

СПЕКТРЫ МАГНИТНОГО КРУГОВОГО ДИХРОИЗМА СЛОИСТЫХ НАНОЧАСТИЦ С ФЕРРО- И ДИАМАГНИТНЫМИ КОМПОНЕНТАМИ

**Кучеренко М.Г., д-р физ.-мат. наук, профессор,
Чмерева Т.М., д-р. ф.-м.н., доцент, Воронцов А.А.
Центр лазерной и информационной биофизики,
Оренбургский государственный университет**

Рассчитаны магнитные дихроичные спектры поглощения циркулярно-поляризованного света сферическими композитными металлическими наночастицами со структурой «кор-оболочка». Показано, что дихроизм оптического поглощения таких систем обусловлен остаточной намагниченностью ферромагнитного ядра композита, неоднородное поле которого изменяет и диэлектрическую проницаемость электронной плазмы проводящей оболочки. Отдельно рассмотрен случай, в котором замагниченностью электронной плазмы оболочки можно пренебречь.

Дипольная электрическая поляризуемость частицы в переменном монохроматическом поле $E(i\omega t)$ зависит от замагниченности материала, из которого она состоит. В случае слоистых нанокомпозитов со структурой «ферромагнитный кор - проводящая (диамагнитная) оболочка» (рис. 1), их спектры оптического поглощения обладают круговым дихроизмом. При использовании слоистых композитных наноструктур в фотонике важным фактором управления их свойствами служит внешнее магнитное поле [1]. Наличие проводящих компонентов в структуре обуславливает магниточувствительность системы даже в отсутствие у нее ферро- или парамагнитных свойств. Это связано с зависимостью диэлектрической проницаемости электронной плазмы проводника от вектора индукции \mathbf{B} внешнего магнитного поля [2]. В приближении холодной замагниченной плазмы тензор $\vec{\epsilon}(\omega|\mathbf{B})$ диэлектрической проницаемости в декартовой системе координат записывается в виде ($j, k = x, y, z$)

$$\epsilon_{jk}(\omega) = \epsilon_{\infty} \delta_{jk} - \frac{\omega_p^2(\omega + iv_e)}{\omega[(\omega + iv_e)^2 - \Omega^2]} \left\{ \delta_{jk} + \frac{i\Omega}{(\omega + iv_e)} \left[e_{jkl} \cos \alpha_l + \frac{i\Omega}{(\omega + iv_e)} \cos \alpha_j \cos \alpha_k \right] \right\} \quad (1)$$

Или, после разделения диагональных и недиагональных компонентов

$$\epsilon_{jj}(\omega) = \epsilon_{\infty} - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + iv_e)} \frac{[(\omega + iv_e)^2 - \Omega^2 \cos^2 \alpha_j]}{[(\omega + iv_e)^2 - \Omega^2]}, \quad (2)$$

$$\varepsilon_{jk}(\omega) = \frac{\omega_p^2 \Omega}{\omega} \cdot \frac{[ie_{jkl}(\omega + iv_e)\cos\alpha_l + \Omega\cos\alpha_j\cos\alpha_k]}{(\omega + iv_e)[(\omega + iv_e)^2 - \Omega^2]}. \quad (3)$$

Здесь, в (1)-(3), e_{jkl} – единичный антисимметричный тензор, а параметры

$\omega_p = \sqrt{\frac{4\pi e^2 n_e}{m}}$ – ленгмюровская (плазменная) частота металла, $\Omega = \frac{e|\mathbf{B}|}{mc}$ – ларморовская (циклотронная) частота электрона в магнитном поле с вектором индукции \mathbf{B} , α_j – угол между вектором \mathbf{B} и j -ой осью декартовой системы координат.

В случае, когда $\mathbf{B} = B_z \mathbf{n}_z$ тензор $\tilde{\varepsilon}(\omega|\mathbf{B})$ принимает более простой вид

$$\tilde{\varepsilon}(\omega|\mathbf{B}) = \begin{pmatrix} \varepsilon_{\perp} & ig & 0 \\ -ig & \varepsilon_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{\parallel} \end{pmatrix}, \quad (4)$$

где компоненты тензора

$$\varepsilon_{\perp}(\omega|B) = \varepsilon_{\infty} - \frac{\omega_p^2(\omega + i\gamma)}{\omega[(\omega + i\gamma)^2 - \Omega^2]}, \quad \varepsilon_{\parallel}(\omega) = \varepsilon_{\infty} - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\gamma)}, \quad (5)$$

а вектор гирации

$$g(\omega|B) = \frac{\omega_p^2 \Omega}{\omega[(\omega + i\gamma)^2 - \Omega^2]}.$$

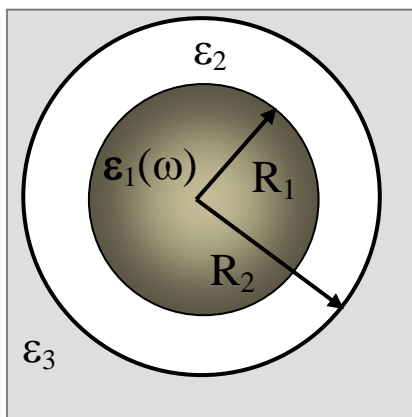


Рис. 1. Структура концентрического слоистого нанокompозита с ферромагнитным кором и проводящей диамангнитной оболочкой, помещенного в ди-

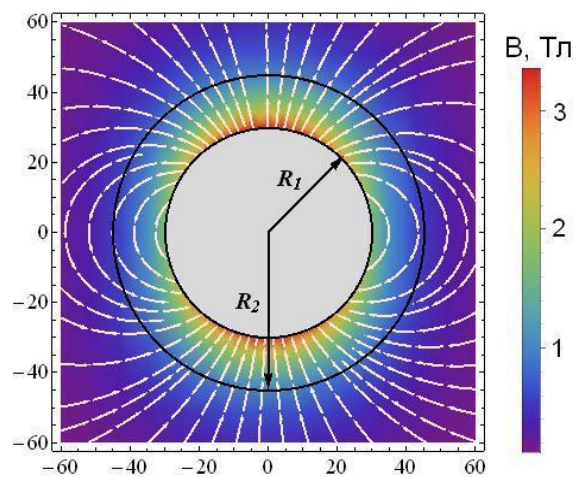


Рис. 2. Картина силовых линий магнитного поля, создаваемого ферромагнитной наночастицей радиуса R_1 в диамангнитном слое (R_1, R_2) и снаружи

электрическую среду с проницаемостью ε_3 .

$r > R_2$ нанокompозита. В каждой точке слоя $R_1 < r < R_2$ компоненты тензора $\varepsilon_{jk}(\omega; r, \alpha)$ принимают различные значения.

В случае постоянного однородного магнитного поля становятся справедливыми формулы (4)-(5), что было использовано в работах [3-4], однако в неоднородном поле $\mathbf{B}(\mathbf{r})$ (рис. 2) тензор $\vec{\varepsilon}_2(\omega | \mathbf{B})$ (1) приобретает угловую зависимость от α_j , специфическую для каждой точки пространства с радиусом-вектором \mathbf{r} .

В случае слоистого нанокompозита с ферромагнитным, однородно намагниченным с вектором \mathbf{M} кором, тензор $\vec{\varepsilon}_1 \equiv \varepsilon_{mn}^{(1)}(\omega | \mathbf{M})$ диэлектрической проницаемости кора может быть записан в следующем виде $\varepsilon_{mn}^{(1)}(\omega) = \varepsilon_1(\omega)[\delta_{mn} + iQ(-\delta_{m1}\delta_{n2} + \delta_{m2}\delta_{n1})]$, где Q – параметр Фохта ферромагнетика, $\varepsilon_1(\omega) = 1 - \omega_p^2 / [\omega(\omega + i\gamma_F)]$, а ω_p, γ_F – его плазменная частота и коэффициент диссипации, соответственно. Проводящая оболочка композита из диамагнитного металла (Au, Ag) с замагниченной электронной плазмой, в поле с индукцией $\mathbf{B}(r, \theta)$, создаваемом кором, характеризуется тензором диэлектрической проницаемости $\vec{\varepsilon}_2 \equiv \varepsilon_{mn}^{(2)}(\omega | \mathbf{B}(r, \theta))$. Тогда спектр $W^{(\pm)}(\omega)$ скорости поглощения циркулярно поляризованного света с амплитудой $E_0^{(\pm)}(\omega)$ может быть записан в виде суммы двух интегралов – в области кора ($0 < r < R_1$), и в области диамагнитного слоя ($R_1 < r < R_2$) [5-6]

(6)

$$\omega^{-1}W^{(\pm)}(\omega) \sim$$

$$\int_0^{R_1} \text{Im} \mathbf{E}_1^{(\pm)}(\omega) \vec{\varepsilon}_1(\omega | \mathbf{M}) \mathbf{E}_1^{(\pm)}(\omega) d^3 r + \int_{R_1}^{R_2} \int_0^\pi \text{Im} \mathbf{E}_2^{(\pm)}(\omega) \vec{\varepsilon}_2(\omega | \mathbf{B}(r, \theta)) \mathbf{E}_2^{(\pm)}(\omega) d^3 r,$$

где $\vec{\varepsilon}_{1,2}(\omega | \mathbf{M} / \mathbf{B})$ - тензоры диэлектрической проницаемости в соответствующих частях композита, зависящие от векторов намагниченности \mathbf{M} , или индукции \mathbf{B} магнитного поля. В первом приближении замагниченность электронной плазмы проводящего слоя может не учитываться.

В случае слоистого шара, большой интерес для ряда приложений представляет тензор поляризуемости $\vec{\mathbf{A}}(\omega | \mathbf{M})$ композита в однородном поле \mathbf{E}_0 , посредством которого удобно производить расчет характеристик ближнего поля снаружи частицы – у поверхности ее внешнего слоя [7].

Тензор дипольной поляризуемости шарового слоистого композита с анизотропной сердцевиной имеет вид [3,8]

$$\begin{aligned} \vec{\mathbf{A}}(\vec{\varepsilon}_1(\omega|\mathbf{M}), \varepsilon_2, \varepsilon_3) = \\ = \left[(\vec{\varepsilon}_1(\omega|\mathbf{M}) + 2\varepsilon_2)(\varepsilon_2 - \varepsilon_3) + (\vec{\varepsilon}_1(\omega|\mathbf{M}) - \varepsilon_2)(2\varepsilon_2 + \varepsilon_3)\xi^3 \right] \times \\ \times \left[(\vec{\varepsilon}_1(\omega|\mathbf{M}) + 2\varepsilon_2)(\varepsilon_2 + 2\varepsilon_3) + 2(\vec{\varepsilon}_1(\omega|\mathbf{M}) - \varepsilon_2)(\varepsilon_2 - \varepsilon_3)\xi^3 \right]^{-1} R_2^3, \end{aligned} \quad (7)$$

где $\xi = R_1 / R_2$ – отношение радиуса ферромагнитного кора к общему радиусу композита вместе с его оболочкой.

Тензор дипольной поляризуемости шарового слоистого композита с анизотропной оболочкой из намагниченного ферромагнетика

$$\begin{aligned} \vec{\mathbf{A}}(\varepsilon_1, \vec{\varepsilon}_2(\omega|\mathbf{M}), \varepsilon_3) = \\ = \left[(\varepsilon_1 + 2\vec{\varepsilon}_2(\omega|\mathbf{M}))(\vec{\varepsilon}_2(\omega|\mathbf{M}) - \varepsilon_3) + (\varepsilon_1 - \vec{\varepsilon}_2(\omega|\mathbf{M}))(2\vec{\varepsilon}_2(\omega|\mathbf{M}) + \varepsilon_3)\xi^3 \right] \times \\ \left[(\varepsilon_1 + 2\vec{\varepsilon}_2(\omega|\mathbf{M}))(\vec{\varepsilon}_2(\omega|\mathbf{M}) + 2\varepsilon_3) + 2(\varepsilon_1 - \vec{\varepsilon}_2(\omega|\mathbf{M}))(\vec{\varepsilon}_2(\omega|\mathbf{M}) - \varepsilon_3)\xi^3 \right]^{-1} R_2^3 \end{aligned} \quad (8)$$

В общем случае, когда проводящими в нанокompозите являются и оболочка и кор, анализ показывает, что выражения (7) и (8) могут быть обобщены простой заменой диэлектрической проницаемости ε_j на ее тензорный аналог $\vec{\varepsilon}_j(\omega|\mathbf{B})$ лишь тогда, когда выполняется перестановочное соотношение:

$$\vec{\varepsilon}_1(\omega|\mathbf{B})\vec{\varepsilon}_2(\omega|\mathbf{B}) = \vec{\varepsilon}_2(\omega|\mathbf{B})\vec{\varepsilon}_1(\omega|\mathbf{B}). \quad (9)$$

Расчеты спектров $\Delta W(\omega) = W^{(+)}(\omega) - W^{(-)}(\omega)$ магнитного кругового дихроизма (МКД) ряда сферических слоистых нанокompозитов с различными сочетаниями материалов кора и оболочки были произведены как на основе (6), так и на основе выражений, использующих тензорное представление дипольной динамической поляризуемости композитов (7) и (8). Кроме, того в рамках модели (6) была получена картина распределения модуля напряженности $|\mathbf{E}_2^{(\pm)}(r, \theta)|$ в замагниченной оболочке композита для двух состояний круговой поляризации: «+» – левой и «-» – правой. На рис. 3 представлена эта картина на низкой частоте плазмонного резонанса оболочки для идеализированного случая ферромагнитного кора с нулевым коэффициентом диссипации γ_F .

$ \mathbf{E}_2^{(+)}(r, \theta) $	Параметр Фохта $Q = 10^3$.	$ \mathbf{E}_2^{(-)}(r, \theta) $
-----------------------------------	--------------------------------	-----------------------------------

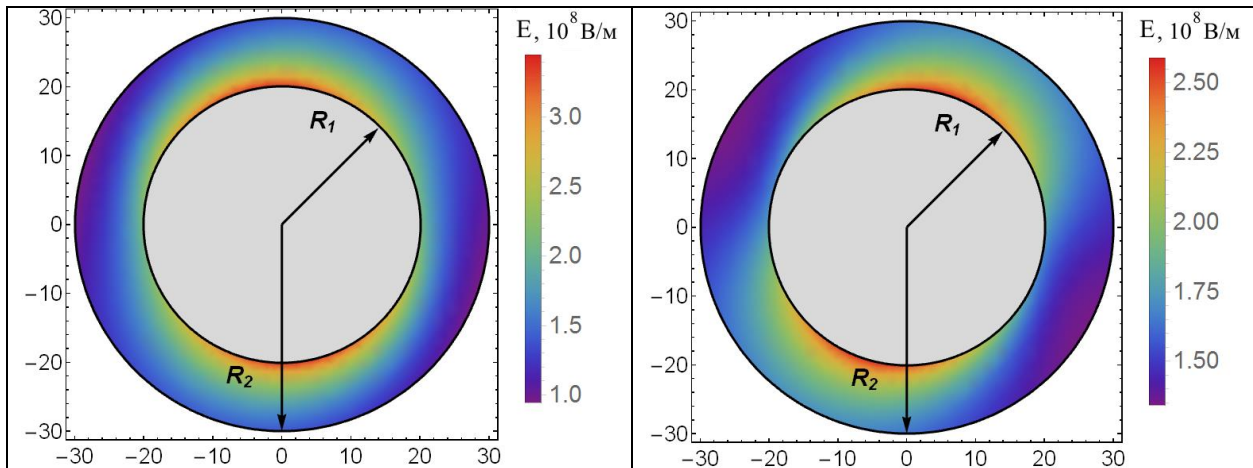


Рис. 3 Распределение модуля вектора напряженности в оболочечном слое нанокompозита для двух состояний круговой поляризации: «+» – левой и «-» – правой для низкочастотного $\omega = 0.40296\omega_p$ плазмонного резонанса сферической оболочки в отсутствие диссипации энергии в ферромагнитном core. Цифры на шкалах сетки – в нанометрах.

Расчет производился для случая серебряной оболочки ($\omega_p = 13,87 \cdot 10^{15} \text{ с}^{-1}$, $\gamma_{Ag} = 10^{14} \text{ с}^{-1}$) с параметрами $R_1=20$, $R_2=30 \text{ нм}$; $Q = 10^{-3}$, $E_0=220 \text{ В/см}$.

Из рис. 3 видно, что «горячие» участки напряженности сдвигаются по углу θ при переходе между двумя состояниями круговой поляризации. На нерезонансных частотах картина изменений видна не столь отчетливо, но все же проявляется в ненормированном спектре МКД, представленном на рис. 4. Как и карта напряженности поля рис. 3, спектр рис. 4 получен в пренебрежении диссипацией энергии в ферромагнитном core, поэтому линии плазмонного резонанса на рис. 4 не уширены. Кроме того, расчет спектра рис. 4 на основе формулы (6), учитывал только второе интегральное слагаемое (6), отражающее поглощение энергии поля в оболочке.

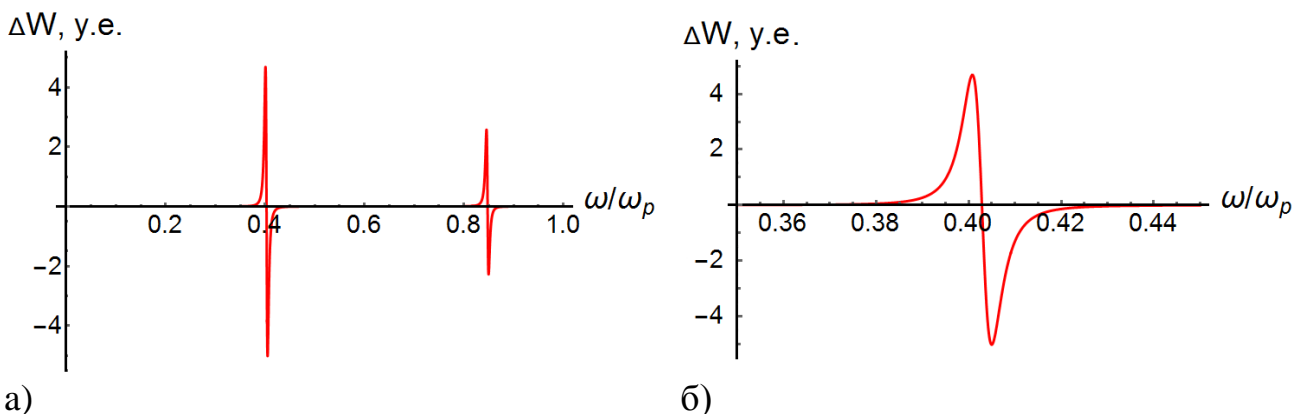


Рис. 4 Ненормированный спектр поглощения магнитного кругового дихроизма (а) биметаллической слоистой наночастицы с ферромагнитным core с нулевым коэффициентом диссипации и серебряной оболочкой ($\omega_p = 13,87 \cdot 10^{15} \text{ с}^{-1}$, $\gamma_{Ag} = 10^{14} \text{ с}^{-1}$). На рис. 4б представлена линия низкочастотного плазмонного резонанса с более высоким разрешением. $R_1=20$, $R_2=30 \text{ нм}$; $\epsilon_3=1$, Q

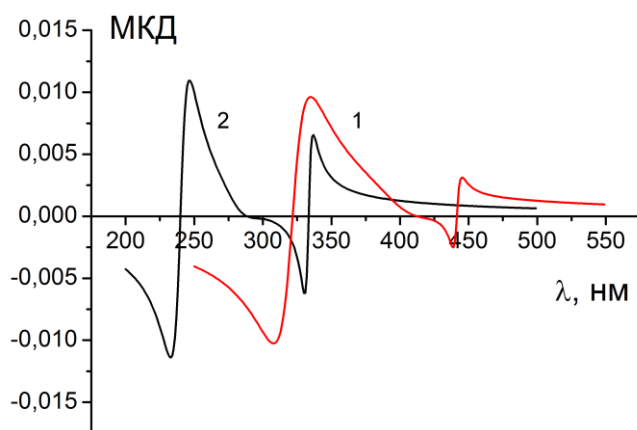
$= 10^{-3}$.

В альтернативном (6) модельном варианте расчет скорости поглощения на основе тензора поляризуемости \mathbf{A} производится на основе выражения

$$W^{(\pm)}(\omega | \mathbf{B}) = \frac{1}{2\hbar} V \text{Im} \left[\mathbf{E}_0^{(\pm)*}(\omega) \vec{\mathbf{A}}(\omega | \mathbf{B}) \mathbf{E}_0^{(\pm)}(\omega) \right]. \quad (10)$$

В отличие от варианта (6) в котором диэлектрическая проницаемость диамагнитного металла оболочки представляется тензором, в модельном варианте (10) тензором является только диэлектрическая проницаемость ферромагнетика. Диэлектрическая проницаемость благородного металла считается скалярной функцией частоты (модель Друде-Лоренца), т.е. в первом приближении факт замагниченности электронной плазмы диамагнетика игнорируется.

В обоих вариантах теоретической модели МКД слоистого композита: и на основе (6), и на основе (10), обнаружены сильные зависимости спектров $\Delta W(\omega)$ МКД от сочетаний металлов композитов и радиусов ядра и оболочки (рис. 5-8). Так, на рис. 5 представлены спектры МКД слоистых наночастиц с кобальтовым ядром и оболочками из золота и серебра. По данным ряда авторов плазменные частоты этих благородных металлов практически совпадают, поэтому очевидно, что различия в спектрах рис. 5 вызваны разными значениями диэлектрических проницаемостей для Au и Ag на сверхвысоких частотах: $\varepsilon_\infty = 6,5 - 9,8$ (Au) и $\varepsilon_\infty = 3,7 - 4,45$ (Ag).



Радиус ферромагнитного ядра $R_1=6$ нм, внешний радиус нанокompозита – $R_2=10$ нм.

Au: $\varepsilon_\infty = 6,5 - 9,8$;

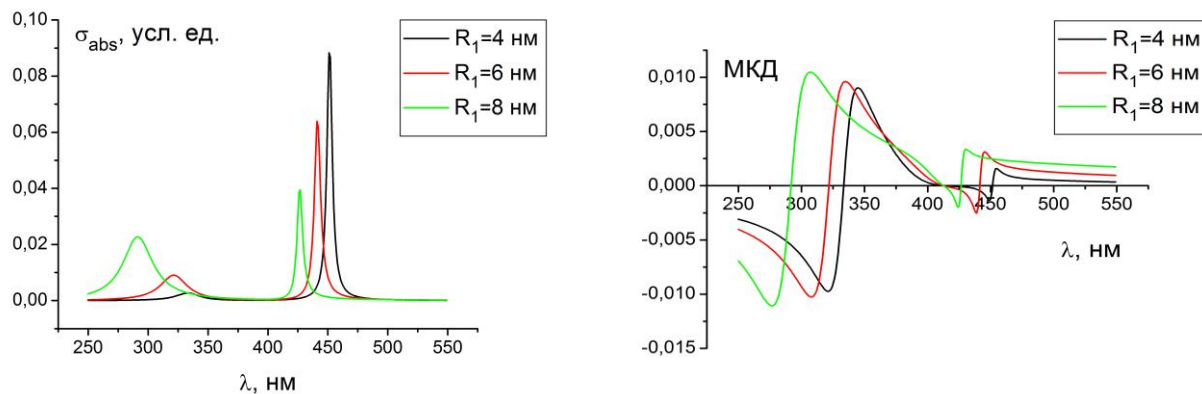
Ag: $\varepsilon_\infty = 3,7 - 4,45$.

Параметр Q Фохта варьировался от 10^{-3} до $5 \cdot 10^{-2}$. $\varepsilon_2 = \text{const}$. Для Co: $\gamma_f = 9,6 \cdot 10^{14} \text{ c}^{-1}$; $\omega_p = 1,48 \cdot 10^{16} \text{ c}^{-1}$

Рис. 5 Спектры МКД наночастиц с кобальтовым ядром и оболочками из золота (1) и серебра (2). $\omega_p = 1,37 \cdot 10^{16} \text{ c}^{-1}$; $\gamma = 4,1 \cdot 10^{13} \text{ c}^{-1}$.

На рис. 6 представлены спектры поглощения и МКД-спектры слоистой биметаллической наночастицы с кобальтовым ядром при различных толщинах золотой оболочки. С ростом толщины золотой оболочки связанная с

плазмонным резонансом в слое Au линия спектра поглощения увеличивается по амплитуде, тогда как в МКД-спектре эта линия угасает. С ростом радиуса кобальтового ядра возрастает как сечение его поглощения, так и соответствующая полоса в МКД-спектре. С увеличением толщины диаманитной оболочки все резонансные пики сдвигаются в сторону меньших длин волн.

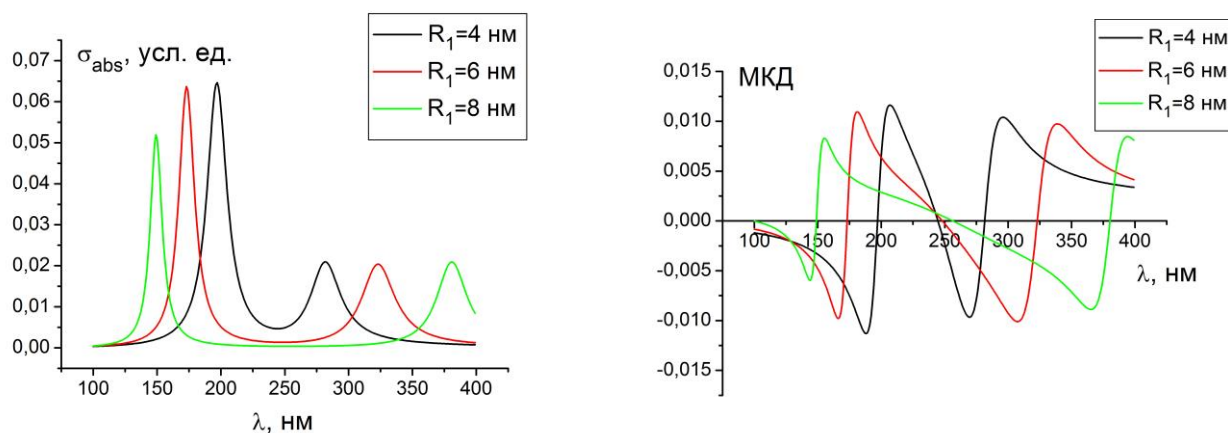


а

б

Рис. 6. Сечения поглощения (а) света и спектры МКД (б) наночастицы с кобальтовым ядром при разных толщинах золотой оболочки. Радиус частицы $R = 10$ нм, параметр Фохта $Q = 10^{-3}$.

На рис. 7 представлены спектры поглощения и МКД-спектры слоистой биметаллической наночастицы с инвертированной по отношению к рис. 6 структурой: золотым ядром и кобальтовыми оболочками различной толщины. Сравнение спектров рис. 6 и 7 указывает на существенные различия в спектральных изменениях, вызванных вариациями геометрических параметров композитов.



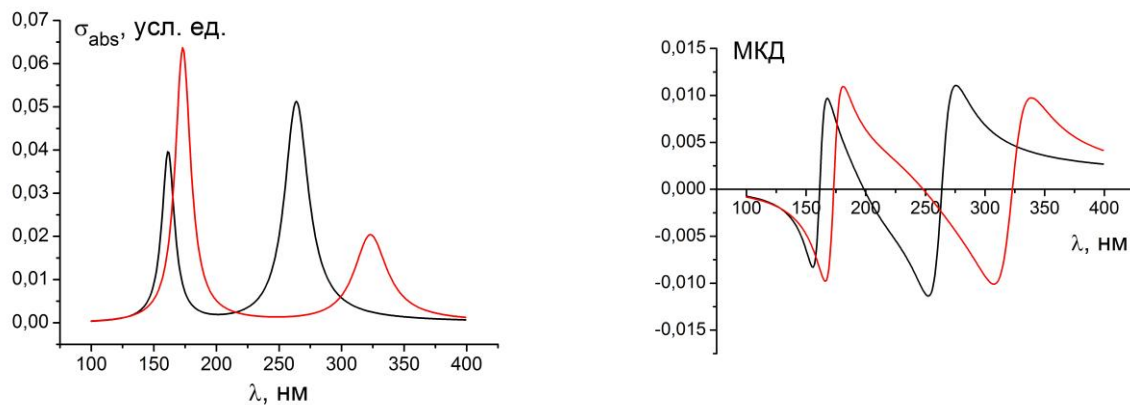
а

б

Рис. 7. Сечения поглощения (а) света и спектры МКД (б) наночастицы с золо-

тым ядром при разных толщинах ее кобальтовой оболочки и $R_2 = 10$ нм, параметр Фохта $Q = 10^{-3}$.

Наконец на рис. 8. показаны изменения в спектрах поглощения и МКД наночастиц с кобальтовыми оболочками и ядрами из различных благородных металлов: золота (красная кривая) и серебра (черная кривая).



а

б

Рис. 8. Сечения поглощения (а) света и спектры МКД (б) наночастицы с золотым (красная кривая) и серебряным (черная кривая) ядром и анизотропной кобальтовой оболочкой. Значения радиусов: кора - $R_1 = 6$, оболочки - $R_2 = 10$ нм, параметр Фохта $Q = 10^{-3}$.

Таким образом, в данной работе исследованы свойства двух вариантов теоретической модели для магнитного кругового дихроизма поглощения энергии электромагнитного поля композитной оболочечной биметаллической наноглобулой: а) с учетом замагниченности плазмы благородного металла оболочки полем ферромагнитного кора и б) на основе представления об эффективной поляризуемости композитной наночастицы и игнорирования замагниченности электронной плазмы диамагнетика в первом приближении. Обнаружены сильные зависимости спектров МКД от порядка сочетания металлов сферического композита и его геометрических параметров.

Работа выполнена по Госзаданию № 3.7758.2017/БЧ Министерства образования и науки РФ.

Список литературы

1. Кособукин, В.А. Эффекты локального поля в магнитооптике двумерных массивов ферромагнитных наночастиц / В.А. Кособукин, Б.Б. Кричевцов // Физика твердого тел., 2010. Т. 52, № 4.- С. 759-765.
2. Гинзбург, В.Л. Волны в магнитоактивной плазме / В.Л. Гинзбург, А.А. Рухадзе // М.: Наука. 1975. -256 с.

3. Кучеренко, М.Г. Локализованные плазмоны в замагниченном нанопиле и сферическом слоистом композите с анизотропной сердцевиной или оболочкой / М.Г. Кучеренко // *Университет. комплекс как регион. центр образования, науки и культуры: матер. Всеросс. научно-метод. конфер. Оренбургский гос. ун-т. – Электрон. дан. – Оренбург: ОГУ, 2016. – С. 1220-1227.*
4. Kucherenko, M.G. *Absorption and spontaneous emission of light by molecules near metal nanoparticles in external magnetic field* / M.G. Kucherenko, V.M. Nalbandyan // *Physics Procedia* 73 (2015) 136 – 142. doi:10.1016/j.phpro.2015.09.134
5. Кучеренко, М. Г. Перенос энергии в цилиндрической наноструктуре, состоящей из металлической жилы и коаксиальной оболочки с молекулами люминофора / М.Г. Кучеренко, Т.М. Чмерева // *Журнал приклад. спектр.* // 2017. - Т. 84. -№ 3. - С. 358-367.
6. Кучеренко, М.Г. Магнитный круговой дихроизм оптического поглощения биметаллических слоистых наночастиц с ферромагнитным кором и диамагнитной оболочкой / Кучеренко, М.Г., Чмерева Т.М. // *Международ. конфер. по Фотонике и информац. оптике. Москва. МИФИ. 2018.*
7. Ландау, Л. Д. *Электродинамика сплошных сред. Теоретическая физика. Т.8.* / Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц // М.: Физматлит. 2010. – 656 с.
8. Кучеренко, М.Г. Генерация экситонов и поглощение света молекулами в оболочке слоистой композитной наноструктуры с замагниченной проводящей частью / Кучеренко М.Г., Чмерева Т.М. // *Университ. комплекс как регион. центр образования, науки и культуры [Электрон. ресурс]: Матер. Всеросс. научно-метод. конфер.; Оренбург. гос. ун-т. - Электрон. дан. - Оренбург: ОГУ, 2017. С. 1812-1821.*