

П И С Ь М А  
В ЖУРНАЛ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ  
И ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ

ОСНОВАН В 1965 ГОДУ  
ВЫХОДИТ 24 РАЗА В ГОД

ТОМ 72, ВЫПУСК 9  
10 НОЯБРЯ, 2000

Письма в ЖЭТФ, том 72, вып.9, стр.641 - 646

© 2000г. 10 ноября

**ВЫСОКИЙ ПОКАЗАТЕЛЬ ПРЕЛОМЛЕНИЯ И ДРУГИЕ  
ОСОБЕННОСТИ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ГЕТЕРОГЕННЫХ  
СРЕД**

*А.Н.Ораевский<sup>+</sup>, И.Е.Проценко<sup>+\*1)</sup>*

*<sup>+</sup>Физический институт им. П.Н.Лебедева РАН  
117924 Москва, Россия*

*\* Научный центр прикладных исследований, ОИЯИ  
141980 Дубна, Московская обл., Россия*

*Поступила в редакцию 17 августа 2000 г.*

*После переработки 29 сентября 2000 г.*

Предсказано возникновение резонансного аномально высокого показателя преломления, коэффициента экстинкции релеевского рассеяния, а также поглощения или усиления в гетерогенной среде, состоящей из металлических наночастиц, взвешенных в прозрачной матрице, причем оптические характеристики исходных материалов резонансных особенностей не имеют.

PACS: 42.65.An, 42.70.-a

Оптические материалы с высоким и контролируемым показателем преломления  $n$  могут иметь разнообразные применения, например, для увеличения разрешающей способности оптических микроскопов [1], управления направлением распространения светового луча, создания миниатюрных высококачественных линз и других оптических элементов. В литературе [2–7] обсуждается возможность увеличения  $n$  в резонансной среде с помощью эффекта наведенной электромагнитным полем прозрачности (electromagnetic induced transparency-EIT) в сочетании с эффектом локального поля Лоренца (ЛП). Таким образом, практическая реализация сред с большим  $n$  важна как с точки зрения практических приложений, так и для исследований фундаментальных эффектов, таких как эффект ЛП.

В настоящей работе рассматриваются оптические свойства *нерезонансной гетерогенной* среды малых металлических кластеров (наночастиц) в прозрачной матрице. При этом материалы наночастиц и матрицы не имеют резонансных особенностей оптических свойств.

<sup>1)</sup> e-mail: protsenk@stk.mmtel.ru

Диэлектрическая функция наночастиц в матрице удовлетворяет соотношению Клаузиуса – Мосотти [8, 9]

$$\frac{\epsilon_{mix}(\lambda) - 1}{\epsilon_{mix}(\lambda) + 2} = \frac{4\pi}{3} \sum_j \alpha_j(\lambda) N_j. \quad (1)$$

Здесь  $\alpha_j(\lambda)$  – поляризуемости частиц сорта  $j$ , составляющих смесь, а  $N_j$  – их концентрации. В дальнейшем мы будем анализировать гетерогенную среду, состоящую из наночастиц, радиусы которых не превышают нескольких нанометров, взвешенных в матрице.

Предполагаем, что радиус наночастиц  $r_b$  значительно меньше длины волны. Тогда поляризуемость наночастиц  $\alpha_b(\lambda)$  определяется формулой [10]

$$\alpha_b(\lambda) = r_b^3 \frac{\epsilon_b(\lambda) - 1}{\epsilon_b(\lambda) + 2}, \quad (2)$$

где  $\epsilon_b(\lambda) = \epsilon'_b(\lambda) + i\epsilon''_b(\lambda)$  – диэлектрическая функция материала, из которого изготовлены наночастицы. В этом случае

$$\frac{4\pi}{3} \alpha_b(\lambda) N_b = \eta \frac{\epsilon_b(\lambda) - 1}{\epsilon_b(\lambda) + 2}, \quad \eta = \frac{4\pi}{3} r_b^3 N_b, \quad (3)$$

где  $N_b$  – концентрация наночастиц. Поскольку объем материала матрицы составляет  $(1 - \eta)$  часть от общего объема, то, согласно (1), диэлектрическая функция рассматриваемой гетерогенной среды определится соотношением

$$\frac{\epsilon_{mix}(\lambda) - 1}{\epsilon_{mix}(\lambda) + 2} = \eta \frac{\epsilon_b(\lambda) - 1}{\epsilon_b(\lambda) + 2} + (1 - \eta) \frac{\epsilon_m(\lambda) - 1}{\epsilon_m(\lambda) + 2} \equiv \eta F_b(\lambda) + (\eta - 1) F_m(\lambda). \quad (4)$$

Проанализируем формулу (4) для конкретного случая серебряных наночастиц, взвешенных в прозрачном оптическом стекле. Зависимости  $\epsilon_b(\lambda) \equiv \epsilon'_b(\lambda) + i\epsilon''_b(\lambda)$  и  $\epsilon_m(\lambda) \equiv \epsilon'_m(\lambda)$ , взятые из [11, 12], показаны на рис.1. Зависимости  $\epsilon_{mix}(\lambda)$ , вычисленные по формуле (4) для различных значений  $\eta$ , показаны на рис.2. В отличие

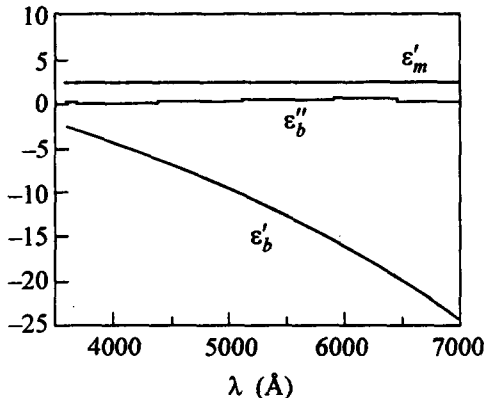


Рис.1. Диэлектрические функции серебра и оптического стекла

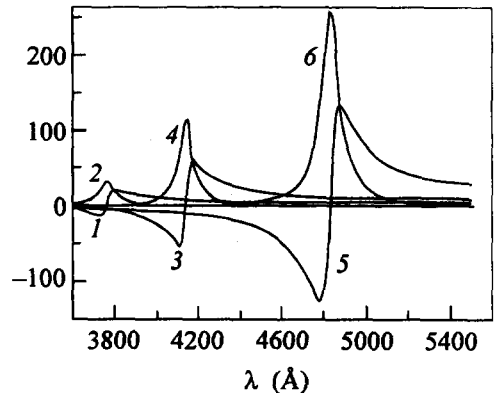


Рис.2. Зависимости  $\epsilon'_{mix}(\lambda)$  (кривые 1,3,5) и  $\epsilon''_{mix}(\lambda)$  (2,4,6) для  $\eta = 0.2$  (1,2);  $\eta = 0.4$  (3,4) и  $\eta = 0.6$  (5,6)

от монотонного изменения характеристик исходных материалов от длины волны (рис.1), кривые на рис.2 имеют ярко выраженный резонансный характер, причем в точках резонанса и их окрестностях  $\epsilon'_{mix}(\lambda)$  и  $\epsilon''_{mix}(\lambda)$  существенно возрастают.

Зависимости показателя преломления  $n_{mix}(\lambda) \equiv \text{Re}[\epsilon_{mix}(\lambda)]^{1/2}$  и коэффициента поглощения  $\kappa_{mix}(\lambda) \equiv \text{Im}[\epsilon_{mix}(\lambda)]^{1/2}$  гетерогенной среды изображены на рис.3 для различных  $\eta$ . Для  $\eta = 0.4$  максимальное значение  $\text{max}(n_{mix}) \approx 10$ . Справа от максимума  $n$ , где поглощение относительно мало,  $n_{mix}(\lambda) \sim 4 \div 6$  – достаточно велико.

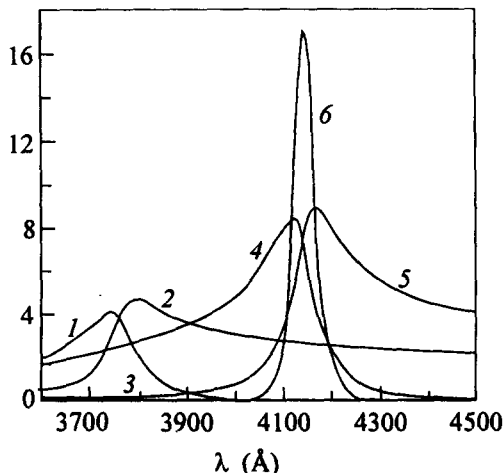


Рис.3. Показатель преломления  $n_{mix}(\lambda)$  (кривые 2,5), коэффициент поглощения  $\kappa_{mix}(\lambda)$  (1,4) и коэффициент экстинкции рэлеевского рассеяния  $h(\lambda)$  (3,6) для  $\eta = 0.2$  (1,2,3) и  $\eta = 0.4$  (4,5,6)

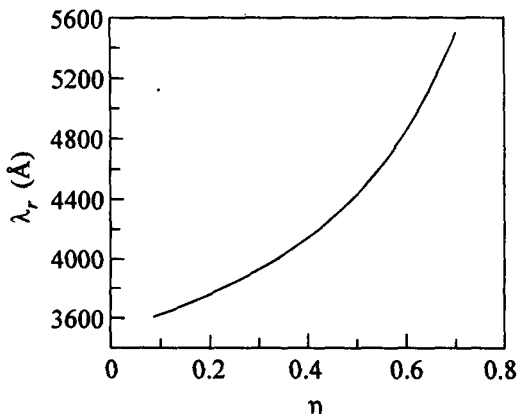


Рис.4. Длина волны  $\lambda_r$ , соответствующая резонансу в гетерогенной среде из наночастиц серебра в оптическом стекле, в зависимости от объемной концентрации наночастиц

Длину волны  $\lambda_r$ , соответствующую резонансу, можно определить из соотношения  $\epsilon'_{mix}(\lambda_r) = 0$ , которое, как можно показать, эквивалентно

$$\eta = \eta_r(\lambda) \equiv 0.5[-P(\lambda) + \sqrt{P^2(\lambda) + Q(\lambda)}], \quad (5)$$

где

$$P(\lambda) = [\text{Re}F_b(\lambda) - F_m(\lambda)][2F_m(\lambda) - 0.5] / \{[\text{Re}F_b(\lambda) - F_m(\lambda)]^2 + [\text{Re}F_b(\lambda)]^2\},$$

$$Q(\lambda) = 2[2F_m(\lambda) + 1][1 - F_m(\lambda)] / \{[\text{Re}F_b(\lambda) - F_m(\lambda)]^2 + [\text{Im}F_b(\lambda)]^2\}.$$

Величина  $\lambda_r$  для данного  $\eta$  находится по графику  $\eta = \eta_r(\lambda_r)$ , см. рис.4.

Определим коэффициент экстинкции рэлеевского рассеяния  $h(\lambda)$  для гетерогенной среды. Согласно формуле (120.1) из [10],

$$h(\lambda) = \frac{(2\pi)^2}{3\lambda^3} V \langle \delta\epsilon_{mix}(\lambda) \delta\epsilon_{mix}^*(\lambda) \rangle. \quad (6)$$

Здесь  $\delta\epsilon_{mix}(\lambda)$  – флуктуация диэлектрической функции в объеме  $V$  гетерогенной среды,  $\langle \dots \rangle$  означает статистическое усреднение. Величина  $\delta\epsilon_{mix}(\lambda)$  вычисляется с помощью соотношения (4) и определяется равенством

$$\delta\epsilon_{mix}(\lambda) = \frac{[\epsilon_{mix}(\lambda) + 2]^2}{\epsilon_m(\lambda) + 2} \left[ \delta\eta \frac{\epsilon_b(\lambda) - \epsilon_m(\lambda)}{\epsilon_b(\lambda) + 2} + \frac{\epsilon_m(\lambda) + 2}{3} \frac{\delta N_m}{N_m} \right], \quad (7)$$

$N_m$  – концентрация атомов в материале матрицы,  $\delta N_m$  – ее флуктуация в объеме  $V$ . При усреднении предполагается, что флуктуации  $\delta\eta$  и  $\delta N_m$  статистически независимы. В случае пуассоновских флуктуаций полного числа  $N_{mV} = VN_m$  атомов матрицы в  $V$ ,  $\langle \delta N_{mV}^2 \rangle = N_{mV}$  и  $\langle \delta N_m^2 \rangle = N_m/V$ . Учитывая, что  $\delta\eta \equiv \delta(V_b N_b)$ , где  $V_b$  – средний объем наночастицы, можно получить  $\delta\eta = (V_b/V)\delta N_{bV} + (1/V)\delta V_{bV}$ , где  $N_{bV} \equiv N_b V$  – полное число наночастиц и  $V_{bV} \equiv N_{bV} V_b$  – полный объем, занимаемый ими в  $V$ . Полагая флуктуации  $N_{bV}$  и  $V_{bV}$  также пуассоновскими, получаем  $\langle \delta N_{bV}^2 \rangle = N_{bV}$  и  $\langle \delta V_{bV}^2 \rangle = N_{bV} \langle \delta V_b^2 \rangle$ . Запишем для флуктуаций  $\delta V_b$  объема наночастицы  $\langle \delta V_b^2 \rangle \equiv (p-1)V_b^2 = (p-1)\eta^2/N_b^2$ , где  $p \geq 1$  – безразмерный параметр. Подставляя  $\delta\epsilon_{mix}(\lambda)$  из (7) в (6) и вычисляя среднее, находим

$$h(\lambda) = \frac{(2\pi)^2 |\epsilon_{mix}(\lambda) + 2|^4}{3\lambda^3 [\epsilon_m(\lambda) + 2]^2} \left\{ \frac{\eta^2 p}{N_b} \left| \frac{\epsilon_b(\lambda) - \epsilon_m(\lambda)}{\epsilon_b(\lambda) + 2} \right|^2 + \frac{(1-\eta)^2}{9N_m} [\epsilon_m(\lambda) - 1]^2 \right\}. \quad (8)$$

Зависимости  $h(\lambda)$  показаны на рис.3 (кривые 3,6) для  $N_b = 10^{20} \text{ см}^{-3}$  и  $p = 1.1$ . Как видно, в случае  $\eta = 0.2$  рэлеевское рассеяние мало по сравнению с поглощением, но для  $\eta = 0.4$  его максимум существенно превышает максимум поглощения, и кривая  $h(\lambda)$  имеет ярко выраженный резонанс. Рэлеевское рассеяние растет также и с увеличением радиуса наночастиц.

Поглощение в гетерогенной среде может быть подавлено, если использовать активную матрицу. Допустим, усиление в активной матрице обеспечивается возбужденными примесными атомами, концентрация которых много меньше, чем концентрация основных атомов матрицы. Будем считать, что примесные атомы имеют резонанс усиления на длине волны  $\lambda_0$ , а контуры усиления и дисперсии имеют лоренцеву форму. Считаем, что диэлектрическая функция основных атомов матрицы та же, что изображена на рис.1. Для такой гетерогенной среды в соответствие с формулой Клаузиуса – Мосотти

$$\frac{\epsilon_{mix}(\lambda) - 1}{\epsilon_{mix}(\lambda) + 2} = \eta \frac{\epsilon_b(\lambda) - 1}{\epsilon_b(\lambda) + 2} + (1-\eta) \left[ \frac{\epsilon_m(\lambda) - 1}{\epsilon_m(\lambda) + 2} + \frac{G}{\delta(\lambda)/\gamma + i} \right] \equiv F(\lambda). \quad (9)$$

Здесь  $\delta(\lambda) = 2\pi c(\lambda^{-1} - \lambda_0^{-1})$  – отстройка от резонанса усиления,  $c$  – скорость света в вакууме,  $\gamma$  – ширина линии активного перехода, параметр  $G$  характеризует усиление.

Определим условия, когда поглощение в активной гетерогенной среде отсутствует и при этом  $n_{mix} \gg 1$ . Разрешая уравнение (9) относительно  $\epsilon_{mix}(\lambda)$ , находим

$$\epsilon_{mix}(\lambda) = \frac{1 + 2F(\lambda)}{1 - F(\lambda)}. \quad (10)$$

Отсюда следует, что  $\epsilon_{mix}(\lambda)$  действительно, если  $\text{Im}[F(\lambda)] = 0$ . Этому условию при  $\lambda = \lambda_0$  соответствует значение  $G = G_{cr}$ :

$$G_{tr} = \frac{\eta}{1-\eta} \text{Im} \left[ \frac{\epsilon_b(\lambda_0) - 1}{\epsilon_b(\lambda_0) + 2} \right]. \quad (11)$$

Примем  $G = G_{tr}$ , тогда  $\epsilon_{mix}(\lambda_0) \gg 1$ , если  $F(\lambda_0) \equiv \text{Re}[F(\lambda_0)] \rightarrow 1$ , что имеет место для

$$\eta \rightarrow \eta_{\infty} \equiv \frac{3}{(\epsilon_m(\lambda_0) + 2)\text{Re}[(\epsilon_b(\lambda_0) - 1)/(\epsilon_b(\lambda_0) + 2)]}, \quad \eta < \eta_{\infty}. \quad (12)$$

Необходимое условие  $0 < \eta_{\infty} < 1$  выполнено, если  $\text{Re}[(\epsilon_b(\lambda_0) - 1)/(\epsilon_b(\lambda_0) + 2)] > 1$ , что справедливо для любого значения  $\epsilon_b(\lambda)$  на кривой рис.1. Таким образом, при  $G \approx G_{tr}$  и  $\eta \approx \eta_{\infty}$  на определенной длине волны можно создать практически прозрачную гетерогенную среду с высоким показателем преломления. На рис.5 представлены зависимости  $n_{mix}(\lambda)$  и  $\kappa_{mix}(\lambda)$  для  $G = 1.01G_{tr}$ ,  $G_{tr} = 0.135$ ,  $\lambda_0 = 3750 \text{ \AA}$ ,

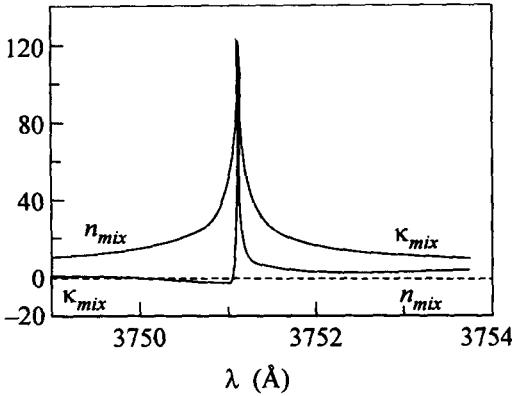


Рис.5. Показатель преломления  $n_{mix}(\lambda)$  и коэффициент поглощения  $\kappa_{mix}(\lambda)$  активной гетерогенной среды для  $\eta = 0.98\eta_{\infty}$  и  $G = G_{cr}$

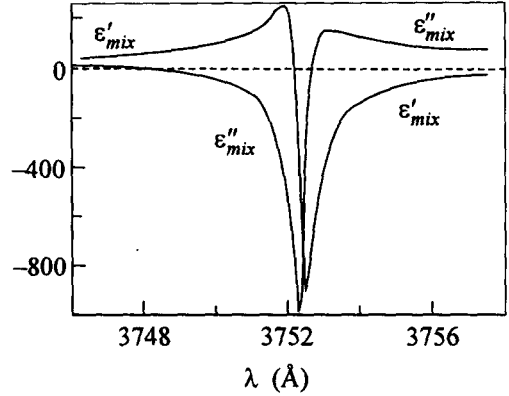


Рис.6.  $\epsilon'_{mix}(\lambda)$  и  $\epsilon''_{mix}(\lambda)$  вблизи точки максимума усиления,  $\eta = 0.96\eta_{\infty}$  и  $G = 1.1G_{cr}$

$\gamma = 10^{13} \text{ c}^{-1}$  и  $\eta = 0.98\eta_{\infty}$ ,  $\eta_{\infty} = 0.193$ . В этих условиях можно пренебречь рэлеевским рассеянием, которое мало уже для  $\eta = 0.2$  (см. кривую 3 на рис.3). При  $\lambda = \lambda_0$  гетерогенная среда абсолютно прозрачна и ее показатель преломления  $n_{mix} = 10.6$  при  $\eta = 0.96\eta_{\infty}$  и  $n_{mix} = 15$  при  $\eta = 0.98\eta_{\infty}$ . В некоторой окрестности  $\lambda = \lambda_0$  существует усиление. Для  $G_{tr} = 0.135$  необходимо в материале матрицы усиление в  $\epsilon$  раз на длине  $\approx 0.2 \text{ мк}$ . Это в несколько раз выше, чем практически достижимая длина усиления в полупроводниковых лазерах. Однако можно надеяться, что специальным подбором материала наночастиц  $G_{tr}$  может быть уменьшено.

При  $G > G_{tr}$  в малом интервале вблизи  $\lambda_0$   $\epsilon''_{mix} < 0$  и по абсолютной величине во много раз больше, чем в матрице без наночастиц (рис.6), что означает наличие гигантского усиления. Например, на рис.6 в максимуме  $\epsilon''_{mix} = -989.2$ , в то время как в среде матрицы без наночастиц при тех же параметрах в максимуме  $\epsilon''_{mix} \approx -17$ .

В точке  $\lambda_{cr}$ , определяемой уравнением  $\epsilon''_{mix} = 0$ , в случае  $\epsilon'_{mix} < 0$  показатель преломления обращается в нуль. Поэтому интервал длин волн в окрестности  $\lambda_{cr}$  интересен с точки зрения электродинамики и требует специального исследования.

Механизм возникновения описанных выше особенностей оптических свойств гетерогенных сред тесно связан с двумя обстоятельствами. В основе формулы Клаузиуса – Мосотти лежит эффект, связанный с отличием локального поля, действующего на частицу, от его среднего значения. Второе важное обстоятельство – использование металлических наночастиц в качестве компонента гетерогенной среды. Для них в оптической области частот  $\epsilon'_b < 0$ , и это является решающим условием для возникновения резонансов диэлектрической функции гетерогенной среды. Отметим в связи с этим, что металлические микросферы сильно влияют на скорость спонтанного излучения близко расположенного диполя [13–15]. Для создания гетерогенных сред с отмеченными здесь свойствами возможно применение и других (в том числе и

резонансных) сред, у которых  $\text{Re}[\varepsilon_b(\lambda)] < 0$ . Из уравнения (4) следует, что наиболее подходящий материал для наночагов должен иметь  $\varepsilon'_b(\lambda) \approx -2$  и  $\varepsilon''_b(\lambda) \ll 1$ .

Экспериментальное исследование оптических свойств гетерогенных сред интересно как с целью изучения их возможных практических применений, так и для изучения фундаментальных эффектов, связанных с отличием локального поля от среднего. Из-за высокого поглощения в пассивной гетерогенной среде следует исследовать пленки толщиной  $\leq \lambda$  или определять  $\varepsilon_{\text{miz}}$  по отраженному излучению, например по методу эллипсометрии.

Гетерогенная среда с активной матрицей позволяет, в принципе, достичь очень высокого коэффициента усиления и может быть использована для создания сверхминиатюрных лазерных элементов.

Работа выполнена при поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований (# 00216660) и Научного центра прикладных исследований при Объединенном институте ядерных исследований, г. Дубна. Авторы благодарят В.С.Зуева; И.Е.Проценко благодарен О.А.Займидороге и В.Н.Самойлову (ИЦПИ, Дубна) за полезные консультации и интерес к работе.

- 
1. B.Born and E.Wolf, *Principle of Optics*, Pergamon, Oxford, 1980.
  2. M.O.Scully, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 1855 (1991).
  3. M.Fleischhauer, C.H.Keitel, and M.O.Scully, *Phys. Rev.* **A46**, 1468 (1992); M.O.Scully and M.Fleischhauer, *Phys. Rev. Lett.* **69**, 160 (1992); M.O.Scully and Shi-Yao Zhu, *Optics Communications* **87**, 134 (1992); S.E.Harris, J.E.Field, and A.Kasapi, *Phys. Rev.* **A46**, R29 (1992).
  4. A.S.Zibrov, M.D.Lukin, L.Hollberg et al., *Phys. Rev. Lett.* **76**, 3935 (1996).
  5. J.P.Dowling and C.M.Bowden, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 1421 (1993).
  6. M.E.Crenshaw and C.M.Bowden, *Phys. Rev.* **A53**, 1139 (1996).
  7. J.A.Leeewater and Saul Mukamel, *Phys. Rev.* **A49**, 146 (1994).
  8. *Физическая энциклопедия*, том 2, М.: Изд. сов. энц., 1990.
  9. C.J.Bottcher, *Theory of Electric Polarization*, Elsevier, Amsterdam, 1973.
  10. Л.Д.Ландау и Е.М.Лифшиц, *Электродинамика сплошных сред*, М.: "Наука", 1982.
  11. G.T.Boyd, Th.Rasing, J.R.R.Leite, and Y.R.Shen, *Phys. Rev.* **B30**, 519 (1984).
  12. И.С.Григорьев, Е.З.Мелихова, *Справочник физических величин*, М.: "Наука", 1991, стр. 767.
  13. В.В.Климов, *Диссертация на соискание ученой степени доктора физико-математических наук*, ФИАН, Москва, 1999.
  14. S.Nie and S.R.Emory, *Science* **275**, 1102, (1997); H.F.Hamman, A.Gallagher, and D.J.Nesbitt, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 1953 (2000).
  15. M.B.Mohamed, V.Volkov, S.Link, and M.A.El-Sayed, *Chem. Phys. Lett.* **317**, 517 (2000).