

# Существует ли коллективный диэлектрический резонанс?

А. Н. Ораевский<sup>1)</sup>

Физический институт им. П. Н. Лебедева РАН, 117924 Москва, Россия

Поступила в редакцию 28 апреля 2003 г.

После переработки 30 мая 2003 г.

Показано, что в гетерогенном материале, составленном из эллипсоидов, погруженных в матрицу, формула Максвелла-Гарнета предсказывает резонанс даже в случае эллипсоидов, изготовленных из прозрачного материала. Этот тип резонанса не возникает в отдельном эллипсоиде. Поэтому предложено называть его коллективным. Однако, остается вопрос о применимости формулы Максвелла-Гарнета в области концентраций эллипсоидов, соответствующих условию резонанса.

PACS: 42.70.-a, 81.05.-t

**1. Резонанс в отдельном эллипсоиде.** Хорошо известен так называемый плазмонный резонанс, возникающий в шарообразных или эллипсоидальных металлических частицах [1]. В работе [2] обращено внимание на то, что плазмонный резонанс в вытянутых металлических эллипсоидах вращения сдвигается по частоте и становится заметно интенсивнее по сравнению с резонансом в шарах. Этот вывод следует из формулы для напряженности поля в эллипсоиде  $E_k^{(el)}$ , выраженной через напряженность однородного поля  $E_k$  в окружающей эллипсоид среде [3]:

$$E_k^{(el)} = \frac{2\varepsilon_m}{(\varepsilon_{el} - \varepsilon_m)A_k + 2\varepsilon_m} E_k. \quad (1)$$

Здесь  $E_k$  – проекция внешнего поля на ось эллипсоида, индекс  $k$  может принимать три значения в соответствие с тремя осями эллипсоида –  $a$ ,  $b$  и  $c$ ;  $a$ ,  $b$ ,  $c$  означают одновременно и размеры осей эллипсоида;  $\varepsilon_m = \varepsilon'_m + i\varepsilon''_m$  – диэлектрическая проницаемость (ДП) среды (матрицы), в которую погружен эллипсоид;  $\varepsilon_{el} = \varepsilon'_{el} + i\varepsilon''_{el}$  – ДП материала, из которого изготовлены эллипсоиды; величина  $A_k$  определяется интегралом [3]

$$A_k = \int_0^\infty \frac{abc}{(s + d_k^2)\sqrt{(s + a^2)(s + b^2)(s + c^2)}} ds, \quad (2)$$

где  $k = a, b, c$ ;  $d_a \equiv a$ ,  $d_b \equiv b$ ,  $d_c \equiv c$ . Формула (1) справедлива в том случае, если размеры эллипсоида много меньше длины. Более детально это условие обсуждается, например, в [2]. В случае оптического диапазона длин волн оно ограничивает размер частиц несколькими десятками нанометров.

В литературе величину  $A_k$  часто называют параметром деполяризации. На рис.1 приведены значения  $A_k$  для эллипсоида вращения ( $a = b$ ) в зависи-

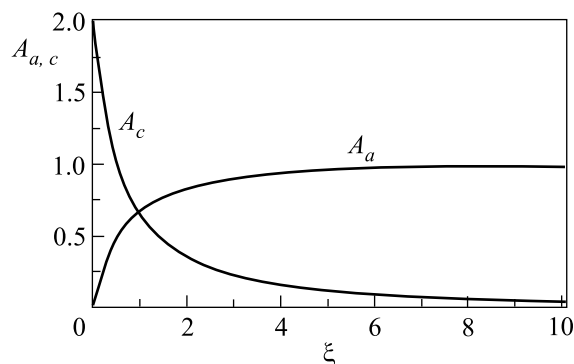


Рис.1. Параметр деполяризации эллипсоида вращения в зависимости от аспектного отношения  $\xi$

мости от его аспектного отношения  $\xi$  ( $\xi = c/a$ ).  $A_c$  соответствует ориентации поля вдоль оси эллипсоида  $c$ ,  $a_a$  – перпендикулярно его оси. Графики показывают, что  $0 < A_c < 2$ , а  $0 < A_a < 1$ .

Из формулы (1) следует условие плазмонного резонанса:

$$\varepsilon'_{el} A_k + (2 - A_k)\varepsilon'_m = 0. \quad (3)$$

Так как  $A_k \leq 2$ , то условие резонанса может быть выполнено только в том случае, если либо  $\varepsilon'_{el}$ , либо  $\varepsilon'_m$  отрицательно. Ширина резонанса и его интенсивность зависят от величины  $A_k \varepsilon''_{el} + (2 - A_k)\varepsilon''_m$ : чем она меньше, тем уже и интенсивнее резонанс.

Из соотношения (3) следует, что

$$\varepsilon'_{el}/\varepsilon'_m = (2 - A_k)/A_k. \quad (4)$$

Формула (4) показывает, что материал эллипсоида может быть как оптически более плотным (при  $A_k < 1$ ), так и оптически менее плотным (при  $A_k > 1$ ),

<sup>1)</sup>e-mail: oraevsky@sci.lebedev.ru

чем материал окружающей его среды. Но оптически менее плотным он может быть только для сплюснутого эллипсоида (сфероида) при ориентации поля вдоль его оси, так как для этого необходимо  $A_k > 1$  (см. рис.1).

**2. Коллективный диэлектрический резонанс.** Частота плазмонного резонанса в среде, составленной из помещенных в матрицу металлических шаров, зависит от их концентрации. Этот вывод следует из формулы Максвелла–Гарнета (МГ) для ДП гетерогенной среды [4–6]

$$\frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} = \eta \frac{\varepsilon_b - \varepsilon_m}{\varepsilon_b - 2\varepsilon_m}, \quad (5)$$

где  $\varepsilon$  – эффективная ДП гетерогенной среды;  $\varepsilon_b$  – ДП материала шаров,  $\eta$  – их относительная концентрация. Хотя формула МГ давно обсуждается в литературе [1], проблема о зависимости положения плазмонного резонанса от концентрации наночастиц не была предметом специального интереса вплоть до работ [6, 7]. Учитывая изложенное в предыдущем разделе, можно ожидать, что резонанс в среде, составленной из эллипсоидов, будет иметь интересные особенности.

ДП материала на основе ориентированных эллипсоидов является тензором. Анализ случая произвольной взаимной ориентации эллипсоидов и внешнего поля является громоздкой задачей. Она сильно упрощается, когда поле ориентировано либо вдоль, либо перпендикулярно оси эллипсоидов, то есть вдоль одной из главных осей тензора диэлектрической проницаемости гетерогенной среды. Этим случаем мы и ограничимся в дальнейшем. Формула МГ при ориентации поля вдоль одной из главных осей имеет вид

$$\frac{\varepsilon_{a(c)} - \varepsilon_m}{\varepsilon_{a(c)} + 2\varepsilon_m} = \frac{2}{3} \eta \frac{\varepsilon_{el} - \varepsilon_m}{(\varepsilon_{el} - \varepsilon_m)A_{a(c)} + 2\varepsilon_m}. \quad (6)$$

Разрешая это уравнение относительно  $\varepsilon_{a(c)}$ , находим

$$\varepsilon_{a(c)} = \varepsilon_m \frac{1 + 2F_{a(c)}(\eta)}{1 - F_{a(c)}(\eta)}, \quad (7)$$

где

$$F_{a(c)}(\eta) = \frac{2}{3} \eta \frac{\varepsilon_{el} - \varepsilon_m}{(\varepsilon_{el} - \varepsilon_m)A_{a(c)} + 2\varepsilon_m}. \quad (8)$$

В общем случае  $F_{a(c)}(\eta) = F'_{a(c)}(\eta) + iF''_{a(c)}(\eta)$  – комплексная величина. Условием резонанса является обращение в нуль действительной части знаменателя ДП (7):  $1 - F'_{a(c)}(\eta) = 0$ . В развернутой форме это условие имеет вид

$$\left( A_{a(c)} - \frac{2}{3} \eta \right) \varepsilon'_{el} + \left( 2 + \frac{2}{3} \eta - A_{a(c)} \right) \varepsilon'_m = 0. \quad (9)$$

Для частиц шаровой формы ( $A = 2/3$ ) условие (9) может быть удовлетворено только тогда, когда либо  $\varepsilon'_{el} < 0$ , либо  $\varepsilon'_m < 0$ . Именно поэтому в работах [6, 7] рассмотрены оптические свойства гетерогенной среды, изготовленной из металлических наночастиц.

Принципиальное отличие условия (9) от условия (3) состоит в том, что для частиц эллипсоидальной формы равенство (9) может быть удовлетворено, если в качестве исходных материалов использовать среды с положительными значениями действительных частей ДП, в том числе и прозрачные среды. Поскольку этого нельзя сделать для одиночного эллипсоида, мы называем этот тип резонанса *коллективным*. Как следует из (9), подбор сред с необходимым соотношением ДП ограничен условием  $1 > \eta > 1.5A$ . На рис.2 в качестве примера показана ДП прозрачного материала, составленного из эллипсоидов с  $A = 0.1$

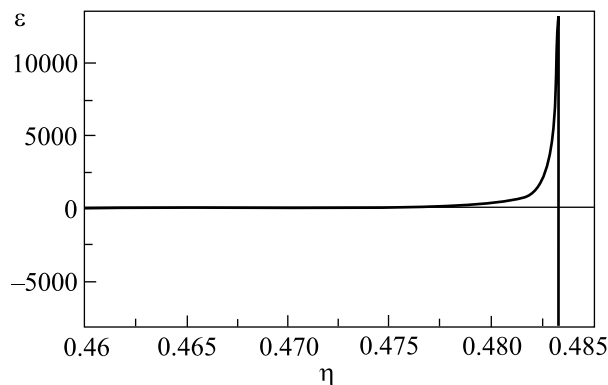


Рис.2. Эффективная диэлектрическая проницаемость прозрачного гетерогенного материала в зависимости от относительной концентрации эллипсоидов.  $A = 0,1$ ;  $\varepsilon'_{el}/\varepsilon'_m = 10$

(здесь и далее у  $\varepsilon_{a(c)}$  и  $A_{a(c)}$  индексы опущены). Это должны быть либо сфероиды с аспектным отношением  $\xi \approx 0.07$ , либо вытянутые эллипсоиды с  $\xi \approx 5.4$ . Видно, что существует критическое значение концентрации частиц, при приближении к которому ДП бесконечно растет. Ясно, что в реальности этого не случается: даже в прозрачных материалах всегда имеются разного рода потери, в том числе и обусловленные рассеянием, которые устраняют сингулярность. Однако резонанс при этом остается.

Но в чем тогда причина вопроса, вынесенного в заголовок? Дело в том, что в литературе уже давно дискутируются пределы применимости формулы МГ при больших концентрациях частиц, погруженных в диэлектрик. Имеются экспериментальные данные [1, рис.125], показывающие, что в ряде случаев формула МГ справедлива вплоть до концентраций в 40%. Од-

нако, как показано ниже, формула МГ имеет более серьезный порок.

Предположим, что матрица изготовлена из поглощающего материала, в силу чего  $\epsilon_m = \epsilon'_m + i\epsilon''_m$ , причем  $\epsilon''_m > 0$ . Для этого случая зависимость  $\epsilon''$  от параметра концентрации  $\eta$  показана на рис.3. Видно, что при превышении концентрацией частиц неко-

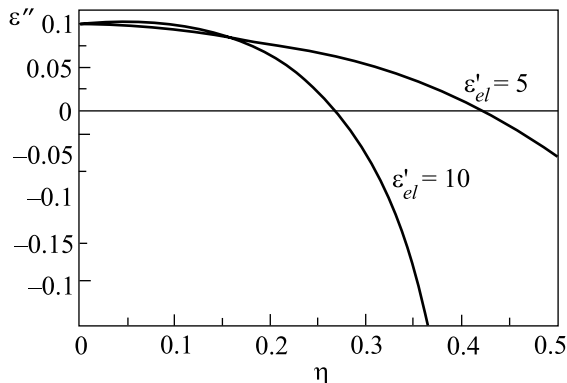


Рис.3.  $\epsilon''$  в зависимости от относительной концентрации эллиптических частиц  $\eta$ .  $A = 0,1$ ;  $\epsilon'_m = 1,5$ ;  $\epsilon''_m = 0,1$

торого значения,  $\epsilon''$  становится отрицательным. Это означает, что композитная среда, составленная из поглощающих компонентов, может стать усиливающей при достаточно большой концентрации эллипсоидов, что противоречит закону сохранения энергии. Означает ли это, что следует отказаться от всех следствий, вытекающих из формулы МГ? На этот вопрос ответить трудно: заранее нельзя сказать, что все эти следствия окажутся несправедливыми. Следует отметить, что поиски более совершенной формулы

для описания ДП гетерогенных сред ведутся давно, но без решающего успеха. В частности, удовлетворительной формулы, в которой диэлектрические проницаемости среды и частиц фигурировали бы более “равноправно”, чем в формуле МГ, пока не найдено. Хороший обзор литературы на эту тему имеется в книге [1]. На наш взгляд, возможность существования интересных эффектов типа коллективного диэлектрического резонанса является дополнительным стимулом для поиска более совершенной формулы, описывающей ДП гетерогенных сред. Это одна из актуальных задач дальнейших теоретических и экспериментальных исследований электродинамики гетерогенных, в том числе нанокompозитных, материалов.

Автор признателен В.В.Климову, В.С.Зуеву и И.Е.Проценко за многочисленные дискуссии.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект 00-02-16660.

1. Ю. И. Петров, *Физика малых частиц*, М.: Наука, 1982.
2. А. А. Ораевский, А. Н. Ораевский, *Квантовая электроника* **32**, №1 (2002).
3. Дж. Стреттон, *Теория электромагнетизма*, М.: ОГИЗ-Гостехиздат, 1948.
4. J. C. Maxwell-Garnett, *Philos. Trans. R. Soc. London* **A203**, 385 (1904).
5. J. C. Maxwell-Garnett, *Philos. Trans. R. Soc. London* **A205**, 237 (1906).
6. А. Н. Ораевский, И. Е. Проценко, *Письма в ЖЭТФ* **72**, 641 (2000).
7. А. Н. Ораевский И. Е. Проценко, *Квантовая Электроника* **31**, 252 (2001).