

П.М. ТОМЧУК, В.М. СТАРКОВ, Д.В. БУТЕНКО

Інститут фізики НАН України, відділ теоретичної фізики
(Просп. Науки, 46, Київ 03680; e-mail: ptomchuk@iop.kiev.ua)

ІНТЕГРАЛЬНІ РІВНЯННЯ В ЗАГАЛЬНІЙ ТЕОРІЇ ПОГЛИНАННЯ І РОЗСІЯННЯ СВІТЛА МЕТАЛЕВИМИ НАНОКЛАСТЕРАМИ

УДК 534

У роботі проблема поглинання і розсіяння світла металевими нанокластерами зводиться до розв'язку сингулярного інтегрального рівняння усередині наночастинки відносно комплексного вектора напруженості електричного поля. В якості першого варіанту розв'язання інтегрального рівняння вибрано підхід, коли за початкове наближення прийняте дипольне наближення. Обчислювальний експеримент вказує на прийнятну узгодженість запропонованого наближення для електричного поля всередині сферичної наночастинки з відомими результатами для оптичних і емісійних властивостей металевих нанокластерів.

Ключові слова: металеві нанокластери, оптичні властивості, інтегральне рівняння, обчислювальний експеримент.

1. Вступ

Дослідження процесів поглинання і розсіяння світла малими частинками має довгу історію (див., наприклад, монографії [1–3]). Інтерес до таких об'єктів (у вигляді малих частинок) пов'язаний з тим, що їх оптичні і емісійні властивості істотно відрізняються від аналогічних властивостей відповідних масивних матеріалів. Зокрема в металевих наночастинках виникають так звані плазмові резонанси, пов'язані з колективними коливаннями електронів провідності відносно ґратки нанокластеру. Кількість плазмових резонансів, їхні частоти і декременти залежать від форми наночастинок (у випадку сферичної форми має місце один плазмовий резонанс, у випадку сфероїдальної форми – їх два, і в еліпсоподібних формах – три).

При опроміненні металевих кластерів лазерними імпульсами, крім того, що збуджуються плазмові резонанси, і, як наслідок, виникають високі локальні електричні поля біля поверхні кластеру,

можливим стає також розігрів електронів в зоні провідності. Електрони стають “гарячими”. Це зумовлює появу нелінійних оптичних ефектів. Розігріву електронів сприяють особливості електрон-ґраткового енергообміну в малих кластерах. Ці особливості зводяться до зниження (квазіосциляційним чином) інтенсивності електрон-ґраткового енергообміну зі зменшенням розмірів нанокластерів [4]. Таке ослаблення енергообміну виникає, коли розміри наночастинок стають меншими за довжину вільного пробігу електрона.

Завдяки своїм унікальним оптичним і емісійним властивостям металеві нанокластери (МН) і їх ансамблі знаходять широке застосування в науці і техніці. Зокрема МН наносять на поверхні з метою зміни відбивної здатності матеріалу [5], ці наноструктури використовують для оптичного запису інформації [6], а також в біосенсоріці і геноміці [7] для візуалізації клітинних структур [8], і, нарешті, в медицині для лікування раку [9]. Більш детальну інформацію про властивості і застосування наноструктур можна знайти, наприклад, у оглядах [11–14].

© П.М. ТОМЧУК, В.М. СТАРКОВ,
Д.В. БУТЕНКО, 2017

ISSN 0372-400X. *Укр. фіз. журн.* 2017. Т. 62, № 8

2. Інтегральне співвідношення між вектором густини струму та електричним полем – закон Ома в операторній формі

Проблема поглинання і розсіяння світла МН зводиться до розв'язку рівнянь Максвелла з відповідними граничними умовами. Для випадку сферичних форм МН найбільш загальною, послідовною і широко вживаною теорією поглинання і розсіяння світла МН є теорія, розвинута Мі [15]. Проте теорія Мі, як і теорії переважної більшості авторів на цю тему, базується на допущенні, що вектор густини струму $\mathbf{j}(\mathbf{r}, \omega)$ (\mathbf{r} – вектор координати, ω – частота) пов'язаний з вектором внутрішнього електричного поля $\mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega)$ співвідношенням:

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}, \omega) = \sigma(\omega) \mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega), \quad (1)$$

де $\sigma(\omega)$ – електронна провідність металевого кластеру.

Закон Ома в формі (1) для МН справедливий за виконання певних умов. Першою умовою буде можливість нехтувати просторовою залежністю локального внутрішнього електричного поля. Для МН еліпсоподібної форми локальне внутрішнє поле буде однорідним за умови, що довжина хвилі зовнішнього електромагнітного поля значно більша характерних розмірів МН. Другою умовою для справедливості застосування формули (1) у випадку МН буде можливість нехтувати внеском в дисипацію поверхневого розсіяння електронів. Це стає можливим, коли розміри МН значно більші довжини вільного пробігу електрона.

У загальному випадку зв'язок вектора густини струму з електричним полем, яке індукує цей струм, повинен встановлюватись на основі розв'язку рівняння Больцмана. Внутрішнє електричне поле $\mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega)$ формує функцію розподілу електронів за швидкостями (\mathbf{v}). В лінійному (по полю) наближенні цю функцію розподілу можна записати у вигляді суми:

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, \omega) = f_0(\varepsilon) + f_1(\mathbf{r}, \mathbf{v}, \omega), \quad (2)$$

де $f_0(\varepsilon)$ – ферміївська функція розподілу, ε – енергія електрона, а $f_1(\mathbf{r}, \mathbf{v}, \omega)$ – лінійний по полю доданок до рівноважного ферміївського розподілу.

Функція $f_1(\mathbf{r}, \mathbf{v}, \omega)$ задовольняє лінеаризованому рівнянню Больцмана:

$$(\nu - i\omega) f_1 + \mathbf{v} \frac{\partial f_1}{\partial \mathbf{r}} + e \mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) \mathbf{v} \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} = 0. \quad (3)$$

Крім того, функція $f_1(\mathbf{r}, \mathbf{v}, \omega)$ повинна ще задовольняти граничним умовам. У випадку дифузного розсіяння електронів на поверхні металевого кластеру гранична умова має вигляд:

$$f_1(\mathbf{r}, \mathbf{v}, \omega)|_S = 0 \quad \text{при} \quad v_n < 0. \quad (4)$$

Тут v_n – нормальна (до поверхні) складова швидкості.

Оскільки ціль роботи є дослідження впливу форми МН на процеси поглинання (розсіяння) світла, то для цього достатньо допустити, що МН мають еліпсоїдальну форму. Доцільність такого вибору обумовлена тією обставиною, що результати, отримані для цієї форми, можуть бути розповсюджені (шляхом деформації радіусів кривизни еліпсоїда) на широкий спектр форм: від дископодібних до стрижнеподібних.

Розв'язок задачі (3–4) для випадку еліпсоїдальних форм наночастинок можна записати у вигляді [16, 17]

$$f_1(\mathbf{r}, \mathbf{v}, \omega) = -f'_0(\varepsilon) \int_0^{t_0} d\tau e^{-\tilde{\nu}\tau} e \mathbf{E}(\mathbf{r}' - \mathbf{v}'\tau, \omega). \quad (5)$$

В (5) t_0 – характеристика рівняння (3):

$$t_0(\mathbf{r}', \mathbf{v}') = \frac{1}{v'^2} \left\{ \mathbf{r}' \mathbf{v}' + \sqrt{(R^2 - r'^2)v'^2 + (\mathbf{r}' \mathbf{v}')^2} \right\}, \quad (6)$$

де \mathbf{r}' і \mathbf{v}' – вектори відповідно координати і швидкості електрона в деформованій системі координат (в якій еліпсоїдальна форма частинки перетворюється в сферичну).

Координати в деформованій і недеформованій системі пов'язані між собою співвідношенням [16, 17]:

$$x_i = \frac{R_i}{R} x'_i; \quad v_i = \frac{R_i}{R} v'_i, \quad (7)$$

де R_i – радіуси кривизни еліпсоїда, а $R = (R_1 R_2 R_3)^{1/3}$.

У випадку сферичної форми R – радіус сфери. Крім того, в (5) введено позначення:

$$\tilde{\nu} = \nu - i\omega. \quad (8)$$

Отримавши вигляд функції розподілу електронів за швидкостями у формі (2) і (5), можна встановити зв'язок густини струму з індукуючим його полем:

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}, \omega) = \frac{2e}{(2\pi\hbar)^3} \int \mathbf{v} f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, \omega) d^3(mv) =$$

$$= 2 e^2 \left(\frac{m}{2\pi\hbar} \right)^3 \int d^3v \mathbf{v} (-f'_0(\varepsilon)) \int_0^{t_0} d\tau e^{-\tilde{\nu}\tau} \mathbf{E}(\mathbf{r}' - \mathbf{v}'\tau, \omega).$$

(тут m – маса електрона).

Або

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}, \omega) = \Sigma(\mathbf{E})(\mathbf{r}, \omega), \quad (9)$$

де $\Sigma(\mathbf{E}) \equiv -2 e^2 \left(\frac{m}{2\pi\hbar} \right)^3 \int d^3v \mathbf{v} f'_0(\varepsilon) \int_0^{t_0} d\tau e^{-\tilde{\nu}\tau} \times \mathbf{E}(\mathbf{r}' - \mathbf{v}'\tau, \omega)$ – лінійний інтегральний оператор.

Вираз (9) узагальнює співвідношення (1) на випадок малих кластерів, інакше кажучи, отримано закон Ома в операторній формі для малих кластерів.

Якщо тепер нехтувати в (9) координатною залежністю внутрішнього електричного поля і допускати, що домінує один механізм розсіяння (або об'ємний, або поверхневий) і прийняти до уваги співвідношення $f'_0(\varepsilon) = \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \approx -\delta(\varepsilon - \varepsilon_F)$ (ε_F – енергія Фермі), то інтеграл (9) береться до кінця і в результаті отримуємо закон Ома [16, 19] в формі (1).

Провідність у випадку сферичної форми наночастинки має при цьому вигляд [16, 19]:

$$\sigma^{(0)}(\omega) = \frac{n_0 e^2}{m} \begin{cases} \frac{\nu}{\omega^2 + \nu^2} & \text{при } \nu \gg \nu_s; \\ \frac{3}{2} \frac{\nu_s}{\omega^2} \left[1 - 2 \frac{\nu_s}{\omega} \sin \frac{\omega}{\nu_s} + 2 \left(\frac{\nu_s}{\omega} \right)^2 \times \right. \\ \left. \times \left(1 - \cos \frac{\omega}{\nu_s} \right) \right] & \text{при } \nu \ll \nu_s. \end{cases} \quad (10)$$

В (10) $\nu_s = \frac{v_F}{2R}$ – частота осциляцій електрона (від стінки до стінки), v_F – швидкість Фермі, $n_0 = \frac{1}{3\pi^2} \left(\frac{m v_F}{\hbar} \right)^3$ – концентрація електронів.

У випадку еліптичної форми наночастинки провідність стає тензорною величиною за умови, що довжина вільного пробігу електрона стає більшою за розмір частинки [16, 17, 19]. Компоненти цього тензора приведені в цитованих вище роботах.

Отже, щоб при дослідженні оптичних властивостей МН користуватись простим виразом зв'язку струму з полем у вигляді закону Ома (1) чи (10), потрібно виконання двох умов. По-перше, внутрішнє електричне поле повинно бути просторово однорідним. А це вимагає, щоб розміри МН були значно меншими за довжину хвилі, якою опромінюється частинка. А по-друге, якщо частинка не

сферична, то повинно домінувати об'ємне розсіяння (бо інакше провідність – тензор). А для домінування об'ємного розсіяння довжина вільного пробігу електрона повинна бути значно меншою розміру наночастинки. Коли згадані вище умови не виконуються, то потрібно користуватись законом Ома в операторній формі для малих кластерів (9).

В загальному випадку координатну залежність компонент хвилі як всередині МН, так і зовні частинки, можна знаходити із розв'язку відповідних рівнянь Максвелла з врахуванням співвідношення (9) і граничних умов для компонент поля. Для отримання аналітичних результатів це досить складна математична задача. Значно перспективнішим виглядає метод чисельно-аналітичного розв'язання інтегральних співвідношень на базі рівнянь Максвелла з врахуванням реального зв'язку струму з полем (9), оскільки в цьому підході відпадає необхідність задовольняти граничним умовам для компонент поля.

3. Дослідження оптичних властивостей металевих кластерів на основі інтегральних рівнянь

Нехай задана діелектрична матриця з діелектричною проникністю $\epsilon(\omega)$ і нехай в таку матрицю інкорпорована металева наночастинка, в якій зовнішні поля індукують густину електричного заряду ρ і густину струму \mathbf{j} . Рівняння Максвелла, що описують таку систему в зображенні Фур'є, мають вигляд

$$\text{rot } \mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) = i k_0 \mathbf{B}(\mathbf{r}, \omega), \quad (11)$$

$$\text{div } \mathbf{B}(\mathbf{r}, \omega) = 0, \quad (12)$$

$$\epsilon(\omega) \text{div } \mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) = 4\pi \rho(\mathbf{r}, \omega), \quad (13)$$

$$\text{rot } \mathbf{B}(\mathbf{r}, \omega) = -i k_0 \epsilon(\omega) \mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) + \frac{4\pi}{c} \mathbf{j}(\mathbf{r}, \omega). \quad (14)$$

В (11)–(14) c – швидкість світла, $k_0 = \omega/c$.

Густину заряду і густину струму можна виразити через густину вектора поляризації

$$\rho(\mathbf{r}, \omega) = -\nabla \mathbf{P}(\mathbf{r}, \omega), \quad (15)$$

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}, \omega) = -i \omega \mathbf{P}(\mathbf{r}, \omega). \quad (16)$$

Диференціальні рівняння (11–14) з врахуванням співвідношень (15–16) можна звести до інтегральних рівнянь (див., наприклад, огляд [18]). Зокрема

для електричної складової електромагнітної хвилі отримується рівняння:

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) = \mathbf{E}_0(\mathbf{r}, \omega) + \int \hat{S}_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) \mathbf{P}(\mathbf{r}', \omega) d\mathbf{r}'. \quad (17)$$

В інтегральному співвідношенні (17) $\mathbf{E}_0(\mathbf{r}, \omega)$ – вектор електричного поля зовнішньої хвилі (поле у відсутності наночастинки), а тензор сприйнятливості $\hat{S}_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega)$ дорівнює:

$$\hat{S}_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = \{-k^2 T_1(\mathfrak{R}) - ik T_2(\mathfrak{R}) + T_3(\mathfrak{R})\} \frac{e^{ik\mathfrak{R}}}{\epsilon(\omega)}, \quad (18)$$

де введено позначення:

$$k^2 = k_0^2 \epsilon(\omega); \quad \mathfrak{R} = \mathbf{r} - \mathbf{r}'.$$

Крім того, в (18) через $T_i(\mathfrak{R})$ позначені діагні тензори:

$$T_1(\mathfrak{R}) = \frac{1}{\mathfrak{R}^3} \{\mathfrak{R} \otimes \mathfrak{R} - I\mathfrak{R}^2\}, \quad (19)$$

$$T_2(\mathfrak{R}) = \frac{1}{\mathfrak{R}^4} \{3\mathfrak{R} \otimes \mathfrak{R} - I\mathfrak{R}^2\}, \quad (20)$$

$$T_3(\mathfrak{R}) = \frac{1}{\mathfrak{R}^5} \{3\mathfrak{R} \otimes \mathfrak{R} - I\mathfrak{R}^2\}. \quad (21)$$

В (19)–(21) I – одинична матриця.

Отже, задача в загальному випадку полягає в розв'язку системи двох рівнянь в векторній формі: рівняння (17) та рівняння, яке отримуємо для густини вектора поляризації згідно (16) і (9) у вигляді

$$\mathbf{P}(\mathbf{r}, \omega) = -i \frac{2e^2}{\omega} \left(\frac{m}{2\pi\hbar}\right)^3 \int d^3v \mathbf{v} f'_0(\varepsilon) \times \int_0^{t_0} d\tau e^{-\tilde{\nu}\tau} \mathbf{E}(\mathbf{r}' - \mathbf{v}'\tau, \omega), \quad (22)$$

або треба аналізувати та розв'язувати інтегральне рівняння відносно комплексного вектора напруженості електричного поля:

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) = \mathbf{E}_0(\mathbf{r}, \omega) - ig \int d^3\mathbf{r}' \hat{S}_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \times \int d^3v \mathbf{v} f'_0(\varepsilon) \int_0^{t_0} d\tau e^{-\tilde{\nu}\tau} \mathbf{E}(\mathbf{r}' - \mathbf{v}'\tau, \omega), \quad (23)$$

$$\text{де } g \equiv \frac{2e^2}{\omega} \left(\frac{m}{2\pi\hbar}\right)^3. \quad (24)$$

4. Наближені розв'язки

В якості нульового наближення приймемо допущення, що просторовою залежністю електричного поля хвилі всередині металевої наночастинки можна нехтувати (формально це відповідає граничному переходу $k \rightarrow 0$ в (17)).

Приймемо за вісь oz напрямом \mathbf{E}_0 . Тоді проекція на вісь oz (17) має вигляд (при $k \rightarrow 0$)

$$E = E_0 + \int d^3r' \{\hat{S}_0\}_{zz} P_z, \quad (25)$$

де

$$\{\hat{S}_0\}_{zz} = \{\hat{S}_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega)\}_{zz} = \frac{3\mathfrak{R}_z^2 - \mathfrak{R}^2}{\mathfrak{R}^5 \epsilon(\omega)}. \quad (26)$$

Проекція густини вектора дипольного моменту на вісь oz у випадку сферичної наночастинки згідно (16) дорівнює:

$$P_z = P = \frac{i}{\omega} \sigma E. \quad (27)$$

Важливо наголосити, що поле E і густина дипольного моменту P в (17) і (25) комплексні величини. Тому провідність σ в (27), на відміну від (10), також комплексна.

Зокрема для сферичної частинки при об'ємному розсіянні із (8) і (16) отримуємо:

$$P = i \frac{n_0 e^2}{m \omega \tilde{\nu}} \sigma E = - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \nu^2} \frac{\omega - i\nu}{\omega} E, \quad (28)$$

де $\omega_p^2 \equiv 4\pi \frac{n_0 e^2}{m}$; ω_p – плазмова частота.

Підставимо тепер (26) і (28) в (25) і врахуємо, що

$$\int d^3r' \frac{3\mathfrak{R}_z^2 - \mathfrak{R}^2}{\mathfrak{R}^5} = V \begin{cases} -\frac{1}{R^3} & \text{при } z < R; \\ \frac{3z^2 - r^2}{r^5} & \text{при } z > R. \end{cases} \quad (29)$$

Тоді із (25) отримуємо:

$$E^{(0)} = \frac{E_0}{1 + \frac{1}{3} \left(\frac{\epsilon_M(\omega)}{\epsilon(\omega)} - 1\right)}. \quad (30)$$

В (30) $\epsilon_M(\omega)$ – діелектрична проникність:

$$\epsilon_M(\omega) = \epsilon(\omega) - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \nu^2} \frac{\omega - i\nu}{\omega}. \quad (31)$$

В формі (30) ми отримали відомий результат дипольного наближення для електричного поля всередині наночастинки.

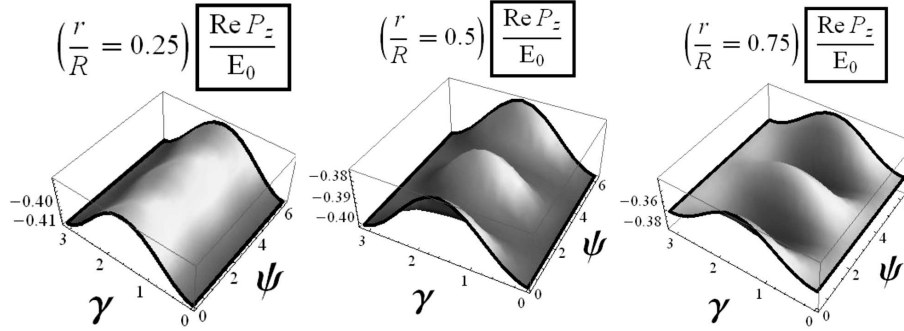


Рис. 1. Дійсна частина проєкції густини вектора дипольного моменту на вісь oz (усі вхідні параметри дивись Додаток)

У випадку домінуючої ролі поверхневого розсіяння результат для $\epsilon_M(\omega)$ можна отримати із (31) шляхом формальної заміни $\nu \rightarrow \frac{3}{4}v_F/R$.

Якщо тепер вернутись до еліпсоподібної форми металевих наночастинок, то потрібно мати на увазі, що при розмірах наночастинок менших і порядку довжини вільного пробігу електрона провідність в таких частинках стає тензорною величиною [16, 17].

Можна показати, що в цьому випадку замість (30) будемо мати

$$E_j^{(0)} = \frac{E_{0j}}{1 + L_j \left(\frac{\epsilon_{jj}}{\epsilon(\omega)} - 1 \right)}, \quad (32)$$

де L_j – фактор деполаризації, ϵ_{jj} – діагональна компонента тензора провідності.

5. Вплив просторової дисперсії

Будемо вважати, що просторова залежність зовнішнього поля $\mathbf{E}_0(\mathbf{r}, \omega)$ в рівнянні (у співвідношенні) (30) має вигляд

$$\mathbf{E}_0(\mathbf{r}, \omega) = \mathbf{E}_0 e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}. \quad (33)$$

Тоді, враховуючи результат (30), для координатної залежності електричного поля в середині частинки оправдана апроксимація:

$$\mathbf{E}^{(1)}(\mathbf{r}) = \frac{\mathbf{E}_0 e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}}{1 + \frac{1}{3} \left(\frac{\epsilon_M(\omega)}{\epsilon(\omega)} - 1 \right)}. \quad (34)$$

Формула (34) стосується сферичної форми МН. У випадку еліпсоподібних форм замість (34) будемо

брати більш загальний вираз:

$$E_j^{(1)}(\mathbf{r}, \omega) = \frac{E_{0j} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}}{1 + L_j \left(\frac{\epsilon_{jj}(\omega)}{\epsilon(\omega)} - 1 \right)}. \quad (35)$$

Вигляд діагональних елементів тензора діелектричної проникності ϵ_{jj} приведений в [16, 17].

Підставимо тепер в (22) вираз (35) у випадку еліпсоподібних форм, а у випадку сферичних форм – вираз (34). Отримуємо:

$$\mathbf{P}(\mathbf{r}, \omega) = -i \frac{2e^2}{\omega} \left(\frac{m}{2\pi\hbar} \right)^3 e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \times \int d^3v f'_0(\varepsilon) \mathbf{v}(\mathbf{v}\mathbf{E}^{(0)}) \frac{1 - \exp[-(\tilde{\nu} + i\mathbf{k}\mathbf{v})t_0]}{\tilde{\nu} + i\mathbf{k}\mathbf{v}}. \quad (36)$$

В (36) $\mathbf{E}^{(0)}$ – постійна комплексна амплітуда електричного поля всередині металеві наночастинок. Її вираз у випадку сферичної форми заданий формулою (30), а у випадку еліпсоподібних форм формулою (32).

В якості ілюстрації кутової залежності та залежності від радіуса дійсної та уявної частин проєкції густини вектора дипольного моменту на вісь oz у випадку сферичної наночастинок наведено рис. 1, 2.

Куди, залежність від яких проілюстрована на рис. 1, 2, зображені на рис. 3. Знання густини вектора дипольного моменту дає змогу обчислити згідно (17) вектор напруженості електричного поля ззовні наночастинок. Результат чисельних розрахунків вектора напруженості представлений на рис. 4, 5.

Отримуємо наближений аналітичний вираз інтегралу (36) в двох протилежних граничних

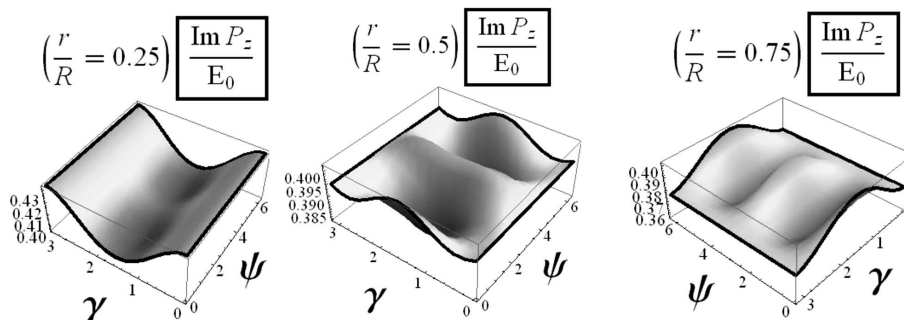


Рис. 2. Уявна частина проекції густини вектора дипольного моменту на вісь oz

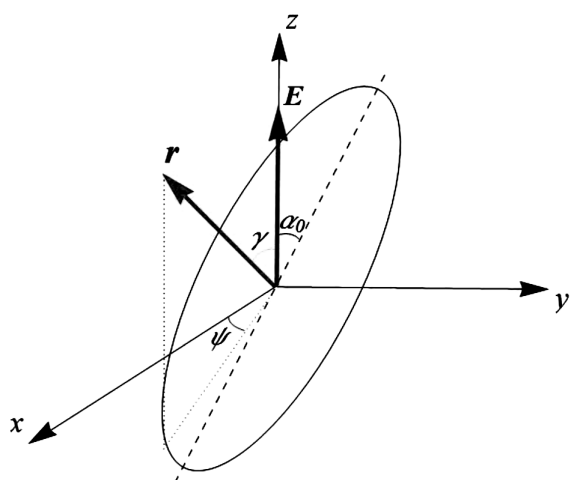


Рис. 3. Положення векторів напруженості електричного поля та радіус-вектора відносно осі симетрії сфероїда

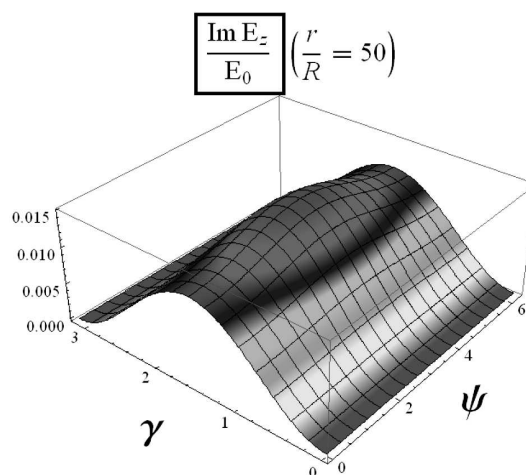


Рис. 5. Уявна частина проекції вектора напруженості електричного поля на вісь oz ззовні наночастинки

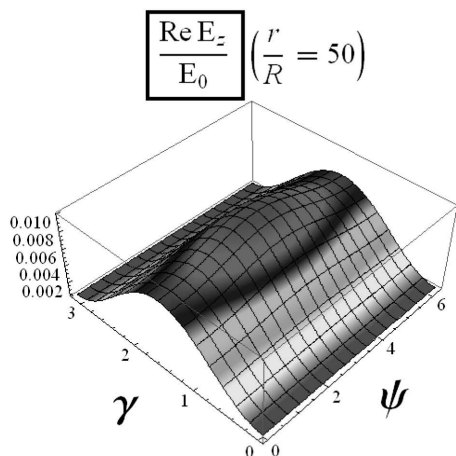


Рис. 4. Дійсна частина проекції вектора напруженості електричного поля на вісь oz ззовні наночастинки

випадках

$$|(\tilde{\nu} + i\mathbf{k}\mathbf{v})t_0| > 1; \tag{37A}$$

$$|(\tilde{\nu} + i\mathbf{k}\mathbf{v})t_0| < 1. \tag{37B}$$

Випадок (37A) відповідає домінуванню об'ємного розсіяння. При виконанні умови А) із (36) отримуємо:

$$P_{\alpha}(\mathbf{r}, \omega) = \frac{i}{\omega} \sum \sigma_{\alpha\beta} E_{\beta} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}, \tag{38}$$

де $\sigma_{\alpha\beta}$ – компоненти тензора провідності:

$$\sigma_{\alpha\beta}(\mathbf{k}, \omega) = -2e^2 \left(\frac{m}{2\pi\hbar}\right)^3 \times e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \int d^3v v_{\alpha} v_{\beta} \frac{f'_0(\varepsilon)}{\nu - i(\omega - \mathbf{k}\mathbf{v})}. \tag{39}$$

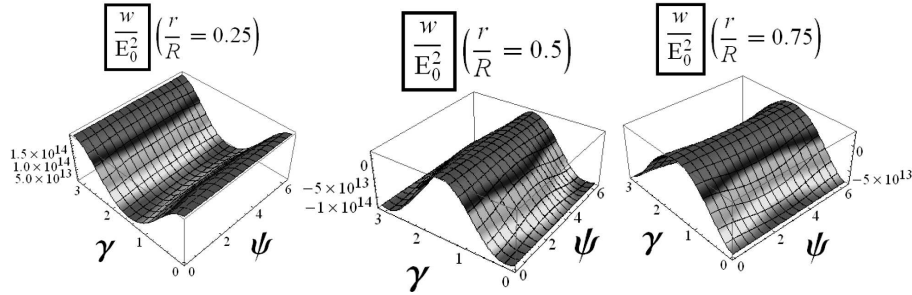


Рис. 6. Кутова залежність та залежність від радіуса густини поглинутої енергії у випадку сферичної наночастинки (вхідні параметри див. Додаток)

Коли домінує поверхневе розсіяння, тобто у випадку (37В), із (36) отримуємо:

$$\mathbf{P}(\mathbf{r}, \omega) = -i \frac{2e^2}{\omega} \left(\frac{m}{2\pi\hbar} \right)^3 e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \int d^3v \mathbf{v}(\mathbf{v}\mathbf{E}^{(0)}) f'_0(\varepsilon) t_0. \quad (40)$$

Далі нас буде цікавити густина поглинутої енергії. Вона дорівнює:

$$\begin{aligned} w(\mathbf{r}, \omega) &\equiv \frac{1}{2} \operatorname{Re} \{ \mathbf{j}(\mathbf{r}, \omega) \mathbf{E}^*(\mathbf{r}, \omega) \} = \\ &= \frac{1}{2} \operatorname{Re} \{ -i\omega \mathbf{P}(\mathbf{r}, \omega) \mathbf{E}^*(\mathbf{r}, \omega) \} = \\ &= \frac{\omega}{2} \operatorname{Im} \{ \mathbf{P}(\mathbf{r}, \omega) \mathbf{E}^*(\mathbf{r}, \omega) \}. \end{aligned} \quad (41)$$

На рис. 6 проілюстрована кутова залежність густини поглинутої енергії, нормована на інтенсивність падаючої хвилі.

Із (41) бачимо, що нам потрібно знати проекцію $\mathbf{P}(\mathbf{r}, \omega)$ на напрямок поля. Цей напрямок приймемо за вісь oz . Тоді із (40) у випадку сферичної форми наночастинки отримуємо:

$$\begin{aligned} P_z(\mathbf{r}, \omega) &= i E^{(0)} \frac{3n_0 e^2 R}{4m\omega v_F} \times \\ &\times e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \left\{ \left[1 + \frac{1-\xi}{2\xi} \ln \left(\frac{1+\xi}{1-\xi} \right) \right] \sin^2 \theta_0 + \right. \\ &\left. + \frac{1}{2\xi} \left[\frac{1+\xi^2}{2\xi} - \left(\frac{1-\xi^2}{2\xi} \right)^2 \ln \left(\frac{1+\xi}{1-\xi} \right) \right] (3 \cos^2 \theta_0 - 1) \right\}. \end{aligned} \quad (42)$$

В (42) $\xi = r/R$, θ_0 – кут між напрямком поля \mathbf{E} і вектором \mathbf{r} . При отриманні (42) ми врахували, що $f'_0(\varepsilon) \approx -\delta(\varepsilon - \varepsilon_F)$.

Підставимо тепер (42) і (34) в (41) і отримуємо вираз для густини поглинутої енергії симетричною металевією наночастинкою при домінуючій ролі поверхневого розсіяння

$$\begin{aligned} w(\mathbf{r}, \omega) &= \frac{3n_0 e^2 R}{8m v_F} \frac{E_0^2}{\left| 1 + \frac{1}{3} \left(\frac{\varepsilon_M(\omega)}{\varepsilon(\omega)} - 1 \right) \right|^2} \times \\ &\times \left\{ \left[1 + \frac{1-\xi}{2\xi} \ln \left(\frac{1+\xi}{1-\xi} \right) \right] \sin^2 \theta_0 + \right. \\ &\left. + \frac{1}{2\xi} \left[\frac{1+\xi^2}{2\xi} - \left(\frac{1-\xi^2}{2\xi} \right)^2 \ln \left(\frac{1+\xi}{1-\xi} \right) \right] (3 \cos^2 \theta_0 - 1) \right\}. \end{aligned} \quad (43)$$

Із формули (43) і рис. 7 бачимо, що густина поглинутої енергії при поверхневому розсіянні істотно залежить від положення точки в наночастинці (це положення фіксується r і θ_0 і не залежить від φ_0).

Зокрема, біля поверхні густина енергії має яскраво виражену кутову залежність, тоді як біля центру частинки залежність від кута падіння хвилі відсутня.

При цьому сумарна (по всьому об'ємі) поглинута енергія дорівнює:

$$\begin{aligned} w_0 &= \int_V d^3r w(\mathbf{r}, \omega) = V \frac{3n_0 e^2 R}{8m v_F} \times \\ &\times \frac{\omega^4 E_0^2}{(\omega^2 - \omega_s^2)^2 + \left(\frac{\pi}{3} \frac{\omega_p^2 v_F}{\varepsilon(\omega) R} \right)^2}. \end{aligned} \quad (44)$$

В (44) $\omega_s = \frac{\omega_p}{\sqrt{3}}$ – частота плазмового резонансу сферичної МН.

Важливо наголосити, що результат для повної поглинутої енергії при поверхневому розсіянні виявився таким же, як і в дипольному наближенні

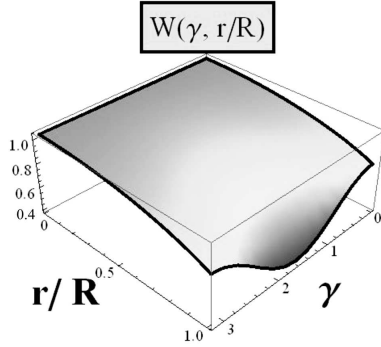


Рис. 7. Залежність густини поглинутої енергії у відносних одиницях від положення точки всередині наночастинки

[16]. І це незважаючи на те, що густина поглинутої енергії істотно залежить від координат.

Результат для w_0 при об'ємному розсіянні отримуємо із (44) шляхом формальної заміни $\frac{3}{4} \frac{v_F}{R} \rightarrow \nu$.

Повну поглинуту енергію металевою наночастинкою еліпсоподібної форми в одиницю часу отримуємо із (40) і (41). При домінуючій ролі поверхневого розсіяння і форми частинки у вигляді еліпсоїду обертання маємо:

$$w_0 = \frac{VE_0^2}{2} \left\{ \frac{\sigma_{\perp} \omega^4 \sin^2 \alpha}{(\omega^2 - \omega_{\perp}^2)^2 + (L_{\perp} \frac{4\pi}{\omega} \sigma_{\perp})^2} + \frac{\sigma_{\parallel} \omega^4 \cos^2 \alpha}{(\omega^2 - \omega_{\parallel}^2)^2 + (L_{\parallel} \frac{4\pi}{\omega} \sigma_{\parallel})^2} \right\} \quad (45)$$

В (45) ω_{\perp} і ω_{\parallel} – частоти плазмових коливань поперек і вздовж осі симетрії еліпсоїда, L_{\perp} і L_{\parallel} – відповідно коефіцієнти поляризації, σ_{\perp} і σ_{\parallel} – діагональні компоненти тензора провідності, α – кут між полем \mathbf{E}_0 і віссю обертання еліпсоїду.

Вираз (45) отриманий для МН в вакуумі ($\epsilon(\omega) = 1$). При цьому

$$\omega_{\perp, \parallel} = \sqrt{L_{\perp, \parallel}} \omega_p. \quad (46)$$

Вираз діагональних компонент тензора провідності $\sigma_{xx} = \sigma_{yy} \equiv \sigma_{\perp}$ і $\sigma_{zz} \equiv \sigma_{\parallel}$ приведено в [16] як для низькочастотного випадку ($\omega < v_F/R$), так і для високочастотного ($\omega > v_F/R$).

Зокрема для витягнутого еліпсоїду в низькочастотному діапазоні маємо [16]:

$$\sigma_{\perp} = \frac{9}{8} \frac{n_0 e^2 R_{\perp}}{m v_F} \left\{ \frac{1}{2e_p^2} \sqrt{1 - e_p^2} + \right.$$

$$\left. + \frac{1}{e_p} \left(1 - \frac{1}{2e_p^2} \right) \arcsin e_p \right\}, \quad (47)$$

$$\sigma_{\parallel} = \frac{9}{8} \frac{n_0 e^2 R_{\perp}}{m v_F} \left\{ -\frac{1}{e_p^2} \sqrt{1 - e_p^2} + \frac{1}{e_p^3} \arcsin e_p \right\}, \quad (48)$$

$$e_p = R_{\perp}/R_{\parallel}.$$

Отже, як для еліпсоподібних, так і сферичних форм наночастинок при домінуючій ролі поверхневого розсіяння повна поглинута енергія в одиницю часу як функція електричного поля в центрі частинки має такий же вигляд, як і у випадку дипольного наближення. Відбувається тільки перерозподіл поглинутої енергії по об'єму наночастинки при незмінній сумарній поглинутій енергії. При домінуючій ролі об'ємного розсіяння це не так. Як бачимо із (39), поглинута енергія визначається провідністю, яка є функцією k .

6. Висновки

1. У найбільш загальному випадку зв'язок вектора густини струму в металевій наночастинці з електричним полем, яке індукує цей струм, отриманий в роботах [16, 17] у вигляді інтегрального співвідношення, інтерпретується як закон Ома в операторній формі для малих кластерів.

2. Проблема дослідження оптичних властивостей металевих кластерів представлена математичною моделлю у вигляді сингулярного інтегрального рівняння (23) усередині наночастинки відносно комплексного вектора напруженості електричного поля.

3. В якості першого варіанту розв'язання інтегрального рівняння (23) в статті вибраний підхід, коли за початкове наближення для електричного поля всередині наночастинки прийняте дипольне наближення. Це дозволяє отримати досить компактні вирази для вектора напруженості електричного поля в першому наближенні та для густини вектора поляризації як для еліпсоподібних, так і сферичних форм наночастинок.

4. Досить детально досліджується наближений аналітичний вираз густини вектора дипольного моменту в двох протилежних граничних випадках: при домінуванні тільки об'ємного або тільки поверхневого розсіяння.

5. Отриманий вираз для густини поглинутої енергії симетричною металевою наночастинкою

при домінуючій ролі поверхневого розсіяння дозволяє зробити висновок, що вона істотно залежить від положення точки в наночастинці. Важливим виявився той факт, що як для еліпсоїдних, так і для сферичних форм наночастинок при домінуючій ролі поверхневого розсіяння повна поглинута енергія в одиницю часу як функція електричного поля в центрі частинки має такий же вигляд, як і у випадку дипольного наближення. Відбувається тільки перерозподіл поглинутої енергії по об'єму наночастинки при незмінній сумарній поглинутій енергії.

6. Результати обчислювального експерименту вказують на прийнятну узгодженість запропонованого початкового наближення для електричного поля всередині сферичної наночастинки з відомими результатами для оптичних і емісійних властивостей металевих нанокластерів [11–14]. Змістовна частина обчислювального експерименту складається, зокрема, з візуалізації дійсної та уявної частин проекції вектора поляризації на напрямки поля всередині частинки, а також відповідної проекції вектора напруженості електричного поля ззовні частинки.

ДОДАТОК

Результати обчислювальних експериментів

Мета обчислювальних експериментів є демонстрація спроможності математичної моделі загальної теорії поглинання і розсіяння світла металевими нанокластерами у вигляді інтегральних рівнянь (17), (22), або (23).

Для досягнення цієї мети необхідно розв'язати декілька задач, головні з яких можна сформулювати таким чином:

- **Вибір методу розв'язання інтегрального рівняння (23).** Проблема полягає в тому, що центральною характеристикою цього рівняння є сингулярність інтегрального оператора всередині області, яку займає наночастинка. Загальної математичної теорії обчислення багатовимірного сингулярного інтегралу (аналогу головного значення одновимірного сингулярного інтегралу) наразі не існує. В області поза наночастинкою, рівняння (23) представляє собою рівняння Фредгольма другого роду у векторній формі. Фактично при чисельній реалізації задачі вирішується система із шести інтегральних рівнянь відносно дійсних і уявних координатних проекцій вектора напруженості електричного поля $\mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega)$. Це дозволяє зробити висновок – точного аналітичного методу розв'язання рівняння (23) не існує, вибір залишається за одним із наближених методів чисельно-аналітичного характеру. Цей вибір веде за собою появу похибки методу розв'язання, можливо, значної за величиною.

- **Побудова алгоритму, що реалізує запропонований метод розв'язання інтегрального рівняння в загальній теорії поглинання і розсіяння світла металевими нанокластерами.** Принциповою особливістю шуканого алгоритму є необхідність обчислення багатовимірних (дво- і тривимірних) інтегралів від швидкоосцилюючих функцій загального виду (наприклад, формула (12); рис. 13). В якості основного інструменту інтегрування може бути використаний апарат кубатурних формул на основі апроксимаційних бікубічних сплайнів [21].

- **Програмна реалізація алгоритму розв'язання інтегрального рівняння.** Ціллю програмної реалізації алгоритму є мінімізація часу вирішення задачі при прийнятному рівні повної похибки результатів. Це означає, перш за все, вибір оптимального числа вузлів сітки в області інтегрування.

- **Інтерпретація результатів обчислювального експеримента.** Мається на увазі співставлення отриманих результатів обчислень із наявними уявленнями теоретичного і експериментального характеру, а також із результатами можливих варіантів аналітичних викладок.

В якості методу розв'язання інтегрального рівняння (23) в статті вибраний підхід, коли за початкове наближення для електричного поля всередині сферичної наночастинки приймається наближення (30)

$$E^{(0)} = \frac{E_0}{1 + \frac{1}{3} \left(\frac{\epsilon_M(\omega)}{\epsilon(\omega)} - 1 \right)}.$$

Тоді для вектора напруженості електричного поля $\mathbf{E}^{(1)}(\mathbf{r}, \omega)$ в першому наближенні є допустимим представлення (34)

$$\mathbf{E}^{(1)}(\mathbf{r}, \omega) = \frac{\mathbf{E}_0 \exp(-i \mathbf{k} \mathbf{r})}{1 + \frac{1}{3} \left(\frac{\epsilon_M(\omega)}{\epsilon(\omega)} - 1 \right)} = \frac{3\mathbf{E}_0 \exp(-i \mathbf{k} \mathbf{r})}{2 + \frac{\epsilon_M(\omega)}{\epsilon(\omega)}},$$

при умові, що просторова залежність вектора зовнішнього поля $\mathbf{E}_0(\mathbf{r}, \omega)$ має вигляд (33)

$$\mathbf{E}_0(\mathbf{r}, \omega) = \mathbf{E}_0 e^{i \mathbf{k} \mathbf{r}},$$

де \mathbf{E}_0 – постійний вектор, напрямлений вздовж осі oz , а співвідношення діелектричних проникностей $\epsilon_M(\omega)/\epsilon(\omega)$ визначається виразом:

$$\frac{\epsilon_M(\omega)}{\epsilon(\omega)} = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + v^2} + i \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + v^2} \frac{v}{\omega}.$$

$\omega_p^2 = 4\pi n_0 e^2 / m$ – плазменна частота; v – феноменологічний параметр, що характеризує частоту зіткнень електронів в об'ємі наночастинки.

Використовуючи вираз для вектора напруженості електричного поля $\mathbf{E}^{(1)}(\mathbf{r}, \omega)$ в формулі (36), отримуємо вектор поляризації у першому наближенні:

$$\mathbf{P}(\mathbf{r}, \omega) = i \frac{9\omega_p^2}{16\pi^2 \omega} \frac{\exp(-i \mathbf{k} \mathbf{r})}{[2 + \epsilon_M(\omega)/\epsilon(\omega)]} \times \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi d\theta \sin \theta \mathbf{u}_0(\mathbf{u}_0 \mathbf{E}_0) \frac{1 - \exp[-(\tilde{v} + i \mathbf{k} \mathbf{v}_F) t_0]}{\tilde{v} + i \mathbf{k} \mathbf{v}_F}.$$

В цій формулі: $\mathbf{u}_0 = \mathbf{v}_F/v_F = \sin \theta \cos \varphi \mathbf{i} + \sin \theta \sin \varphi \mathbf{j} + \cos \theta \mathbf{k}$ – одиничний вектор; \mathbf{k} – одиничний вектор із модулем $k = |\mathbf{k}| = \omega/c$; $\tilde{v} = v - i\omega$; $k = |\mathbf{k}| = \omega/c$; $\tilde{v} = v - i\omega$; вектор \mathbf{k} напрямлений вздовж осі Ox , так що $\mathbf{k} \mathbf{v}_F = k v_F \sin \theta \cos \varphi$; θ – кут між векторами \mathbf{v}_F і \mathbf{E}_0 , $\theta \in [0, \pi]$; φ – між вектором \mathbf{k} та проекцією вектора \mathbf{v}_F на площину xOy , $\varphi \in [0, 2\pi]$; $t_0 = \frac{a}{v_F} \left(\frac{r}{a} \cos \alpha + \sqrt{1 - \left(\frac{r}{a} \sin \alpha\right)^2} \right)$, α – кут між векторами \mathbf{r} і \mathbf{v}_F , $\cos \alpha = \mathbf{r} \mathbf{v}_F / r v_F$; $\alpha \in [0, \pi]$; a – радіус наночастинки, $\mathbf{r} = r (\sin \gamma \cos \psi \mathbf{i} + \sin \gamma \sin \psi \mathbf{j} + \cos \gamma \mathbf{k})$ – радіус-вектор точки, γ – кут між векторами \mathbf{r} та \mathbf{E}_0 , $\gamma \in [0, \pi]$; ψ – кут між вектором \mathbf{k} та проекцією вектора \mathbf{r} на площину xOy , $\psi \in [0, 2\pi]$.

Якщо вектор \mathbf{E}_0 напрямлений вздовж осі Oz , то проєкцію вектора поляризації $P_z^{(1)}(\mathbf{r}, \omega)$ можна записати у вигляді

$$P_z^{(1)}(\mathbf{r}, \omega) = i \frac{9\omega_p^2 E_0}{16\pi^2 \omega} [2 + \varepsilon_M(\omega)/\varepsilon(\omega)]^{-1} \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{r}) \times \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi d\theta \sin \theta \cos^2 \theta \frac{1 - \exp[-(\tilde{v} + i\mathbf{k} \mathbf{v}_F) t_0]}{\tilde{v} + i\mathbf{k} \mathbf{v}_F}.$$

Для підготовки програми обчислень наведемо конкретні формули кожного співмножника у цьому виразі:

1. $zne(\omega_p, \omega, v) = [2 + \varepsilon_M(\omega)/\varepsilon(\omega)]^{-1} = \left[\left(3 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + v^2} \right)^2 + \left(\frac{\omega_p^2 v}{\omega^2 + v^2 \omega} \right)^2 \right]^{-1} \times \left[\left(3 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + v^2} \right) - i \left(\frac{\omega_p^2 v}{\omega^2 + v^2 \omega} \right) \right];$
2. $rezne(\omega_p, \omega, v) = \left[\left(3 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + v^2} \right)^2 + \left(\frac{\omega_p^2 v}{\omega^2 + v^2 \omega} \right)^2 \right]^{-1} \left(3 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + v^2} \right);$
3. $imzne(\omega_p, \omega, v) = \left[\left(3 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + v^2} \right)^2 + \left(\frac{\omega_p^2 v}{\omega^2 + v^2 \omega} \right)^2 \right]^{-1} \left(\frac{-\omega_p^2 v}{\omega^2 + v^2 \omega} \right);$
4. $\exp(-i\mathbf{k}\mathbf{r}) = \cos(\omega r \sin \gamma \cos \psi/c) - i \sin(\omega r \sin \gamma \cos \psi/c);$
5. $t_0(x, \gamma, \psi, \varphi, \theta) = \frac{a}{v_F} \times \left(\frac{x(\cos \gamma \cos \theta + \cos(\psi - \varphi) \sin \gamma \sin \theta) + \sqrt{1 - x^2(1 - (\cos \gamma \cos \theta + \cos(\psi - \varphi) \sin \gamma \sin \theta)^2)}}{v_F} \right);$
6. $x = r/a;$
7. $\frac{1}{\tilde{v} + i\mathbf{k} \mathbf{v}_F} = z_0(\omega, \varphi, \theta) [v + i\omega(1 - c^{-1} v_F \sin \theta \cos \varphi)];$
8. $z_0(\omega, \varphi, \theta) = [v^2 + \omega^2(1 - c^{-1} v_F \sin \theta \cos \varphi)^2]^{-1};$
9. $s_0(x, \gamma, \psi, \varphi, \theta) = t_0(x, \gamma, \psi, \varphi, \theta) x_0(\varphi, \theta);$

10. $x_0(\varphi, \theta) = (1 - c^{-1} v_F \sin \theta \cos \varphi);$

11. $pr_0(x, \omega, \gamma, \psi) = \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \left\{ d\varphi d\theta \sin \theta \cos^2 \theta \times z_0(\omega, \varphi, \theta) \times [v - v \exp(-v t_0(x, \gamma, \psi, \varphi, \theta))] \times \cos\{\omega s_0(x, \gamma, \psi, \varphi, \theta)\} + \omega x_0(\varphi, \theta) \times \exp(-v t_0(x, \gamma, \psi, \varphi, \theta)) \sin\{\omega s_0(x, \gamma, \psi, \varphi, \theta)\} \right\};$

12. $omvpr_0(x, \omega, \gamma, \psi, \varphi, \theta) = \omega \sin \theta \cos^2 \theta \times z_0(\omega, \varphi, \theta) \times [v - v \exp(-v t_0(x, \gamma, \psi, \varphi, \theta))] \times \cos\{\omega s_0(x, \gamma, \psi, \varphi, \theta)\} + \omega x_0(\varphi, \theta) \times \exp(-v t_0(x, \gamma, \psi, \varphi, \theta)) \sin\{\omega s_0(x, \gamma, \psi, \varphi, \theta)\};$

13.

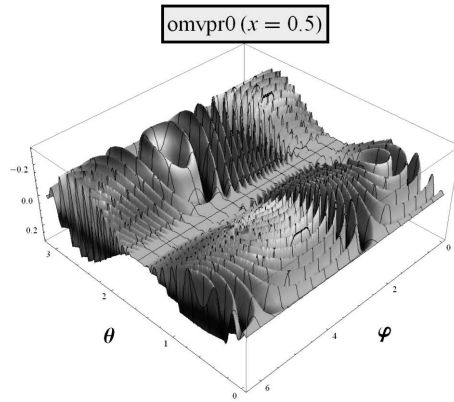


Рис. 8. Графічне представлення швидкоосцилюючої функції загального виду $omvpr_0(x, \omega, \gamma, \psi, \varphi, \theta)$ ($x \equiv r/a = 0,5$; $\omega = 10^{16} \text{ s}^{-1}$; $\gamma = \pi/4$; $\psi = \pi/4$)

Формула (12) представляє підінтегральний вираз $omvpr_0(x, \omega, \gamma, \psi, \varphi, \theta)$ (співмножник ω) при визначенні дійсної функції $pr_0(x, \omega, \gamma, \psi)$. Призначення формули – демонстрація рівня складності обчислення багатовимірних (дво- і тривимірних) інтегралів від швидкоосцилюючих функцій загального виду (наприклад, рис. 8)

14. $pi_0(x, \omega, \gamma, \psi) = \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \left\{ d\varphi d\theta \sin \theta \cos^2 \theta \times z_0(\omega, \varphi, \theta) [\omega x_0(\varphi, \theta) - v \exp(-v t_0(x, \gamma, \psi, \varphi, \theta))] \times \sin\{\omega s_0(x, \gamma, \psi, \varphi, \theta)\} - \omega x_0(\varphi, \theta) \exp(-v t_0(x, \gamma, \psi, \varphi, \theta))] \times \cos\{\omega s_0(x, \gamma, \psi, \varphi, \theta)\} \right\};$

15. $rre P_z(\mathbf{r}, \omega) = -\frac{3\omega_p^2}{16\pi^2 \omega} pi_0(x, \omega, \gamma, \psi);$

16. $iim P_z(\mathbf{r}, \omega) = \frac{3\omega_p^2}{16\pi^2 \omega} pr_0(x, \omega, \gamma, \psi);$

17. Вихідні дані:

$\omega = 10^{16} \text{ c}^{-1}; \quad \omega_p = 1,37 \cdot 10^{16} \text{ c}^{-1};$

$$\begin{aligned}
 v_F &= 1,39 \cdot 10^8 \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}; \quad c = 3 \cdot 10^{10} \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}; \\
 v &= 3,39 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}; \quad a = 2 \cdot 10^{-6} \text{ см}; \\
 \mathbf{18.} \quad P_z^{(1)}(\mathbf{r}, \omega)/E_0 &= 3[\text{rezne}(\omega_p, \omega, v) + \\
 &+ i \text{imzne}(\omega_p, \omega, v)] \times \\
 &\times [\cos(\omega r \sin \gamma \cos \psi/c) - i \sin(\omega r \sin \gamma \cos \psi/c)] \times \\
 &\times [rre P_z(\mathbf{r}, \omega) + i iim P_z(\mathbf{r}, \omega)]; \\
 \mathbf{19.} \quad re P_z^{(1)}(\mathbf{r}, \omega)/E_0 &= \\
 &= 3\{[rre P_z(\mathbf{r}, \omega) \text{rezne}(\omega_p, \omega, v) - iim P_z(\mathbf{r}, \omega) \times \\
 &\times \text{imzne}(\omega_p, \omega, v)] \cos(\omega r \sin \gamma \cos \psi/c) + \\
 &+ [rre P_z(\mathbf{r}, \omega) \text{imzne}(\omega_p, \omega, v) + iim P_z(\mathbf{r}, \omega) \times \\
 &\times \text{rezne}(\omega_p, \omega, v)] \sin(\omega r \sin \gamma \cos \psi/c)\}; \\
 \mathbf{20.} \quad im P_z^{(1)}(\mathbf{r}, \omega)/E_0 &= \\
 &= 3\{-[rre P_z(\mathbf{r}, \omega) \text{rezne}(\omega_p, \omega, v) - \\
 &- iim P_z(\mathbf{r}, \omega) \text{imzne}(\omega_p, \omega, v)] \sin(\omega r \sin \gamma \cos \psi/c) + \\
 &+ [rre P_z(\mathbf{r}, \omega) \text{imzne}(\omega_p, \omega, v) + \\
 &+ iim P_z(\mathbf{r}, \omega) \text{rezne}(\omega_p, \omega, v)] \cos(\omega r \sin \gamma \cos \psi/c)\}; \\
 \mathbf{21.} \quad E_z 1(\mathbf{r}, \omega) &= E_0(\mathbf{r}, \omega) + \\
 &+ \frac{3 E_0(\mathbf{r}, \omega)}{\varepsilon(\omega)} [\text{rezne}(\omega_p, \omega, v) + \\
 &+ i \text{imzne}(\omega_p, \omega, v)] \int \{\hat{S}_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega)\}_{zz} [rre P_z(\mathbf{r}, \omega) + \\
 &+ i iim P_z(\mathbf{r}, \omega)] \exp(-i \mathbf{k} \mathbf{r}) d\mathbf{r}' = E_0(\mathbf{r}, \omega) + \\
 &+ \frac{3 E_0(\mathbf{r}, \omega)}{\varepsilon(\omega)} [\text{rezne}(\omega_p, \omega, v) + i \text{imzne}(\omega_p, \omega, v)] \times \\
 &\times \int \left[-k^2 \frac{R_z^2 - R^2}{R^3} - ik \frac{3R_z^2 - R^2}{R^4} + \frac{3R_z^2 - R^2}{R^5} \right] \times \\
 &\times [rre P_z(\mathbf{r}, \omega) + i iim P_z(\mathbf{r}, \omega)] \exp[i(\mathbf{k}R - \mathbf{k} \mathbf{r})] d\mathbf{r}'; \\
 \mathbf{22.} \quad re E_z in 1(\mathbf{r}, \omega) &= \\
 &= \int_0^a \rho'^2 d\rho' \int_0^{2\pi} d\psi' \int_0^\pi d\gamma' \sin \gamma' \left\{ \left[\left(-k^2 \frac{R_z^2 - R^2}{R^3} + \right. \right. \right. \\
 &+ \left. \left. \frac{3R_z^2 - R^2}{R^5} \right) rre P_z(\mathbf{r}, \omega) + \left(k \frac{3R_z^2 - R^2}{R^4} \right) iim P_z(\mathbf{r}, \omega) \right] \times \\
 &\times \cos[k(R - \rho' \sin \gamma' \cos \psi')] - \left[-rre P_z(\mathbf{r}, \omega) \times \right. \\
 &\times k \frac{3R_z^2 - R^2}{R^4} + \left. \left(-k^2 \frac{R_z^2 - R^2}{R^3} + \frac{3R_z^2 - R^2}{R^5} \right) \times \right. \\
 &\times \left. \left. iim P_z(\mathbf{r}, \omega) \right] \sin[k(R - \rho' \sin \gamma' \cos \psi')] \right\}; \\
 \mathbf{23.} \quad im E_z in 1(\mathbf{r}, \omega) &= \\
 &= \int_0^a \rho'^2 d\rho' \int_0^{2\pi} d\psi' \int_0^\pi d\gamma' \sin \gamma' \left\{ \left[-rre P_z(\mathbf{r}, \omega) \times \right. \right. \\
 &\times k \frac{3R_z^2 - R^2}{R^4} - \left. \left(k^2 \frac{R_z^2 - R^2}{R^3} - \frac{3R_z^2 - R^2}{R^5} \right) \times \right. \\
 &\times \left. \left. iim P_z(\mathbf{r}, \omega) \right] \cos[k(R - \rho' \sin \gamma' \cos \psi')] + \right.
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 &+ \left[\left(-k^2 \frac{R_z^2 - R^2}{R^3} + \frac{3R_z^2 - R^2}{R^5} \right) rre P_z(\mathbf{r}, \omega) + \right. \\
 &+ \left. \left(k \frac{3R_z^2 - R^2}{R^4} \right) iim P_z(\mathbf{r}, \omega) \right] \times \\
 &\times \sin[k(R - \rho' \sin \gamma' \cos \psi')]; \\
 \mathbf{24.} \quad re \frac{E_z 1(\mathbf{r}, \omega)}{E_0(\mathbf{r}, \omega)} &= 1 + \frac{3}{\varepsilon(\omega)} \left\{ \left[\left(3 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + v^2} \right)^2 + \right. \right. \\
 &+ \left. \left. \left(\frac{\omega_p^2}{\omega^2 + v^2} \frac{v}{\omega} \right)^2 \right]^{-1} \left(3 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + v^2} \right) re E_z in 1(\mathbf{r}, \omega) - \right. \\
 &- \left[\left(3 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + v^2} \right)^2 + \left(\frac{\omega_p^2}{\omega^2 + v^2} \frac{v}{\omega} \right)^2 \right]^{-1} \left(\frac{-\omega_p^2}{\omega^2 + v^2} \frac{v}{\omega} \right) \times \\
 &\times \left. \left. im E_z in 1(\mathbf{r}, \omega) \right\}; \\
 \mathbf{25.} \quad im \frac{E_z 1(\mathbf{r}, \omega)}{E_0(\mathbf{r}, \omega)} &= \frac{3}{\varepsilon(\omega)} \left\{ \left[\left(3 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + v^2} \right)^2 + \right. \right. \\
 &+ \left. \left. \left(\frac{\omega_p^2}{\omega^2 + v^2} \frac{v}{\omega} \right)^2 \right]^{-1} \left(3 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + v^2} \right) im E_z in 1(\mathbf{r}, \omega) + \right. \\
 &+ \left[\left(3 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + v^2} \right)^2 + \left(\frac{\omega_p^2}{\omega^2 + v^2} \frac{v}{\omega} \right)^2 \right]^{-1} \times \\
 &\times \left. \left. \left(\frac{-\omega_p^2}{\omega^2 + v^2} \frac{v}{\omega} \right) re E_z in 1(\mathbf{r}, \omega) \right\};
 \end{aligned}$$

Відносна густина енергії, що поглинається частинкою

$$\begin{aligned}
 \mathbf{26.} \quad w(\mathbf{r}, \omega)/|E_0|^2 &= \frac{9\omega}{2} iim P_z(\mathbf{r}, \omega) \left[\left(3 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + v^2} \right)^2 + \right. \\
 &+ \left. \left(\frac{\omega_p^2}{\omega^2 + v^2} \frac{v}{\omega} \right)^2 \right]^{-1};
 \end{aligned}$$

1. Н.С. van de Hulst. *Light scattering by small particles* (New York, 1957).
2. В.В. Климов. *Плазмоники* (Наука, 2010).
3. С.Ф. Венгер, А.В. Гончаренко, М.Л. Дмитрук. *Оптика малих частинок і дисперсних середовищ* (Наук. думка, 1999).
4. P. Tomchuk, Y. Bilotsky. New peculiarity in the temperature and size dependence of electron-lattice energy exchange in metal nanoparticles. *Int. J. of Modern Physics B* **28**, 1450220 (2014).
5. J.A.A.J. Perenboom, P. Wyder, F. Meier. Electronic properties of small metallic particles. *Phys. Rep.* **78**, 173 (1981).
6. S. Qu, C. Du, Y. Song, Y. Wang, Y. Gao, S. Liu, Y. Li, D. Zhu. Optical nonlinearities and optical limiting properties in gold nanoparticles protected by ligands. *Chem. Phys. Lett.* **356**, 403 (2002).
7. D.A. Stuart, A.J. Haes, C.R. Yonzon, E.M. Hicks, R.P. Van Duyne. Biological applications of localised surface plasmonic phenomena. *IEEE Proc. Nanobiotechnol.* **152**, 13 (2005).

8. N.L. Rosi, C.A. Mirkin. Nanostructures in biodiagnostics. *Chem. Rev.* 105, 1547 (2005).
9. S. Kumas, N. Harrison, R. Richards-Kortum, K. Sokolov. Plasmonic nanosensors for imaging intracellular biomarkers in live cells. *Nano Lett.* 7, 1338 (2007).
10. X. Huang, P.K. Jain, I.H. El-Sayed, M. A. El-Sayed. Gold nanoparticles: Interesting optical properties and recent applications in cancer diagnostics and therapy. *Nanomedicine* 2, No. 5, 681 (2007).
11. R.D. Fedorovich, A.G. Naumovets, P.M. Tomchuk. Electron and light emission from island metal films and generation of hot electrons in nanoparticles. *Phys. Reports* 328, 73 (2000).
12. G.V. Hartland. Optical studies of dynamics in noble metal nanostructures. *Chem. Rev.* 111 (6), 3858 (2011).
13. Н.Г. Хлебцов. Оптика и биофотоника наночастиц с плазмонным резонансом. *Квантовая электроника* 38, № 6, 504 (2008).
14. І.В. Блонський. Фемтооптика плівок та наночастинок благородних металів. *УФЖ* 5, 170 (2009).
15. G.Mie, Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen. *Ann. Physik* 25, 377 (1908).
16. П.М. Томчук, Б.П. Томчук. Оптическое поглощение малых металлических частиц. *ЖЭТФ* 112, 661 (1997).
17. P.M. Tomchuk, N.I. Grigorchuk. Shape and size effects on the energy absorption by small metallic particles. *Phys. Rev. B* 73, 155423 (2006).
18. Ch. Girard. Near fields in nanostructures. *Rep. Prog. Phys.* 68, 1883 (2005).
19. П.М. Томчук, Д.В. Бутенко. Нелінійні плазмові дипольні коливання у сфероїдальних металевих наночастинках. *УФЖ* 60, 1043 (2015).
20. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. *Электродинамика сплошных сред* (Наука, 1982).
21. В.Н. Старков. *Конструктивные методы вычислительной физики в задачах интерпретации* (Наук. думка, 2002).

Одержано 26.12.16

P.M. Tomchuk, V.N. Starkov, D.V. Butenko

INTEGRAL EQUATIONS IN THE GENERAL THEORY OF LIGHT ABSORPTION AND SCATTERING

S u m m a r y

The problem of light absorption and scattering has been reduced to the solution of a singular integral equation for the complex vector of electric field intensity inside a nanoparticle. The dipole approximation is chosen as the initial one. The results of computing experiments testify to an acceptable agreement between the approach proposed for the consideration of the electric field inside a spherical nanoparticle and the results available for the optical and emission properties of metal nanoclusters.