

## К ТЕОРИИ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ФРАКТАЛЬНЫХ КЛАСТЕРОВ

*С. В. Перминов<sup>a</sup>, С. Г. Раутян<sup>b\*</sup>, В. П. Сафонов<sup>c\*\*</sup>*

<sup>a</sup> *Институт физики полупроводников Сибирского отделения Российской академии наук  
630090, Новосибирск, Россия*

<sup>b</sup> *Физический институт им. П. Н. Лебедева Российской академии наук  
119991, Москва, Россия*

<sup>c</sup> *Институт автоматики и электрометрии Сибирского отделения Российской академии наук  
630090, Новосибирск, Россия*

Поступила в редакцию 24 сентября 2003 г.

В дипольном квазистатическом приближении развита теория оптических свойств кластеров сферических наночастиц металлов при произвольном их распределении по размерам. Уравнения связанных диполей и ряд полученных общих соотношений сформулированы в терминах редуцированных дипольных моментов. Показано, что собственные частоты, амплитуды дипольных резонансов, поглощаемая мощность и амплитуды действующего поля существенно зависят от соотношений радиусов частиц в кластере. Рассмотрены свойства линейных, плоских и объемных систем.

PACS: 78.67.-n

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Исследованию оптических свойств неупорядоченных фрактальных кластеров, образованных сферическими наночастицами металлов, посвящена обширная литература, в том числе ряд обзоров и монографий (см., например, [1–6]). Обнаружена и описана масса новых линейных и нелинейных эффектов — неоднородное уширение полосы плазмонного поглощения, гигантские пространственные флуктуации светового поля с радиусом корреляции много меньше длины волны, гигантское комбинационное рассеяние света, фотомодификация кластеров, огромная нелинейность при малой инерционности, нелинейная оптическая активность. Разработаны тонкие методики создания кластеров с контролируемыми значениями основных параметров. Доказана фрактальная структура многих природных объектов, оптические свойства которых представляют интерес с разных точек зрения [6, 7]. И экспериментально, и теоретически показана принципиальная роль фрак-

тальной структуры кластеров, хаусдорфова размерность которых ( $D \sim 1.5–1.8$ ) заметно меньше размерности пространства, равной трем. В последние годы фрактальные структуры металлических наночастиц находят все большее применение в прикладных проблемах.

Уже в первых пионерских работах [8, 9] было выяснено, что для оптических свойств фрактальных кластеров определяющую роль играет электродинамическое взаимодействие частиц, которое проявляется и в линейных, и в нелинейных эффектах. В частности, оно непосредственно обуславливает сильное расщепление плазмонной полосы, характерной для одиночной частицы, и создает протяженное, неоднородно уширенное крыло в спектре поглощения кластеров. С помощью численных экспериментов установлена независимость интервала расщепления от числа частиц  $N$  (при достаточно больших  $N$ ) и, в некоторых единицах, — от оптических свойств материала частиц [10, 11]. Этот фундаментальный факт свидетельствует о том, что в данном вопросе доминирующую роль играет ближайшее окружение какой-либо частицы, а далеко расположенные — не дают существенного вклада в локальные харак-

\*E-mail: rautian@direct.ru

\*\*E-mail: safonov@iae.nsk.su

теристики поля. Указанное взаимодействие задает и флуктуационную структуру поля. Отсюда и следует принципиальное отличие оптических свойств сред с фрактальными кластерами от свойств «обычных», слабо неоднородных сред.

Все перечисленное позволяет говорить о совокупности фрактальных кластеров как о среде особого типа с совершенно необычными, специфическими оптическими свойствами, резко отличающейся от газа, плазмы, жидкости, твердого тела.

Во всех существующих теориях применяются модели, в которых главные параметры взаимодействующих частиц — их размеры — принимаются одинаковыми. Реальная дисперсия размеров учитывается усреднением результатов расчетов с той или иной функцией распределения по размерам (см., например, [6]). Такой подход таит в себе внутреннее противоречие. Действительно, если допускается существование частиц различных размеров, то ближайшими соседями могут оказаться частицы с неравными диаметрами. Равенство же размеров частиц вносит определенный элемент симметрии в электродинамическую задачу, который, в свою очередь, порождает соответствующее вырождение в спектре колебаний и некоторые правила отбора. Например, в простом случае двух взаимодействующих частиц (димер) некоторые типы колебаний диполя вследствие указанного упрощения не могут возбуждаться внешним полем. В этом пункте димер аналогичен двухатомной молекуле, образованной одинаковыми атомами, колебания которых не активны в инфракрасном поглощении. Неравенство размеров частиц, как будет видно из дальнейшего, радикальным образом проявляется в спектроскопии фракталов, в нелинейных эффектах, во флуктуационных свойствах поля и т. д. Таким образом, существующие теории оптических свойств кластеров содержат принципиальный недостаток, который диктует необходимость пересмотра и основ теории, и ее приложений к реальным объектам. Данная проблема и составляет предмет статьи.

## 2. ОБЩИЕ СООТНОШЕНИЯ

Рассмотрим систему  $N$  сферических частиц (номеров), находящихся в среде с диэлектрической проницаемостью  $\varepsilon_h$ . Материал частиц характеризуется диэлектрической проницаемостью  $\varepsilon$ . Радиусы частиц  $a_i$  ( $i = 1, 2, \dots, N$ ) будем полагать достаточно малыми по сравнению с длиной волны и воспользуемся дипольным приближением. Ди-

поль-дипольное взаимодействие частиц между собой и с внешним монохроматическим полем  $\mathbf{E}_0(\mathbf{r})$  (частоты  $\omega$ ) будем описывать системой уравнений относительно их дипольных моментов  $\mathbf{d}_i$  [10, 11]:

$$\mathbf{d}_i = \alpha_i \varepsilon_h \mathbf{E}_i, \quad \alpha_i = a_i^3 \frac{\varepsilon - \varepsilon_h}{\varepsilon + 2\varepsilon_h}, \quad (2.1)$$

$$\mathbf{E}_i = \mathbf{E}_0(\mathbf{r}_i) + \sum_{j \neq i} \frac{\mathbf{E}_{ij}}{\varepsilon_h}, \quad (2.2)$$

$$\mathbf{E}_{ij} = \frac{3\mathbf{n}_{ij}(\mathbf{n}_{ij} \cdot \mathbf{d}_j)\varphi_{ij} - \mathbf{d}_j\psi_{ij}}{r_{ij}^3},$$

$$\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j, \quad r_{ij} = |\mathbf{r}_{ij}|, \quad \mathbf{n}_{ij} = \mathbf{r}_{ij}/r_{ij}, \quad (2.3)$$

$$\varphi_{ij} = [1 - ikr_{ij} - (kr_{ij})^2/3] \exp(ikr_{ij}), \quad (2.4)$$

$$\psi_{ij} = [1 - ikr_{ij} - (kr_{ij})^2] \exp(ikr_{ij}).$$

Напряженность<sup>1)</sup>  $\mathbf{E}_i$  поля, действующего на диполь  $i$ , складывается из напряженности  $\mathbf{E}_0(\mathbf{r}_i)$  внешнего поля и суммы напряженностей  $\mathbf{E}_{ij}/\varepsilon_h$  полей диполей  $j$  в точке  $\mathbf{r}_i$  расположения диполя  $i$ . Величины  $\varphi_{ij}$  и  $\psi_{ij}$  описывают эффекты запаздывания из-за ненулевых расстояний между частицами  $i$  и  $j$ . Общий анализ системы уравнений (2.1), (2.2) в работах [10, 11] с самого начала предполагает равенство радиусов  $a_i$  всех взаимодействующих частиц. Это предположение настолько органично для теории [10, 11], что за единицу длины принимается диаметр частиц. Система уравнений (2.1), (2.2) свободна от указанного ограничения, но ее можно свести к стандартному виду [10, 11] с помощью замены переменных. Введем величины

$$\mathbf{d}_i^r = \frac{\mathbf{d}_i}{a_i^{3/2}}, \quad \xi_{ij} = \frac{(a_i a_j)^{3/2}}{r_{ij}^3}, \quad (2.5)$$

$$\kappa = \frac{a_i^3}{\alpha_i} = \frac{\varepsilon + 2\varepsilon_h}{\varepsilon - \varepsilon_h}.$$

Из уравнений (2.1), (2.2) для  $\mathbf{d}_i^r$  получаем

$$\kappa \mathbf{d}_i^r + \sum_{j \neq i} \xi_{ij} [\mathbf{d}_j^r \psi_{ij} - 3\mathbf{n}_{ij}(\mathbf{n}_{ij} \cdot \mathbf{d}_j^r)\varphi_{ij}] = a_i^{3/2} \varepsilon_h \mathbf{E}_0(\mathbf{r}_i). \quad (2.6)$$

Вектор  $\mathbf{d}_i^r$  будем называть редуцированным дипольным моментом. Он оказывается очень полезным в

<sup>1)</sup> Напряженность поля диполя в ближней зоне обратно пропорциональна  $\varepsilon_h$ , и этот фактор выделен в формуле (2.2). Истинная поляризуемость шара есть  $\alpha_i \varepsilon_h$  (формула (2.1)), и введенный здесь множитель  $\varepsilon_h$  сокращается с указанным выше.

последующем анализе. Его квадрат обладает размерностью энергии. Поэтому энергетические и амплитудные соотношения наиболее естественно формулируются именно в терминах  $\mathbf{d}_i^r$ . Введем столбцы  $d^r$  и  $E^r$  с элементами

$$d_{i\alpha}^r = d_{i\alpha}/a_i^{3/2}, \quad E_{i\alpha}^r = a_i^{3/2}\varepsilon_h E_{0\alpha}(\mathbf{r}_i) \quad (2.7)$$

и, следуя [10], запишем уравнения (2.6) в операторном виде

$$(\kappa + U)d^r = E^r, \quad (2.8)$$

$$U_{i\alpha,j\beta} = \xi_{ij} [\delta_{\alpha\beta}\psi_{ij} - 3n_{ij\alpha}n_{ij\beta}\varphi_{ij}], \quad i \neq j.$$

Матричные элементы  $U_{i\alpha,j\beta}$  оператора взаимодействия  $U$  симметричны относительно перестановки  $i\alpha \leftrightarrow j\beta$  индексов  $ij$  частиц и индексов  $\alpha\beta$  декартовых координат и, вообще говоря, комплексны. Как и в [10, 11], оператор  $U$  можно диагонализировать, ввести его собственные значения  $u_m$  и собственные состояния  $|m\rangle$ ,

$$U|m\rangle = u_m|m\rangle,$$

и выразить решение  $d_{i\alpha}^r$  системы уравнений (2.6) в виде разложения по собственным векторам оператора  $U$ :

$$d_{i\alpha}^r = \sum \langle i\alpha|m\rangle (\kappa + u_m)^{-1} \langle m|j\beta\rangle E_{j\beta}^r. \quad (2.9)$$

Формальная структура уравнения (2.8) и его решения (2.9) такие же, как и в случае систем с одинаковыми частицами. Дополнительное преимущество предлагаемой схемы (2.7)–(2.9) состоит в том, что оператор  $U$ , параметры связи  $\xi_{ij}$ , величина  $\kappa$  и собственные значения  $u_m$  безразмерные, тогда как их аналоги в [10, 11] обладают размерностью см<sup>-3</sup>. В уравнениях (2.6), (2.8) имеет место своеобразное «разделение переменных» (в квазистатическом приближении  $kr_{ij} = 0$ ): параметр  $\kappa$  зависит только от диэлектрических свойств частицы и окружающей среды, а оператор взаимодействия  $U$  и его собственные значения — только от геометрических свойств системы, т. е. от взаимного расположения частиц и от их радиусов. Некоторое усложнение (2.9) по сравнению со стандартной теорией [10, 11] состоит в том, что  $E_{j\beta}^r \propto a_j^{3/2}$ , тогда как в [10, 11] элементы столбца в правой части уравнения, аналогичного (2.8), не содержит множителей  $a_j^{3/2}$  и зависят от  $j$  только из-за  $\mathbf{r}_j$  в  $E_{0\alpha}(\mathbf{r}_j)$ . В конкретном анализе удобнее иметь дело с резонансными значениями  $\kappa_m = -u_m$  параметра  $\kappa$ .

Сразу отметим, что вариация  $a_i$  проявляется самым существенным образом во многих отношениях. Поскольку  $E_{j\beta}^r \propto a_j^{3/2}$ , амплитуда резонанса

$(\kappa - \kappa_m)^{-1}$  зависит от соотношений между радиусами различных частиц. В частности, некоторые амплитуды, исчезающие при  $a_i \equiv a$  [5], становятся, вообще говоря, ненулевыми. Далее, параметры связи

$$\xi_{ij} = (a_i a_j)^{3/2} / r_{ij}^3$$

зависят от соотношений между радиусами частиц, причем эта зависимость связана как с произведением  $a_i a_j$ , так и с  $r_{ij}$  (поскольку  $r_{ij} \geq a_i + a_j$ ). Данное обстоятельство влияет на собственные значения  $u_m$  и собственные решения оператора  $U$ . В частности, равенство диаметров частиц вносит определенную симметрию в оператор взаимодействия, что может привести к вырождению собственных состояний, которого не будет при произвольных отношениях  $a_i/a_j$ . Реальная роль различия размеров частиц детально обсуждается в разд. 3–5.

В дальнейшем будет применяться квазистатическое приближение  $kr_{ij} \rightarrow 0$ , в рамках которого  $\varphi_{ij} = \psi_{ij} = 1$ . В этом практически наиболее важном случае оператор  $U$  и его собственные значения  $u_m$  вещественны.

Выше предполагалось, что все частицы состоят из одного и того же вещества и характеризуются общей диэлектрической проницаемостью  $\varepsilon$ . Теория естественным образом обобщается для частиц, отличающихся и по размерам ( $a_i$ ), и по материалу ( $\varepsilon_i$ ). Последнее обстоятельство может быть существенным при влиянии размерных эффектов на  $\varepsilon_i$ , при различии температур  $T$  частиц и зависимости  $\varepsilon_i$  от  $T$  и т. д. Здесь целесообразно ввести следующие величины и уравнение для них:

$$\mathbf{d}_i' = \frac{\mathbf{d}_i}{\alpha_i^{1/2}}, \quad \alpha_i = a_i^3 \frac{\varepsilon_i - \varepsilon_h}{\varepsilon_i + 2\varepsilon_h},$$

$$(1 + V)d' = \mathcal{E},$$

$$V_{i\alpha,j\beta} = \frac{(\alpha_i \alpha_j)^{1/2}}{r_{ij}^3} [\delta_{\alpha\beta}\psi_{ij} - 3n_{ij\alpha}n_{ij\beta}\varphi_{ij}], \quad (2.10)$$

$$d_{i\alpha}' = \frac{d_{i\alpha}}{\alpha_i^{1/2}}, \quad \mathcal{E}_{i\alpha} = \alpha_i^{1/2} \varepsilon_h E_{0\alpha}(\mathbf{r}_i).$$

Оператор  $V$  также симметричен относительно перестановки индексов  $i\alpha \leftrightarrow j\beta$ , и по отношению к уравнению (2.10) справедливы все сделанные выше общие выводы.

В принятой постановке задачи работа  $A$  внешнего поля над диполями  $\mathbf{d}_i$  расходуется на возбуждение рассеянного излучения и нагревание частиц [12, 13]:

$$A = -(\omega/2) \operatorname{Re} \left[ i \sum_i \mathbf{d}_i \cdot \mathbf{E}_0^*(\mathbf{r}_i) \right] = Q_s + Q_a. \quad (2.11)$$

Оценка, которую удобно провести чуть ниже (см. формулу (2.16)), показывает, что рассеиваемая мощность  $Q_s$  для интересующих нас систем металлических наночастиц значительно меньше, чем поглощаемая  $Q_a$ , и в дальнейшем  $Q_s$  не принимается во внимание<sup>2)</sup>.

Суммарная работа  $A$  внешнего поля  $\mathbf{E}_0$  над диполями  $\mathbf{d}_i$  равна сумме работ действующих полей  $\mathbf{E}_i$ . Действительно, в равенстве

$$\begin{aligned} \operatorname{Re} \left[ i \sum_i \mathbf{d}_i \cdot \mathbf{E}_0^*(\mathbf{r}_i) \right] &= \operatorname{Re} \left[ i \sum_i \mathbf{d}_i \cdot \mathbf{E}_i^* \right] + \\ &+ \operatorname{Re} \left\{ i \sum_i \mathbf{d}_i \cdot [\mathbf{E}_0^*(\mathbf{r}_i) - \mathbf{E}_i^*] \right\} = \\ &= \operatorname{Re} \left[ i \sum_i \mathbf{d}_i \cdot \mathbf{E}_i^* \right] + \operatorname{Re} \left\{ i \varepsilon_h^{-1} \sum_{i,j \neq i} [\mathbf{d}_i \cdot \mathbf{d}_j^* - \right. \\ &\quad \left. - 3(\mathbf{n}_{ij} \cdot \mathbf{d}_i)(\mathbf{n}_{ij} \cdot \mathbf{d}_j^*)] / r_{ij}^3 \right\} \end{aligned}$$

сумма по  $ij$  в правой части с очевидностью вещественна, и соответствующее слагаемое равно нулю. Заменим теперь  $\mathbf{E}_i^*$ , согласно уравнению (2.1), величиной  $\mathbf{d}_i^* / \varepsilon_h \alpha_i^*$  (предполагаем  $\varepsilon_h$  вещественной):

$$\begin{aligned} Q_a &= -\frac{\omega}{2} \operatorname{Re} \left[ i \sum_i \frac{|\mathbf{d}_i|^2}{\alpha_i^* \varepsilon_h} \right] = \\ &= -\frac{\omega}{2\varepsilon_h} \sum_i |\mathbf{d}_i|^2 \operatorname{Im} \left( \frac{1}{\alpha_i} \right). \end{aligned} \quad (2.12)$$

К соотношению (2.12) можно прийти другим путем, исходя из стандартного выражения для удельной поглощаемой мощности  $q$  [13]:

$$q = \omega \varepsilon'' |\mathbf{E}|^2 / 8\pi, \quad \varepsilon'' = \operatorname{Im} \varepsilon.$$

Для вычисления мощности  $Q_{ai}$ , поглощаемой  $i$ -й частицей, приведенное выражение нужно умножить на ее объем, а под  $\mathbf{E}$  понимать напряженность поля  $\mathbf{E}_{i,in}$  внутри частицы, которая связана с действующим полем  $\mathbf{E}_i$  соотношением [13]

$$\mathbf{E}_{i,in} = \frac{\mathbf{E}_i 3\varepsilon_h}{\varepsilon + 2\varepsilon_h} = \frac{3\mathbf{d}_i}{\alpha_i(\varepsilon + 2\varepsilon_h)}.$$

В итоге находим

$$Q_{ai} = \frac{\omega}{2} 3\varepsilon'' \left| \frac{\mathbf{d}_i}{\alpha_i(\varepsilon + 2\varepsilon_h)} \right|^2 a_i^3. \quad (2.13)$$

<sup>2)</sup> Следуя, например, [14], можно учесть влияние рассеяния на релаксационные характеристики. Однако здесь мы хотим сконцентрироваться на фундаментальной роли дисперсии размеров частиц и не будем отвлекаться на подобные уточнения.

Легко убедиться в тождественности выражений (2.13) и  $i$ -го члена суммы в (2.12).

Для обратной удельной восприимчивости  $\kappa$  используем обозначение [10]

$$\kappa = -X - i\delta, \quad (2.14)$$

где знак вещественной части  $X$  выбран в соответствии с оптическими свойствами металлов ( $\varepsilon' < 0$ ). Теперь соотношение (2.12) приобретает особенно простой вид

$$Q_a = \sum_i Q_{ai}, \quad Q_{ai} = \frac{\omega\delta}{2\varepsilon_h} \frac{|\mathbf{d}_i|^2}{a_i^3} = \frac{\omega\delta}{2\varepsilon_h} |\mathbf{d}_i^r|^2. \quad (2.15)$$

Соотношения (2.12) и (2.15) обобщают результаты работ [10,11] на случай ансамблей частиц с произвольным распределением размеров. Из формулы (2.15) видно, что  $Q_{ai}$  задается квадратом модуля именно редуцированного дипольного момента. Соотношения (2.12), (2.15) полезны в том отношении, что они приписывают поглощаемую мощность каждой конкретной частице, т. е. задают распределение поглощаемой мощности по частицам в зависимости от их размеров, частоты поля, особенностей окружения соседними частицами и других обстоятельств. Величину же  $\{-(\omega/2) \operatorname{Re}[i\mathbf{d}_i \cdot \mathbf{E}_0^*(\mathbf{r}_i)]\}$ , входящую в формулу (2.11), нельзя, разумеется, отождествить с поглощением в  $i$ -й частице. В частности, некоторые члены суммы в (2.11) дают отрицательный вклад в работу поля  $A$ .

Мощность, рассеиваемая одной частицей с дипольным моментом  $\mathbf{d}_i$ , равна, как хорошо известно,  $Q_{si} = \omega^4 |\mathbf{d}_i|^2 / 3c^3$ . Для типичных значений  $a_i \approx 10$  нм,  $2\pi c/\omega \approx 10^3$  нм,  $\delta \approx 0.1-0.01$ , характерных для наночастиц металлов, отношение

$$\frac{Q_{si}}{Q_{ai}} = \frac{2\varepsilon_h}{3\delta} \left( \frac{\omega a_i}{c} \right)^3 \ll 1, \quad (2.16)$$

что и позволяет пренебречь рассеянием по сравнению с поглощением. Учет интерференции полей, рассеянных различными мономерами, не изменяет этого вывода.

Флуктуационные и нелинейные явления определяются, как известно, напряженностью действующего поля [3]. Эта важная и специфическая для фракталов величина может быть вычислена с помощью решения  $\mathbf{d}_i^r$  уравнений (2.6):

$$\mathbf{E}_i = \frac{\mathbf{d}_i}{\alpha_i \varepsilon_h} = \frac{\kappa \mathbf{d}_i^r}{a_i^{3/2} \varepsilon_h}. \quad (2.17)$$

Она, следовательно, также выражается через редуцированный дипольный момент  $\mathbf{d}_i^r$ . Квадрат ее мо-

дудля пропорционален удельной поглощаемой мощности (мощности, отнесенной к единице объема):

$$|\mathbf{E}_i|^2 = \frac{(Q_{ai}/a_i^3)|\kappa|^2}{2\varepsilon_h\omega\delta}. \quad (2.18)$$

Согласно формулам (2.17), (2.18),  $\mathbf{E}_i$  сильно зависит от радиусов мономеров.

Энергия диполя во внешнем поле есть

$$U_i = -\frac{1}{2} \operatorname{Re}(\mathbf{d}_i \cdot \mathbf{E}_0^*) = -\frac{1}{2} \operatorname{Re} \left( \frac{|\mathbf{d}_i|^2}{\alpha^* \varepsilon_h} \right) = -\frac{1}{2} \frac{|\mathbf{d}_i^r|^2}{\varepsilon_h} \operatorname{Re} \kappa. \quad (2.19)$$

Пондеромоторная сила, действующая на  $i$ -й диполь со стороны внешнего поля и остальных диполей, равна

$$\mathbf{F}_i = -\nabla U_i. \quad (2.20)$$

В работе [15] установлено, что движение частиц под действием сил (2.20) влияет на их кинематические свойства и приводит к специфическим нелинейным явлениям. Для описания этих эффектов также нужно принимать в расчет различие размеров частиц, и удобной характеристикой здесь также служит  $\mathbf{d}_i^r$ .

При анализе фрактальных кластеров из наночастиц металлов для диэлектрической проницаемости  $\varepsilon(\omega)$  обычно применяют формулу Друде

$$\varepsilon = \varepsilon_0 - \omega_p^2 / \omega(\omega + 2i\Gamma), \quad (2.21)$$

где  $\omega_p$  — плазменная частота,  $\Gamma$  — константа затухания, зависящая, вообще говоря, от размеров частиц,  $\varepsilon_0 - 1$  отвечает вкладу межзонных переходов. Принимая, ради простоты,  $\varepsilon_h \approx \varepsilon_0$ , находим

$$X = \omega^2 / \bar{\omega}_p^2 - 1, \quad \delta = 2\omega\Gamma / \bar{\omega}_p^2, \quad \bar{\omega}_p^2 = \omega_p^2 / 3\varepsilon_h. \quad (2.22)$$

Для серебра, например,  $\bar{\omega}_p = 2.5 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$ ,  $\Gamma \approx 500 \text{ см}^{-1}$ . Итак, при законе дисперсии (2.21) равенства  $X = -\kappa_m$  определяют резонансы в шкале  $\omega^2$ , а для шкалы  $\omega$  имеем

$$\omega / \bar{\omega}_p = (1 - \kappa_m)^{1/2}. \quad (2.23)$$

Положительные значения  $\kappa_m$  задают сдвиг резонанса в более длинноволновую область спектра, отрицательные — в более коротковолновую. Выражение (2.15) для  $Q_{ai}$  с учетом (2.22) принимает вид

$$Q_{ai} = \left( \frac{\omega}{\bar{\omega}_p} \right)^2 \varepsilon_h^{-1} \Gamma |\mathbf{d}_i^r|^2. \quad (2.24)$$

Из простых соображений понятно, что в точках резонанса

$$|\mathbf{d}_i^r|^2 \propto \delta^{-2} \propto \omega^{-2}.$$

Поэтому в резонансных значениях  $Q_{ai}$  зависимость  $\omega^2$  в (2.24) компенсируется.

Модель нерегулярных фрактальных кластеров, состоящих из частиц одинаковых размеров, содержит в качестве случайных параметров расстояния между частицами ( $r_{ij}$ ), относительное расположение частиц ( $\mathbf{n}_{ij}$ ) и их радиус ( $a$ ). В нашей более общей и более сложной модели дополнительными случайными параметрами служат отношения  $a_i/a_j$ . Взамен вероятности  $P(a)$  иметь радиус  $a$  должно, строго говоря, фигурировать  $N$ -мерное распределение  $P(a_1, a_2, \dots, a_N)$ . Для спектральных свойств фрактальных кластеров важно взаимодействие сравнительно близко расположенных мономеров. Поэтому реально требуемая размерность  $P(a_1, a_2, \dots)$  может быть сравнительно небольшой. По отношению к численным экспериментам типа выполненных в [10, 11] сказанное означает необходимость расчета значительно большего количества случайных реализаций.

Мы ограничимся изложенными соображениями о статистической стороне дела и в дальнейшем сконцентрируем внимание на динамических свойствах кластеров. В некоторых случаях они непосредственно связаны с экспериментом, например, при анализе фотомодификации по электронограммам кластеров, на которых видны отдельные мономеры и их агрегаты.

### 3. ДИМЕР

Разберем простейший случай двух частиц (димер), который содержит в себе основные особенности оптических свойств кластеров, обусловленные электродинамическим взаимодействием частиц [8, 16]. Положим, ради определенности,  $a_2 \leq a_1$ . Опустим индексы « $ij$ » у  $\mathbf{n}_{ij}$  и  $\mathbf{r}_{ij}$ , которые в данной модели излишни. Для проекций  $d_{in}^r$  на  $\mathbf{n}$  и  $d_{i\perp}^r$  на плоскость, перпендикулярную  $\mathbf{n}$ , из системы уравнений (2.6) следует

$$\begin{aligned} (\kappa - 2\xi)(d_{1n}^r + d_{2n}^r) &= (a_1^{3/2} + a_2^{3/2})\varepsilon_h E_{0n}, \\ (\kappa + 2\xi)(d_{1n}^r - d_{2n}^r) &= (a_1^{3/2} - a_2^{3/2})\varepsilon_h E_{0n}, \end{aligned} \quad (3.1)$$

$$\begin{aligned} (\kappa + \xi)(d_{1\perp}^r + d_{2\perp}^r) &= (a_1^{3/2} + a_2^{3/2})\varepsilon_h E_{0\perp}, \\ (\kappa - \xi)(d_{1\perp}^r - d_{2\perp}^r) &= (a_1^{3/2} - a_2^{3/2})\varepsilon_h E_{0\perp}, \end{aligned} \quad (3.2)$$

$$\begin{aligned} \xi &= (a/r)^3, \quad a = (a_1 a_2)^{1/2}, \\ E_{0n} &= \mathbf{n} \cdot \mathbf{E}_0 = E_0 \cos \theta, \quad E_{0\perp} = E_0 \sin \theta. \end{aligned} \quad (3.3)$$

Для  $n$ -проекции собственному значению  $\kappa_n = 2\xi$  отвечают суммарные колебания, а  $\kappa_n = -2\xi$  — разностные (последние в работе [14] называются антисимметричными). Для  $\perp$ -проекции суммарным и разностным колебаниям отвечают соответственно  $\kappa_{\perp} = -\xi$  и  $\kappa_{\perp} = \xi$ . Вследствие осевой симметрии колебания  $d_{i\perp}^r$  двукратно вырождены. Подчеркнем, что нормальные колебания (3.1), (3.2) выражаются через редуцированные дипольные моменты  $d_{i\alpha}^r$  (а не  $d_{i\alpha}$ ). Данное обстоятельство характерно и для систем с большим числом мономеров.

Решения уравнений (3.1), (3.2) можно записать в виде

$$\begin{aligned} d_{in}^r &= -\varepsilon_h E_{0n} \left( \frac{\bar{a}^{3/2}}{X + 2\xi + i\delta} + \frac{a_i^{3/2} - \bar{a}^{3/2}}{X - 2\xi + i\delta} \right), \\ \bar{a}^{3/2} &= \frac{a_1^{3/2} + a_2^{3/2}}{2}, \end{aligned} \quad (3.4)$$

$$d_{i\perp}^r = -\varepsilon_h E_{0\perp} \left( \frac{\bar{a}^{3/2}}{X - \xi + i\delta} + \frac{a_i^{3/2} - \bar{a}^{3/2}}{X + \xi + i\delta} \right), \quad (3.5)$$

$$\frac{a_i^{3/2} - \bar{a}^{3/2}}{\bar{a}^{3/2}} = \pm B, \quad B = \frac{1-t}{1+t}, \quad t = \left( \frac{a_2}{a_1} \right)^{3/2}, \quad (3.6)$$

причем в (3.6) знак «+» для  $i = 1$  и знак «-» для  $i = 2$ . Компоненты полного индуцированного дипольного момента димера  $\mathbf{d} = \mathbf{d}_1 + \mathbf{d}_2$  даются формулами

$$\begin{aligned} d_n &= -\varepsilon_h E_{0n} (a_1^3 + a_2^3) f_n(X), \\ f_n(X) &= \frac{1-C}{X + 2\xi + i\delta} + \frac{C}{X - 2\xi + i\delta}, \end{aligned} \quad (3.7)$$

$$\begin{aligned} d_{\perp} &= -\varepsilon_h E_{0\perp} (a_1^3 + a_2^3) f_{\perp}(X), \\ f_{\perp}(X) &= \frac{1-C}{X - \xi + i\delta} + \frac{C}{X + \xi + i\delta}, \end{aligned} \quad (3.8)$$

$$C = \frac{1}{2} \left[ 1 - \frac{2(a_1 a_2)^{3/2}}{a_1^3 + a_2^3} \right], \quad \frac{C}{1-C} = B^2. \quad (3.9)$$

Смещения  $\pm 2\xi$  и  $\pm \xi$  резонансов (3.7), (3.8) зависят от расстояния  $r$  между частицами, и в разных спектральных интервалах поглощение обусловлено димерами с различными значениями  $r$ . Этот вывод теории обычно и служит основой для интерпретации неоднородного уширения полосы поглощения. При  $a_1 \neq a_2$  приведенная интерпретация сохраняется, но она усложняется и обогащается новыми свойствами. В частности, согласно (3.6), (3.9), при  $a_1 = a_2$  имеем

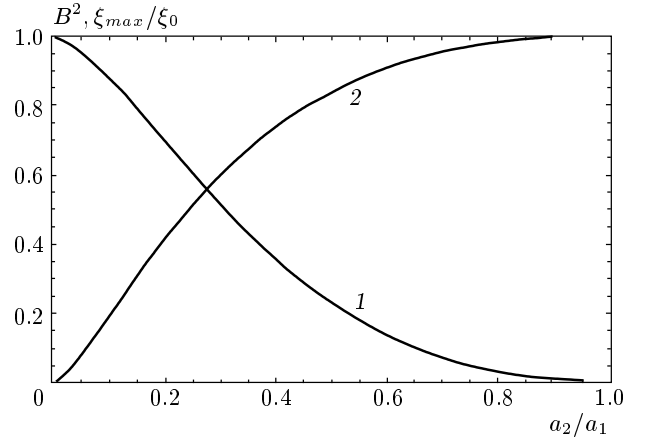


Рис. 1. Отношение амплитуд резонансов (кривая 1) и максимальный сдвиг (кривая 2) в зависимости от отношения радиусов частиц в димере

$B = 0, C = 0$ , т. е. амплитуды двух резонансов обращаются в нуль и остаются только два резонанса с  $X_n = -2\xi$  и  $X_{\perp} = \xi$  для колебаний вдоль и перпендикулярно  $\mathbf{n}$ , соответственно. Если  $a_1 \neq a_2$ , то  $C \neq 0$ , амплитуды колебаний изменятся и суммарный контур полосы будет иным. Нулевые значения амплитуд разностных резонансов при  $a_1 = a_2$  имеют место в принятом здесь приближении  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} = 0$ . Из-за эффектов запаздывания амплитуда разностного резонанса отлична от нуля [14] и при  $a_1 = a_2$ . В этом случае она пропорциональна  $1 - \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$ . Для  $\lambda \approx 10^3$  нм,  $r \approx 2a_{1,2} \approx 20$  нм имеем  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} \approx 10^{-1}$  и  $1 - \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \approx 10^{-2}$ . К такой же по порядку величины амплитуде приводит различие радиусов частиц примерно на 10 %<sup>3)</sup>.

Зависимость коэффициента  $B^2$  от  $a_2/a_1$  показана на рис. 1 (кривая 1). При малых  $a_2/a_1$  коэффициент  $B^2$  резко падает и для  $a_2/a_1 = 0.3$  оказывается  $B^2 \approx 0.5$ . Отношение амплитуд резонансов в колебаниях диполей (3.4), (3.5) отдельных частиц равно  $B$ , и здесь различие радиусов проявляется сильнее. В выражениях (3.7), (3.8) выделены множители  $(a_1^3 + a_2^3)$ , пропорциональные сумме объемов взаимодействующих частиц. Тем самым функции  $f_n(X), f_{\perp}(X)$  приведены к единичному объему материала двух частиц. Сумма амплитуд резонансов в  $f_n(X), f_{\perp}(X)$  постоянна. Следовательно, компоненты дублетов, пропорциональные  $B^2$ , появля-

<sup>3)</sup> В монографии [5, стр. 158] утверждается, что ненулевые амплитуды разностных резонансов имеют место только вследствие эффектов запаздывания. Очевидно, это утверждение не соответствует действительности.

ются (при  $a_1 \neq a_2$ ) вследствие уменьшения поглощения в более сильных компонентах.

На первый взгляд может показаться, что уменьшение  $a_2$  позволяет частицам сблизиться в большей мере и тем самым увеличить расщепление. Однако этот фактор оказывается более слабым, чем уменьшение объема и, соответственно, поляризуемости меньшей частицы. Действительно, максимальное значение  $\xi_{max}$  параметра  $\xi$ , отвечающее минимальному расстоянию  $r_{min} = a_1 + a_2$ :

$$\xi_{max} = \left[ \frac{(a_1 a_2)^{1/2}}{r_{min}} \right]^3 = \left[ \frac{2(a_1 a_2)^{1/2}}{a_1 + a_2} \right]^3 \xi_0, \quad (3.10)$$

$$\xi_0 = 1/8,$$

наибольшее при  $a_1 = a_2$ . Зависимости  $\xi_{max}/\xi_0$  от  $a_2/a_1$  соответствует кривая 2 на рис. 1. Можно видеть, что в интервале  $a_2/a_1 = 0.25-0.50$  амплитуда «новых» резонансов уже вполне заметная (кривая 1), а расщепление еще не сильно уменьшилось (кривая 2).

Уравнения (2.1), (2.2) или (2.6) справедливы, когда напряженность поля диполя мало изменяется на протяжении соседней частицы. При  $r \approx a_1 + a_2$  это условие не выполняется. Согласно детальному анализу [3, 17, 18] указанное непостоянство поля диполя оказывается эквивалентным увеличению отношения  $2a/r$  на фактор  $(6/\pi)^{1/3}$ . Этот результат получен для  $a_1 = a_2$ . Качественные соображения [3] позволяют думать, что такая же перенормировка для  $(a_1 + a_2)/r$  должна быть и в интересующем нас случае  $a_1 \neq a_2$ . Перенормировка приводит к изменению значения параметра  $\xi_0$  почти в 2 раза:

$$\xi_0 = 1/8 \rightarrow \xi_0 = 3/4\pi.$$

Мнимые части функций  $f_n(X)$  и  $f_{\perp}(X)$  определяют контур спектра поглощения в шкале  $X$ . На рис. 2а, б представлены резонансные кривые  $\delta \text{Im} f_n(X)$ ,  $\delta \text{Im} f_{\perp}(X)$ , рассчитанные для ряда значений  $a_2/a_1$  при фиксированном расстоянии  $(a_1 + a_2) - r$  между поверхностями частиц. Из рис. 2а, б можно увидеть, что при разумных значениях  $a_2/a_1$  «запрещенные» для  $a_2 = a_1$  резонансы дают заметный вклад в крылья полосы: в высокочастотное крыло на рис. 2а ( $n$ -поляризация) и в низкочастотное крыло на рис. 2б ( $\perp$ -поляризация), т. е. в областях, где при  $a_2 = a_1$  соответствующие резонансы отсутствовали. Отметим также, что при изменении  $a_2/a_1$  в интервале от 1 до 0.1 происходит смещение резонансов, а в пределе  $a_2/a_1 \rightarrow 0$  компоненты дублетов сливаются. Физически этот вывод очевиден: при  $a_2/a_1 \rightarrow 0$  димер превращается в

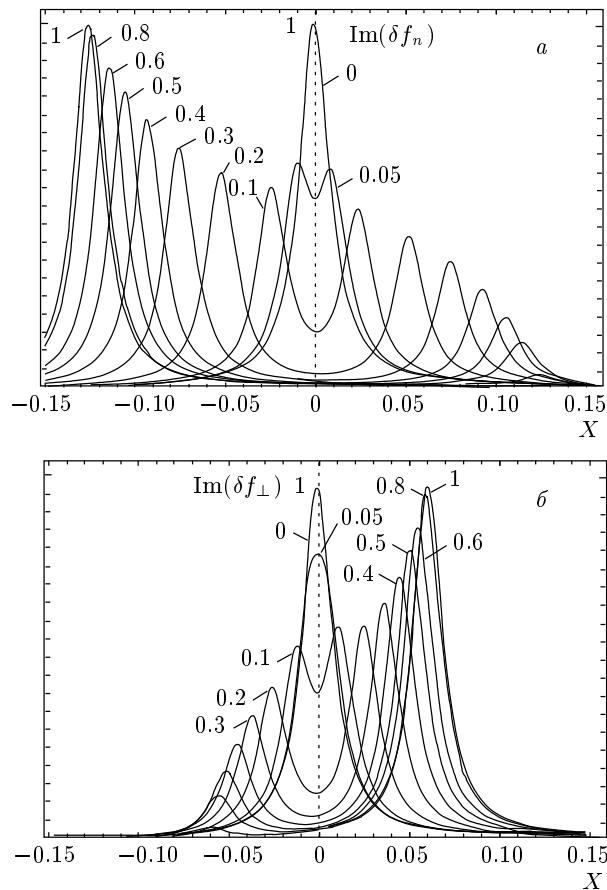


Рис. 2. Графики зависимости нормированного коэффициента поглощения димера, ориентированного вдоль вектора электрического поля (а) и перпендикулярно ему (б) для ряда значений  $a_2/a_1$ , указанных числами около графиков. Приняты значения  $\xi = \xi_{max}/2$ ,  $\delta = 0.01$

мономер. Итак, существуют два механизма неоднородного уширения полосы поглощения — дисперсия расстояний  $r$  и вариация размеров частиц.

В интегральное (по  $X$ ) поглощение малые частицы дают относительный вклад, равный  $(a_2/a_1)^3$ , тогда как эффект смещения резонансов при  $a_2/a_1 \ll 1$  пропорционален  $(a_2/a_1)^{3/2}$ , т. е. значительно сильнее. Например, при  $a_2/a_1 = 1/5$  вклад малых частиц в интегральное поглощение менее процента, тогда как  $\xi_{max} \approx 0.05$ , что составляет 40% от наибольшего значения  $\xi_0$  (1/8). При достаточно малых  $\delta$  такое смещение резонансов будет приводить к реальному неоднородному уширению. Таким образом, практически не давая вклада в интегральное поглощение, относительно малые частицы могут, по обсуждаемой причине, существенно влиять на контур полосы поглощения.

В традиционной модели равных шаров изменение центральной части полосы поглощения связывают с взаимодействием достаточно удаленных частиц и, как следствие, — с коллективными эффектами [10]. Данная интерпретация не полна: при достаточно малых  $a_2/a_1$  смещение резонансов будет меньше их полуширины,

$$\xi_{max} \approx (a_2/a_1)^{3/2} < \delta, \quad (3.11)$$

и в таких условиях центральную часть полосы формируют как удаленные частицы с близкими размерами, так и димеры, в которых одна из частиц мала. Например, при  $\delta = 0.1$  условию (3.11) отвечают  $a_2/a_1 = 0.215$ . Сказанное наглядно демонстрируют кривые рис. 2а, б, построенные для  $a_2/a_1 = 0.05$  и  $\delta = 0.01$ .

Обсудим теперь свойства диполей  $\mathbf{d}_1$ ,  $\mathbf{d}_2$  частиц по отдельности. В проекциях  $d_{1n}$ ,  $d_{1\perp}$  дипольного момента большей частицы амплитуды обоих резонансов имеют одинаковые знаки ( $a_1^{3/2} > \bar{a}^{3/2}$ ), а в  $d_{2n}$ ,  $d_{2\perp}$  меньшей частицы — разные. Более того, легко показать, что  $\text{Im } d_{2n}$  и  $\text{Im } d_{2\perp}$  могут быть отрицательными.

Обратимся к мощности  $Q_{ain}$ , поглощаемой отдельными частицами. Согласно выражениям (3.4), (3.5), при  $\xi \gg \delta$  лоренцианы не перекрываются и амплитуды резонансов у частиц 1 и 2 одинаковы. Поэтому вблизи резонансных точек

$$Q_{a1n} = Q_{a2n}, \quad Q_{a1\perp} = Q_{a2\perp}. \quad (3.12)$$

Отметим также, что при  $\xi \gg \delta$  отношение амплитуд резонансов в  $Q_{ain}$  равно  $B^2$ , как и в  $\text{Im } f_n(X)$  и  $\text{Im } f_\perp(X)$ .

Величины  $Q_{ain}$  суть мощности, поглощаемые  $i$ -ой частицей в целом. Из приблизительного равенства  $Q_{a1n}$  и  $Q_{a2n}$  следует, что на единицу объема меньшей частицы приходится большая выделяемая мощность, поэтому меньшая из частиц будет нагреваться излучением в большей мере. Это обстоятельство может проявляться через зависимость диэлектрической проницаемости от температуры, а также в процессах фотомодификации кластеров [4, 19], например, из-за плавления или слияния частиц. Конечно, многое зависит от скорости охлаждения частиц, от длительности облучающего лазерного импульса, тепловых свойств материала частиц и от других факторов. Совокупность вопросов, связанных с фотомодификацией, требует отдельного рассмотрения.

Для многих вопросов оптики фрактальных кластеров определяющую роль играют локальные значения действующего поля  $\mathbf{E}_i$ . Из уравнения (2.18) видно, что

$$|\mathbf{E}_i| \propto (Q_{ai}/a_i^3)^{1/2}.$$

Поэтому в резонансе, согласно (3.12), действующее поле на частице 2 (меньшей из двух) в  $1/t = (a_1/a_2)^{3/2}$  раз больше, чем на частице 1.

#### 4. СОБСТВЕННЫЕ ЧАСТОТЫ СИСТЕМ МНОГИХ ЧАСТИЦ

Интервал, в котором сосредоточены собственные значения оператора взаимодействия во фрактальных кластерах с большим числом  $N$  сферических частиц, не зависит от  $N$  [10, 11]. Это означает, что доминирующую роль играет ближайшее окружение какой-либо частицы, а далеко расположенные частицы не дают существенного вклада в локальные характеристики поля. В принятых здесь единицах указанный интервал составляет приблизительно  $8\xi_0$ . Максимальное же расщепление собственных частот колебаний в димере равно  $\pm 2\xi_0$ . Поэтому модель димера недостаточна для описания оптических свойств реальных фракталов. Интересно выяснить, какие именно микросистемы обеспечивают расщепление на уровне  $\pm 4\xi_0$ , и будет ли этот интервал изменяться при вариации отношения радиусов мономеров. Естественно также ожидать, что равное поглощение мощности поля в разных мономерах специфично для димера, а в системах с большим числом частиц распределение  $Q_{ai}$  по частицам будет неравномерным. Указанные два вопроса разбираются в разд. 4 и 5.

Спектр поглощения ряда конфигураций, составленных из нескольких мономеров, в приближении диполь-дипольного взаимодействия рассчитывался во многих работах (см. [5] и ссылки в ней). В [20, 21] приведены детальные результаты для собственных значений линейных, двумерных и объемных систем с числом частиц  $N$  от 2 до бесконечности. В [21] установлено, в частности, что значения  $|\kappa_m/\xi_0| \approx 4$  существуют в различных конфигурациях при  $N = 6-7$ . Однако как в этих, так и во всех других подобных работах размеры частиц предполагались одинаковыми, и вопрос, следовательно, требует пересмотра.

Система (2.6) для  $N$  взаимодействующих диполей имеет порядок  $3N$ , и в общем случае аналитические результаты трудно достижимы и не наглядны. Мы ограничимся разбором нескольких простых частных конфигураций, которые позволят, тем не менее, сделать определенные выводы общего характера, достаточные для наших целей.

Рассмотрим сначала линейный агрегат из  $N$  частиц. Для него общая система уравнений (2.6) рас-



$N$	1	2	3	4	5	6	7	8	9
$\kappa_m/\xi$	0	$\pm 1$	0 $\pm 2^{1/2}$	$\pm 0.618$ $\pm 1.618$	0 $\pm 1$ $\pm 3^{1/2}$	$\pm 0.445$ $\pm 1.245$ $\pm 1.800$	0 $\pm 0.766$ $\pm 1.414$ $\pm 1.845$	$\pm 0.351$ $\pm 1$ $\pm 1.523$ $\pm 1.882$	0 $\pm 0.618$ $\pm 1.176$ $\pm 1.618$ $\pm 1.902$

щепляется на уравнения для проекций  $d_{in}^r$  и  $d_{i\perp}^r$  на ось цепочки и на перпендикулярное направление:

$$\kappa d_{in}^r - 2 \sum_{i \neq j} \xi_{ij} d_{jn}^r = a_i^{3/2} \varepsilon_h E_{0n}, \tag{4.1}$$

$$\xi_{ij} = (a_i a_j)^{3/2} / r_{ij}^3, \quad i, j = 1, 2, \dots, N,$$

$$\kappa d_{i\perp}^r + 2 \sum_{i \neq j} \xi_{ij} d_{j\perp}^r = a_i^{3/2} \varepsilon_h E_{0\perp}. \tag{4.2}$$

Система (4.2) получается из (4.1) заменой

$$2\xi_{ij} \rightarrow -\xi_{ij}, \quad E_{0n} \rightarrow E_{0\perp}.$$

Основной анализ будет выполнен для более простого случая (4.2).

Вследствие кубической зависимости  $\xi_{ij}$  от  $1/r_{ij}$  главную роль играет взаимодействие ближайших частиц. В качестве первого приближения примем

$$\xi_{ij} = \xi_{i\pm 1} \delta_{i\pm 1j}. \tag{4.3}$$

Матрицы с такими элементами (элементы на главной диагонали равны  $\kappa$ ) являются частным случаем так называемых якобиевых матриц [22]. Обозначим через  $\Delta_N$  детерминант матрицы порядка  $N$ . Установлен ряд важных для нас свойств  $\Delta_N$  [22]. Все корни детерминантов  $\Delta_N$  вещественны и различны. Сумма корней детерминанта  $\Delta_N$  равна нулю. При четном  $N$  полином  $\Delta_N$  содержит только четные степени  $\kappa$ , а при нечетном  $N$  — только нечетные. Между двумя соседними корнями детерминанта  $\Delta_N$  лежит один и только один корень детерминанта  $\Delta_{N-1}$ . С ростом  $N$  монотонно увеличиваются наибольший положительный корень и наибольший модуль отрицательных корней. Наименьший корень  $\min(\kappa_m)$  детерминанта  $\Delta_N$  есть убывающая функция от  $\xi_{ij}$ . Наибольший корень  $\max(\kappa_m)$  есть возрастающая функция от  $\xi_{ij}$ . Для минимального и максимального корня справедливы неравенства

$$\begin{aligned} -2 \max(\xi_{ij}) \cos[\pi/(N+1)] &\leq \min(\kappa_m) \leq \\ &\leq -2 \min(\xi_{ij}) \cos[\pi/(N+1)], \\ 2 \min(\xi_{ij}) \cos[\pi/(N+1)] &\leq \max(\kappa_m) \leq \\ &\leq 2 \max(\xi_{ij}) \cos[\pi/(N+1)]. \end{aligned} \tag{4.4}$$

Знак равенства в (4.4) выполняется при одинаковых значениях  $\xi_{ij} = \xi$ . В этом случае имеют место явные выражения для всех  $\kappa_m$ :

$$\begin{aligned} \kappa_m &= -2\xi \cos[\pi m/(N+1)], \\ m &= 1, 2, \dots, N, \quad \xi_{ij} = \xi. \end{aligned} \tag{4.5}$$

Численные значения  $\kappa_m/\xi$ , вычисленные согласно (4.5), приведены в таблице<sup>4</sup>. Можно видеть, что в приближении (4.5) корни  $\kappa_m$  расположены симметрично относительно точки  $\kappa_m = 0$  и заполняют интервал  $\pm\kappa_N$ , грубо говоря, равномерно, несколько «сгущаясь» с приближением к  $\max|\kappa_m|$ . Максимальный корень  $\kappa_N$  практически достигает предельного значения  $2\xi$  при  $N = 6$ . С дальнейшим ростом  $N$  наибольший и наименьший корни почти не изменяются. Поскольку число корней увеличивается, возрастает плотность корней в интервале  $\pm 2\xi$ . Напомним, что речь шла о поляризации диполей, перпендикулярной оси линейной цепочки. Для продольной поляризации интервал расположения корней при  $N \gg 1$  будет  $|\kappa_N|/\xi = 4$ , что находится в согласии с результатами численного эксперимента [10, 11], т. е. для их объяснения модель линейных агрегатов в приближении (4.3) достаточна.

Первые поправки, обусловленные элементами  $\xi_{ij}$  с  $|i - j| > 1$ , линейные по ним и составляют примерно 10%. При этом симметрия относительно точки  $\kappa_m = 0$  нарушается и происходит, в частности, смещение нулевого корня. Для иллюстрации возможной погрешности приближения (4.3) приведем точные значения  $\max(\kappa_m)$  для  $N = 6$  и для бесконечной цепочки соприкасающихся шаров [20, 21]:

$$\begin{aligned} \max(\kappa_m/\xi) &= 2.008, \quad N = 6, \\ \max(\kappa_m/\xi) &= 2.40, \quad N \rightarrow \infty. \end{aligned}$$

Приближенные значения, согласно (4.5), равны соответственно 1.800 и 2.00, т. е. погрешность возрастает с увеличением  $N$  и при  $N \approx 10$  составляет 10%–15%.

<sup>4</sup> Схема (4.3) описывает многие физические задачи, например, модель линейного кристалла [23, 24].

Воспользуемся приближением (4.3), (4.5) для выяснения вопроса о влиянии различия радиусов частиц на  $\kappa_m$ . Пусть в цепочке чередуются и соприкасаются частицы радиусов  $a_1$  и  $a_2$ . Тогда

$$\xi_{ij} = \xi = \left[ \frac{(a_1 a_2)^{1/2}}{a_1 + a_2} \right]^3. \quad (4.6)$$

Следовательно, в этом случае, как и для димера, отношение значений  $\kappa_m$  при  $a_1 \neq a_2$  и  $a_1 = a_2$  будет равно

$$\frac{\xi}{\xi_0} = \left[ \frac{2(a_1 a_2)^{1/2}}{a_1 + a_2} \right]^3 < 1$$

(см. (3.10) и кривую 2 на рис. 1).

Ближкие выводы следуют из анализа двумерных и трехмерных структур. Для иллюстрации сказанного рассмотрим 7-«розетку» — систему из семи частиц, шесть из которых ( $j = 1, 2, \dots, 6$ , радиуса  $a_1$ ) расположены эквидистантно на окружности радиуса  $r$ , а седьмая (радиуса  $a_2$ ) — в центре этой окружности. В такой системе

$$\begin{aligned} \xi_{jj+1} &= (a_1/r)^3 = \xi, \\ \xi_{jj+2} &= \xi/(3)^{3/2} = 0.192\xi = \eta, \\ \xi_{jj+3} &= \xi/8 = \zeta, \quad \xi_{j7} = \left[ (a_1 a_2)^{1/2}/r \right]^3 = \xi_1, \quad (4.7) \\ r &= 2a_1 \quad (a_2/a_1 < 1), \\ r &= a_1 + a_2 \quad (a_2/a_1 > 1). \end{aligned}$$

Если  $a_2/a_1 > 1$ , внешние частицы находятся в соприкосновении с внутренней. Если же  $a_2/a_1 < 1$ , то внешние частицы касаются друг друга. Для поляризации, перпендикулярной плоскости «розетки», система уравнений седьмого порядка относительно  $d_{j\perp}^r$  распадается на пять уравнений первого порядка и одну систему второго порядка. Соответствующие корни даются следующими формулами (цифры в скобках указывают степень вырождения):

$$\begin{aligned} \kappa_1 &= 2(\xi - \eta) + \xi = 1.741\xi, \\ \kappa_{2,3} &= \xi + \eta - \zeta = 1.067\xi \quad (2), \\ \kappa_{4,5} &= -\xi + \eta + \zeta = -0.683\xi \quad (2), \\ \kappa_{6,7} &= -\xi - \eta - \zeta/2 \pm \\ &\pm [6\xi_1^2 + (\xi + \eta + \zeta/2)^2]^{1/2} = \\ &= - \left\{ 1.255 \pm [6(a_2/a_1)^3 + 1.575]^{1/2} \right\} \xi. \end{aligned} \quad (4.8)$$

Корни  $\kappa_1 - \kappa_5$  отвечают разностным колебаниям диполей периферических частиц и содержат только параметры их взаимодействия, не зависят от радиуса центральной (полагаем  $a_2/a_1 \leq 1$ ). Корни  $\kappa_{6,7}$  связаны с взаимодействием диполя центральной частицы

с суммарным диполем остальных и изменяются с вариацией  $a_2/a_1$ . Для  $a_2/a_1 = 1/2$  и 1 ( $r = 2a_1$ ) имеем

$$\kappa_6/\xi = -2.780, \quad -4.007,$$

$$\kappa_7/\xi = 0.270, \quad 1.497.$$

В данном случае, следовательно, корни сильно зависят от  $a_2/a_1$ . При  $a_2/a_1 > 1$  расстояние  $r$  увеличивается с ростом  $a_2$  как  $1 + a_2/a_1$  и частоты  $\kappa_1 - \kappa_5$  изменяются как  $(1 + a_2/a_1)^{-3}$ , т. е. также сильно.

Аналогичная ситуация имеет место в системе из пяти частиц, из которых четыре (радиуса  $a_1$ ) эквидистантно расположены на окружности, а пятая (радиуса  $a_2$ ) — в ее центре. Здесь взаимодействие редуцированного диполя центральной частицы и суммы редуцированных диполей внешних приводит к корням (поляризация перпендикулярна плоскости 5-«розетки»)

$$\kappa_{1,2} = -\eta - \zeta/2 \pm [4\xi^2 + (\eta + \zeta/2)^2]^{1/2}, \quad \kappa_3 = 2\eta - \zeta.$$

Корень для разностных колебаний дважды вырожден и равен

$$\kappa_{4,5} = \zeta.$$

Пусть ради определенности внешние частицы соприкасаются с внутренней. Тогда

$$\begin{aligned} \xi &= \left( \frac{2t^{1/2}}{1+t} \right)^3 \xi_0, \quad \eta = \left( \frac{2^{1/2}}{1+t} \right)^3 \xi_0, \quad (4.9) \\ \zeta &= (1+t)^{-3} \xi_0, \quad t = a_2/a_1 \geq 2^{1/2} - 1. \end{aligned}$$

Численные значения корней для  $t = 1/2, 1$  и  $2$ ,

$$\begin{aligned} \kappa_{4,5}/\xi_0 &= 0.296, \quad 0.125, \quad 0.037; \\ \kappa_3/\xi_0 &= 1.380, \quad 0.582, \quad 0.173; \\ \kappa_2/\xi_0 &= -2.931, \quad -2.459, \quad -1.804; \\ \kappa_1/\xi_0 &= 0.959, \quad 1.627, \quad 1.557, \end{aligned}$$

демонстрируют весьма заметную и прихотливую зависимость  $\kappa_m$  от  $a_2/a_1$ .

Рассмотрим теперь зависимость корней от размеров частиц в трехмерных структурах и в качестве примера разберем случай семи сферических частиц, одна из которых (радиуса  $a_2$ ) расположена в начале координат, а остальные шесть ( $j = 1, 2, \dots, 6$ , радиуса  $a_1$ ) — на координатных осях, на равных расстояниях от начала. В таком симметричном 7-«клубке» с 21 степенью свободы система уравнений относительно  $d_{i\alpha}^r$  распадается на системы уравнений третьего,

второго и первого порядков. Корни суммарных колебаний даются формулами

$$\begin{aligned} \kappa_{1,3} &= -(\eta - \zeta/2) \pm \\ &\pm [12\xi^2 + 2(\eta + \zeta)^2 + (\eta - \zeta/2)^2]^{1/2} \quad (3), \\ \kappa_2 &= 0 \quad (3). \quad (4.10) \end{aligned}$$

Разностные колебания диполей характеризуются корнями

$$\begin{aligned} \kappa_4 &= 3\eta + 2\zeta \quad (2), \\ \kappa_5 &= 3\eta + \zeta \quad (3), \\ \kappa_6 &= 2\eta - \zeta \quad (3), \\ \kappa_7 &= -3\eta + \zeta \quad (3), \\ \kappa_8 &= -6\eta + 2\zeta. \end{aligned} \quad (4.11)$$

В каждой координатной плоскости частицы образуют 5-«розетку», подобную рассмотренной выше. Поэтому параметры  $\xi$ ,  $\eta$  и  $\zeta$  совпадают с определенными в (4.9). Приведем значения  $\kappa_m/\xi_0$  для  $t = a_2/a_1 = 1/2, 1$  и  $2$ :

$$\begin{aligned} \kappa_1/\xi_0 &= 2.698, \quad 3.251, \quad 2.825; \\ \kappa_3/\xi_0 &= -4.078, \quad -3.833, \quad -2.998; \\ \kappa_4/\xi_0 &= 3.107, \quad 1.311, \quad 0.388; \\ \kappa_5/\xi_0 &= 2.810, \quad 1.186, \quad 0.351; \\ \kappa_6/\xi_0 &= 1.380, \quad 0.582, \quad 0.172; \\ \kappa_7/\xi_0 &= -2.218, \quad -0.936, \quad -0.277; \\ \kappa_8/\xi_0 &= -4.436, \quad -1.871, \quad -0.554. \end{aligned}$$

Частоты  $\kappa_{1,3}$  суммарных колебаний изменяются сравнительно немного. Это вполне естественно, поскольку данные колебания связаны с взаимодействием периферических частиц с центральной, и важно не только изменение расстояний между частицами с ростом радиуса внутренней частицы, но и увеличение поляризуемости последней. Поэтому изменение  $\kappa_{1,3}$  происходит примерно по закону  $[2t^{1/2}/(1+t)]^3$ . Разностные колебания связаны с взаимодействием только периферических частиц между собой. Поэтому для частот  $\kappa_4 - \kappa_8$  существенно только увеличение расстояний между ними с ростом  $a_2$ , и они изменяются по закону  $(1+t)^{-3}$ . В нашем числовом примере эта величина изменялась в 8 раз. Аналогичные соображения объясняют изменения  $\kappa_m$  и в разобранных выше двумерных системах из семи и пяти частиц. Отметим также, что  $\max |\kappa_m|$  в 7-«клубке» достигают значений, близких к  $4\xi_0$ .

Разностные колебания диполей, собственные частоты которых сильно зависят от соотношений меж-

ду размерами частиц, в рассмотренных симметричных системах не возбуждаются полем и не проявляются в спектре линейных оптических явлений. Ясно, что нарушение симметрии в распределении частиц по размерам приведет к возбуждению полем разностных колебаний (как это было в случае димера), а чувствительность их частот к отношениям радиусов сохранится.

Разобранные частные случаи достаточно полно иллюстрируют общие соображения, высказанные в разд. 1, о влиянии соотношений размеров на собственные значения  $u_m$  или  $\kappa_m$ . В зависимости от характера расположения близко находящихся частиц и типа колебаний возможны различные ситуации. Собственная частота  $\kappa_m$  как функция отношения размеров может обладать экстремумом в точке  $a_2 = a_1$ , и тогда  $\kappa_m$  будет изменяться мало. Для других типов колебаний или для других конфигураций зависимость  $\kappa_m$  от  $a_2/a_1$  может быть сильной, например степенной. В силу сказанного в числовых экспериментах по нахождению распределения  $\kappa_m$ , аналогичных [10, 11], конечная дисперсия размеров мономеров должна приниматься во внимание. Результаты работ [10, 11] имеют фундаментальное значение с точки зрения развития общих представлений об оптических свойствах фрактальных кластеров. Однако их применимость к реальным физическим объектам ограничена. В частности, интервал, в котором сосредоточены собственные значения и который установлен в [10, 11], мало изменится при конечной дисперсии частиц, поскольку границы этого интервала задаются взаимодействием частиц равных радиусов. Изменение же плотности состояний вблизи границ при учете вариации размеров будет, очевидно, более плавным.

## 5. ПОГЛОЩАЕМАЯ МОЩНОСТЬ И ДЕЙСТВУЮЩЕЕ ПОЛЕ В МНОГОЧАСТИЧНЫХ АГРЕГАТАХ

Во многих явлениях (нелинейные эффекты, фотомодификация кластеров) определяющую роль играет поле  $\mathbf{E}_i$ , действующее на конкретную частицу. Одна из гипотез связывает причину фотомодификации с сильным нагревом частиц поглощенным излучением и с последующими процессами плавления, испарения, слипания и т. д. Если в течение длительности импульса частицы «не успели» обменяться теплом между собой или с окружающей средой, то для начального изменения температуры важна,

очевидно, энергия, поглощенная данной частицей и отнесенная к ее объему:

$$\frac{\tau_p Q_{ai}}{a_i^3} \propto \tau_p \left| \frac{\mathbf{d}_i^r}{a_i^{3/2}} \right|^2$$

(здесь  $\tau_p$  — эффективная длительность импульса). Корень квадратный из этого отношения определяет, согласно формуле (2.18), модуль амплитуды действующего поля  $\mathbf{E}_i$ .

В разд. 3 было показано, что в димере, образованном двумя частицами с различными радиусами, поглощение в этих частицах одинаково,  $Q_{a1} = Q_{a2}$  (в резонансах  $\kappa_m = \pm\xi$  и  $\pm 2\xi$  для поперечной и продольной поляризации, а также при  $\xi \gg \delta$ , см. (3.21)). Этот факт оказывается присущим только димерам, в многочастичных конфигурациях — линейных, плоских и объемных — распределение  $Q_{ai}$  по частицам неравномерное и зависит от многих обстоятельств, в том числе от отношения радиусов частиц.

В соответствии со сказанным, ниже в основном будут рассматриваться величины  $|\mathbf{d}_i^r|$  и  $|\mathbf{d}_i^r|/a_i^{3/2}$  и их распределения по частицам для наиболее сильных резонансов. Как и в разд. 4, откажемся от общего анализа и разберем некоторые простые частные случаи, которые позволяют составить достаточно полное представление о проблеме. В случае линейных агрегатов наиболее сильные резонансы для продольной поляризации имеют место при наибольшем  $\kappa_m$ , для поперечной — при наибольшем ( $-\kappa_m$ ). Рассмотрим сначала линейный симметричный тример (соприкасающиеся частицы,  $a_1 = a_3$ ). В приближении (4.3) (взаимодействие с ближайшей частицей) и при условии  $\xi_{12} = \xi_{23} \gg \delta$  после простых вычислений находим

$$\frac{|d_2^r|}{|d_1^r|} = 2^{1/2}, \quad \frac{Q_{a2}}{Q_{a1}} = 2, \quad |d_3^r| = |d_1^r| \quad (5.1)$$

независимо от поляризации и от значения  $a_2/a_1$ . Частица, находящаяся в середине тримера, поглощает в 2 раза больше, чем крайняя. Для отношения амплитуд действующих полей и удельных поглощаемых мощностей имеем

$$\frac{|E_2|}{|E_1|} = 2^{1/2} \left( \frac{a_1}{a_2} \right)^{3/2}, \quad (5.2)$$

$$\frac{Q_{a2}}{Q_{a1}} \left( \frac{a_1}{a_2} \right)^3 = 2 \left( \frac{a_1}{a_2} \right)^3.$$

Следовательно, при  $a_1/a_2 < 2^{-1/3} = 0.794$  действующее поле на крайних частицах больше, чем на средней. Этот факт аналогичен известному эффекту —

усилению поля на металлических остриях. При том же условии крайние частицы нагреваются больше средней. Учет взаимодействия частиц 1 и 3 приводит к поправкам к соотношениям (5.1), зависящим от  $a_2/a_1$  и составляющим около 10 %, причем  $|d_1^r|$  немного увеличивается, а  $|d_2^r|$  немного уменьшается, т. е. «эффект острия» усиливается.

Для симметричного тетрамера ( $a_1 = a_4$ ,  $a_2 = a_3$ , соприкасающиеся частицы) имеем

$$\frac{|d_2^r|}{|d_1^r|} = \left[ 1 + \left( \frac{p}{2} \right)^2 \right]^{1/2} + \frac{p}{2}, \quad (5.3)$$

$$\frac{Q_{a2}}{Q_{a1}} = 1 + p \left\{ \left[ 1 + \left( \frac{p}{2} \right)^2 \right]^{1/2} + \frac{p}{2} \right\},$$

$$|d_4^r| = |d_1^r|, \quad |d_3^r| = |d_2^r|,$$

$$p = \left\{ \frac{1}{2} \left[ \left( \frac{a_2}{a_1} \right)^{1/2} + \left( \frac{a_1}{a_2} \right)^{1/2} \right]^2 \right\}^3.$$

Поскольку  $p \geq 1$  ( $p = 1$  при  $a_2 = a_1$ ), справедливы неравенства

$$\frac{|d_2^r|}{|d_1^r|} \geq \frac{1 + 5^{1/2}}{2} = 1.618, \quad \frac{Q_{a2}}{Q_{a1}} \geq 2.618, \quad (5.4)$$

согласно которым поглощение в крайних и средних частицах (1 и 2) отличается несколько больше, чем в тримере (ср. с (5.1)). Для отношения модулей действующих полей из (5.3) находим

$$\frac{|E_2|}{|E_1|} = \left( \frac{a_1}{a_2} \right)^{3/2} \frac{|d_2^r|}{|d_1^r|} = 2^{-4} \left\{ \left[ \left( 1 + \frac{a_1}{a_2} \right)^6 + \right. \right.$$

$$\left. \left. + 2^8 \left( \frac{a_1}{a_2} \right)^3 \right]^{1/2} + \left( 1 + \frac{a_1}{a_2} \right)^3 \right\}. \quad (5.5)$$

Простой расчет показывает, что неравенство  $|E_1|/|E_2| \geq 1$  выполняется, если

$$a_1/a_2 \leq 0.717. \quad (5.6)$$

В тетрамере, следовательно, «эффект острия» проявляется при меньшем отношении  $a_1/a_2$ , чем в тримере.

В симметричной линейной системе из пяти со-

прикасающихся мономеров ( $a_1 = a_5, a_2 = a_4$ ) для главного резонанса  $\kappa_1$  имеем

$$\begin{aligned} \frac{|d_2^r|}{|d_1^r|} &= \left[ 2 \left( \frac{\xi_{23}}{\xi_{12}} \right)^2 + 1 \right]^{1/2}, & \frac{|d_3^r|}{|d_1^r|} &= \frac{2\xi_{23}}{\xi_{12}}, \\ |d_5^r| &= |d_1^r|, & |d_4^r| &= |d_2^r|, \\ \kappa_1 &= -(\xi_{12}^2 + 2\xi_{23}^2)^{1/2}, & \xi_{12} &= \frac{(a_1 a_2)^{3/2}}{(a_1 + a_2)^3}, \\ \xi_{23} &= \frac{(a_2 a_3)^{3/2}}{(a_2 + a_3)^3}. \end{aligned} \quad (5.7)$$

При  $a_i = a$

$$\frac{|d_2^r|}{|d_1^r|} = 3^{1/2} = 1.732, \quad \frac{|d_3^r|}{|d_1^r|} = 2.$$

Из (5.7) видно, что  $|d_5^r|/|d_1^r| > 1$  при любых отношениях  $a_i/a_j$ , а  $|d_3^r|/|d_2^r|$  может принимать значения и больше, и меньше 1. Пусть, ради простоты,  $a_2 = a_3$ . В этом случае

$$\begin{aligned} \frac{\xi_{12}}{\xi_{23}} &= \frac{8(a_1 a_2)^{3/2}}{(a_1 + a_2)^3} \leq 1, & \kappa_1 &= -\xi_{23} \left[ 2 + \left( \frac{\xi_{12}}{\xi_{23}} \right)^2 \right]^{1/2}, \\ \xi_{23} &= 1/8. \end{aligned}$$

Величины  $|E_2|/|E_1|$ ,  $|E_3|/|E_1|$  и  $|E_3|/|E_2|$  даются формулами

$$\begin{aligned} \frac{|E_2|}{|E_1|} &= \left[ 2^{-5} \left( 1 + \frac{a_1}{a_2} \right)^6 + \left( \frac{a_1}{a_2} \right)^3 \right]^{1/2}, \\ \frac{|E_3|}{|E_1|} &= \frac{(1 + a_1/a_2)^3}{4}, \\ \frac{|E_3|}{|E_2|} &= 2 / \left[ 2 + \left( \frac{\xi_{12}}{\xi_{23}} \right)^2 \right]^{1/2} \geq \left( \frac{2}{3} \right)^{1/2}. \end{aligned} \quad (5.8)$$

Отношения  $|E_2|/|E_1|$  и  $|E_3|/|E_1|$  монотонно увеличиваются с ростом  $a_1/a_2$ , а  $|E_3|/|E_2|$  минимально при  $a_2 = a_1$ . Значения  $a_1/a_2$ , при которых  $|E_2|/|E_1| = 1$  и  $|E_3|/|E_1| = 1$ , соответственно равны

$$a_1/a_2 = 0.676, \quad a_1/a_2 = 2^{2/3} - 1 = 0.588. \quad (5.9)$$

Таким образом, в пентамере увеличение действующего поля на крайней частице (по сравнению со средними) предполагает уменьшение размеров крайних в еще большей мере, чем в тетрамере и тримере. При меньших «заострениях» действующие поля в центре больше, чем на краях.

Из рассмотренных частных случаев можно извлечь общее правило. Неравномерность распределения  $|d_i^r|$  или  $Q_{ai}$  по частицам усиливается с увеличением числа мономеров в цепочке, причем  $|d_i^r|$  тем

сильнее, чем больше частица удалена от края структуры. Поэтому в агрегатах с частицами равных размеров нелинейные эффекты сильнее в центре кластера. Уменьшение радиусов крайних частиц может сместить на них район проявления нелинейных эффектов. Например, в цепочке одинаковых частиц плавление будет происходить в центре, а в цепочке с частицами разных размеров — на достаточно малых крайних сферах. Сформулированное правило применимо не только к линейным структурам, но и к двумерным и трехмерным.

Рассмотрим с этой точки зрения симметричную розетку из пяти частиц (см. разд. 4). Для поляризации, перпендикулярной плоскости розетки, находим

$$\begin{aligned} \frac{|d_2^r|}{|d_1^r|} &= -\frac{4\xi}{\kappa_1} = \frac{2}{(1+q^2)^{1/2}+q}, \\ q &= \frac{1}{2} \left( 1 + \frac{2^{1/2}}{8} \right) \left( \frac{a_1}{2a_2} \right)^{3/2} = \\ &= 0.208 \left( \frac{a_1}{a_2} \right)^{3/2}, \\ \frac{|E_2|}{|E_1|} &= \frac{2}{[(a_2/a_1)^3 + 0.0433]^{1/2} + 0.208}. \end{aligned} \quad (5.10)$$

Согласно (5.10), для равных радиусов ( $a_2 = a_1$ ) имеем

$$\frac{|d_2^r|}{|d_1^r|} = 1.627,$$

что близко к значениям для линейных структур. Далее,  $|d_2^r|/|d_1^r|$  и  $|E_2|/|E_1|$  монотонно уменьшаются с возрастанием  $a_2/a_1$ , причем  $|d_2^r|/|d_1^r| \geq 1$  и  $|E_2|/|E_1| \leq 1$  соответственно при

$$a_2/a_1 \geq 0.425, \quad a_1/a_2 \leq 0.681. \quad (5.11)$$

Таким образом, для не очень малых радиусов центральной частицы 2 ее редуцированный дипольный момент больше, чем для крайних. Действующее же поле и удельная поглощаемая мощность, в соответствии с эффектом «заострения», больше на крайних частицах, когда их радиус достаточно мал.

Близкие результаты получаются для 7-«розетки» (см. разд. 4). Здесь

$$\begin{aligned} \frac{|d_2^r|}{|d_1^r|} &= \frac{6}{(6+q^2)^{1/2}+q}, & q &= 1.255 \left( \frac{a_1}{a_2} \right)^{3/2}, \\ \frac{|d_2^r|}{|d_1^r|} &= 1.497 \quad (a_1 = a_2), \\ \frac{|E_2|}{|E_1|} &= \frac{6}{[6(a_2/a_1)^3 + 1.575]^{1/2} + 1.255}, \end{aligned} \quad (5.12)$$

и вместо неравенств (5.11) имеем соответственно

$$a_2/a_1 \geq 0.632, \quad a_1/a_2 \leq 0.659. \quad (5.13)$$

Рассмотрим теперь трехмерную симметричную структуру 7-«клубок»: частица радиуса  $a_2$  находится в начале координат, остальные шесть одинаковых частиц (радиуса  $a_1$ ) смещены на равные расстояния вдоль осей. Направим внешнее поле вдоль одной из

осей (например,  $z$ ). Четыре частицы, расположенные в плоскости  $xy$ , равноправны, и они будут называться частицами 1, частица в начале координат — частицей 2, частицы на оси  $z$  — частицами 3. Для такой симметричной структуры получаем

$$\frac{|d_{2z}^r|}{|d_{1z}^r|} = \frac{12}{[12 + 0.543(a_1/a_2)^3]^{1/2} + 1.248(a_1/a_2)^{3/2}} \quad (2.505),$$

$$\frac{|d_{3z}^r|}{|d_{1z}^r|} = 2 - \frac{2.871}{[12 + 0.543(a_1/a_2)^3]^{1/2} + 1.248(a_1/a_2)^{3/2}} \quad (1.401), \quad (5.14)$$

$$\frac{|E_{2z}|}{|E_{1z}|} = \frac{12}{[12(a_1/a_2)^3 + 0.543]^{1/2} + 1.248} \quad (2.505).$$

Числа в скобках — значения соответствующих отношений при  $a_1 = a_2$ . И в этом случае дипольный момент средней частицы 2 больше, чем частиц 1. Поэтому для выполнения неравенства  $|E_{1z}|/|E_{2z}| > 1$  нужно, чтобы  $a_1$  было заметно меньше, чем  $a_2$  (ср. с аналогичными неравенствами (5.11), (5.13)):

$$a_1/a_2 \leq 0.471. \quad (5.15)$$

Таким образом, распределения и поглощаемой мощности, и модуля действующего поля существенно зависят от числа частиц, геометрических свойств кластера и соотношения радиусов входящих в него мономеров. Общее правило состоит в том, что редуцированный дипольный момент больше для частиц, находящихся «в глубине» агрегата. Однако в зависимости от отношения радиусов нелинейные эффекты могут быть больше как для внутренних частиц, так и для внешних. При достаточно малых размерах последних именно они будут «основными носителями» нелинейности. Более детализированный расчет представляется оправданным лишь при соответствующей конкретизации геометрии кластера и физической задачи.

## 6. ОБСУЖДЕНИЕ

Когда в 80-90-е годы основная задача состояла в доказательстве специфики фракталов как оптической среды, работы посвящались исследованию больших фракталов в целом, т. е. изучению отклика, например, спектра поглощения, формируемого большим числом частиц ( $N \sim 10^4$  и более). Однако в неупорядоченных, сильно агрегированных фрактальных кластерах всегда существуют configura-

ции близко расположенных, почти соприкасающихся частиц и сравнительно мала плотность удаленных. В этом отношении фрактальные кластеры и отличаются от сред с равномерным пространственным распределением. Именно близкие частицы определяют ширину спектра собственных частот  $\kappa_m$  колебаний диполей, что в свою очередь задает ширину неоднородно уширенного крыла полосы плазмонного поглощения и спектральный интервал, в котором нелинейные эффекты могут быть резонансными. В разд. 4 показано, что граничное значение  $\max(|\kappa_m|/\xi_0) \approx 4$  достигается при  $N \approx 7$  и в линейных, и в двумерных, и в объемных системах, т. е. в данном вопросе число частиц оказывается более важным, чем геометрия агрегата. Таким образом, на первый план выступает динамическая часть задачи о диполь-дипольном взаимодействии сравнительно небольшого числа мономеров, а статистическая оказывается в подчиненном положении. Такой принятый выше подход оказывается оправданным во многих нелинейных задачах. Например, при исследовании фотомодификации анализируются изменения структуры агрегатов по электронограммам конкретных случайных реализаций, и здесь статистическое усреднение вообще теряет смысл.

В литературе [1–11] применялась модель, в которой важнейший параметр — радиус частиц — полагался одинаковым для всех мономеров кластера. Выяснилось (разд. 3 и 4), что собственные частоты  $\kappa_m$  существенно зависят от соотношения радиусов, причем  $\max|\kappa_m|$  имеет наибольшее значение для примерно равных радиусов. Поэтому ширина спектра (диапазон изменения  $\kappa_m$ ) задается взаимодействием почти одинаковых соприкасающихся частиц. Физическая причина этого результата состоит в том, что

при  $a_i \neq a_j$  поляризуемость меньшей частицы убывает как куб ее радиуса, и этот фактор сильнее, чем возможность сблизится на меньшее расстояние. Вместе с тем внутри интервала  $(\min \kappa_m, \max \kappa_m)$  частоты  $\kappa_m$  могут изменяться очень сильно (как куб радиусов). Подобная зависимость спектра  $\kappa_m$  характерна для любых агрегатов, независимо от их геометрических особенностей. Сказанное означает, что причиной неоднородного уширения спектра поглощения являются вариации как расстояний между частицами, так и их радиусов.

В еще большей степени из-за различия размеров изменяются амплитуды резонансов. В особенности это относится к разностным резонансам. Из формулы (2.7) видно, что для компоненты нормального колебания вида  $d_i^r - d_j^r$  правая часть пропорциональна  $a_i^{3/2} - a_j^{3/2}$ . Поэтому амплитуды разностных резонансов сильно зависят от  $a_i/a_j$ , а запрещенные при  $a_i = a_j$  начинают возбуждаться внешним полем. Рисунок 2 иллюстрирует сказанное на простейшем примере димера.

Для анализа нелинейных явлений очевидный интерес представляют распределения по частицам поглощаемой мощности  $Q_{ai}$ , удельной поглощаемой мощности  $Q_{ai}/a_i^3$  и амплитуды действующего поля

$$|\mathbf{E}_i| \propto [Q_{ai}/a_i^3]^{1/2}.$$

Общее правило (разд. 5) состоит в том, что в случае равных размеров  $Q_{ai}$  больше для мономеров, расположенных «в глубине» многочастичного агрегата, причем  $Q_{ai}$  могут изменяться в его пределах в несколько раз. Если радиусы периферических частиц достаточно малы, действующее поле на них оказывается больше, чем для «внутренних». Этот эффект находится в качественном согласии с известным электростатическим явлением — усилением поля на остриях тел. Таким образом, в зависимости от распределения по размерам нелинейные явления могут быть больше как для внутренних, так и для внешних частиц агрегата.

Распределение  $|\mathbf{E}_i|$  весьма существенно для процессов невырожденного по частоте рассеяния. Например, комбинационное рассеяние света молекулами, адсорбированными на поверхности наночастиц, задается произведением  $|\mathbf{E}_i|^2 |\mathbf{E}_{iR}|^2$ , где  $\mathbf{E}_{iR}$  — локальное поле на стоксовой частоте [1]. Таким образом, эффект будет наибольшим, если в месте расположения рассеивающей молекулы одновременно велики поля и на частоте возбуждения, и на частоте рассеяния. Локальные поля принимают максимальные значения на частотах резонансных мод. Поэтому в теории гигантского рассеяния возникает задача

о вычислении распределения модовых полей по частицам, составляющим кластер. Аналогичная задача актуальна и при исследовании нелинейного рассеяния. Как следует из результатов разд. 3, в димере с  $a_1 = a_2$  существует лишь один резонанс в длинноволновом крыле поглощения, в то время как при неравных размерах частиц возникает второй резонанс и, соответственно, возможность получения высоких локальных полей одновременно на двух частотах. Этот пример показывает, что использование композитов из разноразмерных частиц сулит новые возможности для нелинейной оптики. Следовательно, вариация размеров является не только докучливым элементом модели, усложняющим теорию, но может специально вводиться в исследуемый объект с той или иной целью.

Итак, независимо от числа частиц и конфигурации оптические свойства кластера существенно зависят от соотношений размеров различных частиц. К такому выводу приводит и общий анализ разд. 2, и конкретные расчеты, иллюстрирующие положение дел и реальные размеры эффектов. Роль различия размеров настолько сильна, что можно говорить об изменении общей физической картины оптических явлений в кластерных системах. В особенности это относится к нелинейным оптическим явлениям и к флуктуациям локального поля.

Большое число факторов, влияющих на распределение собственных значений и на амплитуды резонансов в неупорядоченных кластерах, и необходимость усреднения по многим случайным параметрам приводят к выводу, что такие характеристики, как спектр поглощения или рефракции мало чувствительны к деталям моделей. Протяженные, неструктурированные неоднородно уширенные крылья полосы поглощения говорят лишь о сильной агрегации частиц и о фрактальности кластера. По-видимому, для проверки тех или иных моделей целесообразно иметь дело с иными экспериментами, дающими более «локальные» характеристики. Информативными в данном отношении могут оказаться нелинейные эффекты, в частности, «выжигание» провалов в спектре поглощения, эксперименты методами оптики ближнего поля, опыты с относительно небольшим числом частиц.

Авторы благодарны Р. В. Маркову, А. М. Шалагину и Д. А. Шапиро за полезное обсуждение ряда вопросов, разобранных в статье.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты №№ 02-02-17885, 02-02-06600 и НШ-439.2003.2).

## ЛИТЕРАТУРА

1. V. M. Shalaev, *Nonlinear Optics of Random Media: Fractal Composites and Metal-Dielectric Films*, Springer, Berlin (2000).
2. V. M. Shalaev, *Phys. Rep.* **272**, 61 (1996).
3. V. M. Shalaev, in *Optical Properties of Nanostructured Random Media*, ed. by V. M. Shalaev, Springer, Berlin, New York (2002), p. 93.
4. V. P. Drachev, S. V. Perminov, S. G. Rautian, and V. P. Safonov, in *Optical Properties of Nanostructured Random Media*, ed. by V. M. Shalaev, Springer, Berlin, New York (2002), p. 113.
5. U. Kreibig and M. Vollmer, *Optical Properties of Metal Clusters*, Springer, Berlin, Heidelberg (1995).
6. С. В. Карпов, В. В. Слабко, *Оптические и фотофизические свойства фрактально-структурированных золей металлов*, Изд-во СО РАН, Новосибирск (2003).
7. Б. М. Смирнов, *Физика фрактальных кластеров*, Наука, Москва (1991).
8. В. М. Шалаев, М. И. Штокман, *ЖЭТФ* **92**, 509 (1987).
9. А. В. Бутенко, В. М. Шалаев, М. И. Штокман, *ЖЭТФ* **94**(1), 107 (1988).
10. В. А. Маркель, Л. С. Муратов, М. И. Штокман, *ЖЭТФ* **98**, 819 (1990).
11. V. A. Markel, V. M. Shalaev, E. B. Stechel et al., *Phys. Rev. B* **53**, 2425 (1996).
12. Дж. А. Стрэттон, *Теория электромагнетизма*, Гостехиздат, Москва–Ленинград (1948).
13. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Электродинамика сплошных сред*, Наука, Москва (1982).
14. V. A. Markel, *JOSA B* **12**, 1783 (1995).
15. В. П. Драчев, С. В. Перминов, С. Г. Раутиан и др., *ЖЭТФ* **121**, 1051 (2002).
16. С. В. Перминов, С. Г. Раутиан, В. П. Сафонов, *Опт. и спектр.* **95**, 447 (2003).
17. E. M. Purcell and C. R. Pennipacker, *Astrophys. J.* **186**, 705 (1973).
18. В. Т. Draine, *Astrophys. J.* **333**, 848 (1988).
19. С. В. Карпов, А. К. Попов, С. Г. Раутиан и др., *Письма в ЖЭТФ* **48**, 528 (1988).
20. P. Clippe, R. Evrard, and A. A. Lucas, *Phys. Rev. B* **14**, 1715 (1976).
21. M. Ausloos, R. Clippe, and A. A. Lucas, *Phys. Rev. B* **18**, 7176 (1978).
22. Ф. Р. Гантмахер, *Осцилляционные матрицы*, Гостехиздат, Москва–Ленинград (1950).
23. Э. Ферми, *Молекулы и кристаллы*, Изд-во иностр. лит., Москва (1947).
24. Ч. Киттель, *Введение в физику твердого тела*, Физматгиз, Москва (1963).