorii Mie dokonywane było dla pełnego zakresu możliwych promieni. Stosując tak zmodyfikowaną procedurę udało się znacznie obniżyć wartość współczynnika niedopasowania od 30% [26],[23] do 10-15% w tej pracy, przy jednoczesnym skróceniu czasu liczenia.

Dominującym błędem w wyznaczonych wielkościach jest błąd związany z powtarzalnością warunków w poszczególnych doświadczeniach danej serii pomiarowej. Na przykład, wiązka próbna nieco się przesuwała względem wiązki indukującej podczas zmiany polaryzacji wiązki próbnej w wyniku obrótu polaryzatora krystalicznego. Podobne przesunięcie względem wiązki indukującej powodowała zmiana długości fali wiązki próbnej (obrót elementu dyspersyjnego w laserze również przesuwa nieco wiązkę lasera). W celu wyeliminowania, a przynajmniej maksymalnego zmniejszenia błędu związanego z tym efektem, do układu eksperymentalnego wprowadzone zostały dwie diafragmy (szczegóły opisane są w Rozdz.2.3), które pozwalały na dokładne ustawienie wiązek laserowych względem siebie oraz względem obszaru w środku komory "heat-pipe" w każdym z pomiarów danej serii.

Innym z istotnych błędów jest błąd związany z niedopasowaniem modelu rozpraszania (teoria Mie) do warunków doświadczenia (szczególnie przy dużej koncentracji kropelek rozpraszających występować może rozproszenie wielokrotne na gęstej chmurze klasterowej), w tym przyjęcie funkcji dielektrycznej Drudego do opisu właściwości dielektrycznych klastrów sodowych. Ich pomocniczą, ale skuteczną miarą jest rozrzut wielkości współczynników V_N oraz V_γ . Wielkości te zdają też sprawę z błędów związanych ze zróżnicowaniem o rzędy wielkości wartości koncentracji klastrów, czy ze zróżnicowaniem wielkości mierzonych natężeń wiązek rozpraszanych w polaryzacjach ortogonalnych na różnych etapach ewolucji chmury klasterowej (dyskusja powyżej).

Z przeprowadzonej analizy wyników doświadczalnych wyznaczony został trudno mierzalny parametr, jakim jest wartość drudowskiego współczynnika tłumienia gazu elektronów swobodnych γ w sodzie. Wartość γ wyliczona została jako średnia wyników uzyskanych z danych doświadczalnych na podstawie działania procedur fitujących zbudowanych na podstawie metod opisanych w Rozdz. 4.2.1, 4.2.2. Wartości współczynnika tłumienia w poszczególnych seriach pomiarowych bardzo się różnią w początkowych chwilach czasu (Rys.11 b), 10 b)). Rozrzut ten spowodowany jest błędem łączącym w sobie błąd pomiarowy oraz błąd numeryczny (o czym mowa powyżej). Z wartości tego błędu zdają sprawy wartości współczynników niedopasowania w obu procedurach numerycznych, które wynoszą około 40%. Natomiast w obszarze stabilizacji koncentracji i rozmiaru obiektów rozpraszających współczynnik niedopasowania wraz ze współczynnikiem tłumienia także się stabilizują. Żeby uniknąć wpływu dużego błędu na oszacowanie wartości współczynnika tłumienia γ , wielkość ta była szacowana jako średnia arytmetyczna z wartości współczynników tłumienia wyliczonych z poszczególnych serii pomiarowych w obszarze stabilizacji rozmiaru i koncentracji obiektów rozpraszających. Za miarę błędu oszacowanej wartości γ przyjęte zostało odchylenie standardowe od wartości średniej.

Przedstawione wyniki pozwalają wyciągnąć następujące wnioski:

- wartość współczynnika tłumienia dla kropelek sodu wynosi 1 ± 0.1 eV (oszacowana wielkość błędu wynika z rozrzutu statystycznego tegoż współczynnika w obszarze stabilizacji rozmiaru i koncentracji względnej);
- W zakresie temperatur od 350 °C do 500 °C, w jakich powtarzano doświadczenia rozproszeniowe, nie stwierdzono zależności od temperatury wielkości współczynnika tłumienia (lub jest ona mniejsza od błędu pomiarowego).

5 Właściwości optyczne sferycznych nanocząstek sodu oraz srebra i złota: plazmony powierzchniowe

W roku 1907 J. Zenneck [41] pierwszy przeanalizował rozwiązania równań Maxwella związane z właściwościami "fal powierzchniowych". Są to pionowo (względem powierzchni)

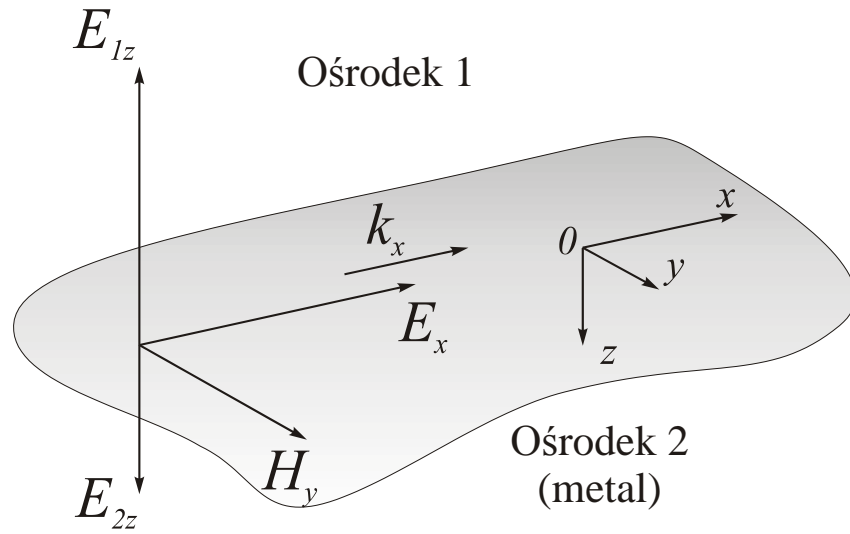
spolaryzowane fale płaskie, które propagują się na płaskiej granicy między dielektrykiem a rozciąglonym materiałem o właściwościach przewodzących. Gdy dynamiczna przewodność jest duża, taka fala posiada wektor Poyntinga prawie równoległy do granicy podziału. Amplituda takiej fali zanika wykładniczo w kierunku prostopadłym do granicy podziału, z różną stałą tłumienia w obu ośrodkach. Takie zanikanie amplitudy fali nie jest powiązane z absorpcją energii, ale jest cechą własną modów powierzchniowych. Można powiedzieć, że plazmony to fala elektromagnetyczna uwięziona na powierzchni na skutek jej oddziaływania ze swobodnymi elektronami powierzchniowymi. Wzbudzenie drgań plazmonowych zachodzi w warunkach oddziaływania z zewnętrznym polem elektromagnetycznym o odpowiedniej częstotliwości i momencie pędu. Rezonansowe oddziaływanie ładunku powierzchniowego oraz pola elektromagnetycznego fali świetlnej dają początek plazmonom powierzchniowym oraz ich unikatowym właściwościom.

Mówiąc o modach plazmonowych na powierzchni kulek mamy na myśli mody własne samozgodnych równań Maxwella układu metal-dielektryk w warunkach braku zewnętrznego pola elektromagnetycznego. Czasowa zależność amplitudy modów własnych scharakteryzowana jest zespolonymi częstotliwościami własnymi z częścią rzeczywistą definiującą częstotliwość oscylacji oraz częścią urojoną, definiującą tłumienie oscylującego ładunku elektrycznego.

W większości prac, dotyczących plazmonów powierzchniowych w cząstkach sferycznych, maksima w przekrojach czynnych na absorbcję lub rozpraszanie wynikające z przewidywań teorii Mie uważane są za przejawy drgań plazmonowych, chociaż teoria Mie nie operuje językiem drgań kolektywnych elektronów powierzchniowych. Szczególnym przypadkiem jest tak zwany rezonans Mie, który występuje w całkowitym przekroju czynnym na absorbcję dla cząsteczek o promieniu znacznie mniejszym od długości fali światła padającego (przybliżenie kwasistatyczne). W ramach rozważań kwasistatycznych można pokazać, że częstotliwość tego rezonansu przypada na wartość: $\omega = \omega_p/\sqrt{3}$ [39]. Jednak, posługiwanie się tym przybliżeniem w przypadku cząsteczek o promieniu porównywalnym lub większym od długości fali jest nieuzasadnione. Wówczas, położenie rezonansu plazmowego dla danej długości fali wiązki rozpraszanej staje się zależne od rozmiaru cząsteczki i może być znacznie przesunięte względem rezonansu Mie $\omega_p/\sqrt{3}$ [23], [3].

5.1 „Zagadnienie własne” dla rozciąglonej powierzchni płaskiej

Rozpatrzmy dwa rozciąglone ośrodki, które są scharakteryzowane funkcjami dielektrycznymi $\varepsilon_1(\omega)$ i $\varepsilon_2(\omega)$ z granicą przebiegającą wzdłuż płaszczyzny $z = 0$ (Rys.14) [42]. Będziemy poszukiwać rozwiązań równań Maxwella, które odpowiadają falom elektromagnetycznym propagującym się w kierunku $+x$ oraz ich amplitudzie znikającej wraz ze wzrostem $|z|$ [42] w kierunku normalnym do granicy ośrodków (Rys.14). Taka sytuacja może być opisana za pomocą zespolonego wektora falowego $\mathbf{k} = (k_x, 0, k_z)$, gdzie składowa



Rysunek 14: Fale elektromagnetyczne (plazmony powierzchniowe) na płaskiej powierzchni metalu drudowskiego; orientacja wektorów elektrycznego i magnetycznego dla fali propagującej się wzdłuż powierzchni w kierunku osi x .

k_x jest rzeczywista, a składowa k_z jest urojona. Dla tak wybranego wektora falowego równanie opisujące zachowanie fali powierzchniowej propagującej się wzdłuż powierzchni, dla prawidłowo wybranych znaków dla k_{z1} i k_{z2} tak by $\Psi_j \rightarrow 0$ przy $|z| \rightarrow \infty$, wygląda w sposób następujący:

$$\text{Re } \Psi_j = |\Psi_{0j}| \exp(-|k_{zj}| |z|) \cos(k_x x - \omega t), \quad j = 1, 2. \quad (33)$$

gdzie $j = 1$ dotyczy dielektryka, a $j = 2$ metalu (Rys.14). Oczywiście, k_x musi być takie same z obu stron powierzchni; inaczej nie da się spełnić warunków ciągłości składowych stycznych pól dla dowolnego x .

Można pokazać, że rozwiązanie w postaci (33) nie istnieje dla pola o polaryzacji typu TE (od ang. "transverse electric"; pole elektryczne jest prostopadłe względem normalnej do powierzchni), jednak może być zrealizowane dla fal typu TM (od ang. "transverse magnetic"; pole magnetyczne jest prostopadłe względem normalnej do powierzchni) przy odpowiednich warunkach.

Nieznikające składowe fali elektromagnetycznej typu TM to E_x , B_y , i E_{zj} ($j = 1, 2$). Korzystając z równania Maxwella $\nabla \cdot \mathbf{E} = 0$ dla obu ośrodków otrzymamy

$$k_x E_x = -k_{z1} E_{z1} = -k_{z2} E_{z2}. \quad (34)$$

Także, ponieważ $D_z(z)$ jest ciągle na powierzchni, to:

$$D(0) = \varepsilon_1 E_{z1} = \varepsilon_2 E_{z2}. \quad (35)$$

Z tych dwóch równań (34) i (35) wynika, że

$$\frac{k_{z1}}{\varepsilon_1} = \frac{k_{z2}}{\varepsilon_2}. \quad (36)$$

Dodatkowo, ponieważ równanie falowe ma być spełnione z obu stron powierzchni to,

$$k_{zj} = \sqrt{(k_0^2 \varepsilon_j - k_x^2)}, \quad j = 1, 2, \quad k_0 = \frac{\omega}{c}. \quad (37)$$

Podstawiając równanie (37) do równania (36) i rozwiązując go względem k_x otrzymujemy wyrażenie na k_x w postaci:

$$k_x = k_0 \sqrt{\frac{\varepsilon_1(\omega) \varepsilon_2(\omega)}{\varepsilon_1(\omega) + \varepsilon_2(\omega)}}. \quad (38)$$

Podstawiając równanie (38) do równania (37) znajdujemy:

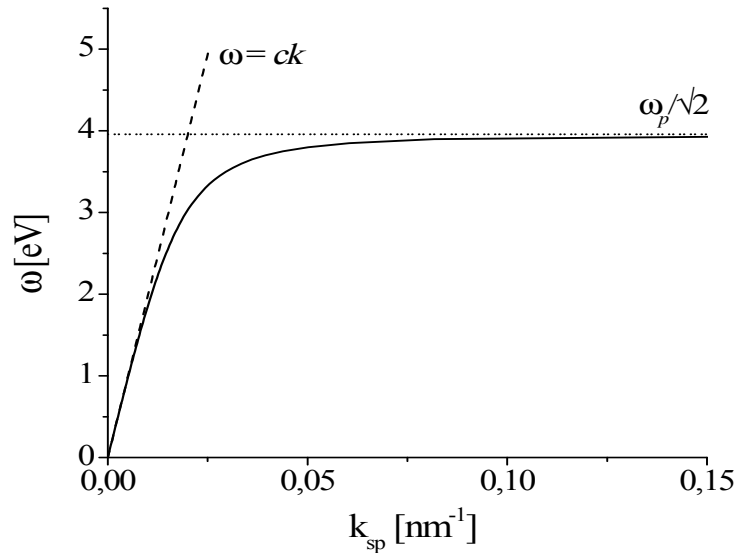
$$k_{zj} = k_0 \frac{\varepsilon_j(\omega)}{\sqrt{\varepsilon_1(\omega) + \varepsilon_2(\omega)}}. \quad (39)$$

Zastanówmy się teraz, jakie warunki muszą spełniać $\varepsilon_1(\omega)$ i $\varepsilon_2(\omega)$ by k_x było czysto rzeczywiste i jednocześnie k_{z1} i k_{z2} były czysto urojone i miały różne znaki (czyli by fale eksponencjalnie zanikały w obu ośrodkach). Dla uproszczenia założymy, że nie ma absorpcji, to znaczy że $\varepsilon_1(\omega)$ i $\varepsilon_2(\omega)$ są funkcjami rzeczywistymi. Wtedy z równań (38) i (39) wynika, że $\varepsilon_1(\omega)$ i $\varepsilon_2(\omega)$ muszą mieć różne znaki i że wartość absolutna ujemnej funkcji dielektrycznej musi być większa od wartości dodatniej funkcji dielektrycznej. Ośrodek z ujemną funkcją dielektryczną nazywa się powierzchniowo aktywny ("surface-wave active"). Czyli, żeby drgania powierzchniowe mogły się rozprzestrzeniać wzdłuż powierzchni, jeden z ośrodków musi znajdować się w stanie anomalnej dyspersji lub być np. metalem opisywanym funkcją Drudego (19). Wówczas spełniony musi być warunek: $1 < \omega_p^2/\omega^2$ (dla $\gamma = 0$). Ten wynik dotyczy różnych wzbudzeń elementarnych takich jak plazmony, polarytony, fonony, ekscytony i inne [43].

Przyjmijmy, że $\varepsilon_1(\omega) = 1$ i $\varepsilon_2(\omega) = 1 - \omega_p^2/\omega^2$ (dielektryczna funkcja Drudego z $\gamma = 0$ (19)). Ponieważ $\varepsilon_1 > 0$, to warunkiem istnienia plazmonów powierzchniowych jest $\varepsilon_2(\omega) < 0$ i $|\varepsilon_2(\omega)| > 1$, albo krócej, $\varepsilon_2(\omega) < -1$. Wtedy z równania (38) otrzymujemy związek dyspersyjny dla plazmonu powierzchniowego:

$$k_x = k_{sp} = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\omega^2 - \omega_p^2}{2\omega^2 - \omega_p^2}}. \quad (40)$$

Na Rys.15 narysowano tę zależność dla rozciąglej powierzchni sodu opisanego funkcją dielektryczną Drudego z parametrem $\omega_p = 5.6 \text{ eV}$. Dla małych częstości ω krzywą dyspersyjną przybliżyć można prostą linią. Krzywa monotonicznie rośnie aż do asymptoty dla $\omega = \omega_p/\sqrt{2}$, określanej dalej jako częstość rezonansowa plazmonu powierzchniowego dla powierzchni rozciąglej.



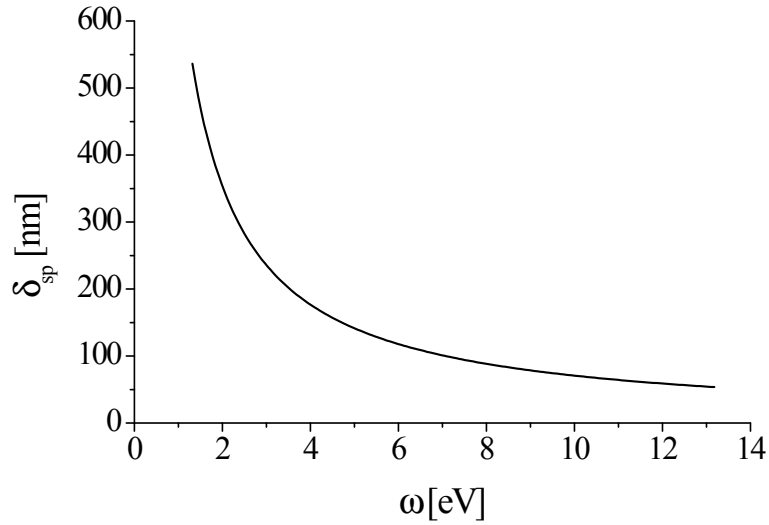
Rysunek 15: Zależności częstości od wektora falowego dla: fali propagującej się w próżni $\omega = ck$ (linia przerywana) oraz dla fali, propagującej się wzdłuż powierzchni metalu drudowskiego (linia ciągła) zgodnie z wyrażeniem (40) na przykładzie sodu ($\omega_p = 5.6 \text{ eV}$, $\gamma = 0 \text{ eV}$), $\varepsilon_1 = 1$.

Jeśli uwzględnić straty na absorpcję w metalu, funkcja dielektryczna $\varepsilon_2(\omega)$ staje się zespolona (dla funkcji Drudego (19) $\gamma \neq 0$). Wówczas wektor falowy plazmonu k_{sp} staje się zespolony: $k_{sp} = k'_{sp} + ik''_{sp}$, a propagacja plazmonu wzdłuż powierzchni podlega tłumieniu. Część urojona zespolonej liczby falowej k''_{sp} plazmonu powierzchniowego definiuje długość propagacji plazmonu wzdłuż powierzchni [44] δ_{sp} :

$$\delta_{sp} = \frac{1}{2k''_{sp}} = \frac{c}{\omega} \left(\frac{\varepsilon'_2 + \varepsilon_1}{\varepsilon'_2 \varepsilon_1} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{(\varepsilon'_2)^2}{\varepsilon''_2}, \quad (41)$$

gdzie ε'_2 i ε''_2 są odpowiednio częściami rzeczywistą i urojoną funkcji dielektrycznej: $\varepsilon_2 = \varepsilon'_2 + i\varepsilon''_2$.

Dla danego metalu długość drogi propagacji plazmonu powierzchniowego δ_{sp} jest funkcją częstości. Na Rys.16 narysowano tę zależność dla rozciąglej powierzchni sodu opisanego funkcją Drudego z parametrem $\omega_p = 5.6 \text{ eV}$ i współczynnikiem tłumienia $\gamma = 1 \text{ eV}$ (Rozdz. 4.2.3). Ze wzrostem częstości ω długość propagacji maleje: w zakresie częstości optycznych zmienia się w zakresie od $\sim 420 \text{ nm}$ do $\sim 230 \text{ nm}$.



Rysunek 16: Zależność długości propagacji plazmonu powierzchniowego δ_{sp} na powierzchni rozciąglej na przykładzie sodu ($\omega_p = 5.6 \text{ eV}$, $\gamma = 1 \text{ eV}$) zgodnie z wyrazem (41), $\epsilon_1 = 1$.

5.2 „Zagadnienie własne” dla powierzchni sferycznej

Rozpatrzmy teraz kulkę metalową umieszczoną w próżni i rozwiążmy zagadnienie własne [42] w oparciu o równania Maxwella.

Będziemy poszukiwać rozwiązań samozgodnych równań Maxwella, które będą spełnione na zewnątrz i wewnątrz kulki, z warunkami ciągłości na powierzchni sferycznej podobnie, jak miało to miejsce dla płaskiej powierzchni dzielącej metal i dielektryk w poprzednim rozdziale. Założmy więc że:

- nie ma pola padającego,
- zewnętrzna gęstość ładunku oraz prądu jest równa zero ($\rho_{ext} = 0$, $\mathbf{j}_{ext} = 0$),
- na powierzchni granicznej obowiązują warunki ciągłości składowych stycznych pola elektrycznego oraz magnetycznego,
- kula jest zbudowana z materiału niemagnetycznego ($\mu = 0$), czyli $\mathbf{B} = \mathbf{H}$.

Przy takich założeniach równania Maxwell’a dla pól elektrycznego i magnetycznego mogą być zapisane w postaci:

$$\nabla \times \mathbf{H} = \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t}, \quad (42)$$

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial t}, \quad (43)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{H} = 0, \quad (44)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{E} = 0. \quad (45)$$

Dla pól harmoniczných:

$$\mathbf{E}(r, \omega) = \mathbf{E}_0 e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)}, \quad (46)$$

$$\mathbf{H}(r, \omega) = \mathbf{H}_0 e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)}, \quad (47)$$

równania Maxwell'a redukują się w równania Helmholtz'a:

$$\nabla^2 \mathbf{E}(\mathbf{r}) + k^2 \mathbf{E}(\mathbf{r}), \quad (48a)$$

$$\nabla^2 \mathbf{H}(\mathbf{r}) + k^2 \mathbf{H}(\mathbf{r}), \quad (48b)$$

gdzie wewnątrz kulki $k = k_{in} = k_0 \sqrt{\varepsilon_{in}}$ i na zewnątrz kulki $k = k_{out} = k_0 \sqrt{\varepsilon_{out}}$, $k_0 = \frac{\omega}{c}$. Równaniom wektorowym (48a, 48b) odpowiada równanie skalarne $\nabla^2 \Psi + k^2 \Psi = 0$, rozwiązanie którego we współrzędnych sferycznych (r, θ, φ) jest dobrze znane:

$$\Psi_{lm}(r, \theta, \varphi) = Z_l(kr) Y_{lm}(\theta, \varphi),$$

gdzie: $l = 1, 2, \dots, m = 0, \pm 1, \dots, \pm l$;

$Y_{lm}(\theta, \varphi)$ są harmonikami sferycznymi;

$Z_l(kr)$ są sferycznymi funkcjami Bessela $j_l(k_{in}r)$ w środku kulki i sferycznymi funkcjami Hankela $h_l(k_{out}r)$ na zewnątrz kulki. Funkcje te wygodnie jest wyrazić przez funkcje cylindryczne:

$$j_l(z) = \sqrt{\frac{\pi}{2z}} J_{l+\frac{1}{2}}(z), \quad (49)$$

$$h_l(z) = j_l(z) - i \cdot n_l(z) = \sqrt{\frac{\pi}{2z}} H_{l+\frac{1}{2}}(z), \quad (50)$$

$$n_l(z) = \sqrt{\frac{\pi}{2z}} N_{l+\frac{1}{2}}(z), \quad (51)$$

gdzie $J_{l+\frac{1}{2}}(z)$, $N_{l+\frac{1}{2}}(z)$, $H_{l+\frac{1}{2}}(z)$ są standardowymi cylindrycznymi funkcjami Bessela, Neumanna i Hankela połówkowego rzędu [28].

Ze skalarnego rozwiązania Ψ_{lm} można [42] skonstruować dwa niezależne rozwiązania wektorowe, jedno ze znikającą radialną składową pola magnetycznego (odpowiednik rozwiązania TM na powierzchni płaskiej):

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = B_{lm}(1/k) \nabla \times \nabla \times (\mathbf{r} \psi_{lm}), \quad (52)$$

$$\mathbf{H}(\mathbf{r}) = B_{lm}(k/ik_0) \nabla \times (\mathbf{r} \psi_{lm}). \quad (53)$$

i drugie ze znikającą radialną składową pola elektrycznego (odpowiednik rozwiązania TE

na powierzchni płaskiej):

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = A_{lm} \nabla \times (\mathbf{r} \psi_{lm}), \quad (54)$$

$$\mathbf{H}(\mathbf{r}) = A_{lm} (1/k_0) \nabla \times \nabla \times (\mathbf{r} \psi_{lm}), \quad (55)$$

A_{lm} i B_{lm} są stałymi, które mają różne wartości w środku A_{lm}^{in} i B_{lm}^{in} i na zewnątrz A_{lm}^{out} i B_{lm}^{out} kuli. Rozwiązania (52, 53) z niezerową radialną składową pola elektrycznego $E_r \neq 0$ (transverse magnetic (TM) mode; pole magnetyczne jest poprzeczne względem normalnej do powierzchni) wyglądają w sposób następujący:

$$E_r(r, \theta, \phi) = \frac{B_{lm} l(l+1)}{(kr)} Z_l(kr) Y_{lm}(\theta, \phi), \quad (56a)$$

$$E_\theta(r, \theta, \phi) = \frac{B_{lm}}{(kr)} [kr Z_l(kr)]' \partial Y_{lm} / \partial \theta, \quad (56b)$$

$$E_\varphi(r, \theta, \phi) = \frac{B_{lm} im}{(kr \sin \theta)} [kr Z_l(kr)]' Y_{lm}(\theta, \phi), \quad (56c)$$

$$H_r(r, \theta, \phi) = 0, \quad (56d)$$

$$H_\theta(r, \theta, \phi) = B_{lm} \sqrt{\varepsilon(\omega)} \frac{m}{\sin \theta} Z_l(kr) Y_{lm}(\theta, \phi), \quad (56e)$$

$$H_\varphi(r, \theta, \phi) = i B_{lm} \sqrt{\varepsilon(\omega)} Z_l(kr) \partial Y_{lm} / \partial \theta. \quad (56f)$$

Wyrazy dla rozwiązania ortogonalnego z $E_r = 0$ otrzymują się z równań (54, 55). Rozwiązania te nazywane są poprzeczną falą elektryczną (transverse electric (TE) mode, pole elektryczne jest poprzeczne względem normalnej do powierzchni) i wyglądają w sposób następujący:

$$E_r(r, \theta, \phi) = 0, \quad (57a)$$

$$E_\theta(r, \theta, \phi) = A_{lm} \frac{im}{\sin \theta} Z_l(kr) Y_{lm}(\theta, \phi), \quad (57b)$$

$$E_\varphi(r, \theta, \phi) = -A_{lm} Z_l(kr) \partial Y_{lm} / \partial \theta, \quad (57c)$$

$$H_r(r, \theta, \phi) = -i A_{lm} \frac{l(l+1)}{k_0 r} Z_l(kr) Y_{lm}(\theta, \phi), \quad (57d)$$

$$H_\theta(r, \theta, \phi) = -i A_{lm} \frac{1}{k_0 r} [kr Z_l(kr)]' \partial Y_{lm} / \partial \theta, \quad (57e)$$

$$H_\varphi(r, \theta, \phi) = A_{lm} \frac{m}{(k_0 r \sin \theta)} [kr Z_l(kr)]' Y_{lm}(\theta, \phi). \quad (57f)$$

„'” oznacza różniczkowanie po odpowiednim argumentcie, którym jest $k_{in} r$ wewnątrz i $k_{out} r$ na zewnątrz kuli.

Dla modu TM z ciągłości składowej stycznej pola elektrycznego (ciągłość E_θ oraz E_φ) na powierzchni kuli ($r = R$) wynika warunek:

$$\frac{B_{lm}^{in}}{(k_{in} R)} [k_{in} R j_l(k_{in} R)]' = \frac{B_{lm}^{out}}{(k_{out} R)} [k_{out} R h_l(k_{out} R)]', \quad (58)$$

zaś z ciągłości składowej stycznej pola magnetycznego (ciągłość H_θ oraz H_φ) na powierzchni kuli ($r = R$) wynika warunek:

$$B_{lm}^{in} \sqrt{\varepsilon_{in}} j_l(k_{in} R) = B_{lm}^{out} \sqrt{\varepsilon_{out}} h_l(k_{out} R), \quad (59)$$

gdzie liczby falowe k_{in} i k_{out} wynoszą odpowiednio:

$$k_{in} = \frac{\omega}{c} \sqrt{\varepsilon_{in}}, \quad (60)$$

$$k_{out} = \frac{\omega}{c} \sqrt{\varepsilon_{out}} = k_{in} \frac{\sqrt{\varepsilon_{out}}}{\sqrt{\varepsilon_{in}}}. \quad (61)$$

Warunek ciągłości dla modu TM ma nietrywialne rozwiązania (niezerowe współczynniki B_{lm}) tylko wtedy, gdy spełniony jest warunek:

$$\frac{[k_{in} R j_l(k_{in} R)]'}{\varepsilon_{in} j_l(k_{in} R)} = \frac{[k_{out} R h_l(k_{out} R)]'}{\varepsilon_{out} h_l(k_{out} R)}. \quad (62)$$

Podobnie jak dla TM modu, z warunków ciągłości składowych stycznych pól elektrycznego i magnetycznego możemy zapisać związek dyspersyjny dla TE modu:

$$\frac{[k_{in} R j_l(k_{in} R)]'}{j_l(k_{in} R)} = \frac{[k_{out} R h_l(k_{out} R)]'}{h_l(k_{out} R)}. \quad (63)$$

Korzystając z funkcji Riccatiego-Bessela:

$$\psi_l(z) = z \cdot j_l(z), \quad (64)$$

$$\chi_l(z) = z \cdot n_l(z),$$

$$\xi_l(z) = z \cdot h_l^{(1)}(z),$$

związki (62),(63) można zapisać w bardziej zwartej formie:

$$\sqrt{\varepsilon_{in}} \xi_l'(k_{out} R) \psi_l(k_{in} R) - \sqrt{\varepsilon_{out}} \xi_l(k_{out} R) \psi_l'(k_{in} R) = 0, \quad (65)$$

$$\sqrt{\varepsilon_{in}} \xi_l(k_{out} R) \psi_l'(k_{in} R) - \sqrt{\varepsilon_{out}} \xi_l'(k_{out} R) \psi_l(k_{in} R) = 0. \quad (66)$$

Rozpatrzmy cechy tych związków w zakresie częstości, dla których $\varepsilon_{in}(\omega) < 0$.

Związek (66) (dla modu TE) nie ma rozwiązań w interesującym nas zakresie częstości ([42], [3], [35]), zaś związek (65) (dla modu TM) posiada rozwiązania nakładające warunki na liczby falowe (60) i (61) poprzez warunki na częstości ω . Jeśli kulka jest metalem drudowskim ($\varepsilon_{in}(\omega) = \varepsilon_D(\omega)$) warunek (65) jest spełniony dla pól o częstościach zespolonych $\Omega_l(R) = \omega_l'(R) + i \cdot \omega_l''(R)$.

Dalsze rozdziały tej pracy poświęcone będą kontynuacji i rozwinięciu prac [3], [45].

Część interpretacyjna poświęcona będzie pogłębieniu analizy wartości własnych $\Omega_l(R)$ (w szczególności problemowi minimalnego promienia kulki, której jeszcze można przypisać wartości własne $\Omega_l(R)$). Plazmonami powierzchniowymi w kulkach (sferycznych klasterach, cząstkach, kroplach) metalowych nazywamy w tej pracy kolektywne oscylacje elektronów powierzchniowych i stowarzyszone z nimi oscylacje pól elektromagnetycznych o polaryzacji TM, zdefiniowane równaniem (65) (dyskusja w Rozdz. 5.2.2). Podobnie jak wartości własne $\Omega_l(R)$ charakteryzują własności materiałowe obiektu sferycznego o skończonej powierzchni (objętości) w czasie, liczby falowe dla takich częstości zespolonych (dyskusja w Rozdz. 5.2.2 i 5.2.3) $k_{in}(R)$ i $k_{out}(R)$ (60, 61) charakteryzują własności przestrzenne plazmonów powierzchniowych na sferze o promieniu R . Ich analiza jest oryginalnym wkładem tej pracy w głębsze rozumienie i poznanie własności plazmonów w sferycznych cząstkach metalowych.

Takie rozumienie plazmonów w oczywisty sposób różni się od rozumienia często prezentowanego w pracach szczegółowych (np. [46]) czy nielicznych opracowaniach książkowych (np. [39], [47]), w których dipolowe oscylacje plazmonowe przedstawiane są jako oscylacje kulki elektronów swobodnych względem dodatnio naładowanej kulki (jony i pozostałe elektrony) w zewnętrznym polu kwazistatycznym (zakłada się, że kulka znajduje się w polu o stałym przestrzennie natężeniu). Taki przybliżony model ma liczne braki: nie pozwala uwzględnić zależności częstości rezonansowych kulki od promienia, w ogóle nie uwzględnia istnienia tłumienia radiacyjnego kolektywnych oscylacji ładunków. Przemieszczenie kulki elektronów swobodnych względem dodatniej kulki tła produkuje gęstość ładunku objętościowego w obszarach niepokrywania się kulek (w obszarach tych dywergencja pola elektrycznego (45) różni się od zera: $\nabla \cdot \mathbf{E} = \rho/\varepsilon_0 \neq 0$, zaś w obszarach pokrywania się kulek i obszarach przestrzeni poza kulkami jest zerowa: $\nabla \cdot \mathbf{E} = 0$). Takie modelowanie sprawia, że próby wyjścia z analizą poza obszar kwazistatyczny są niespójne, jak to będzie dyskutowane w dalszej części pracy.

5.2.1 Częstości oscylacji i prędkości tłumienia radiacyjnego plazmonów dla sferycznych nanocząstek sodowych

W poprzednim rozdziale przedstawione zostało sformułowanie zagadnienia własnego dla kulki metalowej umieszczonej w próżni. Podstawą naszych dalszych rozważań jest wniosek, że związek dyspersyjny (65) nakłada warunki na częstości własne pól elektromagnetycznych modu TM. Powodem pojawienia się częstości własnych jest przestrzenne ograniczenie gazu elektronowego, który w modelu Drudego dla rozciąglej, nieskończonej próbki jest gazem elektronów swobodnych.

Celem przeprowadzonych prac było znalezienie częstości własnych i prędkości tłumienia oscylacji plazmonów w funkcji promienia kuli zbudowanej z metalu drudowskiego oraz pogłębienie zrozumienia znaczenia tych wielkości, oraz przejawów drgań plazmonowych w wielkościach mierzonych w przeprowadzonym doświadczeniu rozproszeniowym. Po-

nieważ sód jest metalem najlepiej spełniającym założenia modelu gazu elektronowego Drudego, posłuży on jako modelowy pierwiastek dla dyskusji cech plazmonów w sferycznych cząstkach metali prostych.

Zwróćmy uwagę, że związek dyspersyjny (65) składa się z kombinacji funkcji specjalnych Bessela i Hankela od argumentu zespolonego i ich pochodnych. Do argumentu funkcji Bessela wchodzi współczynnik załamania kuli $n = \sqrt{\varepsilon_{in}}$, który nawet w warunkach zaniedbywalnego tłumienia ($\gamma = 0$) dla częstości pola $\omega \ll \omega_p$ jest zespolony. Dodatkowo, funkcje Hankel'a są funkcjami zespolonymi i posiadają osobliwość w początku układu współrzędnych. Osobliwe zachowanie się funkcji Hankela dla argumentów rzeczywistych dążących do małych wartości jest dobrze znane, wartości tej funkcji dążą do nieskończoności [48] tym szybciej, im wyższy jest rząd l tej funkcji. Zespoloność argumentów analizowanych funkcji stanowi dodatkową komplikację rachunkową.

Równania typu (65) nie daje się rozwiązać analitycznie. Jednak bogactwo istniejących na dzień dzisiejszy metod numerycznych oraz oprogramowania matematycznego pozwala na rozwiązywanie numeryczne podobnych równań. Na potrzeby niniejszej pracy wykorzystany został program Mathcad. Funkcje Ricatti-Bessel'a pierwszego i drugiego typu dla $l = 0$ i 1 były zadane w postaci (12, 13), a ich pochodne po argumentcie:

$$\psi'_0(z) = \cos(z), \quad \psi'_1(z) = \left(1 - \frac{1}{z^2}\right) \sin(z) + \frac{1}{z} \cos(z), \quad (67)$$

$$\chi'_0(z) = -\sin(z), \quad \chi'_1(z) = \left(1 - \frac{1}{z^2}\right) \cos(z) - \frac{1}{z} \sin(z). \quad (68)$$

Funkcje i pochodne wyższych rzędów były obliczane według związków rekurencyjnych (10, 11) [49],[50].

Do rozwiązania związku dyspersyjnego (65) skorzystano z funkcji *root* programu Mathcad, która pozwala na numeryczne rozwiązywanie równań typu $f(x) = 0$ dla argumentu zespolonego metodą siecznych. Metoda ta polega na odnajdowaniu numerycznych rozwiązań równania znając przybliżoną wartość argumentu, w okolicach której może się znajdować wartość właściwa. Metoda ta jest na tyle skuteczna, że pozwala znaleźć rozwiązania równania z zadaną dokładnością dość szybko i bez komplikacji związanej z procedurą wyliczania pochodnych funkcji, jak to jest na przykład w metodzie Newtona. Metoda Newtona jest metodą o kwadratowej szybkości zbieżności i jest uważana za jedną z dokładniejszych metod numerycznego rozwiązania równań. Metoda siecznych wymaga co prawda większej liczby iteracji, by osiągnąć taką samą dokładność liczenia, ale kolejne jej kroki można wykonać szybciej [51]. Algorytm metody Newtona wymaga więcej czasu, gdyż polega na wyliczeniu nie tylko wartości samych funkcji, ale i ich pochodnych na każdym kroku iteracji, podczas gdy metoda siecznych korzysta wyłącznie z wyliczonych wartości samych funkcji. Tak więc używając metodę siecznych (funkcja *root* pakietu Mathcad), nie tracimy na dokładności ani na czasie liczenia.

Warto zauważyć, że $\Omega_l(R)$ i R z osobna nie są argumentami funkcji Bessela i Han-

kela tworzących związek dyspersyjny (65); argumenty tych funkcji zawierają iloczyny tych wielkości. Ponadto w równaniach (60, 61, 65) argumenty funkcji Bessela i Hankela różni czynnik $n_{in(out)} = \sqrt{\varepsilon_{in(out)}}$, (dla funkcji Bessela wynosi $n_{in} = \sqrt{\varepsilon_{in}}$ i jest zespoloną funkcją częstości ω , dla funkcji Hankela w rachunkach przyjęto $n_{out} = 1$). Przy ustalonym promieniu R , jedyną zmienną funkcji Bessela i Hankela pozostaje wielkość ω , względem której rozwiązuje się całe zagadnienie w poszczególnych rzędach l . Oznaczmy lewą część związku dyspersyjnego (65) jako $D(Z_l)$:

$$D(Z_l) = \sqrt{\varepsilon_{in}(\omega)} \xi_l'(k_{out}(\omega)R) \psi_l(k_{in}(\omega)R) - \sqrt{\varepsilon_{out}} \xi_l(k_{out}(\omega)R) \psi_l'(k_{in}(\omega)R). \quad (69)$$

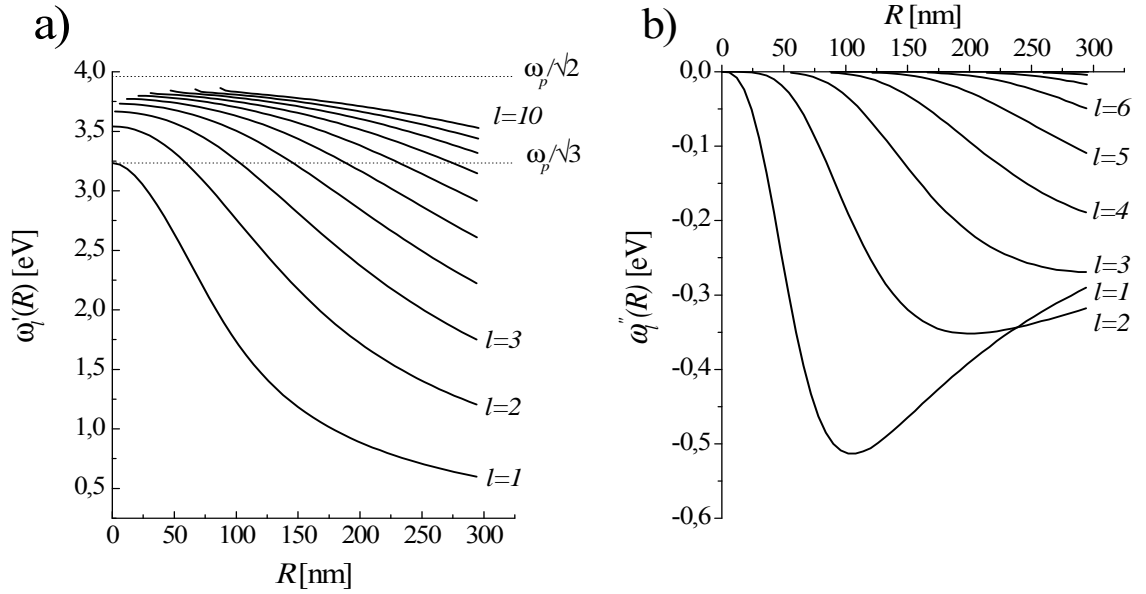
Funkcja $D(Z_l)$ spełnia warunek $D(Z_l) = 0$ dla zespolonych wartości $\omega = \Omega_l$ zależnych od promienia:

$$\Omega_l(R) = \omega_l'(R) + i \cdot \omega_l''(R), \quad (70)$$

której wartości wyliczone zostały przy ustalonym promieniu $R = R_i$. Zadając kolejno promienie R_i o wartości z przedziału $0 < R < 300 \text{ nm}$ z krokiem, na przykład $\Delta R = 2 \text{ nm}$, znajdujemy poszukiwaną przez nas zależność $\Omega_l(R_i)$ w jej części rzeczywistej $\omega_l'(R)$ i urojonej $\omega_l''(R)$. Górny przedział zakresu promieni w obliczeniach wybrany został tak, by średnice kulek były porównywalne z długością fal optycznych. Tak więc funkcję $D(Z_l)$ spełniającą warunek $D(Z_l) = 0$ traktujemy jako funkcję argumentu zespolonego, który jest uwikłaną funkcją promienia kulki oraz zespolonej częstości Ω_l zależnej od promienia: $D(Z_l) = D(\Omega_l(R_i), R_i) = D(R_i)$.

Największą trudność stanowiło znalezienie pierwszego przybliżonego rozwiązania związku dyspersyjnego, od którego mogła wystartować metoda siecznych w poszukiwaniu właściwych wartości $\Omega_l(R)$ (70). Poszukiwane były takie zespolone wartości $\Omega_l(R)$, które spełniają związek dyspersyjny (65) i posiadają część rzeczywistą ω_l' w przedziale częstości od $\omega_p/\sqrt{3}$ odpowiadającej rezonansowi Mie, do $\omega_p/\sqrt{2}$, odpowiadającej częstości plazmowej rozciąglej powierzchni metalowej, zaś część urojona ω_l'' jest ujemna. Wyniki takiego eksperymentu numerycznego przedstawione są na Rys.17 a), b) w funkcji rozmiaru kuli R w przedziale od $R_{\min,l}$ (o którym mowa w następnym rozdziale) do $R = 300 \text{ nm}$ (wybrano arbitralnie, ale tak, by średnica kulki porównywalna była z długością fali świetlnej) dla $\gamma = 0$ i $l = 1, 2, 3, \dots, 10$.

Otrzymane wartości własne kulki $\Omega_l(R)$ o danych właściwościach optycznych i danym promieniu) charakteryzują kulkę jako taką (stanowią jej cechę "intrinsic") oraz jej rezonansową odpowiedź w oddziaływaniu z zewnętrznym polem elektromagnetycznym. Podobnie częstość rezonansowa układu elektrycznego RLC charakteryzuje odpowiedź tego układu na przyłożone pole elektryczne. Wyjściowe równania Maxwella (42-45) są równaniami samozgodnymi ze znikającą dywergencją pola. Oznacza to znikanie gęstości ładunku



Rysunek 17: a) Częstości multipłowych oscylacji plazmonowych $\omega'_l(R)$ i b) szybkości tłumienia radiacyjnego $\omega''_l(R)$ ($\gamma = 0$) tych oscylacji w funkcji promienia kulki sodowej.

przestrzennego $\rho = 0$. W braku pól zewnętrznych źródłem pola mogą być jedynie kolektywne oscylacje ładunku powierzchniowego o częstości $\omega'_l(R)$ zależnej od rozmiaru cząstki. Oscylacje te są tłumione w czasie podobnie jak same pola, a więc czas życia takich drgań wynosi $\tau = 1/\nu''_l(R)$, gdzie $\nu''_l(R)$ jest częstotliwością wyrażoną w $[s^{-1}]$ wynikającą z $\omega''_l(R) = h\nu''_l(R)$ (częstości $\Omega_l(R)$, $\omega'_l(R)$, $\omega''_l(R)$ i ω dla ułatwienia rachunków wyrażone są w eV^2).

Zależność od czasu pól elektromagnetycznych związana z plazmonami o danej polowości zgodnie z (46, 47) dla $\omega = \Omega_l(R)$ zapisać można (w konwencji zespolonej):

$$\Psi_l(t) = \Psi_0 e^{-i\Omega_l t}.$$

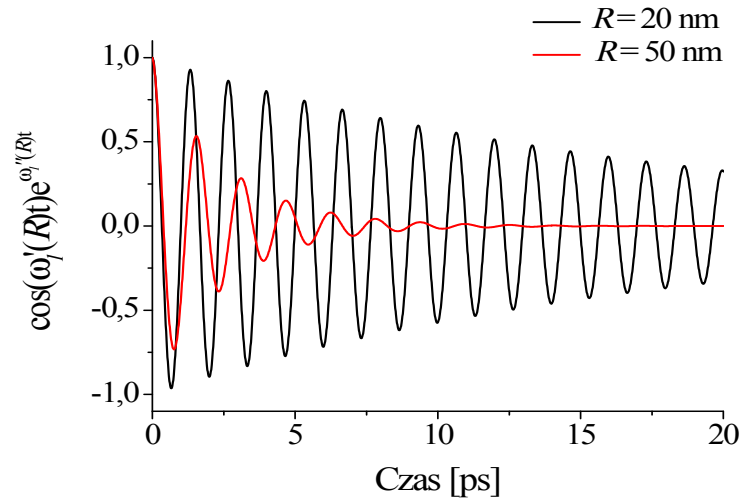
Wracając do konwencji rzeczywistej:

$$\Psi_l(t) = \text{Re}[e^{-i\Omega_l(R)t}] = \cos(\omega'_l(R)t) \cdot e^{\omega''_l(R)t}. \quad (71)$$

Rys.18 pokazuje, jak szybkie jest tłumienie radiacyjne ($\gamma = 0$) oscylacji plazmonów dipolowych ($l = 1$) dla kulek sodowych o wybranych promieniach $R = 20$ i $R = 50$ nm. Zależność ta demonstruje, że oscylujący ładunek powierzchniowy (przy braku pola

²Przejsie od $[s^{-1}]$ do $[eV]$ i z powrotem odbywało się według wzoru: $\omega = \nu h/2\pi e$, gdzie ν - jest częstotliwością wyrażoną w $[s^{-1}]$; ω - jest częstością wyrażoną w $[eV]$; $h = 2\pi\hbar$ - stała Plancka; e - ładunek elektronu.

wymuszającego oscylacje) traci energię wskutek radiacji; kuleczka ze wzbudzonym plazmonem powierzchniowym zachowuje się jak promieniująca antena. W przedziale najmniejszych promieni - im większy jest promień kulki, tym tłumienie jest silniejsze. W ogólności jednak (zgodnie z wynikami przedstawionymi na Rys.17 a), b), prędkość tłumienia nie jest monotoniczną funkcją rozmiaru kulki.

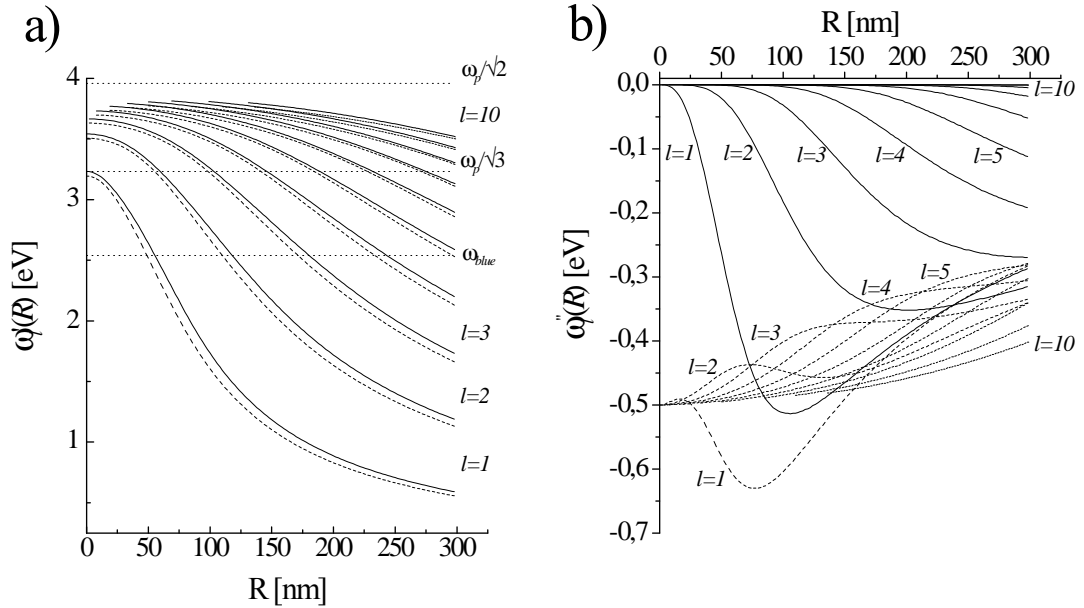


Rysunek 18: Ilustracja prędkości tłumienia dipolowych ($l = 1$) oscylacji plazmonowych na przykładzie kulek sodowych umieszczonych w próżni dla $R = 20 \text{ nm}$ i $R = 50 \text{ nm}$.

5.2.2 Wpływ tłumienia ruchu elektronów na częstość oscylacji i tłumienie radiacyjne plazmonów

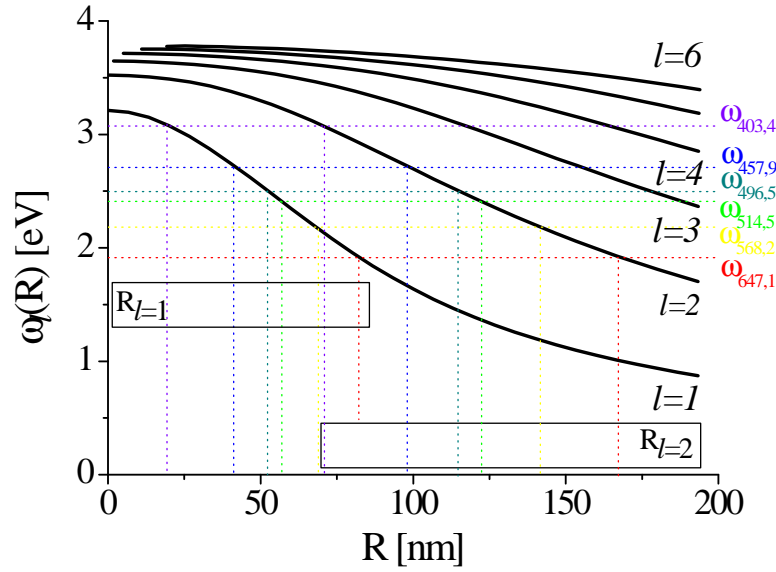
W poprzednich rozdziałach niniejszej pracy zależności wartości częstości oraz szybkości tłumienia drgań plazmonowych w kulce sodowej (Rys.17) liczone były przy założeniu, że współczynnik tłumienia drgań gazu elektronów swobodnych jest równy zero ($\gamma = 0$), dla funkcji dielektrycznej Drudego w postaci: $\varepsilon_D = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}$. Przy tak wybranej funkcji dielektrycznej (jak już mówiono w poprzednim rozdziale) część urojona $\omega_l''(R)$ wartości własnych $\Omega_l(R) = \omega_l'(R) + i\omega_l''(R)$ odpowiada za tłumienie *radiacyjne* plazmonów powierzchniowych w czasie (Rys.18). Natomiast w rzeczywistości, współczynnik tłumienia drgań gazu elektronów swobodnych nie jest zerowy: na przykład otrzymany z danych doświadczalnych dla kropelek sodowych (Rozdz. 4.2) wynosi $\gamma = 1 \text{ eV}$. Zależności wartości własnych od promienia z uwzględnieniem wartości współczynnika tłumienia ruchu gazu elektronów swobodnych pokazane są na Rys.19 a), b). Widać, że części rzeczywiste wartości własnych $\omega_l'(R)$ dla poszczególnych modów l (częstości oscylacji plazmonów multipolowych) są nieznacznie modyfikowane przez współczynnik tłumienia drgań gazu elektronów swobodnych. Natomiast, wartości części urojonych $\omega_l''(R)$ po uwzględnieniu tłumienia zmieniają się dra-

stycznie; prędkość tłumienia wzbudzanych na powierzchni kuli oscylacji plazmonowych jest splotem tłumienia radiacyjnego i tłumienia ruchu elektronów swobodnych.



Rysunek 19: Zależności od promienia: a) częstości własnych oraz b) szybkość tłumienia oscylacji plazmonowych dla kulki sodowej wyliczone numerycznie dla $\gamma = 0$ eV (tłumienie oscylacji plazmonowych jest czysto radiacyjne) - linia ciągła oraz dla $\gamma = 1$ eV - linia przerywana (wartość γ otrzymana z danych doświadczalnych).

Eksperyment rozproszeniowy w ramach niniejszej pracy wykonano z użyciem światła laserowego o częstościach dobranych tak, by możliwe było rezonansowe wzbudzenie oscylacji plazmonowych w kropelkach (kulkach) sodu. Jak wykazała analiza danych doświadczalnych (Rozdz.4.2) współczynnik tłumienia ruchu elektronów swobodnych w sodzie wynosi $\gamma = 1$ eV. Na Rys.20 pokazane są wyliczone wartości częstości własnych oscylacji plazmonowych z uwzględnieniem otrzymanej wartości współczynnika $\gamma = 1$ eV. Z rysunku wynika że, na przykład dla długości fali wiązki próbnej 496.5 nm, której odpowiada częstość $\omega = 2.49$ eV można spodziewać się rezonansowego wzbudzenia dipolowych ($l = 1$) oraz kwadrupolowych ($l = 2$) oscylacji plazmonowych na powierzchni kropelek sodowych, gdy osiągają one odpowiednie rozmiary: $R_{l=1} \simeq 53$ nm (plazmon dipolowy) oraz $R_{l=2} \simeq 120$ nm (plazmon kwadrupolowy).



Rysunek 20: Wartości własne drgań plazmonowych w funkcji promienia kulki sodowej dla współczynnika tłumienia drgań gazu elektronów swobodnych $\gamma = 1 \text{ eV}$ (Rozdz. 4.2) oraz częstości fali elektromagnetycznej wiązki próbnej użytej w doświadczeniu.

5.2.3 Przestrzenne charakterystyki plazmonów

Przyjrzyjmy się otrzymanym związkom dyspersji, czyli związkom "liczb falowych" z częstościami plazmonów. Dla częstości własnych $\Omega_l(R)$ (Rys.17) liczby falowe k_{out} i k_{in} (60, 61) stają się liczbami zespolonymi zależnymi od rozmiaru kulki:

$$k_{l,out}(R) = \frac{\Omega_l(R)}{c} = k'_{l,out}(R) + ik''_{l,out}(R), \quad (72)$$

$$k_{l,in}(R) = \sqrt{\varepsilon(\Omega_l(R))} \frac{\Omega_l(R)}{c} = k'_{l,in}(R) + ik''_{l,in}(R). \quad (73)$$

Podobnie jak częstości własne $\Omega_l(R)$ charakteryzują oscylacje czasowe i tłumienie oscylacji ładunku powierzchniowego metalu o elektronach swobodnych ograniczonego sferą w dziedzinie *czasu*, wielkości $k_{l,out}(R)$ i $k_{l,in}(R)$ (72, 73) charakteryzują własności *przestrzenne* tych obiektów na sferze o promieniu R . Zostały one określone przez warunki ciągłości odpowiednich składowych pól modu TM na powierzchni kulki (58, 59).

Jednakowoż zespolone "liczby falowe" dla modu TM pola elektromagnetycznego nie posiadają tak prostej interpretacji, jak to ma miejsce dla fali przestrzennie periodycznej. Ich rolę w przestrzennych charakterystykach powierzchniowych pól (dla $r = R$) określają odpowiednie funkcje Hankela (i ich pochodne) na powierzchni kulki od strony dielektryka i funkcje Bessela (i ich pochodne) na powierzchni kulki od strony metalu. Przez analogię

do plazmonu na płaskiej powierzchni (Rozdz. 5.1) ich części rzeczywiste:

$$k'_{l,in}(R) = \operatorname{Re}\left(\sqrt{\varepsilon(\Omega_l(R))}\frac{\Omega_l(R)}{c}\right), \quad (74)$$

$$k'_{l,out}(R) = \operatorname{Re}\frac{\Omega_l(R)}{c} = \frac{\omega'_l(R)}{c}, \quad (75)$$

opisują ich przestrzenną propagację, zaś części urojone:

$$k''_{l,in}(R) = \operatorname{Im}\left(\sqrt{\varepsilon(\Omega_l(R))}\frac{\Omega_l(R)}{c}\right), \quad (76)$$

$$k''_{l,out}(R) = \operatorname{Im}\frac{\Omega_l(R)}{c} = \frac{\omega''_l(R)}{c}, \quad (77)$$

zanik w przestrzeni w miarę propagacji.

Spróbujmy jednak zorientować się w skali zmienności przestrzennej argumentów tych funkcji w porównaniu z rozmiarami kulki.

Argumenty funkcji Bessela $j_l(z)$ oraz Hankela $h_l^{(1)}(z)$ (65) (czy funkcji Riccati-Bessela $\psi_l(z)$ i $\xi_l(z)$ (62)) w związkach dyspersji wynoszą odpowiednio:

$$z_{B,l}(R) = k_{l,in}(R)R, \quad (78)$$

$$z_{H,l}(R) = k_{l,out}(R)R \quad (79)$$

Części rzeczywistej i urojonej argumentów funkcji Bessela można przypisać prostą zależność "geometryczną", wiążącą odpowiednie miary długości $\lambda_{l,out}$ i $d_{l,out}$ z promieniem kulki R (lub jej obwodem). Wykorzystując związki (60, 61), możemy napisać:

$$\operatorname{Re}(z_{B,l}(R)) = k'_{l,in}(R)R = \frac{\omega'_l(R)}{c}R = \frac{2\pi R}{\lambda_{l,in}}, \quad (80)$$

$$|\operatorname{Im}(z_{B,l}(R))| = |k''_{l,in}(R)|R = \frac{|\omega''_l(R)|}{c}R = \frac{2\pi R}{d_{l,in}}. \quad (81)$$

Podobne wielkości można zdefiniować dla części rzeczywistej i urojonej argumentów funkcji Hankela:

$$\operatorname{Re}(z_{H,l}(R)) = k'_{l,out}(R)R = \frac{2\pi R}{\lambda_{l,out}}, \quad (82)$$

$$|\operatorname{Im}(z_{H,l}(R))| = |k''_{l,out}(R)|R = \frac{2\pi R}{d_{l,out}}. \quad (83)$$

Korzystając z wyrazów (41), (oraz (81) i (83)) podobnie jak dla płaskiej powierzchni ([44], Rozdz.5.1) możemy zdefiniować "długości propagacji" plazmonu na zewnątrz i wewnątrz kuli w postaci:

$$\delta_{l,in} = \frac{1}{2k''_{in}}, \quad (84)$$

$$\delta_{l,out} = \frac{1}{2k''_{out}}, \quad (85)$$

które łatwo potrafimy wyliczyć z wielkości części rzeczywistych i urojonych funkcji Bessela i Hankela, które już mamy policzone dla celów związanych z rozwiązaniami zagadnienia własnego:

$$\delta_{l,in} = \frac{R}{2 \operatorname{Im}(z_{B,l}(R))}, \quad (86)$$

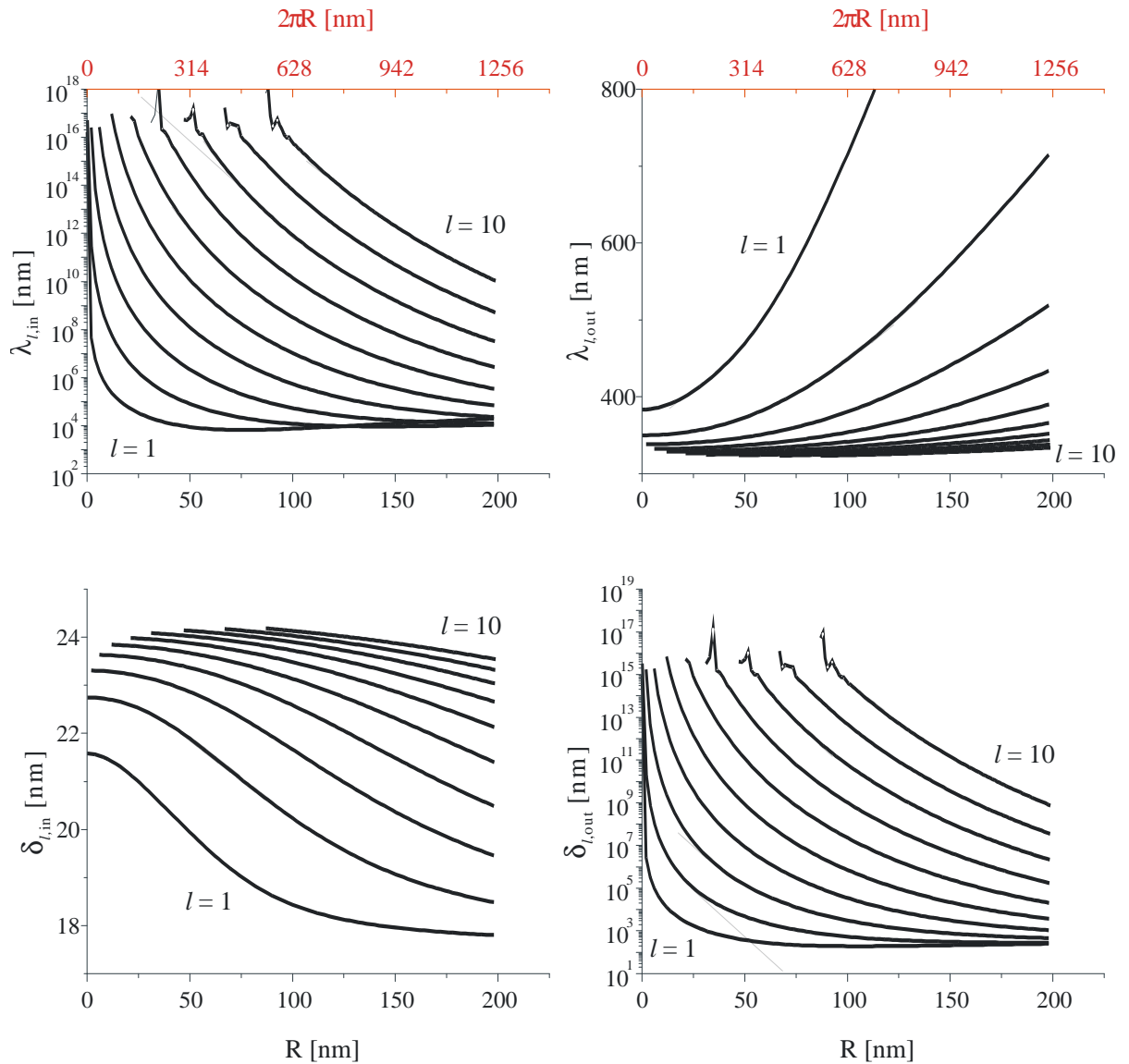
$$\delta_{l,out} = \frac{R}{2 \operatorname{Im}(z_{H,l}(R))}, \quad (87)$$

$$\lambda_{l,in} = \frac{2\pi R}{\operatorname{Re}(z_{B,l}(R))}, \quad (88)$$

$$\lambda_{l,out} = \frac{2\pi R}{\operatorname{Re}(z_{H,l}(R))}. \quad (89)$$

Zależności $\lambda_{l,out}(R)$, $\delta_{l,out}(R)$, $\lambda_{l,in}(R)$ i $\delta_{l,in}(R)$ dla kulek sodowych przedstawione są na Rys.21 dla $l = 1, 2 \dots 10$.

Z analizy przedstawionych wykresów (Rys.21) wynika, że charakterystyczna długość $\lambda_{l,in}$ od strony wnętrza kuli jest o wiele większa (kilka rzędów wielkości) od promienia kulki i jest tym większa, im większa jest liczba l . Wartość długości propagacji $\delta_{l,in}$ plazmonu od strony wnętrza kuli jest natomiast mniejsza od promienia kuli, co nawiązuje do powierzchniowego charakteru plazmonów. Na przykład, dla kulki o promieniu 100 nm (obwodzie 628 nm) dla $l = 1$ charakterystyczna długość $\lambda_{l,in}$ wewnątrz kuli wynosi około $1 \cdot 10^4 \text{ nm}$ (~ 15 razy więcej od obwodu kuli), a długość propagacji 18.5 nm (~ 30 razy mniej od obwodu kuli). Należy zauważyć, że droga propagacji plazmonu powierzchniowego na powierzchni kuli jest mniejsza od drogi swobodnej elektronów przewodnictwa w sodzie w rozciąglej bryle, która wynosi 34 nm [39], czyli drgania kolektywne elektronów swobodnych na powierzchni kuli tłumione są na drodze $1.5 \div 2$ razy mniejszej od drogi swobodnej elektronów przewodnictwa w sodzie. Natomiast, na zewnątrz kuli dla $R = 100 \text{ nm}$, $l = 1$ wartość długości charakterystycznej $\lambda_{l,out}$ plazmonu jest porównywalna z obwodem kuli i wynosi około 700 nm , lecz droga propagacji $\delta_{l,out}$ wynosi około $1 \cdot 10^3 \text{ nm}$ (~ 2 razy więcej od obwodu kuli). Ze wzrostem l (przy stałym promieniu, na przykład dla



Rysunek 21: Długości charakterystyczne plazmonu powierzchniowego $\lambda_{l,in}$ i $\lambda_{l,out}$ (wyrażenia (88, 89)) oraz "długości propagacji" plazmonów $\delta_{l,in}$ i $\delta_{l,out}$ (wyrażenia (86, 87)) dla kulek sodowych w funkcji promienia oraz obwodu kulki.

$R = 100 \text{ nm}$) różnica między tymi wielkościami staje się co raz większa: wartość długości charakterystycznej $\lambda_{l,out}$ nieznacznie się zmniejsza (od 700 nm dla $l = 1$ do $\sim 350 \text{ nm}$ dla $l = 10$), natomiast wartość drogi propagacji rośnie o rzędy wielkości (od $\sim 1 \cdot 10^3 \text{ nm}$ dla $l = 1$ do $\sim 1 \cdot 10^{15} \text{ nm}$ dla $l = 10$).

Na wykresach, przedstawionych na Rys.21 dla $l = 7, 8, 9$ i 10 wyraźnie widoczny jest rozrzut wartości $\lambda_{l,in}$ oraz $\delta_{l,out}$ dla najmniejszych z promieni w danym l (patrz Rozdz. 5.2.4). Rozrzut ten związany jest z szumem numerycznym, który powstaje na skutek przeliczenia bardzo małych - bliskich zeru wartości argumentów funkcji Bessela i Hankela, które wynoszą rzędu $10^{-20} - 10^{-30}$ przy obliczeniach numerycznych z dokładnością 10^{-20} .

Zauważmy też, że ze wzrostem połowosci (ze wzrostem liczby l) następuje jednoczesny wzrost promienia minimalnego (Rozdz. 5.2.4) kuli. Przy tym wartość drogi propagacji plazmonu $\delta_{l,in}$ rośnie i przybliża się do wartości zbliżonej do wartości drogi swobodnej elektronu przewodnictwa w sodzie.

5.2.4 Problem promienia minimalnego - eksperyment numeryczny

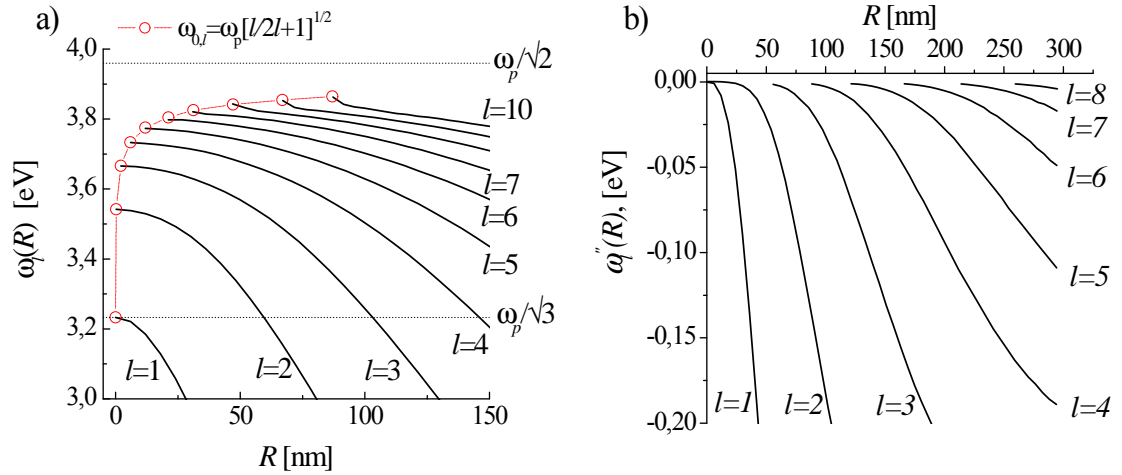
Ze szczegółowych badań rozwiązań równania dyspersji dla TM modu (62) z parametrem $\Omega_l(R)$ dla danego l w przedziale najmniejszych z możliwych promieni początkowych wynika, że dla promieni kulki R mniejszych niż pewien promień charakterystyczny $R_{min,l}$ nie można znaleźć rozwiązań równania (69) na Ω_l ani urojonych, ani rzeczywistych; zespolona częstość $\Omega_l(R) = \omega'_l(R) + i\omega''_l(R)$ może być atrybutem kuli o promieniu R począwszy od $R = R_{min,l} \neq 0$ przy danym l . Dodatkowo, częstość Ω_l nie może być czysto rzeczywista nawet wtedy, gdy funkcja dielektryczna jest rzeczywista ($\gamma = 0$); wniosek z przeprowadzonych rozważań (Rozdz. 5.2.1) jest następujący: drgania plazmonowe są zawsze tłumione.

Na Rys.22 a), b), które są powiększonymi fragmentami Rys.17 a), b), pokazane są otrzymane zależności części rzeczywistej $\omega'_l(R)$ oraz części urojonej $\omega''_l(R)$ częstości własnych $\Omega_l(R)$ od rozmiaru kuli R dla $\gamma = 0$ i $l = 1, 2, 3...10$ począwszy od wielkości $\omega'_l(R_{min,l})$ i $\omega''_l(R_{min,l})$ ³.

Jaki widać na rysunku, dla kolejnych wartości l zależność ta zaczyna się od co raz większego promienia początkowego $R_{min,l}$; możliwość wzbudzenia drgań plazmonowych wyższych połowosci jest ograniczona rozmiarem kuli. Promienie $R_{min,l}$ umożliwiające wzbudzenie plazmonu o danej połowosci są szybko rosnącą funkcją l . Zauważmy, że poza najniższymi wartościami l promienie kulek $R_{min,l}$ nie są już wielkościami małymi w porównaniu z długością fali światła.

Jeśliby zapomnieć o powyższych wynikach i rozwiązać zagadnienie własne dla kulki z użyciem funkcji Ricatti-Bessela przy małym argumentie ($z \rightarrow 0$), tak jak robi wielu

³Przedstawione na Rys.17 a), b) wyniki są podobne do wyników przedstawionych w [45], [52], [3] dla $l = 1, 2, \dots, 6$. Jednakowoż w tych pracach nie badano charakterystyk $\omega'_l(R \rightarrow R_{min,l})$ ani $\omega''_l(R \rightarrow R_{min,l})$.



Rysunek 22: a) Częstości oscylacji plazmonowych $\omega'_l(R)$ i b) prędkości tłumienia radiacyjnego $\omega''_l(R)$ w funkcji promienia kulki sodowej dla $l = 1, 2, 3, \dots, 10$, $\omega_p = 5.6 \text{ eV}$ i $\gamma = 0$, (fragmenty Rys.17).

autorów (np. [42], [46]):

$$\begin{aligned} \psi_l(z) &\simeq \frac{z^{l+1}}{(2l+1)!!}, \\ \xi_l(z) &\simeq -i \frac{(2l-1)!!}{z^l}, \end{aligned} \quad (90)$$

gdzie: $(2l \pm 1)!! = 1 \times 3 \times 5 \times \dots \times (2l \pm 1)$, to z równania dyspersji (65) otrzymamy wyrażenie na częstości własne w postaci:

$$\omega_{l,0} = \omega_p \sqrt{\frac{l}{2l+1}}. \quad (91)$$

Wyrażenie (91) *nie zależy od rozmiaru kulki*, a przy $l = 1$ daje dobrze znaną częstość plazmonu dipolowego $\omega_1 = \omega_p/\sqrt{3}$ w przybliżeniu kwazistatycznym (częstość rezonansu Mie). Przy $l \rightarrow \infty$ co prawda częstość $\omega_{l,0}$ dąży do wartości $\omega_p/\sqrt{2}$, odpowiadającej częstości rezonansu plazmonowego na płaskiej powierzchni metalu (Rozdz. 5.1), ale granicy tej należałoby się raczej spodziewać przy rosnącym promieniu kulki (malejącej krzywiznie), a nie w ramach przybliżenia, przy których przybliżenia (90) są uzasadnione ($z \rightarrow 0$). Dodatkowo, wyrażenia (91) są wielkościami czysto rzeczywistymi: skutkiem przybliżenia (90) oscylacje plazmonowe nie są tłumione: kolektywne oscylacje ładunków elektrycznych odbywają się bez strat radiacyjnych. Niedostatki w wewnętrznej zgodności pojawiające się w ramach tego przybliżenia (oscylujący ładunek musi być źródłem tłumienia radiacyjnego), był dla nas motywacją do zrewidowania wyników tego modelu [35].

Jeśli umieścimy wartości $\omega_{l,0}$ danych wyrażeniem (91) na wykresie przedstawiającym zależności funkcyjne częstości własnych otrzymanych bez żadnych przybliżeń względem promienia kulki (Rys.22 a)), to przekonamy się, że:

$$\omega_{l,0} \simeq \omega_l(R_{\min,l}). \quad (92)$$

Otrzymane wartości częstości oscylacji plazmonów $\omega_l(R_{\min,l})$ są zbliżone do wartości $\omega_{l,0}$ otrzymane w ramach kwestionowanego przybliżenia kwasistatycznego.

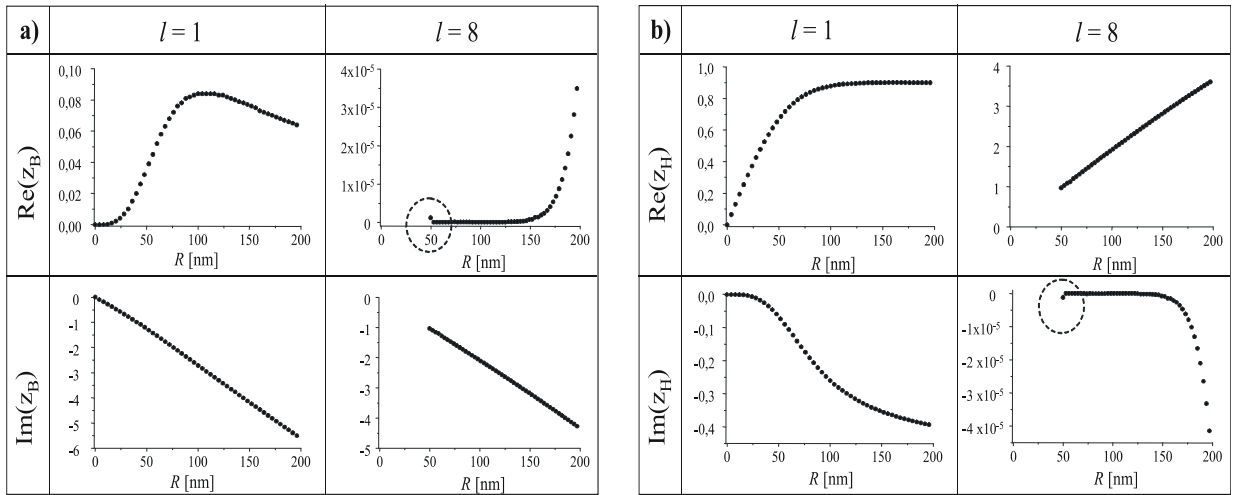
Z kolei w pracach ([46], [47], [45] (w pracy [45], problem rozwiązywany jest bez założeń upraszczających zagadnienie)), przewiduje się, że przy $R \rightarrow 0$ wartość $\omega_l(R)$ gładko dąży do wartości $\omega_l(R0) \rightarrow \omega_{l,0}$ wraz z $R \rightarrow 0$, podczas gdy wynikiem tej pracy (fragmenty opublikowane są w [35]) jest, że dla $R < R_{\min,l}$ nie istnieją rozwiązania związku dyspersyjnego w interesującym nas zakresie częstości.

Zachowanie funkcyjne $\Omega_l(R)$ (Rys.22 a), b)) wiąże się z rolą funkcji Hankela $\xi_l(z_H)$ w związku dyspersyjnym (65) przy argumentie zmierzającym do najmniejszej wartości, dla której istnieje rozwiązanie związku dyspersyjnego. Rozbieżność funkcji Hankela dla argumentów *rzeczywistych* zmierzających do zera jest powszechnie znana. Ale aby poprawnie przeanalizować istnienie minimalnego rozmiaru kulki, dla którego wzbudzenie plazmonu jest możliwe, należy przyjrzeć się zależnościom funkcji budujących związek dyspersyjny we właściwym przedziale zmienności argumentów *zespolonych*. Analizę komplikuje fakt, że są one uwikłaną funkcją promienia kulki R .

Przyjrzyjmy się najpierw argumentom $z_{B,l}(R)$ funkcji $\psi_l(z)$ (wyrażenie (78)) oraz argumentom $z_{H,l}(R)$ funkcji $\xi_l(z)$ (wyrażenie (79)) dla częstości $\Omega_l(R)$ (70) (Rys.23). Prześledźmy funkcyjne zachowanie się części rzeczywistej i urojonej argumentów $z_{B,l}(R)$ i $z_{H,l}(R)$ wraz ze zmianą promienia R kulki sodowej w kierunku malejących wartości. Dla danego l wielkości te są skomplikowaną funkcją promienia R : $z_{B,l}(R) = z_{B,l}(\Omega_l(R), R)$ i $z_{H,l}(R) = z_{H,l}(\Omega_l(R), R)$. Na Rys.23 wykreślone są przykładowe zależności części rzeczywistej i urojonej argumentów $z_{B,l}(R)$ i $z_{H,l}(R)$ od promienia począwszy od granicznej wartości minimalnej $R = R_{\min,l}$ dla dwóch wartości l : $l = 1$ i $l = 8$.

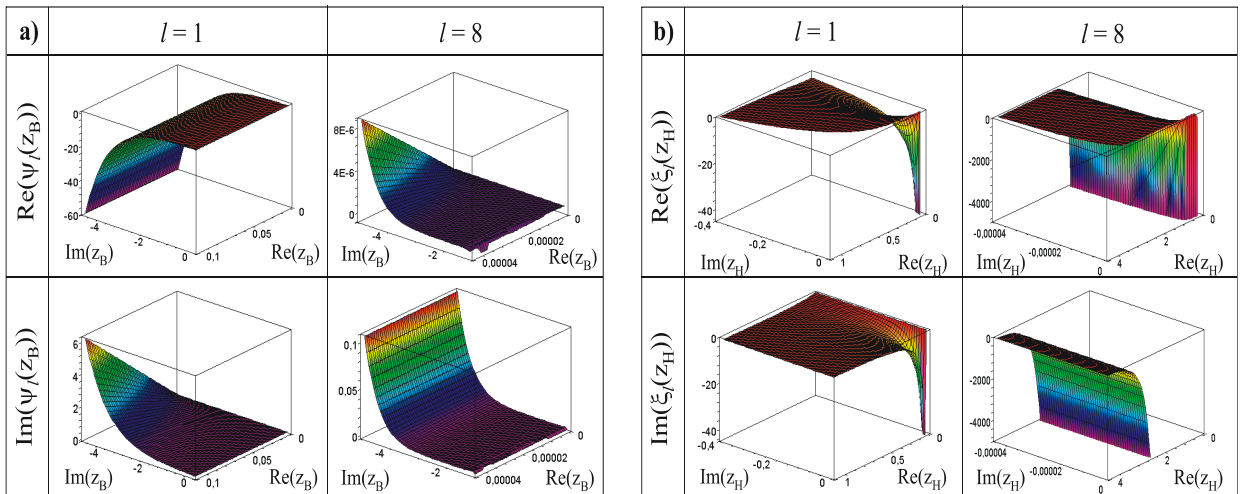
Na przykładzie $l = 8$ można zauważyć, że część rzeczywista argumentu funkcji Bessela ($\text{Re}(z_{B,l}(R))$) (80)) i część urojona argumentu funkcji Hankela ($\text{Im}(z_{H,l}(R))$) (82)) wykazują tendencję do rozbiegania się przy małej zmianie promienia w kierunku najmniejszych wartości R z przedziału promieni, dla których istnieją częstości własne. Obszar ten zaznaczony jest okręgiem na odpowiednich wykresach (Rys.23) i jest tym lepiej widoczny (przy zastosowanej dokładności rachunków), im wyższe jest l . Obszar funkcyjnej zmienności $z_{B,l}(R)$ i $z_{H,l}(R)$ od strony małych argumentów wyznaczają wartości promieni R , dla których istnieją rozwiązania zagadnienia własnego (62).

Natomiast analizując zależność części rzeczywistej i urojonej funkcji Riccati - Bessela $\psi_l(z_B)$ i $\xi_l(z_H)$ od tych argumentów można stwierdzić (Rys.24, przykładowa ilustracja



Rysunek 23: Przedziały zmienności argumentów $z_{B,l}(R)$ i $z_{H,l}(R)$ funkcji Bessela i Hankela dla $\Omega_l(R) = \omega'_l(R) + \omega''_l(R)$ wynikające ze związku dyspersyjnego poczynając od wartości dla $R = R_{\min,l}$, na przykładzie $l = 1$ oraz $l = 8$.

dla $l = 1$ i $l = 8$), że funkcje zbudowane z funkcji Bessela $\psi_l(z_B)$ zachowują się regularnie, natomiast funkcje zbudowane z funkcji Hankela $\xi_l(z_H)$ rozbiegają się wraz z ma-



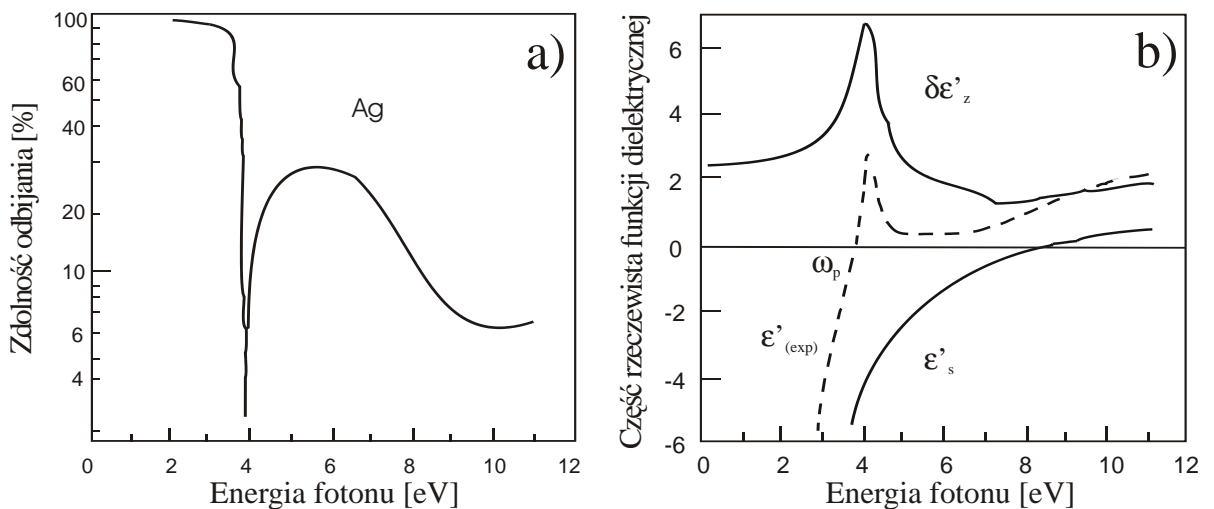
Rysunek 24: Zespole funkcje Riccati-Bessela a) pierwszego rodzaju $\psi_l(z_B)$ oraz b) trzeciego rodzaju $\xi_l(z_H)$ w przedziale zmienności argumentów ograniczonych od dołu przez relacje dyspersji na przykładzie $l = 1$ i $l = 8$.

leniem części rzeczywistej argumentu. Tak więc wartość promienia minimalnego $R_{\min,l}$ jak i częstotści własnych $\Omega_l(R \rightarrow R_{\min,l})$ są określone zachowaniem funkcji Hankela przy malejącym promieniu kulki R .

5.2.5 Plazmony w sferycznych nanocząstkach srebra i złota

W ostatnich latach coraz bardziej rośnie zainteresowanie badaniami drgań plazmonowych w nanometrowych kulkach złota i srebra ze względu na ich zastosowania w różnych gałęziach nauki i techniki. Ze względu na brak nieprzybliżonych obliczeń częstości plazmonowych oraz prędkości tłumienia wzbudzeń plazmonowych dla tych materiałów podjęta została próba znalezienia rozwiązania związku dyspersyjnego (65) dla kuleczek złota oraz srebra w funkcji promienia kulki umieszczonych w próżni oraz wodzie (koloidy).

Właściwości optyczne metali prostych w funkcji częstości dają się opisać w drudowskim modelu elektronów swobodnych (Rozdz. 4). Właściwości materiałowe srebra i złota nie są w pełni opisywane dielektryczną funkcją Drudego (wyrażenie (19)). Na przykład, z danych doświadczalnych dla srebra [1] wynika, że zdolność odbijająca srebra (Rys.25 a)) przy niskich częstościach odpowiada jakościowo modelowi elektronów swobodnych: współczynnik odbicia równy jest prawie 100% i gwałtownie spada do bardzo małych wartości w okolicy progowej częstości plazmowej, która wynosi około 3.9 eV. Jednak dla częstości powyżej częstości plazmowej zdolność odbijająca mocno różni się od wyników teorii Drudego, co wyjaśnia się (np. [29]) wpływem elektronowych przejść międzypasmowych. Na Rys.25 b) część rzeczywista funkcji dielektrycznej uzyskanej doświadczalnie



Rysunek 25: a) Współczynnik odbicia srebra. b) Eksperymentalna część rzeczywista funkcji dielektrycznej srebra rozłożona na składową pochodzącą od elektronów swobodnych ϵ'_s oraz od elektronów "związanych" $\delta\epsilon'_z$ [1].

wiadczalnie [1] przedstawiona jest jako suma dwóch składowych odpowiadających elektronom swobodnym (elektrony pasma przewodnictwa) oraz przejściom międzypasmowym (elektrony związane). Przenikalność dielektryczną można zapisać jako sumę $\epsilon = \epsilon_s + \delta\epsilon_z$, która łączy w sobie wkład $\delta\epsilon_z = \sum_j \frac{\omega_{pj}^2}{\omega_j^2 - \omega^2 + i\gamma_j\omega}$ pochodzący od oscylatorów Lorentza oraz

$\varepsilon_s = 1 - \frac{\omega_{pe}^2}{\omega^2 + i\gamma_e\omega}$, pochodzący od elektronów swobodnych:

$$\varepsilon = 1 - \frac{\omega_{pe}^2}{\omega^2 + i\gamma_e\omega} + \sum_j \frac{\omega_{pj}^2}{\omega_j^2 - \omega^2 + i\gamma_j\omega}, \quad (93)$$

gdzie indeksem e oznaczony jest wkład elektronów swobodnych, a indeksem j - wkłady od elektronów związanych. I tak częstość plazmowa srebra obliczona na podstawie znanej gęstości elektronów swobodnych w modelu Drudego gazu elektronowego wynosi ok. $9.2eV$, natomiast odczytana z przebiegu części rzeczywistej zmierzonej funkcji dielektrycznej wynosi ok. $3.9eV$.

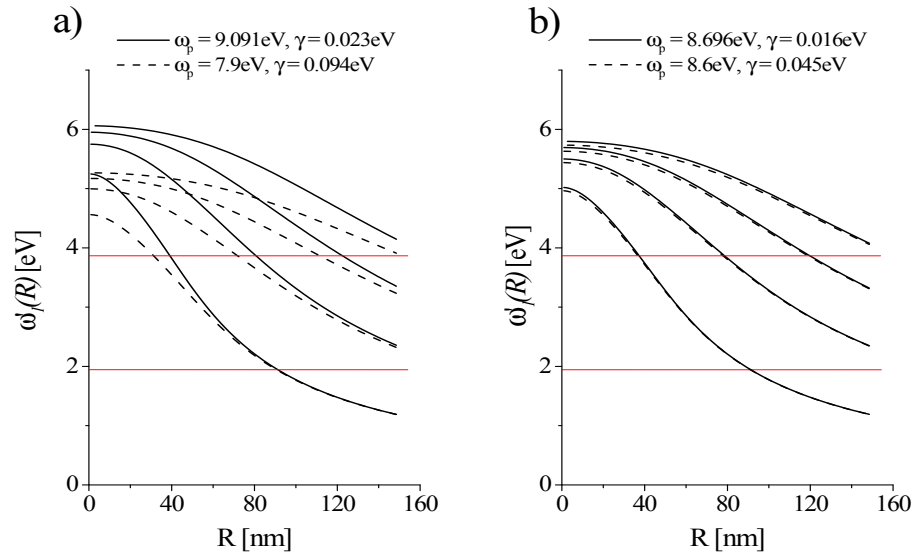
Podobne, ale nieco słabsze efekty związane z udziałem elektronów związanych obserwuje się we właściwościach optycznych miedzi, aluminium oraz złota.

W tej pracy do obliczeń częstości własnych kuleczek srebra i złota w funkcji ich promienia wykorzystana została funkcja dielektryczna w postaci Drudego z efektywnymi wartościami ω_p i γ . Przedmiotem zainteresowań były częstości poniżej częstości plazmowej, a mianowicie częstości odpowiadające długościom fali światła widzialnego (zakres pomiędzy $2 eV$ a $3.5 eV$). Wykorzystano wartości literaturowe efektywnych częstości plazmowych ω_p i prędkości relaksacji γ , które w modelu Drudego w tym przedziale częstości najlepiej opisują zmierzone zależności funkcji dielektrycznej od częstości. Wielkości tych parametrów różnią się od pracy do pracy i wynoszą na przykład: $\omega_p^{Au} = 9.091 eV$, $\gamma^{Au} = 0.023 eV$; $\omega_p^{Ag} = 8.696 eV$, $\gamma^{Ag} = 0.016 eV$ [53] oraz $\omega_p^{Au} = 7.9 eV$, $\gamma^{Au} = 0.094 eV$ [54]; $\omega_p^{Ag} = 8.6 eV$, $\gamma^{Ag} = 0.045 eV$ [55].

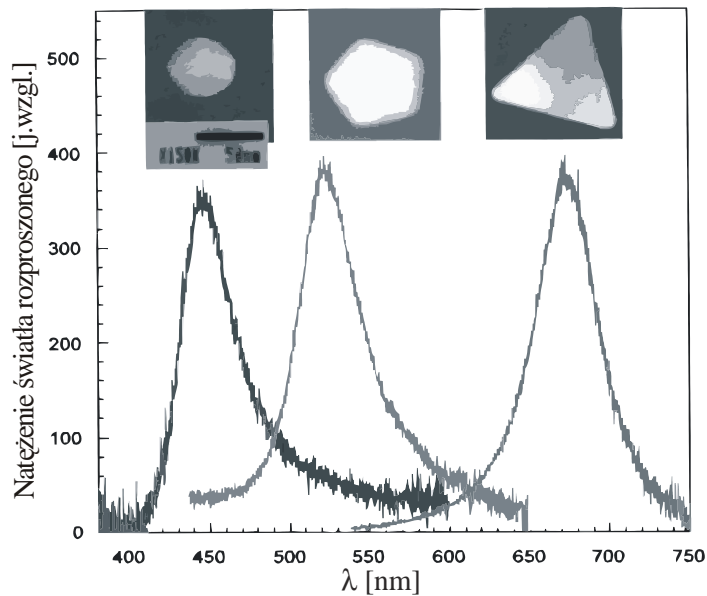
Rys.26 ilustruje otrzymane zależności częstości własnych kulek złotych (Rys.26 a)) i srebrnych (Rys.26 b)) wyliczone z wykorzystaniem tych parametrów na przykładzie pierwszych czterech wartości l (ograniczenie danych ze względu na czytelność rysunku). W przedziale częstości obszaru widzialnego przebiegi funkcyjne wartości własnych $\omega'_l(R)$ nieco się różnią; w przypadku srebra różnica ta jest nieznaczna. Dla ustalenia uwagi, w dalszej części pracy używane będą wartości częstości plazmowej oraz szybkości relaksacji według [53]: $\omega_p^{Au} = 9.091 eV$, $\gamma^{Au} = 0.023 eV$; $\omega_p^{Ag} = 8.696 eV$, $\gamma^{Ag} = 0.016 eV$.

Wartości własne oscylacji plazmonowych zależą również od kształtu cząsteczki, co było badane np. w pracy [2] dla srebrnych drobin w kształcie piramidy, tetragonu oraz kulki (Rys.27) W pracy tej przedstawione zostały również dane eksperymentalne dotyczące maksimum w natężeniu światła rozproszonego do przodu, które interpretowane są przez autorów jako rezonanse plazmonowe w cząsteczkach srebra o różnym kształcie (Rys.3 [2]), między innymi w kulkach. Jesliby zgodzić się z tą interpretacją, porównanie danych eksperymentalnych dla kulek z wyliczonymi powyżej częstościami własnymi (częstościami rezonansów plazmonowych) dla kuleczek srebrnych wyglądałoby jak na Rys.28.

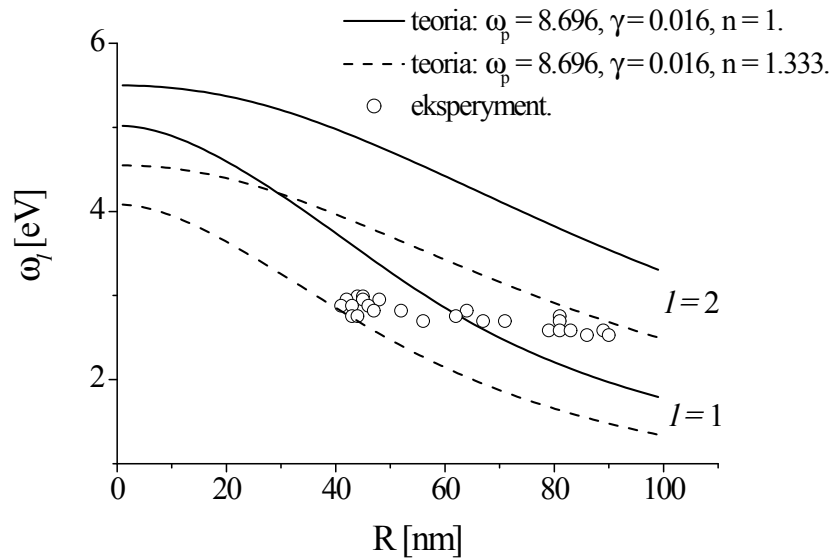
Jednakowoż, wiemy z teorii rozpraszania Mie że, natężenie światła rozproszonego na kulce w sposób nieunikniony składa się z sumy składowych multipolowych obu modów



Rysunek 26: Częstości oscylacji plazmonowych kuleczek złota (a) oraz srebra (b) w funkcji promienia wyliczone z użyciem funkcji dielektrycznej Drudego dla różnych wartości efektywnych częstości plazmowych ω_p i prędkości tłumienia γ . Liniami czerwonymi zaznaczony jest obszar częstości w którym funkcja Drudego z parametrami: $\omega_p^{Au} = 9.091$ eV, $\gamma^{Au} = 0.023$ eV oraz $\omega_p^{Ag} = 8.696$ eV, $\gamma^{Ag} = 0.016$ eV dobrze przybliża właściwości materiałowe tych pierwiastków.



Rysunek 27: Widma światła rozproszonego do przodu dla cząstek srebra o różnym kształcie wraz z obrazami tych cząstek pochodzącymi z elektronowego mikroskopu wysokiej rozdzielczości [2].

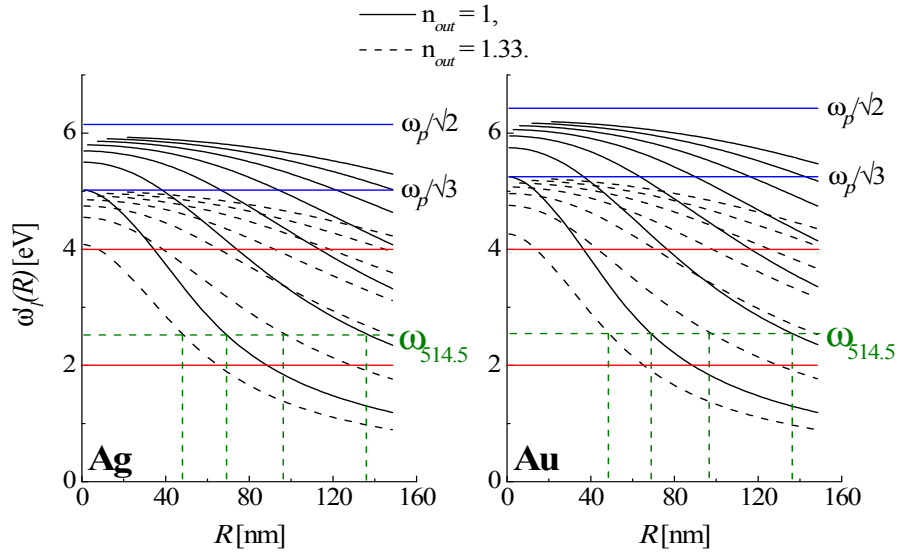


Rysunek 28: Porównanie wyników eksperymentalnych wybranych z pracy [2] z częstotliwościami plazmonów dla kulek srebrnych o różnym rozmiarze oraz umieszczonych w różnych ośrodkach dielektrycznych: linia ciągła - w próżni, linia kropkowana - w wodzie.

TM i TE pól elektromagnetycznych, które interferują w przestrzeni wokół kulki. Ponadto w każdym przypadku rozpraszania, z wyjątkiem rozpraszania pod kątem prostym, w interferencji, obok pól rozproszonych na kulce, bierze też udział pole promieniowania rozpraszanego (padającego na kulkę). Tak więc przypisywanie położeniom maksimum w zmierzonych widmach (Rys.28) dokładnie rezonansów plazmonowych bez głębszej analizy całkowitego światła rozproszonego w tym kierunku nie jest uzasadnione. W szczególności, rozpraszaniu ulegają oba tryby TM i TE (Rozdz. 3), zaś pole związane ze wzbudzeniami plazmonowymi jest polem typu TM.

W pracach [3], [52] dokonano analizy wydajności rozpraszania światła na kulce pod kątem prostym i pokazano, że w warunkach rozważanej geometrii polaryzacyjnej maksimum w wydajnościach rozpraszania można przypisać udział dipolowego i kwadrupolowego rezonansu plazmonowego. Wyniki tej analizy wykorzystane zostaną w dalszej części tej pracy.

Częstości własne cząstek zależą nie tylko od własności materiałowych (zagadnieniu temu dla nanokulek metali alkalicznych poświęcona jest praca [52]) oraz ich kształtu, ale również od otoczenia, w którym te cząstki są umieszczone. Na Rys.29 przedstawione są zależności od promienia kulek złotych i srebrnych umieszczonych w próżni oraz w wodzie, wyliczone z równania dyspersji dla TM modu (65), podobnie, jak to miało miejsce dla kuleczek sodowych (Rozdz.5.2.1). Liniami czerwonymi zaznaczono obszar częstości, dla których funkcja Drudego z parametrami: $\omega_p^{Au} = 9.091$ eV, $\gamma^{Au} = 0.023$



Rysunek 29: Ilustracje wpływu własności dielektrycznych otoczenia na częstotliwości plazmonów dla kulek srebrnych (z lewej) oraz złotych (z prawej): $n_{out} = 1$ (linia ciągła), $n_{out} = 1.33$ (linia przerywana). Liniami czerwonymi zaznaczony jest zakres częstotliwości odpowiadający długościom fali światła widzialnego, dla których funkcja Drudego z parametrami: $\omega_p^{Au} = 9.091 \text{ eV}$, $\gamma^{Au} = 0.023 \text{ eV}$; $\omega_p^{Ag} = 8.696 \text{ eV}$, $\gamma^{Ag} = 0.016 \text{ eV}$ dobrze oddaje właściwości materiałowe tych pierwiastków.

eV ; $\omega_p^{Ag} = 8.696 \text{ eV}$, $\gamma^{Ag} = 0.016 \text{ eV}$ dobrze oddaje właściwości materiałowe tych pierwiastków. W zależności od otoczenia, w którym umieszczone są cząsteczki, na tej samej długości fali rezonansy plazmonowe o tej samej połowosci wzbudzone będą w cząsteczkach różnych rozmiarów. Na Rys.29 zieloną linią kropkowaną zaznaczona została częstota odpowiadająca długości fali $514,5 \text{ nm}$ oraz promienie kulek, dla których mogą być wzbudzone dipolowe oraz kwadrupolowe drgania plazmonowe na powierzchni kulek światłem o tej długości fali. Widać, że wartości odpowiednich promieni sporo się różnią w zależności od współczynnika załamania otoczenia, na przykład dla $l = 1$ (oscylacje dipolowe) i $l = 2$ (oscylacje kwadrupolowe) promienie kulek srebra umieszczonych w próżni wynoszą odpowiednio: $R_{l=1}^{Ag} \approx 70 \text{ nm}$ i $R_{l=2}^{Ag} \approx 138 \text{ nm}$, natomiast dla kulek umieszczonych w wodzie: $R_{l=1}^{Ag} \approx 48 \text{ nm}$ i $R_{l=2}^{Ag} \approx 98 \text{ nm}$.

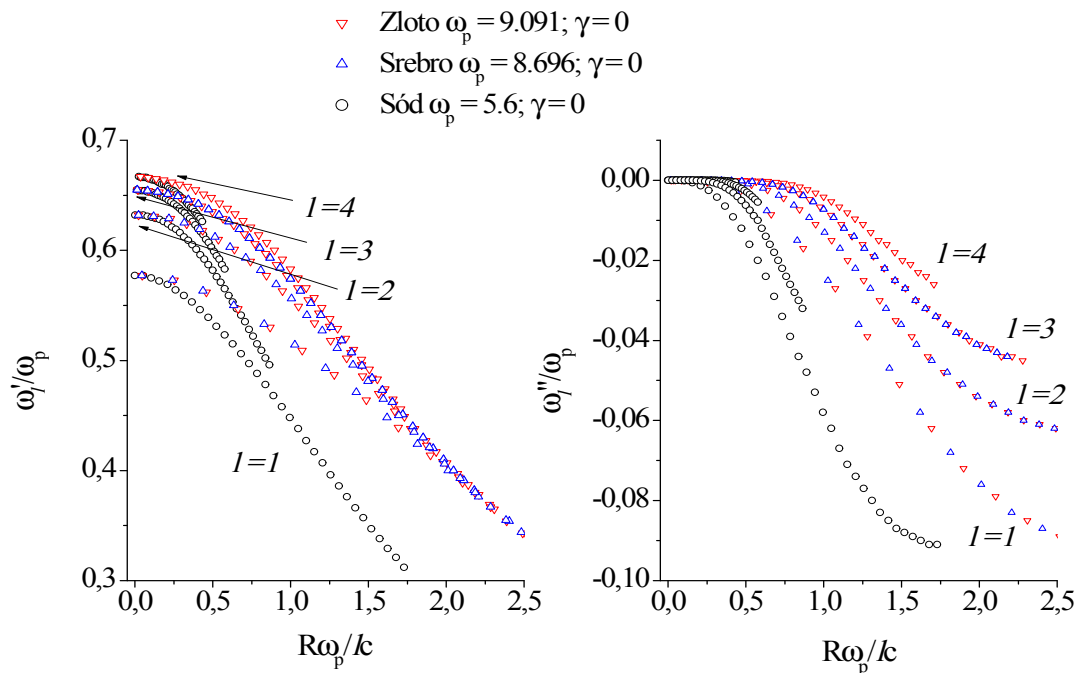
5.2.6 Związki dyspersji dla nanocząstek metalowych w zmiennych uogólnionych

Porzucmy analizę czysto formalną i powróćmy do dyskusji fizycznej otrzymanych wyników numerycznych.

Aby znaleźć jakiś uniwersalny związek promienia minimalnego $R_{\min,l}$ z parametrami materiałowymi kulki (z wielkością ω_p) oraz multipolowością l , podjęto szereg prób zdefi-

niowania zmiennych "uniwersalnych" problemu zagadnienia własnego, który by pozwolił znaleźć wyrażenie algebraiczne na $R_{\min,l}$ niezależnie od rodzaju kulki metalowej. W poszukiwaniach takiej uniwersalnej zależności posłużyliśmy się rozwiązaniami zagadnienia własnego nie tylko dla sodu ($\omega_p = 5.6 \text{ eV}$), ale też dla hipotetycznych metali drudowskich o elektronach swobodnych z założoną częstością plazmową charakteryzującą złoto i srebro w obszarze widzialnym ($\omega_p = 9.091 \text{ eV}$ oraz $\omega_p = 8.696 \text{ eV}$, Rozdz.5.2.5).

Zgodnie z przekonaniem, zaprezentowanym w pracach dotyczących metalowej warstwy sferycznej [56], [57], wielkość $R\omega_p/lc$ powinna być parametrem pozwalającym wykreślić unormowaną zależność oscylacji plazmowych ω'_l/ω_p od tego parametru dla plazmonu powierzchniowego niezależnie od wartości ω_p , czyli niezależnie od rodzaju metalu drudowskiego, z którego wykonana jest kulka. W funkcji parametru $R\omega_p/lc$ wykreślone zostały unormowane zależności częstości oscylacji plazmonowych ω'_l/ω_p oraz unormowane współczynniki tłumienia radiacyjnego ω''_l/ω_p dla "złota" i "srebra" oraz sodu (Rys.30) otrzymane z rozwiązań dokładnych problemu (Rozdz. 5.2.1, 5.2.5). Jak widać na ry-

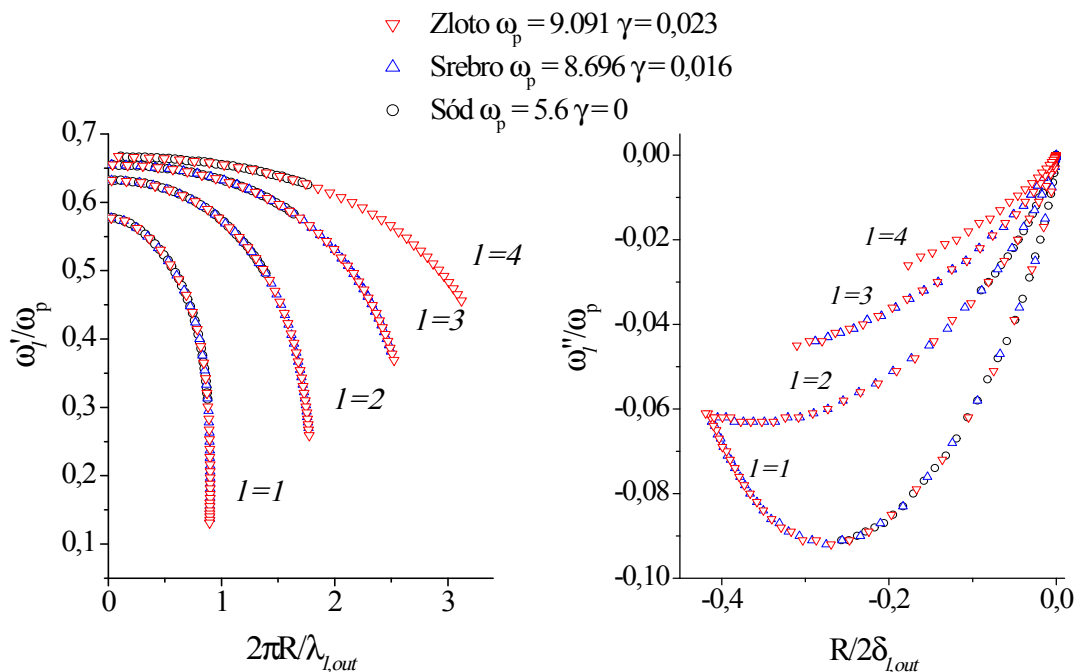


Rysunek 30: Częstości oscylacji plazmonowych oraz współczynniki tłumienia radiacyjnego ($\gamma = 0$) wykreślone we współrzędnych "normowanych" dla kulek sodowych (kółka czarne), złotych (trójkąty czerwone) oraz srebrnych (trójkąty niebieskie) umieszczonych w próżni ($n = 1$).

sunku, wielkość $R\omega_p/lc$ nie normuje zależności funkcyjnej wielkości ω'_l/ω_p ani ω''_l/ω_p poza najmniejszymi rozmiarami kuleczek metalowych. Tak więc sformułować można wniosek, że w modelu nieprzybliżonym jedynie dla $R\omega_p/lc \approx R_{\min,l}\omega_p/lc$ wartości unormowanych

częstości oscylacji plazmonowych oraz unormowanych współczynników tłumienia radiacyjnego są takie same dla każdej z przyjętych wartości ω_p (z dokładnością do błędu numerycznego).

Natomiast wykreślenie zależności ω'_l/ω_p w funkcji $\text{Re}(z_{H,l}(R)) = k'_{out}(R)R = \frac{2\pi R}{\lambda_{l,out}(R)}$ (wyrażenie (82)), oraz zależności ω''_l/ω_p w funkcji $\text{Im}(z_{H,l}(R)) = k''_{out}(R)R = \frac{R}{2\delta_{l,out}}$ (wyrażenie (83)) okazało się doprowadzić do unormowania zależności funkcyjnych od "unormowanej" wielkości kulki w całym badanym obszarze zmienności R , co ilustruje Rys.31. Dla ustalonej połowosci l niezależnie od rodzaju materiału, z którego wykonana



Rysunek 31: a) Unormowane częstości oscylacji plazmonowych w funkcji unormowanych współrzędnych $\text{Re}(z_{H,l}(R)) = k'_{out}(R)R = \frac{2\pi R}{\lambda_{l,out}}$ (82), b) unormowane współczynniki tłumienia radiacyjnego w funkcji unormowanych współrzędnych $\text{Im}(z_{H,l}(R)) = k''_{out}(R)R = \frac{R}{2\delta_{l,out}}$ (83) dla kulek sodowych (kółka czarne), złotych (trójkąty czerwone) oraz srebrnych (trójkąty niebieskie) dla $l = 1, 2, 3, 4$.

jest kulka, zależność funkcyjna unormowanych zależności częstości oscylacji plazmonowych oraz tłumienia radiacyjnego jest taka sama w całym badanym zakresie zmienności części rzeczywistej i części urojonej argumentu funkcji Hankela; podkreśla to jeszcze raz decydującą rolę funkcji Hankela o charakterze rozwiązań równania dyspersyjnego (65). Na Rys.30, 31 zamieszczone są wykresy tylko dla $l = 1, 2, 3, 4$ ze względu na czytelność rysunków; dla wyższych l można sformułować podobne wnioski.

5.2.7 Promień minimalny a parametry przestrzenne - poszukiwania związku

Problem znalezienia prostego związku geometrycznego na promień minimalny jest bardzo kuszący. Jego istnienia nie przewidywały żadne ze znanych nam prac obcych poświęconych plazmonom powierzchniowym w kulkach. Jak już wspomniano wyżej, w ramach modeli przybliżonych nie istniał warunek na promień minimalny (np. [46], [47]): przewidywano możliwość wzbudzania plazmonów dla kulek przy $R \rightarrow 0$. Jednakowoż, jak się wydaje, nasz wynik numeryczny z którego wynika istnienie $R_{\min,l}$ jest w pełni zrozumiały, jeśli na przykład nawiązać do wyników dla studni kwantowej [58]. Ponieważ mamy do czynienia ze skończoną, zakrzywioną powierzchnią oraz z ograniczoną objętością cząstki, to ograniczeń na promień minimalny dla poszczególnych l można byłoby się spodziewać i poszukiwać w cechach geometrycznych badanego obiektu.

W przybliżonych modelach nieuwzględnienie istnienia części urojonej wartości własnych (np. [46], [47]) oznacza (choć ten fakt nie jest dyskutowany), że plazmony mają nieograniczony czas życia. W naszym modelu, zgodnie z podstawowymi prawami fizyki oscylacje ładunku są (radiacyjnie) tłumione (bo muszą). Uwzględnienie tłumienia zaowocowało pojawieniem się ograniczenia na promień początkowy dla poszczególnych l . Przy $R \rightarrow R_{\min,l}$ tłumienie radiacyjne maleje do zera (Rys.22), tak więc jeśli cząstka jest mniejsza niż $R_{\min,l}$, wzbudzenie plazmonu o danej polowości nie jest możliwe.

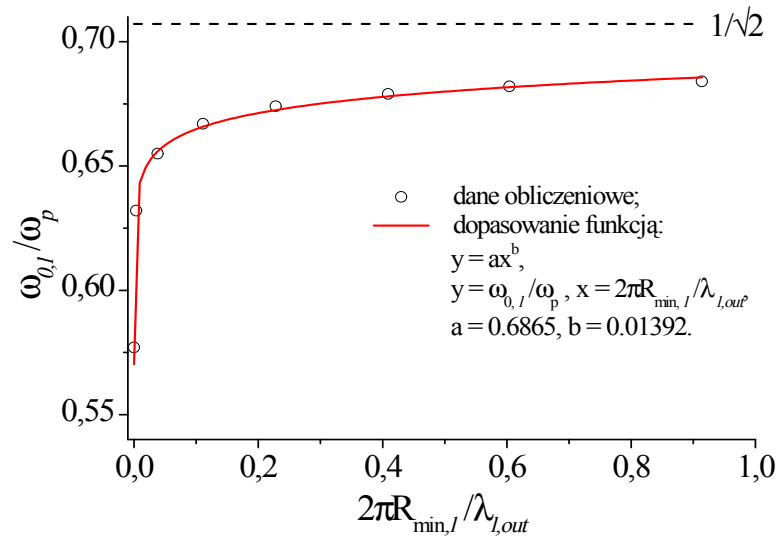
Wprost ze związku dyspersyjnego nie udało się znaleźć prostego algebraicznego związku częstości $\omega_{l,0}$ z promieniem minimalnym $R_{\min,l}$, gdyż związek dyspersyjny angażuje funkcję (69) będącą funkcją uwikłaną promienia. Jednakże, z całą pewnością możemy stwierdzić, że taki jednoznaczny związek istnieje.

Z dość dobrym przybliżeniem metodą dopasowywania określić można zależność promienia minimalnego $R_{\min,l}$ od wielkości ω_p , definiującej koncentrację elektronów swobodnych na przykład funkcją w postaci $y = ax^b$ (Rys.32). Zależność ta wygląda w sposób następujący:

$$R_{\min,l} = \frac{\lambda_{l,out}}{2\pi} \sqrt[b]{\frac{\omega_{0,l}}{a\omega_p}}, \quad (94)$$

gdzie parametry a, b są parametrami dopasowania i wynoszą odpowiednio $a = 0.6865$, i $b = 0.01392$. Parametry te są wartościami bezwymiarowymi, których sens fizyczny wobec arbitralności wyboru funkcji fitowanej nie jest specjalnie głęboki: wyrażenie (94) traktujemy jako prostą, algebraiczną, a więc wygodną w zastosowaniach zależność przybliżoną. Korzystając z wyrazu na $\omega_{0,l}$ w postaci (91), zależność (94) zapisać można w sposób następujący:

$$R_{\min,l} = \frac{\lambda_{l,out}}{2\pi} \sqrt[b]{\frac{1}{a} \left(\frac{l}{2l+1} \right)^{1/2}}. \quad (95)$$



Rysunek 32: Zależność unormowanych częstości własnych drgań plazmonowych - $\omega_l(R_{\min,l})/\omega_p$ od promienia we współrzędnych unormowanych (bezwymiarowych) oraz wynik dopasowywania funkcji $y = ax^b$ do wartości otrzymanych z obliczeń numerycznych dla $l = 1, 2, 3..8$.

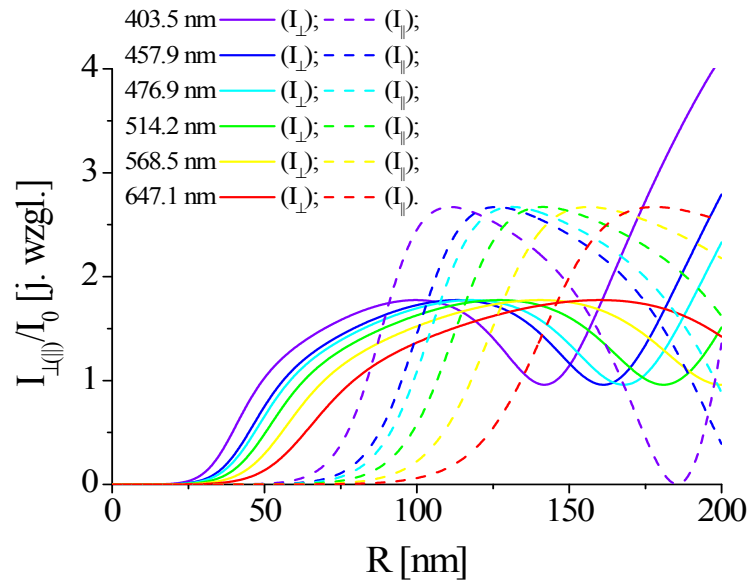
5.3 Przejawy rezonansów plazmonowych w świetle rozproszonym na kropelkach sodowych

Zgodnie z dyskusją przeprowadzoną w [45], [52], [59] i Rozdz. 5.2.1, w warunkach rezonansu plazmonowego możemy się spodziewać, że cząstka zachowuje się jak sferyczna antenka emitująca promieniowanie. Promieniowanie pochodzące od rezonansów multipolowych odnaleźć można np. w całkowitym przekroju czynnym na rozpraszanie, gdy analizuje się tę wielkość w funkcji promienia kulki przy ustalonej częstości pola wzbudzającego [45], [59].

Zgodnie z teorią rozpraszania Mie, pole na zewnątrz cząstki składa się z pierwotnego pola rozpraszanego i z pól wtórnych, które są określane jako pola "rozproszone". Jeśli pole padające wzbudza oscylacje plazmonowe, pole rozproszone będzie zawierać informację o plazmonie. Kulka metalowa zawierająca elektrony swobodne poddane oscylacjom kolektywnym działać będzie jak antena [52]. Pole rozproszone pochodzić będzie od prądów wirowych i od oscylacji kolektywnych [60], [39], [45], które stanowią istotny wkład do pól "rozproszonych" w pobliżu rezonansu plazmonowego. Największych efektów spodziewać się możemy w polu bliskim cząsteczki [61]. Jak to opisano w Rozdziale (5.2), wzbudzenia plazmonowe związane są z modami pola zawierającymi składową radialną (mody TM). I jak wynikało z rozważań przedstawionych w Rozdz. 5.2.1, można spodziewać się wzbudzenia dipolowych i kwadrupolowych drgań plazmonowych na powierzchni kulek sodowych oświetlonych światłem laserowym o długościach fali wybranych do eksperymentu gdy kulki

osiągną odpowiednie rozmiary (patrz Rys.20).

Badając światło rozproszone pod kątem prostym, tak jak to ma miejsce w przeprowadzonym i opisanym w tej pracy doświadczeniu (Rozdz. 2.2), obserwujemy interferencję zarówno modów TM jak i TE. Ponadto, im cząstka rozpraszająca jest większa, tym w interferencji większy jest udział modów o wyższych wartościach l . Zgodnie z teorią rozpraszania Mie natężenia światła rozproszonego pod kątem prostym o polaryzacjach równoległej $I_{\parallel}(R)/I_0$ i prostopadłej $I_{\perp}(R)/I_0$ ($\theta = 90^\circ$, wyrażenia (1), (2)) w funkcji promienia wyglądają jak na Rys.33. Wielkości $I_{\parallel,\perp}(R)/I_0$ zależą od przyjętej wartości



Rysunek 33: Zależność względnego natężenia światła rozproszonego pod kątem prostym, wynikające z teorii Mie dla składowych polaryzacyjnych: równoległej $I_{\parallel}(R)/I_0$ i prostopadłej $I_{\perp}(R)/I_0$ względem płaszczyzny obserwacji.

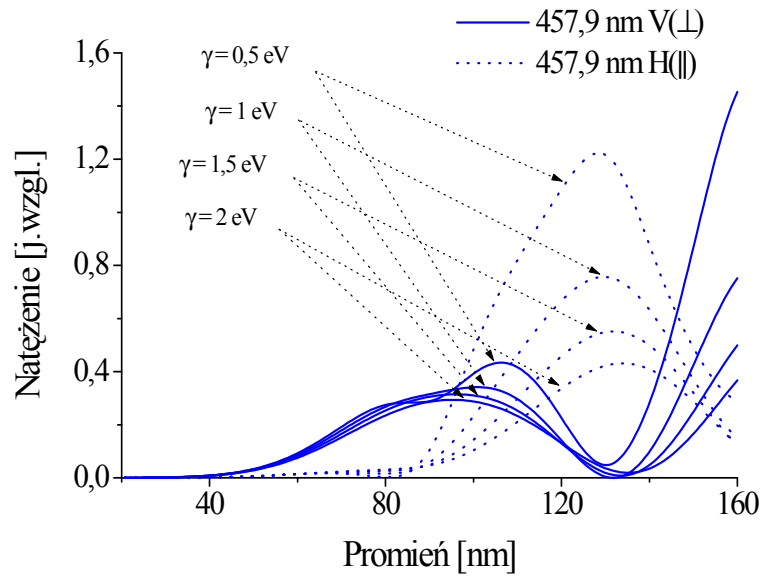
współczynnika tłumienia γ w funkcji dielektrycznej, co ilustruje Rys.34.

Żeby podkreślić rezonansowy charakter maksimów wprowadzimy wielkość wydajności rozpraszania pod kątem prostym, czyli intensywności rozpraszania z jednostki powierzchni kulki:

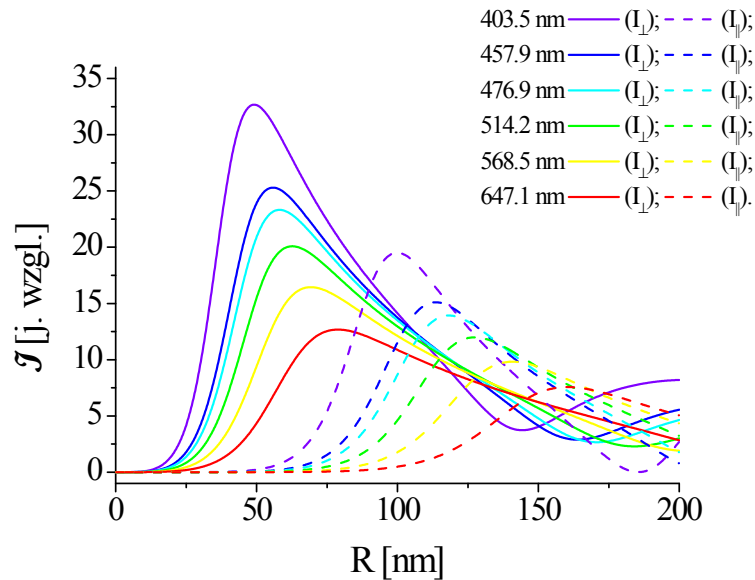
$$\mathfrak{J}_{\parallel}(R) = \frac{I_{\parallel}(R)/I_0}{4\pi R^2}, \quad (96)$$

$$\mathfrak{J}_{\perp}(R) = \frac{I_{\perp}(R)/I_0}{4\pi R^2}, \quad (97)$$

zilustrowane w funkcji rozmiaru na Rys.35. Na przykładzie $\lambda = 403.5 \text{ nm}$ można zobaczyć wyraźnie widoczne maksima przy $R = 48 \text{ nm}$ dla składowej równoległej oraz $R = 98 \text{ nm}$ dla składowej prostopadłej. Położenie maksimów zależy od wielkości współczynnika tłumienia γ .

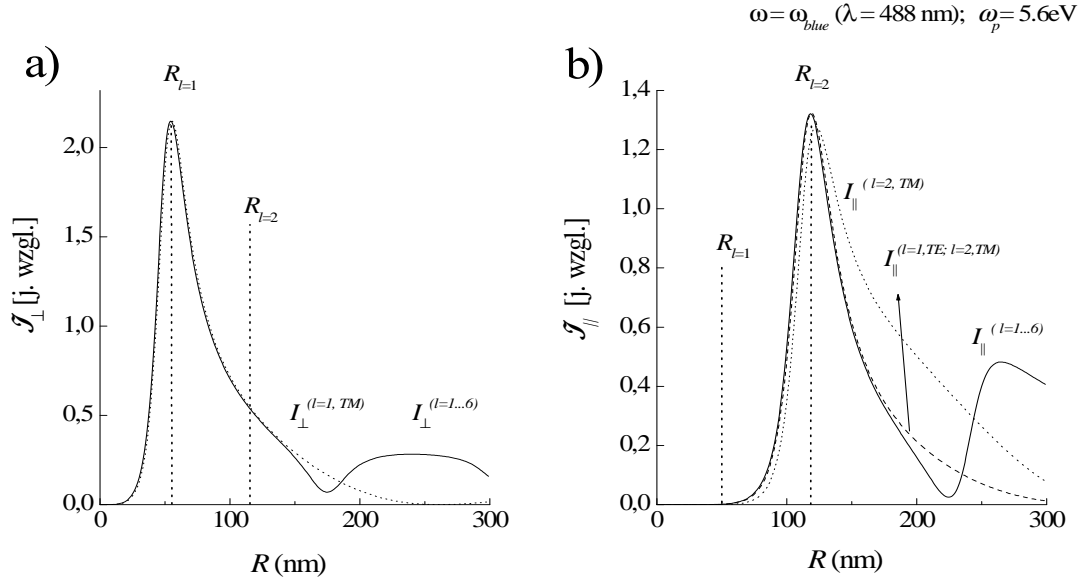


Rysunek 34: Ilustracja wpływu współczynnika tłumienia γ na wielkość natężenia światła rozproszonego pod kątem prostym w funkcji promienia R , na przykładzie światła o długości fali $\lambda = 457,9\text{nm}$.



Rysunek 35: Natężenia światła rozproszonego wynikające z teorii rozpraszania Mie przypadające na jednostkę powierzchni $\mathcal{I}_{\parallel}(R)$ i $\mathcal{I}_{\perp}(R)$ w funkcji promienia kulki sodowej ($\omega_p = 5.6\text{ eV}$, $\gamma = 0$) dla polaryzacji ortogonalnych (96, 97).

Jak zostało pokazane w pracach [52], [3] maksima w zależności $\mathfrak{J}_{\parallel,\perp}(R)$ odpowiadają przyczynom w rozpraszaniu światła związanym jedynie z modem TM (36 a), b)). Dla



Rysunek 36: Analiza wydajności rozpraszania $\mathfrak{J}_{\perp}(R)$ (a) i $\mathfrak{J}_{\parallel}(R)$ (b) dla $\lambda = 488 \text{ nm}$ w funkcji promienia [3] z uwzględnieniem pierwszych sześciu wkładów multipolowych l . Maksimum w zależności $\mathfrak{J}_{\perp}(R)$ pochodzi od wkładu dipolowego ($l = 1$) modu TM, zaś maksimum w zależności $\mathfrak{J}_{\parallel}(R)$ odpowiada wkładowi kwadrupolowemu ($l = 2$) modu TM.

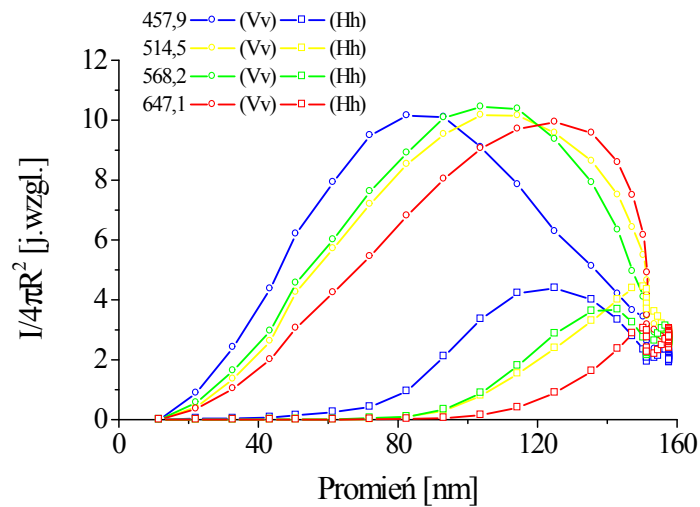
składowej polaryzacyjnej prostopadłej $\mathfrak{J}_{\perp}(R)$ maksimum powstaje dzięki wkładowi przyczynku z $l = 1$ (linia przerywana na Rys.36 a)) szeregu multipolowego (2), podczas gdy dla składowej polaryzacyjnej równoległej $\mathfrak{J}_{\parallel}(R)$ maksimum powstaje dzięki wkładowi przyczynku z $l = 2$ (linia przerywana na Rys.36 b)) szeregu (1). Maksima te interpretowane są jako przejaw rezonansowych wzbudzeń odpowiednio plazmonów dipolowych ($l = 1$) oraz kwadrupolowych ($l = 2$).

Znajdźmy doświadczalne zależności wydajności rozpraszania $\mathfrak{J}_{H,V}(R)$ odpowiadające wielkościom $\mathfrak{J}_{\parallel,\perp}(R)$ przewidywanym przez teorie rozpraszania Mie:

$$\mathfrak{J}_H(R(t)) = \frac{I_H(R(t))}{N_w(R(t))4\pi R(t)^2}, \quad (98)$$

$$\mathfrak{J}_V(R(t)) = \frac{I_V(R(t))}{N_w(R(t))4\pi R(t)^2}. \quad (99)$$

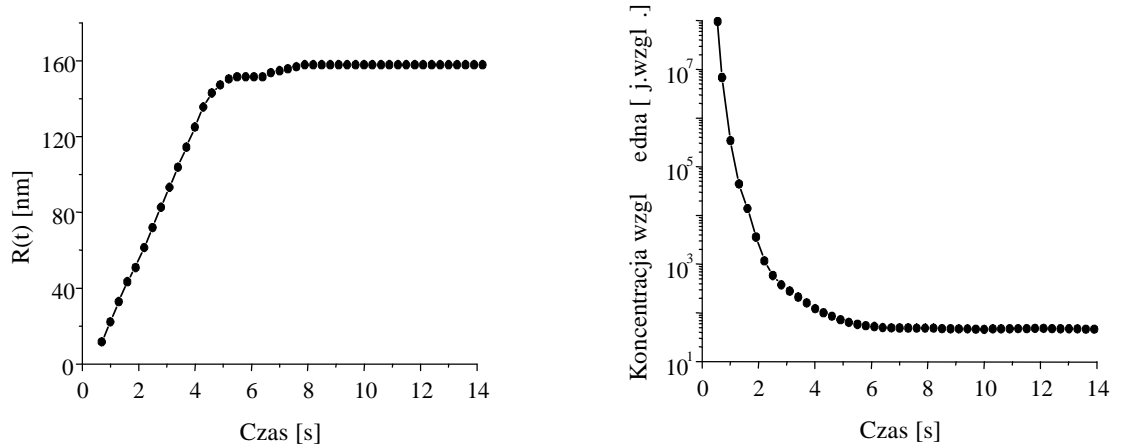
Przykładowe zależności $I_H(R(t))/4\pi R(t)^2$ i $I_V(R(t))/4\pi R(t)^2$ od promienia przedstawione są na Rys.37 dla różnych częstości fali rozpraszanej na kropelkach sodowych rosnących w czasie. Dla ich wykreślenia wykorzystano zależność promienia kropli od czasu



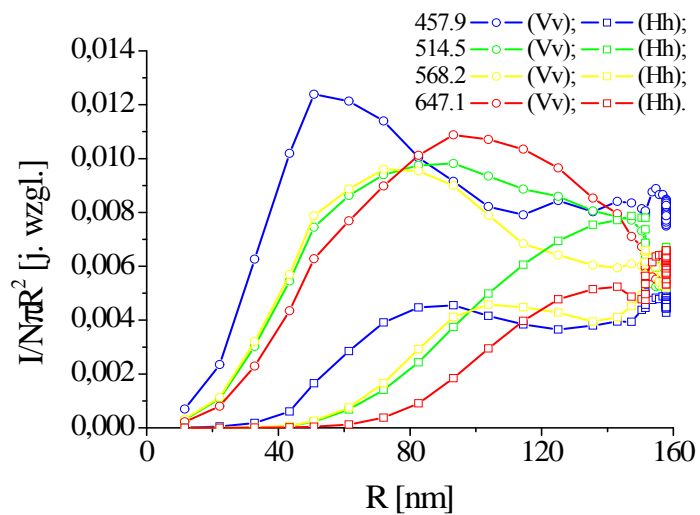
Rysunek 37: Przykład zależności eksperymentalnej natężenia światła rozproszonego pod kątem prostym od promienia klasterów. Promień został wyznaczony procedurą numeryczną w oparciu o model wyznaczania koncentracji z $\gamma = 1 \text{ eV}$ oraz $\omega_p = 5,6 \text{ eV}$.

otrzymaną z danych doświadczalnych (Rozdz. 4.2.3), korzystając z procedury numerycznej zbudowanej na podstawie metody minimalizacji rozrzutu (względnej) koncentracji (Rozdz. 4.2.1). Odpowiadający im przebieg eksperymentalnej zależności promienia oraz koncentracji względnej od czasu przedstawione są na Rys.38. Przykład zależności wydajności rozpraszania $\mathcal{J}_H(R(t))$ i $\mathcal{J}_V(R(t))$ od promienia dla pojedynczej kropli dla różnych długości fali wiązki rozpraszanej przedstawia Rys.39. Zależnościom takim (Rys.39) możemy przypisać maksima dla odpowiednich długości fali.

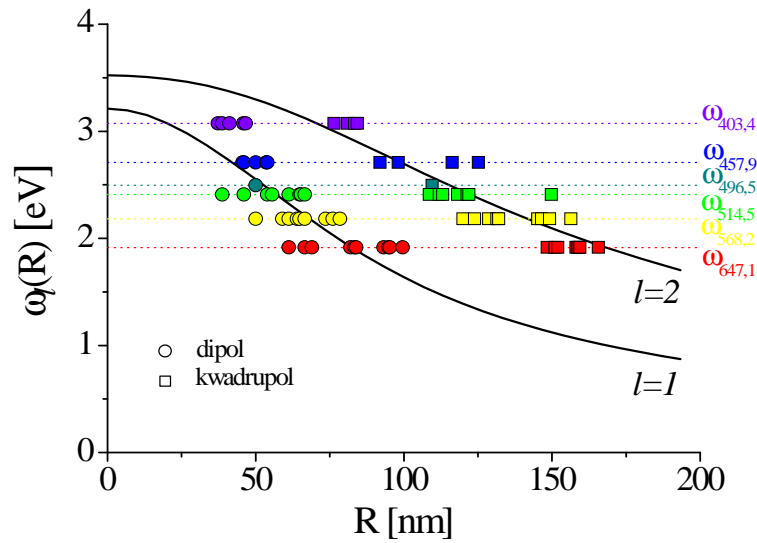
Jak pokazane zostało w Rozdz. 4.2.3 tej pracy, współczynnik tłumienia drgań elektronów swobodnych wyznaczony z analizy danych doświadczalnych wynosi $\gamma = 1 \pm 0,1 \text{ eV}$. Dla tej wartości współczynnika tłumienia zostały wyliczone wartości częstości plazmowych w zależności od promienia kulki sodowej dla $l = 1$ i 2 (Rys.40 (linia ciągła)). Położenia maksimów w wydajnościach rozpraszania $\mathcal{J}_V(R(t))$ i $\mathcal{J}_H(R(t))$ naniesiono odpowiednio kółeczkami i kwadracikami. Różne barwy odpowiadają różnym długościom fali wiązki rozpraszanej. Dane przedstawione na Rys.40 pochodzą z różnych serii pomiarowych, otrzymanych niekoniecznie w jednym dniu pomiarowym. Rys.41 przedstawia uśrednione dane z Rys.40. Błąd wyznaczenia promienia odpowiadającego danej częstości wiązki rozpraszanej został określony jako odchylenie standartowe od wartości średniej (Rys.41). Odchylenie to wynosi mniej niż 10% wartości średniej. Widać, że w przypadku większych częstości wartości średnie otrzymane z danych doświadczalnych są nieco przesunięte w stronę wyższych promieni względem danych teoretycznych oraz, że rozrzut danych jest znacznie mniejszy w porównaniu z danymi dla większych długości fali



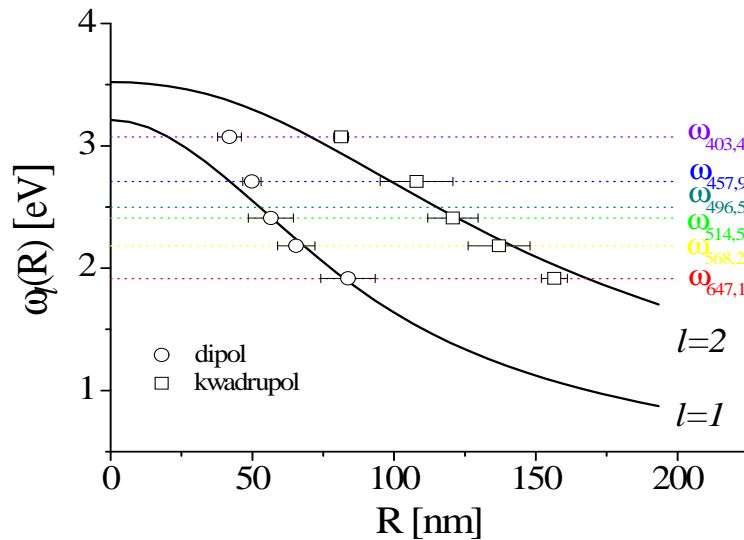
Rysunek 38: Przykładowa zależność promienia oraz koncentracji względnej kropelek sodu w funkcji czasu, wyznaczona na podstawie analizy danych eksperymentalnych.



Rysunek 39: Przykład zależności wydajności rozpraszania $\mathcal{I}_H(R)$ i $\mathcal{I}_V(R)$ od promienia dla pojedynczej kropli sodu na podstawie danych eksperymentalnych.



Rysunek 40: Porównanie częstości plazmonów dipolowych (kółka) i kwadrupolowych (kwadraciki) przypisanych kropelkom sodu o różnym promieniu w wyniku analizy danych rozproszeniowych dla różnych długości fali. Linie ciągłe odpowiadają zależnościom częstości plazmonowych odpowiednio w modzie dipolowym i kwadrupolowym wynikającym z rozwiązania zagadnienia własnego (Rozdz. 5.2.1).



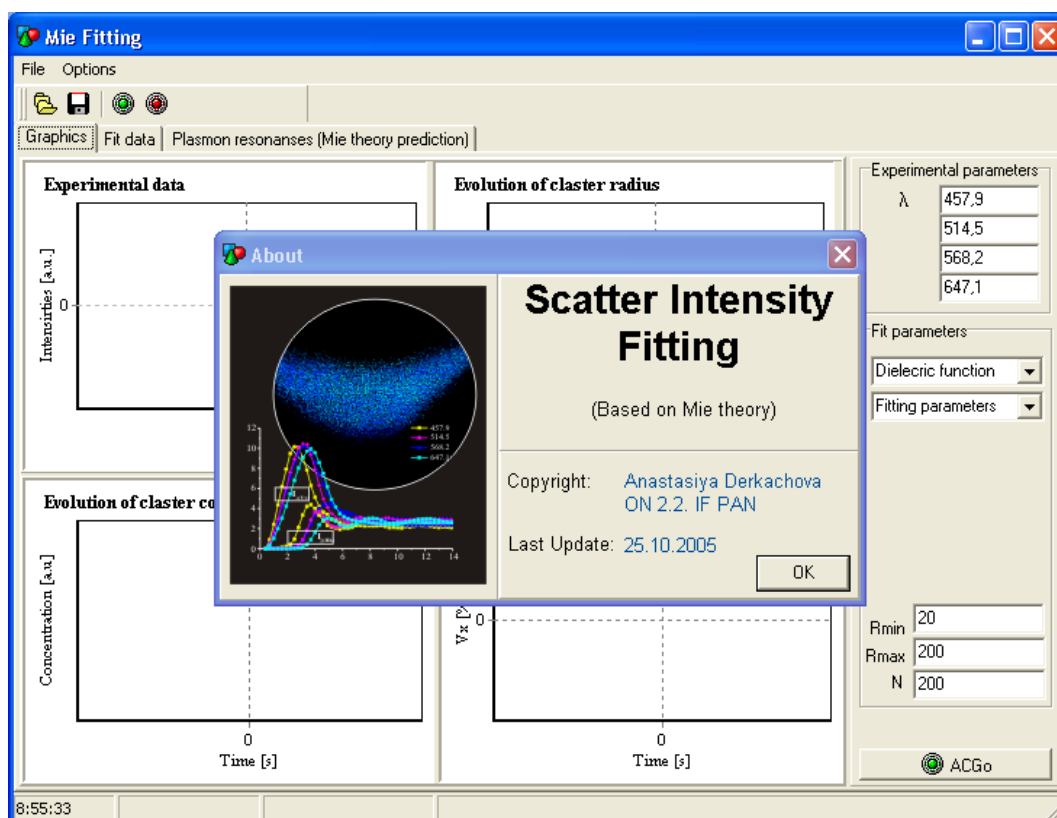
Rysunek 41: Częstości plazmonów dipolowych (kółka) i kwadrupolowych (kwadraciki) przypisane odpowiednio kropelkom sodu o odpowiednim promieniu średnim (uśrednienie danych z Rus.40). Linie ciągłe odpowiadają zależnościom częstości plazmonowych odpowiednio w modzie dipolowym i kwadrupolowym wynikającym z rozwiązania zagadnienia własnego (Rozdz. 5.2.1).

wiązki próbnej. Na wielkość błędu składa się całkowity błąd łączący w sobie systematyczne błędy pomiarowe, błędy związane z powtarzalnością doświadczenia (największy z nich związany jest z dokładnością wyjustowania wiązek laserowych w przestrzeni nad depozytem sodu tak, by obserwacja rozpraszania dotyczyła kropelek sodu rosnących w warunkach możliwie takiej samej saturacji par), oraz błąd numeryczny o którym mowa w Rozdz. 4.2.3. W każdym bądź razie, można sformułować wniosek, że dane przedstawione na Rys.41 są niesprzeczne z postawioną hipotezą: na powierzchni mikrokropki sodu wzbudzone są kolektywne oscylacje gazu elektronów swobodnych (plazmony powierzchniowe) światłem w zakresie widzialnym oraz, że są one dobrze opisywane za pomocą badanego w pracy związku dyspersyjnego dla modu TM z dielektryczną funkcją Drudego o parametrach $\omega_p = 5.6 \text{ eV}$ i $\gamma = 1 \text{ eV}$. Przejawy tych wzbudzeń zaobserwować można w świetle rozproszonym w polu dalekim.

6 Narzędzia numeryczne

Wykonanie tej pracy wymagało opracowania szeregu narzędzi numerycznych. W języku programowania Delphi napisany został szereg programów, pozwalających na przygotowanie oraz opracowanie danych eksperymentalnych.

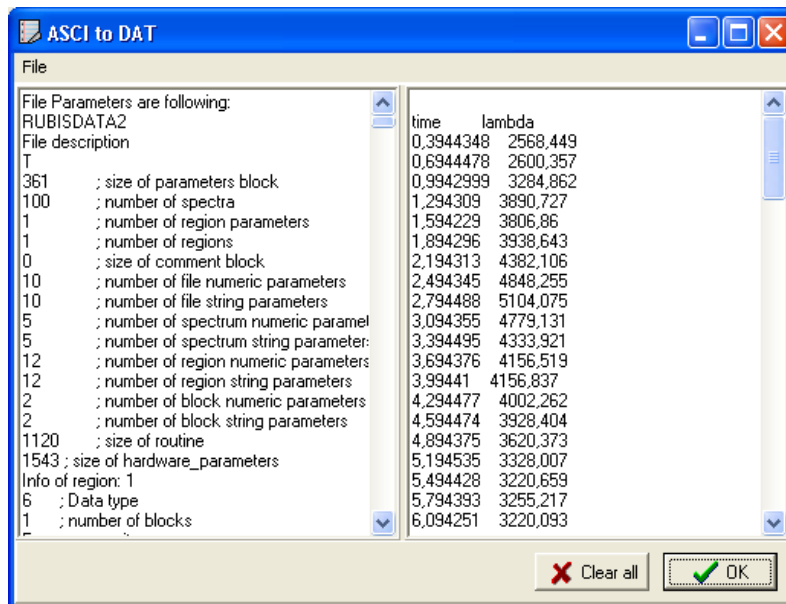
Program *Scatter Intensity Fitting* (Rys.42) pozwala na:



Rysunek 42: "Screenshot" programu Scatter Intensity Fitting.

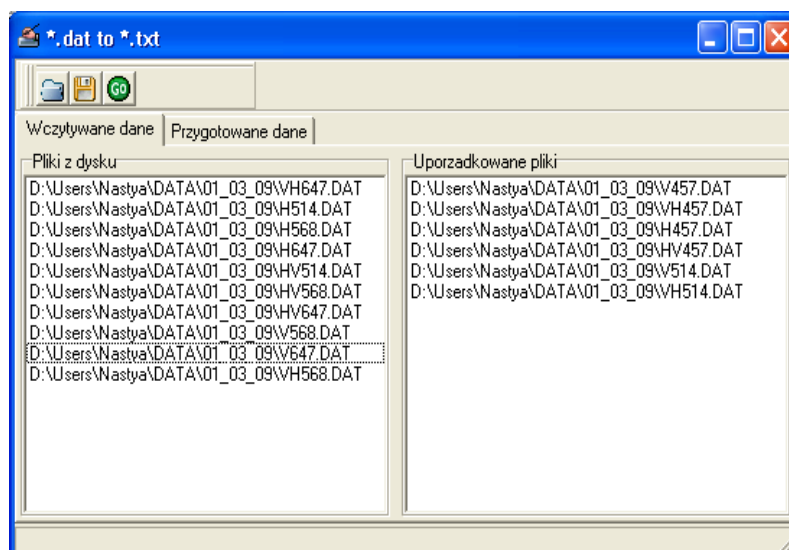
- dopasowywanie teorii Mie do danych eksperymentalnych poprzez wybór parametrów dopasowywania zgodnie z metodami opisanymi w Rozdz. 4.2.1, 4.2.2;
- wygodne, zautomatyzowane przenoszenie danych otrzymanych z procedur fitujących do innych programów, na przykład programu Origin w stosownym formacie;
- zapisywanie otrzymanych danych do plików tekstowych;
- wizualizację otrzymanych danych w postaci zależności funkcyjnych w formie wykresów odpowiednich zależności.

Dane eksperymentalne, czyli zależności czasowe natężenia światła rozpraszanego są pierwotnie zapisywane w dość dziwnym formacie *.L00 (własny format oprogramowania, dołączonego do spektrometru). W plikach wyjściowych wymieszane są dane pomiarowe z tekstem; format ten nie pozwala na dalszą obróbkę danych czy ich wizualizację w programie zewnętrznym. By wyciągnąć potrzebną informację w postaci zależności czasowej natężenia na danej długości fali z tak skomplikowanego pliku został napisany program *ASCII to DAT* pozwalający na wczytywanie pliku źródłowego (początkowo przerobionego do pliku z kodami ASCII) i zapisywanie już gotowego pliku w postaci dwóch kolumn (czas, natężenie) w formacie tekstowym (Rys.43).



Rysunek 43: "Screenshot" programu *ASCII to DAT*.

Program *DatToTxt* (Rys.44) pozwala na łatwe przygotowanie danych eksperymentalnych do procedur fitujących. Z plików z danymi eksperymentalnymi czasowej zależności natężenia światła rozproszonego przygotowanych za pomocą programu *ASCII to DAT* pobranymi w odpowiedniej kolejności wyznaczonej zmianą parametrów doświadczenia, otrzymujemy na wyjściu plik tekstowy odpowiednio przygotowany do dopasowania.

Rysunek 44: "Screenshot" programu *DatToTxt*.

7 Podsumowanie

W pracy przedstawione zostały wyniki badań właściwości optycznych cząsteczek sodu, wytwarzanych w komorze typu "heat-pipe" za pomocą światła laserowego, z danych rozproszeniowych. Sód jest metalem najlepiej spełniającym założenia modelu gazu elektronowego Drudego. Użycie funkcji dielektrycznej Drudego pozwoliło porównać uzyskane dane rozproszeniowe z przewidywaniami teorii rozpraszania Mie dla różnych długości fali wiązki rozpraszanej i wyznaczyć współczynnik tłumienia gazu elektronów swobodnych w sodzie. Znaczna część pracy poświęcona jest plazmonom - kolektywnym wzbudzeniom ładunku powierzchniowego. Pokazano, że rezonanse plazmonowe odgrywają zasadniczą rolę we właściwościach rozpraszających kropli sodowych (ogólnie kulek metalowych). Celem przeprowadzonych prac części teoretycznej było znalezienie częstości własnych i prędkości tłumienia oscylacji w funkcji promienia kuli zbudowanej z metalu drudowskiego oraz pogłębienie zrozumienia i znaczenia tych wielkości w wielkościach mierzonych. Rozważania dotyczące plazmonów uogólnione zostały na plazmony w kuleczkach srebra i złota w zakresie częstości, w którym właściwości optyczne tych metali przybliżone mogą być funkcją Drudego z efektywnymi parametrami.

Najistotniejsze wyniki pracy streścić można następująco:

- Zbudowane zostało uniwersalne oprogramowanie, pozwalające na przygotowanie, a następnie dopasowanie teorii rozpraszania Mie do wielkości pochodzących z pomiaru: natężenia światła rozpraszanego w ortogonalnych geometriach polaryzacyjnych oraz stopnia polaryzacji światła rozpraszanego (Rozdz. 4.2).
- Z analizy doświadczalnych danych rozproszeniowych w modelu funkcji dielektrycznej

Drudego wyznaczony został współczynnik tłumienia drgań gazu elektronów swobodnych w sodzie (Rozdz. 4.2), który wyniósł 1 ± 0.1 eV.

- Rozwiązane zostało zagadnienie własne dla kulek sodowych (Rozdz. 5.2.1) oraz złotych i srebrnych (Rozdz. 5.2.5). Wyznaczone zostały częstości oscylacji i prędkości tłumienia multipolowych plazmonów powierzchniowych w funkcji promienia. Pokazano, że częstości plazmonów są ściśle związane z istnieniem tłumienia radiacyjnego (Rozdz. 5.2.4): mody plazmonowe na powierzchni kulek mają charakter radiacyjny w przeciwieństwie do plazmonu powierzchniowego na płaskiej powierzchni (Rozdz. 5.1).
- Pokazano, że relaksacja gazu elektronowego γ istotnie wydłuża prędkość tłumienia oscylacji plazmonowych, oraz powoduje nieznaczne przesunięcie częstości plazmonowych ku czerwieni. Wykazano, że istnieje promień minimalny kulki o danych właściwościach optycznych, poniżej którego nie jest możliwe wzbudzenie drgań plazmonowych (Rozdz. 5.2.4, 5.2.7). Promień ten jest szybko rosnącą funkcją poloowości wzbudzenia l . Sprawia to, że często stosowane przybliżenie kwazistatyczne pozwalające na proste wyprowadzenie (niezależnych od promienia kulki) częstości multipolowych nie jest poprawne. Zilustrowano wpływ współczynnika załamania ośrodka otaczającego kulkę na częstości i prędkości tłumienia plazmonów (Rozdz. 5.2.5). Wyniki dla srebra zostały porównane z danymi eksperymentalnymi innych autorów.
- Znalezione zostały zmienne uniwersalne (Rozdz. 5.2.6) w których unormowane częstości $\omega'_l(R)/\omega_p$ i unormowane prędkości tłumienia radiacyjnego $\omega''_l(R)/\omega_p$ ($\gamma = 0$) plazmonów wykazują taką samą zależność funkcyjną, niezależnie od rodzaju materiału z którego wykonana jest kulka drudowska.
- W danych rozproszeniowych dla światła o różnych częstotliwościach zidentyfikowano przejawy rezonansów plazmonowych dla kropli sodowych rosnących w czasie, które następnie porównane zostały z wartościami wyliczonymi z zagadnienia własnego w funkcji promienia, w modelu z uwzględnieniem wyznaczonej wartości współczynnika tłumienia drgań gazu elektronów swobodnych (Rozdz. 5.3).

Literatura

1. H. Ehrenreich, H. Philipp, *Phys. Rev.* **128**, 1622 (1962).
2. J. Mock, M. Barbic, D. Smith, D. Schultz, S. Schultz, *J. Chem. Phys.* **116**, 6755 (2002).
3. K. Kolwas, S. Demianiuk, M. Kolwas, *J. Chem. Phys.* **106**, 8436 (1997).
4. K. Kneipp, et al., *Phys. Rev. Lett.* **78**, 1667 (1997).
5. S. Nie, S. Emory, *Science* **275**, 1102 (1997).
6. M. Moskovits, *Rev. Mod. Phys.* **57**, 783 (1985).
7. J. Homola, S. Yee, G. Gauglitz, *Sensors Actuators B* **54**, 3 (1999).
8. K. Kneipp, H. Kneipp, I. Itzkan, R. Dasari, M. Feld, *J. Phys. C* **14**, R597 (2002).
9. S. Schultz, D. Smith, J. Mock, D. Schultz, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **97**, 996 (2000).
10. S. Schultz, J. Mock, D. Smith, D. Schultz, *J. of Clinical Ligand Assay* **22**, 214 (1999).
11. B. Rothenhäusler, W. Knoll, *Nature* **6165**, 615 (1988).
12. S. Chudzyński, et al., *Postępy Fizyki* **53D**, 157 (2002). <http://postepy.fuw.edu.pl/-zjazdy/Torun2001/Stacewicz.pdf>.
13. E. Stachlewska, et al., *Geographica Polonica* **72**. <http://www.fuw.edu.pl/zopt/lidar/literatura.html>.
14. E. Betzig, J. Trautman, *Science* **257**, 189 (1992).
15. O. Hagen, *Z. Phys. D* **20**, 425 (1991).
16. J. Anderson, J. Fenn, *Phys. Fluids* **8**, 780 (1965).
17. K. Sattler, J. Mühlbach, E. Recknagel, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 821 (1980).
18. V. Bondybey, J. English, *J. Chem. Phys.* **76**, 2165 (1982).
19. H. Siekmann, C. Luder, J. Machrmann, H. Lutz, K. Meiwes-Broer, *Z. Phys. D* **20**, 417 (1991).
20. W. Begemann, S. Dreihöfer, K. Meiwes-Broer, H. Lutz, *Z. Phys. D* **3**, 183 (1986).
21. K. Kolwas, M. Kolwas, P. Zalicki, *Phys Lett. A* **167**, 272 (1992).
22. M. Kolwas, K. Kolwas, D. Jakubczyk, *Appl. Phys. B* **60**, S173 (1995).

23. S. Demianiuk, K. Kolwas, *J. Phys. B* **34**, 1651 (2001).
24. K. Kolwas, M. Kolwas, *Zeitschrift fur Physik D-Atoms Molecules and Clusters* **14**, 29 (1989).
25. B. Mathur, E. Rothe, G. Reck, *J. Chem. Phys.* **68**, 2518 (1978).
26. S. Demianiuk, Badanie klasterów sodowych światłem laserowym, Ph.D. thesis, Instytut Fizyki PAN (1999). <http://www.ifpan.edu.pl/ON-2/on22/phdthesis/dymek.pdf>.
27. G. Mie, *Ann. Phys.* **25**, 377 (1908).
28. M. Born, E. Wolf, *Principles of optics* (Pergamon Press, Oxford, 1975).
29. F. Bohren, R. Huffman, *Absorption and Scattering of Light by Small Particles* (John Wiley, New York, 1983).
30. H. Antosiewicz, *Bessel functions of fractional order* (National Bureau of Standards, Washington, D.C., 1964).
31. N. Ashcroft, N. Mermin, *Fizyka ciała stałego* (PWN, Warszawa, 1986).
32. C. Kittel, *Wstęp do fizyki ciała stałego* (PWN, Warszawa, 1986).
33. H. Ehrenreich, H. Philipp, B. Segall, *Phys. Rev.* **132**, 1918 (1963).
34. H. Hagemann, W. Gudat, 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).
35. K. Kolwas, A. Derkachova, *Proceedings of SPIE* **5849**, 154 (2005).
36. E. Bell, *Optical constants and their measurements in Encyclopedia of Physics* (Springer-Verlag, Berlin, 1967).
37. U. Kreibig, L. Genzel, *Surf. Sci.* **156**, 678 (1985).
38. H. Hoewel, S. Fritz, A. Higer, U. Kreibig, *Phys. Rev. B* **48**, 18178 (1993).
39. U. Kreibig, M. Vollmer, *Optical Properties of Metal Clusters* (Springer, 1995).
40. D. Jakubczyk, Badanie ewolucji klasterów sodowych wywoływanych światłem, Ph.D. thesis, Instytut Fizyki PAN (1997). <http://www.ifpan.edu.pl/ON-2/on22/phdthesis/daniel.pdf>.
41. J. Zenneck, *Annalen der Physik 4th series* **23**, 846 (1907).

42. R. Fuchs, P. Halevi (ed. P. Halevi), *Basic Concepts and Formalism of Spatial Dispersion in Spatial Dispersion in Solids and Plasmas* (North-Holland, 1992).
43. P. Halevi (ed. A.D. Boardman), *Electromagnetic Surface Modes* (Wiley, Chichester, 1982).
44. W. Barnes, A. Dereux, T. Ebbesen, *Nature* **424**, 824 (2003).
45. K. Kolwas, S. Demianiuk, M. Kolwas, *J. Phys. B* **29**, 4761 (1996).
46. R. Rupin (ed. A.D. Boardman), *Electromagnetic Surface Modes* (Wiley, Chichester, 1982).
47. F. Forstmann, R. Gerhardtts, *Metal Optics Near the Plasma Frequency in Festkörperprobleme(Advances in Solid State Physics)*, vol. XXII (1982).
48. I. Dziubiński, T. Świątkowski, eds., *Poradnik matematyczny* (PWN, Warszawa, 1985).
49. G. A. Korn, T. M. Korn, *Matematyka : dla pracowników naukowych i inżynierów* (PWN, Warszawa, 1983).
50. Е. Янке, Ф. Эмде, Ф. Леш, *Специальные функции* (Москва: Наука, 1997).
51. Н.Н. Калиткин, *Численные методы* (Москва: Наука, 1978).
52. K. Kolwas, S. Demianiuk, M. Kolwas, *Appl. Phys. B* **65**, 63 (1997).
53. C. Sönnichsen, Plasmons in metal nanostructures, Ph.D. thesis, Ludwig-Maximilians-University of Munich (2001). http://edoc.ub.uni-muenchen.de/archive/00002367/-01/Soennichsen_Carsten.pdf.
54. M. Kreiter, S. Mittler, W. Knoll, J. R. Sambles, *Phys. Rev. B* **65**, 125415 (2002).
55. I. Hooper, J. Sambles, *Phys. Rev. B* **65**, 165432 (2002).
56. T. Teperik, V. Popov, *Phys. Rev. B* **69**, 155402 (2004).
57. F. Forstmann, R. Gerhardtts, *Springer Tracts in Modern Physics*, vol. 109 (Berlin, Springer, 1986).
58. L. Landau, E. Lifszyc, *Mechanika kwantowa* (PWN, Warszawa, 1979).
59. K. Kolwas, S. Demianiuk, M. Kolwas, *Journal of Physics B* **29**, 4761 (1996).
60. U. Kreibig, B. Schmitz, H. Breuer, *Phys. Rev. B* **36**, 5027 (1987).
61. W. Bazhan, K. Kolwas, *Computer Phys. Communications* **165**, 191 (2005).