Hiệu ứng tăng cường plasmonic gần mạng lưới các hạt cầu nano kim loại

NGUYỄN VĂN HIỆU, NGUYỄN BÍCH HÀ
Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm KH&CN Việt Nam

Bài viết này giới thiệu kết quả nghiên cứu về sự tăng cường của điện từ trường trong khoảng không gian quanh các hạt cầu nano kim loại do hiệu ứng cộng hưởng plasmon định xứ (localized plasmon resonance - LPR) của các hạt này. Nghiên cứu xuất phát từ việc tóm tắt những kết quả đã biết trong trường hợp đơn giản một hạt cầu nano kim loại, rồi sau đó mở rộng những kết quả này cho trường hợp một mạng lưới bất kỳ nhiều hạt cầu nano kim loại hoàn toàn giống nhau. Để minh họa, một số mạng tinh thể điển hình các hạt cầu nano kim loại sẽ được khảo sát. Các biểu thức giải tích và các phương trình đại số xác định điện từ trường trong khoảng không gian bao quanh các mạng tinh thể này sẽ được thiết lập.

***Từ khóa**: plasmonic, tần số plasma, cộng hưởng plasmon định xứ LPR, mômen lưỡng cực.*

PLASMONIC ENHANCEMENT EFFECT NEARBY NETWORKS OF METALLIC SPHERICAL NANOPARTICLES

Summary

In this work we study the enhancement of the electromagnetic field in the free space surrounding metallic nanoparticles due to the effect of their localized plasmon resonance. We start from a review of the known results in the case of a single metallic spherical nanoparticle and then extend these results to the general case of any network of many identical spherical metallic nanoparticles. As the illustrations, some typical lattices of identical spherical metallic nanoparticles will be investigated. Analytical expressions and algebraic equations determining the electromagnetic field in the free space surrounding these typical networks will be derived.

***Keywords**: plasmonic, plasma frequency, localized plasmon resonance LPR, dipole moment*

Mở đầu

Sau khi Fujishima và Honda công bố bài báo nổi tiếng về sự phân tách của nước nguyên chất trong một tế bào quang điện hóa dùng anốt TiO_2 [1], rất nhiều công trình nghiên cứu sử dụng các cấu trúc nano nhạy cảm với ánh sáng khả kiến trên cơ sở TiO_2 để chế tạo các quang anốt của các tế bào quang xúc tác, quang điện hóa và quang điện đã được tiến hành (xem bài tổng quan [2] và các tài liệu đã được trích dẫn trong bài này). Ngoài việc pha tạp TiO_2 bằng các anion và các cation để tạo ra các chất có vùng năng lượng bị cấm nhỏ hơn vùng năng lượng bị cấm của TiO_2 cũng như việc làm nhạy TiO_2 bởi các chất mầu hoặc các chấm lượng tử, người ta cũng đã đề xuất tăng cường hoạt tính quang xúc tác của TiO_2 dưới tác dụng của ánh sáng khả kiến bằng cách đặt thêm các hạt nano kim loại quý Au hoặc Ag trên TiO_2 và sử dụng hiệu ứng cộng hưởng plasmon định xứ LPR của các hạt nano này [3-24]. Trong bài này, chúng tôi trình bày cơ sở lý thuyết của hiệu ứng tăng cường ánh sáng do hiệu ứng LPR xung quanh mạng lưới các hạt cầu nano kim loại. Hiện nay ở nước ta, các nhà vật lý thực nghiệm, hóa học và công nghệ sinh học bắt đầu nghiên cứu ứng dụng hiệu ứng LPR để làm tăng độ nhạy của các phép đo [21-24]. Chúng tôi hy vọng rằng, bài báo này sẽ cung cấp công cụ lý thuyết để lựa chọn mạng lưới các hạt cầu nano kim loại tối ưu trong mỗi thí nghiệm.

Chúng tôi bắt đầu bằng việc trình bày về sự tăng cường của điện trường trong bức xạ điện từ gần một hạt cầu kim loại do hiệu ứng LPR. Các công thức cơ bản trong trường hợp này đã được chứng minh trong các sách chuyên khảo [25, 26]. Sau đó chúng tôi trình bày lý thuyết tổng quát về sự tăng cường của điện trường trong bức xạ điện từ gần một mạng lưới bất kỳ các hạt cầu nano kim loại giống hệt nhau do hiệu ứng LPR trên các hạt này. Để minh họa cũng như để sau này sẽ được ứng dụng, các công thức cho phép xác định điện từ trường đã được tăng cường nhờ hiệu ứng LPR trên mạng lưới hạt cầu nano kim loại giống hệt nhau sẽ được thiết lập.

Để diễn đạt điện từ trường trong chân không hoặc trong môi trường điện môi đồng nhất và đẳng hướng bên ngoài nguồn phát sóng điện từ, để cho thuận tiện chúng ta sẽ sử dụng chuẩn Lorentz (Lorentz gauge), trong đó thế vô hướng của điện từ trường bằng không. Khi đó trạng thái vật lý của điện từ trường hoàn toàn được xác định bởi thế vectơ $\vec{A}(\vec{r},t)$, cụ thể là vectơ cường độ từ trường $\vec{H}(\vec{r},t)$ bằng:

$$\vec{H}(\vec{r},t) = \vec{\nabla}\times\vec{A}(\vec{r},t), \qquad (1)$$

còn vectơ cường độ điện trường $\vec{E}(\vec{r},t)$ được xác định bởi phương trình Maxwell:

$$\frac{\varepsilon_m}{c}\frac{\partial\vec{E}(\vec{r},t)}{\partial t} = \vec{\nabla}\times\vec{H}(\vec{r},t), \qquad (2)$$

trong đó ε_m là hằng số điện môi của môi trường. Trong trường hợp điện từ trường đơn sắc với tần số góc ω thì phương trình (2) trở thành

$$\vec{E}(\vec{r},t) = \frac{i}{k\sqrt{\varepsilon_m}}\vec{\nabla}\times\vec{H}(\vec{r},t), \qquad (3)$$

trong đó $k = \sqrt{\varepsilon_m}\frac{\omega}{c}$ [26]. Trong bài này, chúng ta sẽ sử dụng các công thức (1) và (3).

Trường hợp một hạt cầu kim loại

Chúng ta giả thiết rằng có một hạt cầu nano kim loại với bán kính ρ, có tâm điểm tại điểm $\vec{R}$, và ký hiệu hằng số điện môi hiệu dụng của vật liệu kim loại của hạt cầu đó đối với điện trường của bức xạ điện từ đơn sắc có tần số góc ω là $\varepsilon(\omega)$, hằng số điện môi của môi trường bao quanh hạt kim loại là ε_m. Điện trường

$$\vec{E}^{(0)}(\vec{r},t) = e^{i(\vec{k}\vec{r}-\omega t)}\vec{E}^{(0)}, \qquad k = \frac{2\pi}{\lambda}, \qquad (4)$$

của sóng điện từ đơn sắc, phẳng và phân cực thẳng, với độ dài sóng λ, gây ra trên hạt cầu nano kim loại nêu trên mômen lưỡng cực điện cảm ứng sau đây:

$$\vec{p}(\vec{R},t) = e^{i(\vec{k}\vec{R}-\omega t)}\vec{p}, \qquad \vec{p} = 4\pi\varepsilon_m\rho^3\frac{\varepsilon(\omega)-\varepsilon_m}{\varepsilon(\omega)+2\varepsilon_m}\vec{E}^{(0)}. \qquad (5)$$

(xem [26]). Mômen lưỡng cực điện cảm ứng này lại phát bức xạ điện từ đơn sắc có cùng tần số vào khoảng không gian xung quanh hạt cầu. Bức xạ do hạt cầu nano kim loại phát ra (được gọi là điện từ trường cảm ứng), được diễn đạt bởi thế vectơ cảm ứng $\vec{A}_{ind}(\vec{r},t)$ hoặc bởi một cặp điện trường cảm ứng $\vec{E}_{ind}(\vec{r},t)$ và từ trường cảm ứng $\vec{H}_{ind}(\vec{r},t)$. Theo các tài liệu [25, 26], tại một điểm gần hạt cầu nano kim loại thế vectơ cảm ứng $\vec{A}_{ind}(\vec{r},t)$ có dạng

$$\vec{A}_{ind}(\vec{r},t) = -\frac{ik}{4\pi\sqrt{\varepsilon_m}}\frac{e^{ik|\vec{r}-\vec{R}|}}{|\vec{r}-\vec{R}|}\vec{p}(\vec{R},t). \qquad (6)$$

Từ đó suy ra điện trường cảm ứng $\vec{E}_{ind}(\vec{r},t)$ bằng:

$$\vec{E}_{ind}(\vec{r},t) = \frac{1}{4\pi\varepsilon_m}e^{-i\omega t}e^{i\vec{k}\vec{R}}e^{ik|\vec{r}-\vec{R}|}$$

$$\left\{\left[\left[\vec{n}\wedge\vec{p}\right]\wedge\vec{n}\right]\frac{k^2}{|\vec{r}-\vec{R}|} + \left[3(\vec{n}\vec{p})\vec{n}-\vec{p}\right]\left(\frac{1}{|\vec{r}-\vec{R}|^3} - \frac{ik}{|\vec{r}-\vec{R}|^2}\right)\right\}, \qquad (7)$$

trong đó

$$\vec{n} = \frac{\vec{r}-\vec{R}}{|\vec{r}-\vec{R}|}. \qquad (8)$$

Tại một điểm $\vec{r}$ rất gần hạt cầu nano kim loại, $k|\vec{r}-\vec{R}| << 1$, công thức (7) có dạng gần đúng:

$$\vec{E}_{ind}(\vec{r},t) = e^{-i\omega t}e^{i\vec{k}\vec{R}}\frac{3(\vec{n}\vec{p})\vec{n}-\vec{p}}{4\pi\varepsilon_m}\frac{1}{|\vec{r}-\vec{R}|^3}. \qquad (9)$$

Nếu diễn đạt các thành phần $E_{ind}(\vec{r},t)_\alpha$ của vectơ điện trường $\vec{E}_{ind}(\vec{r},t)$ qua các thành phần p_α của vectơ mômen lưỡng cực điện cảm ứng $\vec{p}$ thì công thức (7) được viết lại như sau:

$$E_{ind}(\vec{r},t)_\alpha = \frac{1}{4\pi\varepsilon_m}e^{-i\omega t}e^{i\vec{k}\vec{R}}e^{ik|\vec{r}-\vec{R}|}\sum_\beta C_{\alpha\beta}(\vec{r}-\vec{R})p_\beta, \qquad (10)$$

trong đó

$$C_{\alpha\beta}(\vec{r}-\vec{R}) = \delta_{\alpha\beta}\left[\frac{k^2}{|\vec{r}-\vec{R}|} + \frac{ik}{|\vec{r}-\vec{R}|^2} - \frac{1}{|\vec{r}-\vec{R}|^3}\right]$$

$$-n_\alpha n_\beta\left[\frac{k^2}{|\vec{r}-\vec{R}|} + \frac{3ik}{|\vec{r}-\vec{R}|^2} - \frac{3}{|\vec{r}-\vec{R}|^3}\right]. \qquad (11)$$

Các kết quả vừa được trình bày sẽ được sử dụng trong phần sau.

Trường hợp một mạng lưới các hạt cầu nano kim loại giống hệt nhau

Phần chính của bài này là thiết lập hệ thống các phương trình xác định điện từ trường đã được tăng cường trong khoảng không gian bao quanh một mạng lưới các hạt nano kim loại giống hệt nhau khi mạng lưới này được chiếu bởi một sóng ánh sáng đơn sắc, phẳng và phân cực. Bị cảm ứng bởi điện trường của ánh sáng tới, mỗi hạt cầu nano kim loại trở thành một mômen lưỡng cực điện phát bức xạ điện từ có cùng tần số vào khoảng không gian xung quanh. Do đó điện trường tổng cộng tại mọi điểm $\vec{r}$ ở gần nhưng ở bên ngoài các hạt cầu nano kim loại phải là chồng chập của các điện trường $\vec{E}^{(j)}_{ind}(\vec{r},t)$ của các bức xạ điện từ phát ra bởi các mômen lưỡng cực điện cảm ứng $\vec{p}(\vec{R}_j,t)$ và điện trường của ánh sáng tới:

$$\vec{E}^{(tot)}(\vec{r},t)=\vec{E}^{(0)}(\vec{r},t)+\sum_j \vec{E}^{(j)}_{ind}(\vec{r},t). \qquad (12)$$

Tuy nhiên, điện trường toàn phần $\vec{E}^{(tot)}(\vec{R}_i,t)$ tác dụng lên mômen lưỡng cực điện cảm ứng $\vec{p}(\vec{R}_i,t)$ có tâm đặt tại điểm $\vec{R}_i$ chỉ là chồng chập của điện trường $\vec{E}^{(0)}(\vec{R}_i,t)$ của ánh sáng tới và các điện trường $\vec{E}^{(j)}_{ind}(\vec{R}_i,t)$ trong bức xạ điện từ phát ra bởi các mômen lưỡng cực điện cảm ứng $\vec{p}(\vec{R}_j,t)$ với $j\neq i$:

$$\vec{E}^{(tot)}(\vec{R}_i,t)=\vec{E}^{(0)}(\vec{R}_i,t)+\sum_{j\neq i}\vec{E}^{(j)}_{ind}(\vec{R}_i,t). \qquad (13)$$

Bởi vì chính điện trường toàn phần $\vec{E}^{(tot)}(\vec{R}_i,t)$ này gây ra mômen lưỡng cực điện cảm ứng $\vec{p}(\vec{R}_i,t)$, cho nên theo công thức (5) chúng ta có:

$$\vec{p}(\vec{R}_i,t)=4\pi\varepsilon_m a^3 L(\omega)\vec{E}^{(tot)}(\vec{R}_i,t), \qquad (14)$$

trong đó:

$$L(\omega)=\frac{\varepsilon(\omega)-\varepsilon_m}{\varepsilon(\omega)+2\varepsilon_m}. \qquad (15)$$

Chúng ta hãy viết mômen lưỡng cực điện cảm ứng (14) dưới dạng

$$\vec{p}(\vec{R}_i,t)=e^{i(\vec{k}\vec{R}_i-\omega t)}\vec{p}^{(i)}. \qquad (16)$$

Từ biểu thức (7) suy ra rằng

$$\vec{E}^{(j)}_{ind}(\vec{R}_i,t)=\frac{1}{4\pi\varepsilon_m}e^{i(\vec{k}\vec{R}_j-\omega t)}e^{ik|\vec{R}_i-\vec{R}_j|}$$

$$\left\{\left[\vec{p}^{(j)}-(\vec{n}_{ij}\vec{p}^{(j)})\vec{n}_{ij}\right]\frac{k^2}{|\vec{R}_i-\vec{R}_j|}+\left[\vec{p}^{(j)}-3(\vec{n}_{ij}\vec{p}^{(j)})\vec{n}_{ij}\right]\left(\frac{ik}{|\vec{R}_i-\vec{R}_j|^2}-\frac{1}{|\vec{R}_i-\vec{R}_j|^3}\right)\right\}, \qquad (17)$$

trong đó

$$\vec{n}_{ij}=\frac{\vec{R}_j-\vec{R}_i}{|\vec{R}_j-\vec{R}_i|}. \qquad (18)$$

Nếu diễn đạt các thành phần $E^{(j)}_{ind}(\vec{R}_i,t)_\alpha$ của điện trường $\vec{E}^{(j)}_{ind}(\vec{R}_i,t)$ theo các thành phần $p^{(j)}_\alpha$ của các mômen lưỡng cực điện cảm ứng $\vec{p}^{(j)}$ thì công thức (17) có thể được viết lại như sau:

$$E^{(j)}_{ind}(\vec{R}_i,t)_\alpha=\frac{1}{4\pi\varepsilon_m}e^{i(\vec{k}\vec{R}_j-\omega t)}e^{ik|\vec{R}_i-\vec{R}_j|}\sum_\beta C_{\alpha\beta}(\vec{R}_i-\vec{R}_j)p^{(j)}_\beta. \qquad (19)$$

trong đó

$$C_{\alpha\beta}(\vec{R}_i-\vec{R}_j)=\delta_{\alpha\beta}\left[\frac{k^2}{\left|\vec{R}_i-\vec{R}_j\right|}+\frac{ik}{\left|\vec{R}_i-\vec{R}_j\right|^2}-\frac{1}{\left|\vec{R}_i-\vec{R}_j\right|^3}\right]$$
$$-(n_{ij})_\alpha(n_{ij})_\beta\left[\frac{k^2}{\left|\vec{R}_i-\vec{R}_j\right|}+\frac{3ik}{\left|\vec{R}_i-\vec{R}_j\right|^2}-\frac{3}{\left|\vec{R}_i-\vec{R}_j\right|^3}\right], \qquad (20)$$

$(n_{ij})_\alpha$ là các thành phần của vectơ $\vec{n}_{ij}$.

Dùng các phương trình (13), (14) và (17) cũng như các biểu thức (4) và (16), ta suy ra ngay hệ phương trình đại số xác định các mômen lưỡng cực điện cảm ứng $\vec{p}^{(I)}$ của các hạt cầu nano kim loại trong mạng lưới:

$$\vec{p}^{(I)}=4\pi\varepsilon_m\rho^3L(\omega)\vec{E}^{(0)}+\rho^3L(\omega)\sum_{J\neq I}e^{i\vec{k}(\vec{R}_J-\vec{R}_I)}e^{ik\left|\vec{R}_J-\vec{R}_I\right|}$$
$$\left\{\left[\vec{p}^{(J)}-(\vec{n}_{IJ}\vec{p}^{(J)})\vec{n}_{IJ}\right]\frac{k^2}{\left|\vec{R}_J-\vec{R}_I\right|}+\left[\vec{p}^{(J)}-3(\vec{n}_{IJ}\vec{p}^{(J)})\vec{n}_{IJ}\right]\left(\frac{ik}{\left|\vec{R}_J-\vec{R}_I\right|^2}-\frac{1}{\left|\vec{R}_J-\vec{R}_I\right|^3}\right)\right\}. \qquad (21)$$

Nếu trực tiếp sử dụng các thành phần $p_\alpha^{(I)}$ của các vectơ mômen lưỡng cực điện $\vec{p}_I$ và các thành phần $E_\alpha^{(0)}$ của vectơ điện trường $\vec{E}^{(0)}$ của ánh sáng tới thì hệ phương trình đại số (21) trở thành:

$$p_\alpha^{(I)}=4\pi\varepsilon_m\rho^3L(\omega)E_\alpha^{(0)}$$
$$+\rho^3L(\omega)\sum_{J\neq I}e^{i\vec{k}(\vec{R}_J-\vec{R}_I)}e^{ik\left|\vec{R}_J-\vec{R}_I\right|}\sum_\beta C_{\alpha\beta}(\vec{R}_I-\vec{R}_J)p_\beta^{(J)}. \qquad (22)$$

Giải các hệ phương trình (21) hoặc (22), chúng ta tìm được các hàm $p_\alpha^{(I)}(t)$ xác định các thành phần của các vectơ mômen lưỡng cực điện của tất cả các hạt cầu nano kim loại trong mạng lưới.

Công thức (7) hoặc (10) xác định điện trường của bức xạ điện từ phát ra bởi mômen lưỡng cực điện

$$\vec{p}(\vec{R},t)=e^{i(\vec{k}\vec{R}-\omega t)}\vec{p}.$$

Từ những công thức thu được ở trên dễ dàng suy ra biểu thức của điện trường toàn phần (12)

$$\vec{E}^{(tot)}(\vec{r},t)=\vec{E}^{(0)}(\vec{r},t)$$
$$+\frac{1}{4\pi\varepsilon_m}e^{-i\omega t}\sum_I e^{i\vec{k}\vec{R}_I}e^{ik\left|\vec{r}-\vec{R}_I\right|}\left\{\left[\vec{p}^{(I)}-(\vec{n}^{(I)}\vec{p}^{(I)})\vec{n}^{(I)}\right]\frac{k^2}{\left|\vec{r}-\vec{R}_I\right|}\right.$$
$$\left.+\left[\vec{p}^{(I)}-3(\vec{n}^{(I)}\vec{p}^{(I)})\vec{n}^{(I)}\right]\left(\frac{ik}{\left|\vec{r}-\vec{R}_I\right|^2}-\frac{1}{\left|\vec{r}-\vec{R}_I\right|^3}\right)\right\}, \qquad (23)$$

trong đó

$$\vec{n}^{(l)} = \frac{\vec{r} - \vec{R}_l}{\left|\vec{r} - \vec{R}_l\right|}. \qquad (24)$$

Khi sử dụng trực tiếp các thành phần $E_\alpha^{(tot)}(\vec{r},t)$ và $E_\alpha^{(0)}(\vec{r},t)$ của các điện trường $\vec{E}^{(tot)}(\vec{r},t)$ và $\vec{E}^{(0)}(\vec{r},t)$ cũng như các thành phần $p_\alpha^{(l)}$ của các vectơ mômen lưỡng cực điện $\vec{p}^{(l)}$ thì công thức (23) trở thành

$$E_\alpha^{(tot)}(\vec{r},t) = E_\alpha^{(0)}(\vec{r},t) + \frac{1}{4\pi\varepsilon_m} e^{-i\omega t} \sum_l e^{i\vec{k}\vec{R}_l} e^{ik\left|\vec{r}-\vec{R}_l\right|} \sum_\beta C_{\alpha\beta}\left(\vec{r} - \vec{R}_l\right) p_\beta^{(l)}, \qquad (25)$$

trong đó $C_{\alpha\beta}(\vec{r} - \vec{R}_l)$ được xác định bởi biểu thức sau đây tương tự như công thức (11)

$$C_{\alpha\beta}\left(\vec{r} - \vec{R}_l\right) = \delta_{\alpha\beta}\left[\frac{k^2}{\left|\vec{r}-\vec{R}_l\right|} + \frac{ik}{\left|\vec{r}-\vec{R}_l\right|^2} - \frac{1}{\left|\vec{r}-\vec{R}_l\right|^3}\right]$$
$$- n_\alpha^{(l)} n_\beta^{(l)} \left[\frac{k^2}{\left|\vec{r}-\vec{R}_l\right|} + \frac{3ik}{\left|\vec{r}-\vec{R}_l\right|^2} - \frac{3}{\left|\vec{r}-\vec{R}_l\right|^3}\right]. \qquad (26)$$

$n_\alpha^{(l)}$ là các thành phần của vectơ $\vec{n}^{(l)}$ được định nghĩa bởi công thức (24).

Cuối cùng chúng ta chú ý rằng Hamiltonian tương tác giữa trường điện từ tổng cộng gây ra bởi tất cả các hạt cầu nano kim loại trong mạng lưới với các điện tử và lỗ trống xét riêng biệt trong các chất lại chứa tường minh thế vectơ $\vec{A}_{tot}(\vec{r},t)$ của điện từ trường tổng cộng phát ra bởi tất cả các mômen lưỡng cực điện $\vec{p}(\vec{R}_l,t)$ cảm ứng trên tất cả các hạt nano kim loại:

$$\vec{A}_{tot}(\vec{r},t) = -\frac{ik}{4\pi\sqrt{\varepsilon_m}} \sum_l \frac{e^{ik\left|\vec{r}-\vec{R}_l\right|}}{\left|\vec{r}-\vec{R}_l\right|} \cdot \vec{p}(\vec{R}_l,t). \qquad (27)$$

Các ví dụ đơn giản

Đầu tiên xét hệ đơn giản nhất gồm hai hạt cầu nano kim loại giống hệt nhau, có bán kính ρ và có tâm điểm cách nhau một đoạn l, $l \geq 2\rho$. Hệ này có tên là dimmer. Chúng ta sẽ sử dụng hệ tọa độ Descarte, trong đó tâm $\vec{R}_1$ và $\vec{R}_2$ của hai hạt cầu là hai điểm với tọa độ $-l/2$ và $l/2$ trên trục Oy (hình 1) và khảo sát tác dụng của ánh sáng tới là sóng phẳng đơn sắc phân cực thẳng có vectơ sóng $\vec{k}$ song song với trục Oz: $\vec{k} \,//\, Oz$.

Dễ dàng thiết lập được ngay hệ phương trình (21) đối với hai vectơ mômen lưỡng cực điện cảm ứng $\vec{p}^{(1)}$ và $\vec{p}^{(2)}$ của hai hạt cầu nano kim loại. Nếu sóng tới phân cực dọc theo hướng trục Oy thì ta có hai hệ phương trình sau đây

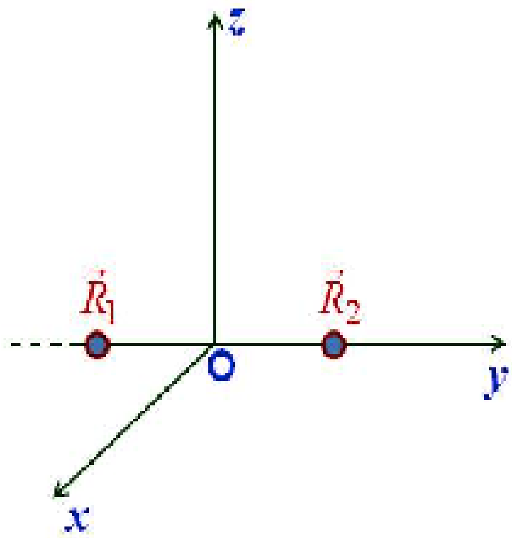
$$\vec{p}^{(1)} = 4\pi\varepsilon_m\rho^3 L(\omega)\vec{E}^{(0)} + \xi\vec{p}^{(2)},$$
$$\vec{p}^{(2)} = 4\pi\varepsilon_m\rho^3 L(\omega)\vec{E}^{(0)} + \xi\vec{p}^{(1)}. \qquad (28)$$

trong đó

$$\xi = 2\frac{\rho^3}{l^3} L(\omega) e^{ikl}(1 - ikl). \qquad (29)$$

Lời giải là:

$$\vec{p}^{(1)} = \vec{p}^{(2)} = \vec{p} = \frac{1}{1-\xi} 4\pi\varepsilon_m\rho^3 L(\omega)\vec{E}^{(0)}. \qquad (30)$$



Hình 1: hai hạt cầu nano kim loại

So với công thức (5) xác định mômen lưỡng cực điện cảm ứng của một hạt cầu nano kim loại riêng biệt bây giờ có thêm thừa số $1/(1-\xi)$. Một cách tương tự, nếu sóng tới phân cực thẳng dọc theo trục Ox thì các vectơ mômen lưỡng cực điện $\vec{p}^{(1)}$ và $\vec{p}^{(2)}$ của hai hạt cầu nano kim loại phải thỏa mãn hệ phương trình sau đây:

$$\begin{aligned}\vec{p}^{(1)} &= 4\pi\varepsilon_m\rho^3L(\omega)\vec{E}^{(0)} - \eta\vec{p}^{(2)},\\ \vec{p}^{(2)} &= 4\pi\varepsilon_m\rho^3L(\omega)\vec{E}^{(0)} - \eta\vec{p}^{(1)},\end{aligned} \qquad (31)$$

trong đó

$$\eta = \frac{\rho^3}{l^3}L(\omega)e^{ikl}(1 - ikl - k^2l^2). \qquad (32)$$

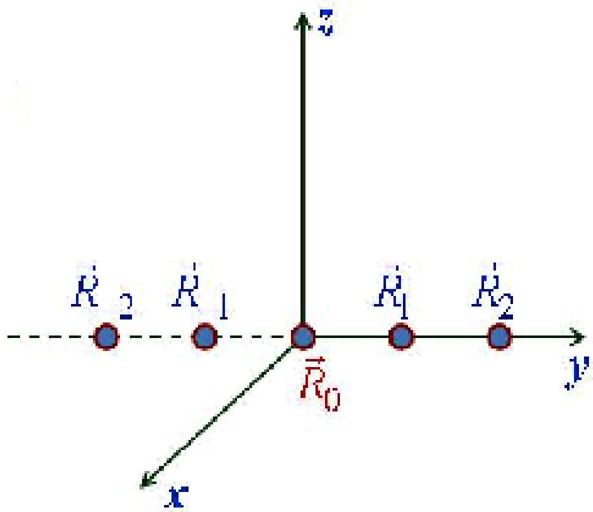
Lời giải là:

$$\vec{p}^{(1)} = \vec{p}^{(2)} = \vec{p} = \frac{1}{1+\eta}4\pi\varepsilon_m\rho^3L(\omega)\vec{E}^{(0)}. \qquad (33)$$

So với công thức (5) bây giờ có thêm thừa số $1/(1+\eta)$.

Hệ đơn giản thứ hai là một chuỗi thẳng các hạt cầu nano kim loại giống hệt nhau có tâm điểm tại các điểm $\vec{R}_i = i\vec{l}$, i là một số nguyên và $\vec{l}$ là một vectơ cố định (hình 2). Tâm $\vec{R}_0$ của một hạt cầu nano là gốc tọa độ. Giả sử rằng vectơ sóng $\vec{k}$ trực giao với hướng của chuỗi $\vec{k}\vec{l} = 0$. Trong trường hợp ánh sáng tới phân cực thẳng với vectơ điện trường $\vec{E}^{(0)}(\vec{r},t)$ song song với hướng của chuỗi, $\vec{E}^{(0)} // \vec{l}$, các giá trị $p^{(i)}$ của các mômen lưỡng cực điện cảm ứng được xác định bởi hệ phương trình sau đây:

$$p^{(i)} = 4\pi\varepsilon_m\rho^3L(\omega)E^{(0)} + 2\rho^3L(\omega)\sum_{j\neq i}e^{ikl|j-i|}\left(\frac{1}{|j-i|^3l^3} - \frac{ik}{|j-i|^2l^2}\right)p^{(j)}, \qquad (34)$$



Hình 2: chuỗi thẳng các hạt cầu nano kim loại cách đều nhau

Nếu chuỗi dài vô hạn thì do tính bất biến tịnh tiến của chuỗi hệ phương trình (34) có lời giải

$$p^{(i)} = p = \frac{1}{1-\alpha} 4\pi\varepsilon_m \rho^3 L(\omega) E^{(0)} \qquad (35)$$

với

$$\alpha = 2\frac{\rho^3}{l^3} L(\omega) \sum_{j=1} \frac{e^{ikl|j|}}{|j|^3}(1 - ikl|j|) . \qquad (36)$$

Một cách tương tự, trong trường hợp ánh sáng tới phân cực thẳng với vectơ điện trường $\vec{E}^{(0)}(\vec{r},t)$ trực giao với hướng của chuỗi, $\vec{E}^{(0)} \perp \vec{l}$, chúng ta có phương trình sau đây

$$p^{(i)} = 4\pi\varepsilon_m \rho^3 L(\omega) E^{(0)} - \rho^3 L(\omega) \sum_{j\neq i} e^{ikl|j-i|}\left(\frac{1}{|j-i|^3 l^3} - \frac{ik}{|j-i|^2 l^2} - \frac{k^2}{|j-i| l}\right) p^{(j)}. \qquad (37)$$

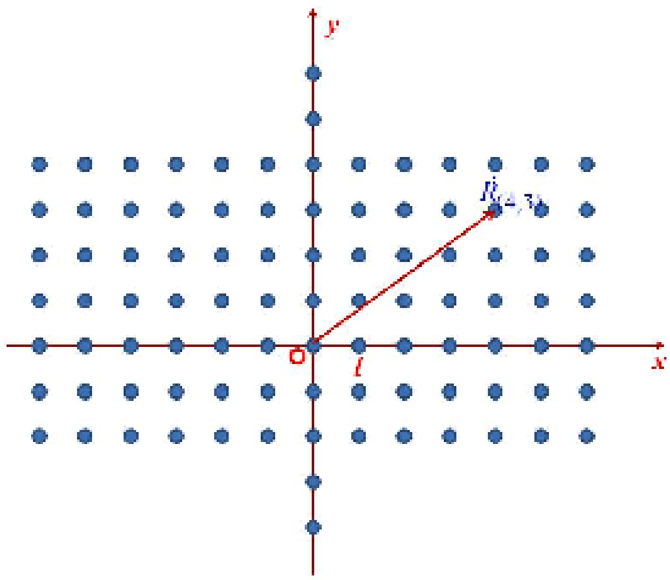
Nếu chuỗi dài vô hạn thì ta có lời giải:

$$p^{(i)} = p = \frac{1}{1+\beta} 4\pi\varepsilon_m \rho^3 L(\omega) E^{(0)} \qquad (38)$$

với

$$\beta = \frac{\rho^3}{l^3} L(\omega) \sum_{j\neq 0} e^{ikl|j|}\left(\frac{1}{|j|^3} - \frac{ikl}{|j|^2} - \frac{k^2 l^2}{|j|}\right). \qquad (39)$$

Mạng lưới thứ ba sẽ được sử dụng thường xuyên là mạng tinh thể vuông hai chiều các hạt cầu nano kim loại giống hệt nhau với các tâm điểm tại các điểm $\vec{R}_{(i,j)} = (i\vec{e}_x + j\vec{e}_y)l$, i và j là các số nguyên, l là khoảng cách ngắn nhất giữa hai hạt cầu (hình 3).



Hình 3: mạng tinh thể hai chiều các hạt cầu nano kim loại với các tâm điểm tại các điểm $\vec{R}_{(i,j)}$

Chúng ta hãy viết mômen lưỡng cực điện cảm ứng trên hạt cầu nano với tâm điểm $\vec{R}_{(i,j)}$ dưới dạng tương tự biểu thức (16)

$$\vec{p}(\vec{R}_{(i,j)},t) = e^{i(\vec{k}\vec{R}_{(i,j)}-\omega t)}\vec{p}^{(i,j)}. \qquad (40)$$

Chúng ta quy ước chọn tâm $\vec{R}_{(0,0)}$ của một hạt cầu nano làm gốc tọa độ và giả thiết rằng vectơ sóng $\vec{k}$ của ánh sáng tới trực giao với mặt phẳng của mạng lưới: $\vec{k}\vec{R}_{(i,j)} = 0$. Xét trường hợp ánh sáng tới phân cực thẳng và có vectơ điện trường $\vec{E}^{(0)}(\vec{r},t)$ song song với hướng trục Ox. Có thể thiết lập ngay hệ phương trình đại số sau đây để xác định các mômen lưỡng cực điện cảm ứng $\vec{p}^{(i,j)}$:

$$\vec{p}^{(i,j)} = 4\pi\varepsilon_m L(\omega)\vec{E}^{(0)} +$$

$$\rho^3 L(\omega)\sum_{(i',j')\neq(i,j)} e^{ik\left|\vec{R}_{(i',j')}-\vec{R}_{(i,j)}\right|}\left\{\left[\vec{p}^{(i',j')} - \left(\vec{n}_{(i,j)(i',j')}\vec{p}^{(i',j')}\right)\vec{n}_{(i,j)(i',j')}\right]\frac{k^2}{\left|\vec{R}_{(i',j')}-\vec{R}_{(i,j)}\right|}\right. \qquad (41)$$

$$\left.+\left[\vec{p}^{(i',j')} - 3\left(\vec{n}_{(i,j)(i',j')}\vec{p}^{(i',j')}\right)\vec{n}_{(i,j)(i',j')}\right]\left(\frac{ik}{\left|\vec{R}_{(i',j')}-\vec{R}_{(i,j)}\right|^2} - \frac{1}{\left|\vec{R}_{(i',j')}-\vec{R}_{(i,j)}\right|^3}\right)\right\},$$

trong đó:

$$\vec{n}_{(i,j)(i',j')} = \frac{\vec{R}_{(i',j')}-\vec{R}_{(i,j)}}{\left|\vec{R}_{(i',j')}-\vec{R}_{(i,j)}\right|}. \qquad (42)$$

Do tính bất biến tịnh tiến của mạng tinh thể vuông vô hạn theo cả hai chiều, lời giải của hệ phương trình (41) đối với mạng tinh thể vuông hai chiều các hạt cầu nano kim loại giống hệt nhau có dạng:

$$\vec{p}^{(i,j)} = \vec{p} = \frac{1}{1-\zeta} 4\pi\varepsilon_m \rho^3 L(\omega)\vec{E}^{(0)} \qquad (43)$$

với:

$$\zeta = 2\frac{\rho^3}{l^3}L(\omega)\sum_{j\neq 0}\frac{e^{ikl|j|}}{|j|^3}(1-ikl|j|)$$
$$+2\frac{\rho^3}{l^3}L(\omega)\sum_{j'\neq 0}\sum_{j=-\infty}^{\infty}\frac{e^{ikl\sqrt{j^2+j'^2}}}{(j^2+j'^2)^{3/2}} \qquad (44)$$
$$\left\{\frac{2j'^2-j^2}{j^2+j'^2}\left(1-ikl\sqrt{j^2+j'^2}\right)+k^2l^2j^2\right\}.$$

Số hạng thứ nhất trong vế phải công thức (44) chính là biểu thức (36) của hằng số α trong công thức (35) xác định mômen lưỡng cực điện cảm ứng trong một chuỗi thẳng vô hạn các hạt cầu nano kim loại giống hệt nhau và đặt cách đều nhau trên trục thực Ox, còn các số hạng khác là đóng góp của tất cả các chuỗi thẳng khác.

Những mạng lưới phức tạp hơn cũng có thể khảo sát một cách tương tự. Từ biểu thức của các mômen lưỡng cực điện cảm ứng $p^{(i)}$ của các hạt cầu nano kim loại có thể tính được ngay điện trường toàn phần $\vec{E}^{(tot)}(\vec{r},t)$ của bức xạ điện từ tổng cộng trong toàn không gian bằng cách dùng các công thức (23)-(26) và tính được thế vectơ toàn phần $\vec{A}_{tot}(\vec{r},t)$ bằng cách dùng công thức (27).

Kết luận và thảo luận

Trên cơ sở công thức (5) đối với mômen lưỡng cực điện cảm ứng $\vec{p}(\vec{R},t)$ của một hạt cầu nano kim loại có bán kính ρ và có tâm tại điểm $\vec{R}$ do tương tác của một điện trường $\vec{E}^{(0)}(\vec{r},t)$ có dạng (4) với các điện tử dẫn bên trong hạt cầu nano kim loại gây ra, cũng như công thức (7) đối với điện trường $\vec{E}_{rad}(\vec{r},t)$ trong bức xạ từ phát ra bởi mômen lưỡng cực $\vec{p}(\vec{R},t)$, chúng ta đã nghiên cứu mạng lưới bất kỳ các hạt cầu nano kim loại giống hệt nhau đặt gần nhau và thiết lập các phương trình (21) và (22) xác định các mômen lưỡng cực điện cảm ứng của các hạt cầu nano kim loại, chú ý đến tương tác điện từ giữa các hạt với nhau. Từ kết quả này suy ra các biểu thức (23)-(27) của điện từ trường toàn phần đã được tăng cường so với điện từ trường trong ánh sáng tới do có các hạt cầu nano kim loại. Mức độ tăng cường phụ thuộc đáng kể vào hai đại lượng: tỷ số ρ/l của bán kính ρ của mỗi hạt trên khoảng cách l giữa hai tâm điểm của hai hạt gần nhau nhất, và tham số $L(\omega)$ xác định bởi công thức (15).

Hãy ký hiệu ω_p là tần số plasma của khí điện tử tự do trong vật liệu kim loại của các hạt nano và γ là tần số va chạm đặc trưng trong khí điện tử này. Tại một tần số góc ω gần bằng tần số cộng hưởng plasmon, hàm điện môi $\varepsilon(\omega)$ của vật liệu kim loại có dạng gần đúng [25]:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega} \qquad (45)$$

(thông thường $1 \le \varepsilon_\infty \le 10$). Từ định nghĩa (15) suy ra rằng:

$$\mathrm{Re}\,L(\omega) = 1 - 3\varepsilon_m \frac{\omega^2[(\varepsilon_\infty + 2\varepsilon_m)(\omega^2+\gamma^2) - \omega_p^2]}{[(\varepsilon_\infty + 2\varepsilon_m)\omega^2 - \omega_p^2]^2 + (\varepsilon_\infty + 2\varepsilon_m)^2\gamma^2\omega^2}, \qquad (46)$$

$$\mathrm{Im}\,L(\omega) = \frac{3\varepsilon_m \omega\omega_p^2\gamma}{[(\varepsilon_\infty + 2\varepsilon_m)\omega^2 - \omega_p^2]^2 + (\varepsilon_\infty + 2\varepsilon_m)^2\gamma^2\omega^2}. \qquad (47)$$

Tại tần số LPR của hạt cầu nano kim loại $\omega = \omega_r$ với

$$(\varepsilon_\infty + 2\varepsilon_m)\omega_r^2 = \omega_p^2, \qquad (48)$$

chúng ta có:

$$\mathrm{Re}\,L(\omega_r) = \frac{\varepsilon_\infty - \varepsilon_m}{\varepsilon_\infty + 2\varepsilon_m}, \qquad (49)$$

$$\mathrm{Im}\,L(\omega_r) = \frac{3\varepsilon_m}{\varepsilon_\infty + 2\varepsilon_m}\frac{\omega_r}{\gamma}. \qquad (50)$$

Bởi vì thông thường $\gamma \ll \omega_r$ cho nên $\mathrm{Im}\,L(\omega_r) \gg 1$, hiệu ứng tăng cường có thể rất mạnh gần giá trị ω_r của tần số LPR ■

Tài liệu tham khảo

[1] Fujishima A and Honda K, *Nature* 238 (1972) 37.
[2] Nguyen Van Hieu and Nguyen Bich Ha, *Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol.* 3 (2012) 023001.
[3] Subramanian V, Wolf E.E and Kamat P.V, *J. Amer. Chem. Soc.* 126 (2004) 4943.
[4] Hirakawa T and Kamat P.V, *J. Amer. Chem. Soc.* 127 (2005) 3928.
[5] Yang Tian and Tetsu Tatsuma, *J. Amer. Chem. Soc.* 127 (2005) 7632.
[6] Nishijima Y, Ueno K, Yokota Y, Murakoshi K and Misawa H, *J. Phys. Chem. Lett.* 1 (2012) 2031.
[7] Liu Zuwei, Hou Wenbo, Pavaskar Prathamesh, Aykol Mehmet and Cronin S.B, *Nano Lett.* 11 (2011) 1111.
[8] Mubeen Syed, Hernandez-Sosa Gerardo, Moses Daniel, Lee Joun and Moskovitz M, *Nano Lett.* 11 (2011) 5548
[9] Thomann I, Pinaud B.A, Chen Z, Clemens B.M, Jaramillo T.F and Brongersma M.L, *Nano Lett.* 11 (2011) 3440.
[10] Silva C.G, Juárez R, Marino T, Molinari R and Garcia H, *J. Amer. Chem. Soc.* 133 (2011) 595.
[11] Kochuveedu S.T, Kim D.P and Kim D.H, *J. Phys. Chem.* C 116 (2012) 2500.
[12] Chen J.J, Wu J.C.S, Wu P. C and Tsai D.P, *J. Phys. Chem.* C 115 (2011) 210.
[13] Chen J.J, Wu J.C.S, Wu P. C and Tsai D.P, *J. Phys. Chem.* C 115 (2011) 25858.
[14] Chen S, Malig M, Tian M and Chen A, *J. Phys. Chem.* C 116 (2012) 3298
[15] Wang H, You T, Shi W, Li J and Guo L, *J. Phys. Chem.* C 116 (2012) 6490.
[16] Liu R, Wang P, Wang X, Yu H and Yu J, *J. Phys. Chem.* C 116 (2012) 17721.
[17] Kumar A, Patel A.S and Mohanty T, *J. Phys. Chem.* C 116 (2012) 20404.
[18] Nagao T, Han G, Chung H.V, Wi J.S, Pucci A, Weber D, Neubrech F, Silkin V.M, Ender D and Saito O, *Sci. Technol. Adv. Mater.* 11 (2010) 054506.
[19] Chung H.V, Kubber C.J, Han G, Rigamonti S, Sanchez-Portal D, Enders D, Pucci A and Nagao T, *App. Phys. Lett.* 96 (2010) 243101.
[20] Nguyen Van Hieu and Nguyen Bich Ha, *Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol.* 3 (2012) 035009.
[21] Nghiem Thi Ha Lien, Le Thi Huyen, Vu Xuan Hoa, Chu Viet Hoa, Nguyen Thanh Hai, Le Quang Huan, Fort Emmanuel, Do Quang Hoa and Tran Hong Nhung, *Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol.* 1 (2010) 025009.
[22] Chu Viet Ha, Fort Emmanuel, Nghiem Thi Ha Lien and Tran Hong Nhung, *Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol.* 2 (2011) 045010.
[23] Tran Quang Huy, Mai Anh Tuan, Nguyen Thanh Thuy, Pham Van Chung and Nguyen Thi Hong Hanh, *Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol.* 3 (2012) 025013.
[24] Luong Truc Quynh Ngan, Cao Tuan Anh and Dao Tran Cao, *Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol.* 4 (2013) 015018.
[25] Maier Stefan Alexander, *Plasmonics : Fundamentals and Applications* (New York: Springer), 2007.
[26] Jackson John, *Classical Electrodynamics* (New York: John Wiley & Son, Inc.) 1999, chapter 9.