

Микроскопическая теория оптических свойств композитных сред с хаотическим распределением наночастиц

А.С.Шалин

Рассмотрена граничная задача об отражении и пропускании света пленкой, содержащей хаотически распределенные нановключения. На основе предложенного микроскопического подхода получены аналитические выражения для распределений поля внутри и вне нанокompозитной среды. Продемонстрировано хорошее согласие результатов с точным численным расчетом, а также (при малых концентрациях наночастиц) с интегральной теорией эффективной среды Максвелла-Гарнетта. Показано, что усреднение диэлектрической проницаемости композита по объему, осуществляемое в рамках теории эффективной среды, при больших концентрациях наночастиц дает завышенные значения оптической плотности пленки по сравнению с тем, что дает предлагаемый микроскопический подход. Исследована зависимость отражательной способности системы наночастиц золота от их размера, а также размерная зависимость положения плазмонного резонанса по шкале длин волн, показано хорошее согласие с экспериментальными данными.

Ключевые слова: метаматериал, хаотический нанокompозит, рассеяние света малыми частицами, теория эффективной среды.

1. Введение

В настоящее время большой интерес вызывает исследование различных низкоразмерных объектов, а также состоящих из них систем (коллоиды, композиты, фотонные кристаллы и т. д. [1–4]) либо систем, обладающих неоднородностями нано- и микрометрового масштабов (микро- и мезопористые структуры [5, 6]). Действительно, за счет варьирования материальных и геометрических параметров подобных структур достигается, например, возможность получения сред с гигантским, сверхмалым, отрицательным либо единичным показателем преломления [7–10], а также повышается оптическая прозрачность металлических пленок и слоев [11–13]. Впервые идея о том, что соответствующим образом организованные нанокompозиты могут иметь необычные оптические свойства, была высказана Максвеллом-Гарнеттом в работе [14]. Данный эффект объясняется наличием переизлученного «чужеродными» вкраплениями поля [10, 15, 16], вызывающего дополнительную поляризацию молекул среды, что отражается на ее макроскопических оптических свойствах. Однако метод эффективной среды, предложенный Максвеллом-Гарнеттом, а также последующие его модификации (Бруггеман, Клаузиус–Мосотти и др.) имеют достаточно узкую область применимости, поскольку в них учитывается лишь электростатическое взаимодействие нанокompозитов. Как показано в монографиях [17, 18], подобного приближения оказывается недостаточно для

адекватного описания систем, в которых существенны эффекты когерентного рассеяния, интерференции рассеянного наночастицами поля, запаздывания электродинамического взаимодействия, а также в случае, когда поле неоднородно в объеме наночастицы. Фактически приближение эффективной среды применимо лишь в достаточно узком интервале геометрических и материальных параметров композита либо коллоида, когда межчастичное расстояние в указанных системах достаточно велико для того, чтобы пренебречь мультипольными компонентами рассеянного наночастицами поля, а также взаимодействием частиц, не являющихся ближайшими соседями. Следует, тем не менее, отметить, что данные подходы даже за пределами указанных ограничений могут быть использованы для оценочного исследования [10]. К примеру, как показано в [19], оптические свойства однослойного упорядоченного металлдиэлектрического нанокompозита, представляющего собой квадратную решетку из кластеров, неплохо описываются теорией Максвелла-Гарнетта (в сравнении с точным численным расчетом методом конечных элементов) вдали от плазмонного резонанса металлических нанокластеров.

В настоящей работе предложен метод, основанный на формализме интегральных уравнений, ранее использованном нами для исследования различных нанокompозитов (например, димеров и цепочек из взаимодействующих нанокластеров [7, 20], упорядоченного монослоя из наночастиц на поверхности подстилающей среды [4, 21], упорядоченного нанокристаллического композита [22]), а также на квазирегулярном приближении, суть которого будет раскрыта ниже. Метод позволяет исследовать оптические свойства коллоидного нанокompозита в том диапазоне материальных и геометрических параметров, где соответствующие теории эффективной среды дают большую погрешность либо неприменимы. Поскольку предлагаемый подход оперирует микроскопическим, а не усредненным по объему среды полем, могут быть учтены размерные

А.С.Шалин. Ульяновский государственный университет, Россия, 432700 Ульяновск, ул. Л. Толстого, 42; Ульяновский филиал Института радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН, Россия, 432011 Ульяновск, ул. Гончарова, 48; e-mail: shalin_a@rambler.ru

Поступила в редакцию 1 апреля 2010 г., после доработки – 13 сентября 2010 г.

и структурные факторы системы наночастиц, исследованы квазиупорядоченные агрегаты либо агрегаты с дефектами нанокристаллической структуры (как периодическими, так и хаотическими) и пр. Следует также отметить возможность исследования эффективных оптических характеристик каждой частицы в отдельности.

Достоинством предлагаемого подхода является и значительно более высокая скорость вычислений по отношению к точным методам (метод конечных элементов [23], конечных временных разностей [24, 25], метод связанных диполей [26] и т. д.). Более того, использование указанных методов требует строго заданной геометрии системы, следовательно, для исследования хаотического агрегата следует применить усреднение по множеству численных экспериментов с разной геометрией [27], что значительно усложняет расчет. В связи с этим для расчета оптических характеристик хаотических агрегатов точные методы применяются крайне редко, и уточнение теории эффективной среды либо создание альтернативного «быстрого» метода является актуальным.

2. Основные уравнения

Согласно методу интегральных уравнений [28], который неоднократно применялся нами ранее при исследовании различных наноагрегатов [7, 21, 22], поле, создаваемое композитной средой в каждой точке пространства, может быть записано в следующем общем виде:

$$\begin{aligned} \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = & \mathbf{E}_{\text{in}}(\mathbf{r}, t) + \int_V \text{rot rot} \frac{\mathbf{P}(\mathbf{r}', t - R/c)}{R} dV' \\ & + \frac{3}{4\pi} \sum_{j=1}^J \int_{V_j} \text{rot rot} \frac{N_j \alpha_j \mathbf{E}'_{j\text{eff}}(\mathbf{r}'_j, t - R'_j/c)}{R'_j} dV'_j, \end{aligned} \quad (1)$$

где $\mathbf{E}_{\text{in}}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}_{0\text{in}} \exp(i\mathbf{k}_0 \mathbf{r} - i\omega t)$ – внешняя волна в точке наблюдения \mathbf{r} ; \mathbf{k}_0 – волновой вектор; первый интеграл определяет поле, создаваемое средой-матрицей с поляризацией \mathbf{P} , пропорциональной падающему на поверхность среды полю, и диэлектрической проницаемостью $\tilde{\epsilon}_m$; $R = |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$ – расстояние от точки интегрирования \mathbf{r}' , расположенной внутри среды, до точки наблюдения; V – объем среды; c – скорость света в вакууме; аргумент $(t - R/c)$ характеризует запаздывание соответствующей величины. Третий член в правой части (1) определяет поле, создаваемое непосредственно J взаимодействующими наночастицами объемом V_j , состоящими из атомов с поляризуемостью α_j и концентрацией N_j ; $R_j = |\mathbf{r} - \mathbf{r}'_j|$; \mathbf{r}'_j – точка интегрирования внутри j -й наночастицы относительно начала координат. Поле $\mathbf{E}'_{j\text{eff}}$, фигурирующее в выражении (1), отлично от поля падающей плоской волны \mathbf{E}_{in} и представляет собой волну, действующую на каждую точку внутри j -й наночастицы с учетом переизлученных атомами всех наночастиц полей. Назовем данное поле эффективным. При этом, согласно [28], $\mathbf{E}'_{j\text{eff}}$ имеет две составляющие: внешнюю, действующую со стороны окружения, и внутреннюю, определяющую взаимодействие атомов внутри самой наночастицы и отвечающую за формирование диэлектрической проницаемости среды. Учет внутреннего поля приводит к разделению уравнения (1) на локальное и нелокальное, что детально описано в [28], при этом первое сводится к известной формуле Лорентц–Лоренца:

$$\frac{4\pi}{3} N_j \alpha_j = \frac{\tilde{\epsilon}_j(\mathbf{r}'_j) - \tilde{\epsilon}_m}{\tilde{\epsilon}_j(\mathbf{r}'_j) + 2\tilde{\epsilon}_m},$$

где $\tilde{\epsilon}_j(\mathbf{r}'_j)$ – комплексная диэлектрическая проницаемость наночастиц. Поставленная задача сводится, таким образом, к решению нелокальных уравнений и поиску эффективных полей $\mathbf{E}_{j\text{eff}}$, действующих на наночастицы со стороны окружения.

Рассмотрим композит из одинаковых однородных сферических нанокластеров (радиусы $a_j = a_i = a$, диэлектрические проницаемости $\tilde{\epsilon}_j(\mathbf{r}) = \tilde{\epsilon}_i(\mathbf{r}) = \tilde{\epsilon}$) и воспользуемся приближением длинных волн [18], которое задается условиями

$$k_0 a \ll 1, \quad k_0 n a \ll 1 \quad (2)$$

($n = \sqrt{\tilde{\epsilon}}$ – показатель преломления наночастицы), означающими, что напряженности \mathbf{E}_{in} и $\mathbf{E}_{j\text{eff}}$ слабо изменяются в объеме кластера. В рамках данной работы ограничимся случаем, когда векторы поляризации частиц и среды являются линейными функциями напряженности поля. Помещая точку наблюдения и начало координат на поверхность среды-матрицы, запишем эффективное поле в центре i -й частицы в следующем виде (1):

$$\begin{aligned} \mathbf{E}_{i\text{eff}}(\mathbf{r}_i) = & \frac{3}{4\pi} \frac{\tilde{\epsilon} - \tilde{\epsilon}_m}{\tilde{\epsilon} + 2\tilde{\epsilon}_m} \\ & \times \sum_{j=1, j \neq i}^J \int_{V_j} \text{rot rot} \frac{\mathbf{E}_{j\text{eff}}[\mathbf{r}'_j, t - |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}'_j|/(c/\tilde{n}_m)]}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}'_j|} dV'_j \\ & + (\hat{G}\mathbf{E}_{\text{in}}(0)) \exp(i\mathbf{k}_0 \mathbf{r}_i \tilde{n}_m), \end{aligned} \quad (3)$$

где $\tilde{n}_m = \sqrt{\tilde{\epsilon}_m}$ – показатель преломления среды-матрицы, а первый член в правой части представляет собой суперпозицию полей, создаваемых наночастицами агрегата в центре i -го нанокластера. При этом учтено, что волны, создаваемые частицами, распространяются со скоростью c/\tilde{n}_m . Второе слагаемое, содержащее тензор \hat{G} , определяет поле, создаваемое атомами матрицы в точке, которая соответствует центру i -й частицы в случае, если среда-матрица непрерывна и не содержит нановключений. Фактически член, отвечающий за внешнее поле, и соответствующий интеграл в (1), описывающий поле, создаваемое чистой средой (при отсутствии наночастиц), согласно теореме погашения переходят: в случае полубесконечной среды – в тензор френелевских коэффициентов пропускания, в случае пленки – в тензор коэффициентов Эйри для поля внутри пленки [28].

Таким образом, решив в общем виде систему из J уравнений типа (3), получим значения эффективных полей в центре каждой из наночастиц. Полное поле, отраженное от композита, примет согласно (1)–(3) следующий вид:

$$\begin{aligned} \mathbf{E}_{\text{refl}}(\mathbf{R}) = & \frac{3}{4\pi} \frac{\tilde{\epsilon} - \tilde{\epsilon}_m}{\tilde{\epsilon} + 2\tilde{\epsilon}_m} \\ & \times \sum_{j=1}^J \int_{V_j} \text{rot rot} \frac{\mathbf{E}_{j\text{eff}}(\mathbf{r}'_j, t - |\mathbf{R} - \mathbf{r}'_j|/c')}{|\mathbf{R} - \mathbf{r}'_j|} dV'_j \\ & + (\hat{R}\mathbf{E}_{\text{in}}(0)) \exp(i\mathbf{k}_0 \mathbf{R}), \end{aligned} \quad (4)$$

где \hat{R} – тензор коэффициентов отражения; \mathbf{R} – радиус-вектор точки наблюдения. При этом на участке, где рассеянная наночастицей волна движется от собственно частицы до поверхности среды-матрицы, скорость $c' = c/\tilde{n}_m$, а на участке от поверхности до точки наблюдения $c' = c$.

3. Электромагнитные поля внутри композита

Рассмотрим поле, создаваемое j -й наночастицей в некоторой точке наблюдения \mathbf{R} вне ее объема. Интеграл, отвечающий соответствующей напряженности в (1), в приближении длинных волн может быть легко вычислен методом Эвальда – Озеена [28], что было неоднократно проделано ранее [15, 20]. В результате получены следующие соотношения:

$$\mathbf{E}_{j\text{ sca}}(\mathbf{R}) = \alpha_p \hat{f}_j(\mathbf{R}) \mathbf{E}_{j\text{ eff}}, \quad \alpha_p = a^3 \frac{\tilde{\epsilon} - \tilde{\epsilon}_m}{\tilde{\epsilon} + 2\tilde{\epsilon}_m}, \quad (5)$$

где тензор $\hat{f}_j(\mathbf{R})$ имеет следующие компоненты, отвечающие параллельной и перпендикулярной поляризациям внешнего поля по отношению к \mathbf{R} [18, 28]:

$$f_j^P(\mathbf{R}) = \exp(ik_0 \tilde{n}_m R) \left(\frac{2}{R^3} - \frac{2ik_0 \tilde{n}_m}{R^2} \right),$$

$$f_j^S(\mathbf{R}) = \exp(ik_0 \tilde{n}_m R) \left[-\frac{1}{R^3} + \frac{ik_0 \tilde{n}_m}{R^2} + \frac{(k_0 \tilde{n}_m)^2}{R} \right]. \quad (6)$$

Отметим, что учет мультиполей более высокого порядка в разложении (6) необходим лишь тогда, когда межчастичное расстояние (расстояние между центрами частиц) становится меньше $2.1a$ либо когда нарушается условие (2), поскольку в противном случае мультипольные компоненты вносят несущественный вклад в рассеянное взаимодействующими частицами поле, что подтверждается детальными исследованиями, проведенными в работе [29]. Количество расположенных столь близко друг к другу кластеров становится статистически значимым лишь при весьма высоких концентрациях последних, близких к концентрации наночастиц в плотноупакованных наноструктурах, для описания которых необходимо использовать методы, разработанные в теории фотонных кристаллов [17, 30]. В рамках настоящей работы мы ограничимся рассмотрением систем, в которых концентрация наночастиц такова, что позволяет ограничить разложение (6) дипольными компонентами.

Преобразовав интегральные слагаемые в (3), (4) в соответствии с (5), (6), получим следующую систему линейных уравнений для поля, действующего на кластер (3):

$$\mathbf{E}_{i\text{ eff}}(\mathbf{r}_i) = \alpha_p \sum_{j=1, j \neq i}^J \hat{f}_j(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) \mathbf{E}_{j\text{ eff}} + (\hat{G}\mathbf{E}_{in}(0)) \exp(ik_0 \mathbf{r}_i \tilde{n}_m); \quad (7)$$

выражение (4) также линейризуется к виду

$$\mathbf{E}_{\text{refl}}(\mathbf{R}) = \alpha_p \sum_{j=1}^J \hat{f}'_j(|\mathbf{R} - \mathbf{r}_j|) \mathbf{E}_{j\text{ eff}} + (\hat{R}\mathbf{E}_{in}(0)) \exp(ik_0 \mathbf{R}), \quad (8)$$

где \hat{f}'_j зависит от ранее определенной c' .

4. Решеточные суммы. Квазирегулярное приближение

Решение системы уравнений (7) и вычисление (8), кажушиеся, на первый взгляд, простыми численными задачами, на самом деле достаточно сложны для реализации. Это обусловлено наличием дальнедействующих членов ($\sim 1/R$) в тензоре взаимодействия частиц (6), приводящих к плохой сходимости указанных сумм, что неоднократно отмечалось разными авторами [17, 31, 32]. Действительно, поскольку в макроскопическом объекте число частиц J стремится к бесконечности, причем, ввиду вышесказанного, пренебрегать влиянием удаленных частиц нельзя, количество уравнений в системе (3), (7) также становится бесконечно большим. Существуют, однако, несколько способов преодоления данного затруднения.

Одним из наиболее распространенных методов является так называемый метод Лорентца, согласно которому наночастицы, находящиеся вблизи точки наблюдения, можно считать дискретно распределенными, а более далекие – непрерывно распределенными, причем их влияние может быть учтено интегрированием по всему объему. Данный подход, как показано, например, в [10], в случае малых концентраций приводит к теории эффективной среды Максвелла-Гарнетта.

С другой стороны, как отмечено в работе [33], результаты, полученные методом Лорентца, в некоторых случаях сильно расходятся с точными расчетами, произведенными методом связанных диполей [34]. В связи с этим нами предлагается применить так называемое квазирегулярное приближение [27], в рамках которого можно использовать способ, предложенный Эвальдом для вычисления сумм по кристаллическим решеткам [4, 31, 35, 36]. Приближение заключается в том, что хаотический агрегат можно представить в виде некоей периодической (с периодом d) структуры (рис.1), которая состоит из одинаковых доменов, содержащих хаотически распределенные наночастицы. Таким образом, весь композит разделяется на две части: взаимодействующие в пределах одного домена хаотически распределенные наночастицы и влияющая на них периодическая структура:

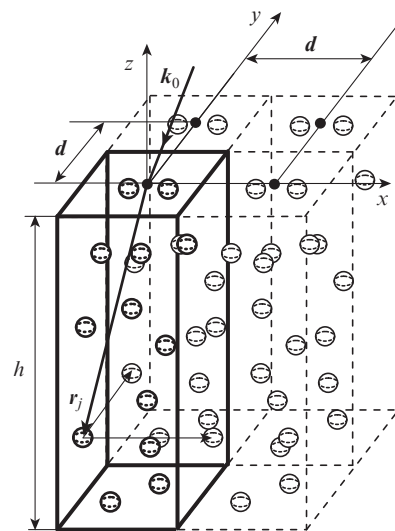


Рис.1. Представление хаотической системы в виде квазирегулярного агрегата путем транслирования домена с характерными размерами h и d и, соответственно, с постоянной трансляции d .

$$\begin{aligned}
 \mathbf{E}_{i \text{ eff}}(\mathbf{r}_i) = & \alpha_p \left\{ \sum_{j=1, j \neq i}^S \hat{f}_j(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) \mathbf{E}_{j \text{ eff}} \right. \\
 & \left. + \sum_{j=1}^S \left[\sum_{b=-\infty, b \neq 0}^{\infty} \hat{f}_j(|\mathbf{r}_i - (\mathbf{r}_j + \mathbf{d}b)|) \exp(i\mathbf{q}\mathbf{r}_b) \right] \mathbf{E}_{j \text{ eff}} \right\} \\
 & + (\hat{G}\mathbf{E}_{\text{in}}(0)) \exp(i\mathbf{k}_0\mathbf{r}_i\tilde{n}_m), \quad (9)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \mathbf{E}_{\text{refl}}(\mathbf{R}) = & \alpha_p \sum_{j=1}^S \left[\sum_{b=-\infty}^{\infty} \hat{f}'_j(|\mathbf{R} - (\mathbf{r}_j + \mathbf{d}b)|) \exp(i\mathbf{q}\mathbf{r}_b) \right] \mathbf{E}_{j \text{ eff}} \\
 & + (\hat{R}\mathbf{E}_{\text{in}}(0)) \exp(i\mathbf{k}_0\mathbf{R}), \quad (10)
 \end{aligned}$$

где \mathbf{r}_b – радиус-вектор центральной точки верхней грани b -го домена (нулевой точки b -го домена, рис.1). Число частиц в домене S и, соответственно, число доменов принято равным бесконечности, а также учтено условие параллельной трансляционной симметрии [35, 36]

$$\mathbf{E}_{\text{inc}}(\mathbf{r}_b) = \mathbf{E}_{\text{inc}}(0) \exp(i\mathbf{q}\mathbf{r}_b),$$

учитывающее разность фаз поля, падающего на наночастицы, которые принадлежат разным доменам, будь то внешняя волна или волна, рассеянная любой из частиц. При этом вектор \mathbf{q} имеет компоненты $(q_x, q_y, 0)$, где $q_x = k_0\tilde{n}_m \sin\theta_{\text{in}} \cos\varphi$; $q_y = k_0\tilde{n}_m \sin\theta_{\text{in}} \sin\varphi$; θ_{in} – угол падения; φ – угол между координатной осью x и плоскостью падения. Суммирование по j ведется внутри одного домена, а b представляет собой индекс суммирования по доменам. Поскольку домены находятся в равных условиях, $|\mathbf{E}_{j \text{ eff}}|$ для различных b равны, а фазовый множитель определяется принципом параллельной трансляционной симметрии.

Таким образом, количество уравнений уменьшается до числа S содержащихся в домене частиц. При этом поле каждой из них соответствует волне, создаваемой не одним изолированным кластером, а упорядоченным периодическим бесконечным слоем из наночастиц. Поскольку расположение последних в домене является хаотическим, соответствующие монослои смещены относительно друг друга также случайным образом.

Очевидно, что переход к упорядоченному наноагрегату либо агрегату с частичным упорядочением в данном случае не представляет труда – необходимо лишь, исходя из предполагаемых геометрических параметров композита, соответствующим образом задать координаты центров частиц и параметры домена. Это может быть полезно для теории фотонных кристаллов и при изучении влияния нановключений на структуру запрещенной зоны последних [30, 37].

Применим метод Эвальда для расчета решеточных сумм в (9), (10).

Остановимся вначале на случае, когда точка наблюдения \mathbf{r} находится вне рассматриваемого монослоя. Поскольку функция, описывающая поле наночастиц, является периодической с периодом расположения доменов, она может быть разложена в ряд Фурье по векторам обратной решетки. Вывод указанных выражений может быть найден в приведенных ранее работах [35, 36], поэтому запишем непосредственно результат:

$$\begin{aligned}
 \hat{C}_p(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) = & \sum_{b=-\infty}^{\infty} \hat{f}_j(|\mathbf{r} - (\mathbf{r}_j + \mathbf{d}b)|) \exp(i\mathbf{q}\mathbf{r}_b) \\
 = & \sum_{p,q=-\infty}^{\infty} A_{pq}(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{q}\mathbf{r}_b), \quad (11)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 A_{pq}(\mathbf{r}) = & -\frac{2\pi i}{|\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2|} [\mathbf{k}_{pq} \times (\mathbf{k}_{pq} \times \mathbf{n}_0)] \\
 & \times \frac{\exp[i(\mathbf{k}_{pq} - \mathbf{q})(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j)]}{\kappa_{pq}}, \quad (12)
 \end{aligned}$$

где $\mathbf{n}_0 = \mathbf{E}_{\text{in}}/|\mathbf{E}_{\text{in}}|$;

$$\mathbf{k}_{pq} = \begin{cases} \mathbf{q} + \mathbf{g}_{pq}^{\parallel}, \kappa_{pq}, z > 0, \\ \mathbf{q} + \mathbf{g}_{pq}^{\parallel}, -\kappa_{pq}, z < 0; \end{cases} \quad (13)$$

$$\kappa_{pq} = \sqrt{k_0^2 - (\mathbf{q} + \mathbf{g}_{pq}^{\parallel})^2}; \quad \mathbf{g}_{pq}^{\parallel} = p\mathbf{g}_1 + q\mathbf{g}_2; \quad (14)$$

$$\mathbf{g}_1 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{n}}{|\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2|}, \quad \mathbf{g}_2 = 2\pi \frac{\mathbf{n} \times \mathbf{a}_1}{|\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2|}$$

– векторы обратной решетки; $\mathbf{a}_1 = (d, 0, 0)$, $\mathbf{a}_2 = (0, d, 0)$ – векторы трансляции прямой решетки доменов, выбранные из соображения минимальности их длины, а вектор $\mathbf{n} = (0, 0, 1)$ перпендикулярен поверхности среды.

Выражение (11) представляет собой разложение поля, создаваемого решеткой доменов, на плоскую гармоническую волну ($p = q = 0$) и ряд экспоненциально затухающих эванесцентных волн, имеющих место при $|\mathbf{q} + \mathbf{g}_{pq}| > k_0$, когда κ_{pq} являются мнимыми.

Вычислим теперь решеточную сумму для точек наблюдения внутри монослоя, описывающую взаимное влияние принадлежащих ему наночастиц. Следуя методу Эвальда [32,35], запишем следующее выражение:

$$\begin{aligned}
 \hat{A}_p = & \sum_{b=-\infty, b \neq 0}^{\infty} \hat{f}_j(|\mathbf{r}_i - (\mathbf{r}_j + \mathbf{d}b)|) \exp(i\mathbf{q}\mathbf{r}_b) \\
 = & \hat{l}(\mathbf{k}_0)\mathbf{n}_0 \exp(i\mathbf{q}\mathbf{r}_b). \quad (15)
 \end{aligned}$$

Тензор \hat{l} является симметричным с равными нулю компонентами l_{xz} , l_{yz} , l_{zx} , l_{zy} и имеет следующий вид:

$$\begin{aligned}
 l^{\mu\nu}(\mathbf{k}_0) = & c^{\mu\nu} + \left[\frac{2}{3} i k_0^3 \text{Erfc} \left(-\frac{i k_0}{2F} \right) \right. \\
 & \left. + \frac{4F}{3\sqrt{\pi}} (k_0^2 - F^2) \exp \left(\frac{k_0^2}{4F^2} \right) - \frac{2}{3} i k_0^3 \right] \delta^{\mu\nu}. \quad (16)
 \end{aligned}$$

где $\delta^{\mu\nu}$ – символ Кронекера.

В выражении (16) слагаемое $-2/3 i k_0^3$ учитывает радиационное затухание, а

$$\begin{aligned}
 c^{\mu\nu} = & \frac{i\pi}{|\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_1|} \sum_{p,q} \left[\frac{k_0^2 \delta^{\mu\nu} - k_{pq\nu} k_{pq\mu}}{\kappa_{pq}} \Delta_{pq} (1 + \tau) + \eta_0 \Sigma_{pq} \right] \\
 & + \frac{1}{2} \sum_{n,m} \frac{\exp(i\mathbf{k}_0\mathbf{a}_{nm})}{a_{nm}^3} \{ \Gamma_{nm}^{(1)} [\delta^{\mu\nu} \Gamma_{nm}^{(2)} + \mathbf{a}_{nm}^{\mu} \mathbf{a}_{nm}^{\nu} \Gamma_{nm}^{(3)}] \\
 & + \Gamma_{nm}^{(4)} [-\delta^{\mu\nu} a_{nm} + \mathbf{a}_{nm}^{\mu} \mathbf{a}_{nm}^{\nu} \Gamma_{nm}^{(5)}] \}, \quad (17)
 \end{aligned}$$

где $\mu, \nu = x, y, z$; $\mathbf{a}_{nm} = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2$; $a_{nm} = |\mathbf{a}_{nm}|$; n, m – целые числа;

$$\begin{aligned} \eta_0 &= \delta^{\mu z} \delta^{\nu z}; \quad \tau = (-1)^{\delta^{\mu z}} (-1)^{\delta^{\nu z}}; \\ \Delta_{pq} &= \operatorname{Erfc}\left(-\frac{ik_{pq}}{2F}\right); \quad \Sigma_{pq} = \frac{i4F}{\sqrt{\pi}} \exp\left(\frac{k_{pq}^2}{4F^2}\right); \\ \Gamma_{nm}^{(1)} &= \exp(-ik_0 a_{nm}) \operatorname{Erfc}\left(a_{nm}F - \frac{ik_0}{2F}\right); \\ \Gamma_{nm}^{(2)} &= -1 - ik_0 a_{nm} + k_0^2 a_{nm}^2; \\ \Gamma_{nm}^{(3)} &= -k_0^2 + \frac{3ik_0}{a_{nm}} + \frac{3}{a_{nm}^2}; \\ \Gamma_{nm}^{(4)} &= \frac{2F}{\sqrt{\pi}} \exp\left(-F^2 a_{nm}^2 + \frac{k_0^2}{4F^2}\right); \\ \Gamma_{nm}^{(5)} &= \frac{3}{a_{nm}} + 2F^2 a_{nm}; \quad F = \sqrt{\pi/|\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2|}. \end{aligned} \tag{18}$$

Сходимость сумм в (16) определяется параметром F с размерностью обратной длины. Этот параметр не имеет физического смысла и должен быть действительной положительной величиной. Подставляя значение F в (18), можно определить максимальные значения индексов m, n и p, q , необходимые для расчета решеточных сумм с заданной точностью. Учитывая, что при больших значениях аргумента $\operatorname{Erfc}(x) = \exp(-x^2)/(x\sqrt{\pi})$, получим следующее условие:

$$\exp(-\pi a_{nm}^2/|\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2|) \approx \xi, \tag{19}$$

где ξ – малая величина, определяющая точность вычислений. Точный численный расчет для квадратной решетки показывает, что изменение индексов m, n и p, q от -2 до 2 обеспечивает относительную точность вычисления решеточных сумм около 10^{-6} , что хорошо согласуется с оценкой (19).

5. Оптические характеристики композитной системы

Подставляя (11) и (15) в (9) и (10), а также учитывая, что амплитуды $\mathbf{E}_{j\text{eff}}$ для разных b равны, запишем конечные выражения для эффективных полей внутри частиц и поля, создаваемого средой в целом, в следующем виде:

$$\begin{aligned} \mathbf{E}_{i\text{eff}}(\mathbf{r}_i) &= \alpha_p \left[\sum_{j=1, j \neq i}^S \hat{C}_p^\pm(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \mathbf{E}_{j\text{eff}}(\mathbf{r}_j) + \hat{A}_p \mathbf{E}_{i\text{eff}}(\mathbf{r}_i) \right] \\ &+ (\hat{G}\mathbf{E}_{in}(0)) \exp(i\mathbf{k}_0 \mathbf{r}_i \tilde{n}_m), \end{aligned} \tag{20}$$

$$\begin{aligned} \mathbf{E}_{\text{refl}}(\mathbf{R}) &= \alpha_p \sum_{j=1}^S [\hat{C}_p^+(\mathbf{R} - \mathbf{r}_j)] \mathbf{E}_{j\text{eff}}(\mathbf{r}_j) \\ &+ (\hat{R}\mathbf{E}_{in}(0)) \exp(i\mathbf{k}_0 \mathbf{R}), \end{aligned} \tag{21}$$

где \hat{C}_p^+ имеет место, когда точка наблюдения находится «выше» слоя (поле излучается в положительном направлении оси z), а \hat{C}_p^- – когда точка наблюдения находится

«ниже» слоя (поле излучается в отрицательном направлении оси z).

Исследуем оптический отклик рассматриваемой системы. Следует отметить, что каждое отдельное решение системы уравнений (20), (21) не характеризует само по себе оптического поля хаотической системы, даже если координаты частиц в пределах домена распределены хаотически, а лишь позволяет определить $\mathbf{E}_{\text{refl}}(\mathbf{R})$ для заданной квазиупорядоченной структуры. Чтобы преодолеть данную сложность, используем усреднение результатов ряда численных экспериментов для различных, созданных при помощи генератора случайных чисел, геометрий системы. Необходимое количество расчетов будем определять, исходя из требования устойчивости математического ожидания с заданной априори точностью.

5.1. Сравнение с теорией эффективной среды Максвелла-Гарнетта

Одной из наиболее часто используемых теорий эффективной среды является теория Максвелла-Гарнетта [10, 14, 19], в рамках которой эффективная диэлектрическая проницаемость нанокompозита может быть представлена в следующем виде [10, 18, 38]:

$$\tilde{\epsilon}_{\text{eff}} = \tilde{\epsilon}_m \frac{(\tilde{\epsilon} + 2\tilde{\epsilon}_m) + 2\eta(\tilde{\epsilon} - \tilde{\epsilon}_m)}{(\tilde{\epsilon} + 2\tilde{\epsilon}_m) - \eta(\tilde{\epsilon} - \tilde{\epsilon}_m)}, \tag{22}$$

где η – фактор заполнения среды частицами (отношение суммарного объема частиц ко всему объему среды). Как уже отмечалось, данный подход имеет ряд серьезных ограничений [38], связанных с использованием электростатического приближения и усреднением параметров по объему. Тем не менее в случае малых концентраций наночастиц указанный подход дает результаты, довольно хорошо согласующиеся с экспериментальными. В связи с этим представляется интересным сравнить оптический отклик хаотической композитной среды, рассчитанный в рамках предлагаемого нами подхода, с соответствующими расчетами, выполненными при помощи формулы (22). Поскольку соотношение, полученное Максвеллом-Гарнеттом, не зависит от размера составляющих наноагрегат кластеров, а эффективная диэлектрическая проницаемость среды определяется лишь фактором заполнения, проведем усреднение $\mathbf{E}_{\text{refl}}(\mathbf{R})$ из (21) не только по различным геометриям, но и по различным размерам частиц, удовлетворяющим, однако, условию длинных волн (2).

На рис.2 представлены результаты соответствующих расчетов для стеклянных пленок с различным объемным содержанием частиц. Хорошее согласие результатов, полученных в рамках предложенного метода и в рамках теории Максвелла-Гарнетта, как и следовало ожидать, имеет место при достаточно малых концентрациях наночастиц (см. рис.2,а), когда в разложении рассеянных наночастицами полей существенны лишь члены, пропорциональные k_0^2/R (см. (6)). С увеличением η возрастает роль членов, пропорциональных ik_0/R^2 и $1/R^3$. Так, к примеру, на рис.2,б среднее расстояние между центрами нановкраплений составляет $(2.2-2.4)a$, где a – радиус частиц, а отношение $(1/R^3)/(k_0^2/R) \approx 2-6$ в видимом диапазоне длин волн. При этом расхождение зависимостей растет и проявляется в изменении спектрального положения минимума отражения.

Указанные расхождения, однако, легко поддаются объяснению, исходя из следующих соображений. Положение

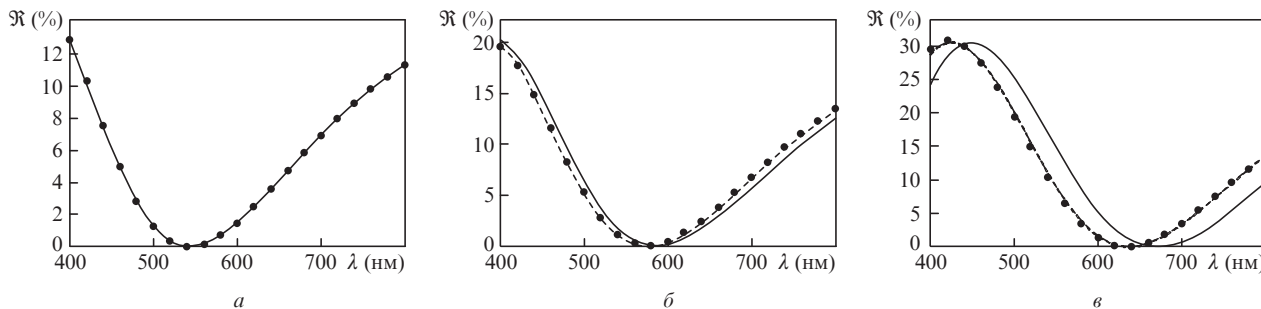


Рис.2. Отражательная способность \mathcal{R} композитной пленки толщиной $h = 180$ нм, рассчитанная в рамках предлагаемой теории (точки) и теории Максвелла-Гарнетта (сплошная и штриховая кривые), при $\eta = 0.01$ (а), $\eta = 0.15$, $h' = 177$ нм (б) и $\eta = 0.41$, $h' = 171$ нм (в). Сплошными кривыми представлены результаты расчетов для h , штриховыми – для h' . Среда-матрица – стекло с $\tilde{n}_m = 1.5$ и $n = 2.5$; угол падения внешней волны здесь и далее нормальный.

минимума по шкале длин волн определяется (с учетом сдвига фазы на π при отражении от верхней границы) условием интерференционного погашения $hm_{\text{eff}} = \lambda/2$, где h – толщина пленки, причем наилучшее согласие предложенного метода с теорией эффективной среды может быть достигнуто, если

$$hm_{\text{eff}1} = hm_{\text{eff}2}, \tag{23}$$

где $hm_{\text{eff}1,2}$ – эффективные показатели преломления пленки, рассчитанные, исходя из указанных методов. Варьируя в рамках теории Максвелла-Гарнетта толщину пленки, получим наилучшее согласие зависимостей при $h' = 177$ нм (рис.2,б) и $h' = 171$ нм (рис.2,в) (соответствующие кривые показаны на них штриховыми линиями). Отсюда следует, что среда, полученная путем интегрального усреднения параметров по объему (в рамках теории Максвелла-Гарнетта – эффективная среда), является более оптически плотной, нежели среда, содержащая хаотически распределенные нановключения, причем различие тем существенней, чем больше фактор заполнения. Действительно, известно, что отражение от единичного слоя наночастиц слабее, чем от пленки той же толщины с диэлектрической проницаемостью, рассчитанной в соответствии с (22) [39].

5.2. Сравнение с точным численным расчетом

Предложенный подход апробируем путем сравнения с точным численным решением уравнений Максвелла методом конечных элементов [23, 40]. Для этого рассмотрим спектр отражения композитной пленки с упорядоченным распределением наночастиц. Необходимость в упорядочении нановключений обусловлена сложностью метода конечных элементов, что делает его малопригодным для моделирования хаотической структуры [23]. С другой стороны, правильность полученных выражений (20), (21) с учетом всех введенных приближений можно очевидным образом подтвердить, сравнив результаты, полученные для упорядоченной нанокомпозитной системы, коль скоро последняя описывается теми же соотношениями, что и хаотическая.

На рис.3 показаны расчетные спектральные зависимости коэффициента отражения двух стеклянных пленок, в каждую из которых внедрены три упорядоченных монослоя наночастиц. Очевидно, что полученные результаты находятся в хорошем согласии со строгим решением, что подтверждает применимость и точность предложенного метода моделирования оптических свойств нанокомпо-

зитных пленок. Более того, поскольку в рамках метода конечных элементов нановключения характеризуются не микроскопическими величинами, как это имеет место в уравнении (1), а макроскопической диэлектрической проницаемостью материала, из которого они состоят, согласие расчетных данных также подтверждает верность соответствующего преобразования (5), позволяющего перейти к макроскопическому описанию как диэлектрических, так и проводящих наночастиц.

Следует отметить, что межчастичное расстояние в рассмотренных упорядоченных агрегатах таково (см. подпись к рис. 3), что в разложении рассеянного частицами поля (6) существенную роль играют члены, пропорциональные ik_0/R^2 и $1/R^3$, а также запаздывающее электродинамическое взаимодействие, которые, как следует из представленных на рис.3 результатов, адекватно учитываются в рамках предлагаемой модели. Исследование же данного композита (либо хаотического композита с таким же средним межчастичным расстоянием) в рамках теории эффективной среды Максвелла-Гарнетта заведомо будет происходить с существенной погрешностью вследствие пренебрежения указанными эффектами.

Подчеркнем, что в работах [21, 22] нами также отмечалось хорошее согласие расчетных спектров одиночных слоев наночастиц в вакууме либо на поверхности подстилающей среды с точными результатами, полученными методом конечных элементов.

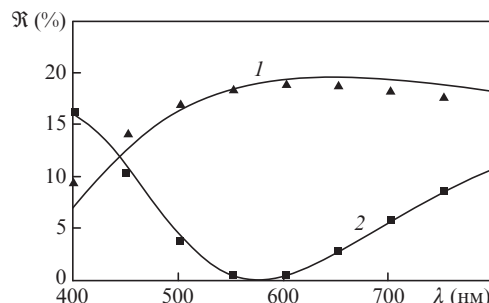


Рис.3. Отражательная способность \mathcal{R} композитной пленки с тремя внедренными упорядоченными слоями наночастиц (верхний и нижний слой расположены вплотную к границам пленки). Точками показаны результаты численного решения методом конечных элементов, сплошной кривой – расчет в рамках предлагаемого метода. Параметры системы: $h = 100$ нм, $a = 15$ нм, межчастичное расстояние внутри слоя $3a$, межслойное расстояние $4a$ (1) и $h = 180$ нм, $a = 15$ нм, межчастичное расстояние внутри слоя $4a$, межслойное расстояние $5a$ (2). Среда-матрица – стекло с $\tilde{n}_m = 1.5$ и $n = 2.5$.

5.3. Размерная зависимость оптических свойств хаотического наноагрегата

Исследуем зависимость оптического отклика рассматриваемой системы от размера наночастиц. В качестве материала частиц используем золото, дисперсионные зависимости $\tilde{\epsilon}(\omega)$ которого хорошо известны [41], а также учтем необходимые размерные поправки к диэлектрической проницаемости массивного золота, возникающие за счет ограничения длины свободного пробега электронов проводимости в нанокластере [38]. Для этого воспользуемся моделью Друде [38, 42], в рамках которой оптические постоянные малой металлической частицы могут быть записаны в следующем виде:

$$\begin{aligned} \tilde{\epsilon}'(\omega) &= \tilde{\epsilon}(\omega) + \frac{\omega_{pl}^2}{\omega(\omega + i\gamma_b)} - \frac{\omega_{pl}^2}{\omega(\omega + i\gamma'_b)}, \\ \gamma'_b &= \gamma_b + \frac{0.7v_F}{a}, \end{aligned} \tag{24}$$

где $\omega_{pl} = 1.297 \times 10^{16}$ рад/с – плазменная частота; $\gamma_b = 1.297 \times 10^{16}$ с⁻¹ – постоянная затухания массивного золота; v_F – скорость Ферми свободных электронов.

Фактор заполнения будем сохранять постоянным ($\eta = 0.2$), а радиус частиц a и их количество S в домене будем варьировать, исходя из очевидного соотношения

$$\eta = \frac{4\pi a^3 S}{3 d^2 h}.$$

В качестве среды-матрицы возьмем, в целях упрощения, вакуум.

На рис.4 представлены спектральные зависимости отражательной способности рассматриваемой композитной пленки, составленной из нанокластеров с тремя различными радиусами. Очевидно, что кроме количественного изменения кривых, связанного с увеличением абсолютного значения отражательной способности, имеет место также качественное изменение, выражающееся в смещении плазмонного пика при увеличении радиуса частиц в сторону бóльших длин волн (см. рис.5). Для объяснения данного эффекта воспользуемся формализмом эффективной поляризуемости [21, 22].

Запишем очевидное соотношение

$$d_p = \alpha_p E_{\text{eff}} = \hat{\alpha}_{p,\text{eff}} E_{\text{in}}, \tag{25}$$

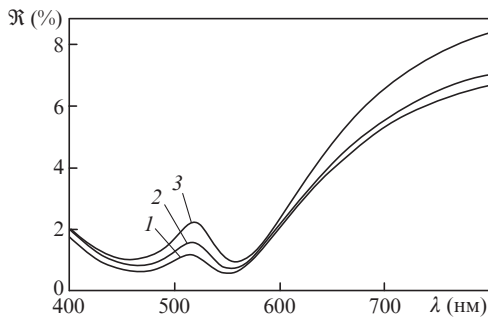


Рис.4. Отражательная способность \mathfrak{R} композитной пленки, состоящей из хаотически распределенных наночастиц золота с радиусами $a = 12$ (1), 15 (2) и 20 нм (3). Параметры агрегата: $h = 200$ нм, $\eta = 0.2$, $\tilde{n}_m = 1$.

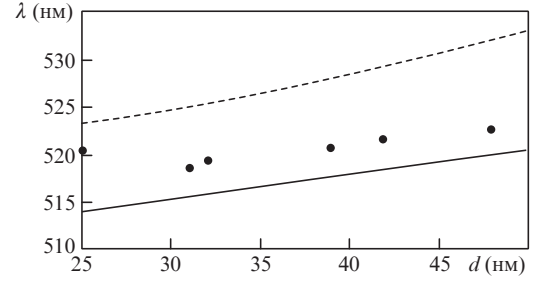


Рис.5. Положение плазмонного пика в системе наночастиц золота в зависимости от их диаметра. Параметры агрегата: $h = 200$ нм, $\eta = 0.2$, $\tilde{n}_m = 1$. Сплошная кривая – расчет в рамках предлагаемого метода, штриховая кривая – расчет по интерполяционной функции, полученной в [38], точки – экспериментальные данные [42].

где d_p – дипольный момент нанокластера. Из формул (20) и (25) при $\tilde{n}_m = 1$ получим следующее выражение для эффективной поляризуемости частиц i -го слоя:

$$\begin{aligned} \hat{\alpha}_{pi,\text{eff}} &= \frac{\alpha_p}{1 - \alpha_p \hat{A}_p} \\ &\times \left[\exp(ik_0 r_i) + \alpha_p \sum_{j=1, j \neq i}^S \frac{E_{j,\text{eff}}(r_j)}{|E_{\text{in}}(0)|} \hat{C}_p^\pm(r_i - r_j) \right]. \end{aligned} \tag{26}$$

При этом зависимость величины $(\tilde{\epsilon} - 1)/(\tilde{\epsilon} + 2)$ (входящей в (5) и определяющей поляризуемость α_p кластера) от частоты имеет, согласно экспериментальным данным [41], ярко выраженный резонансный характер и может быть аппроксимирована резонансной функцией частоты. В результате этого поляризуемость принимает вид:

$$\alpha_p = a^3 \left(\frac{A}{\omega_0 - \omega + i\Gamma} \right), \tag{27}$$

где ω_0 – резонансная частота; A и Γ – амплитудная и релаксационная константы. Таким образом, выражение (26) преобразуется к следующему виду:

$$\begin{aligned} \hat{\alpha}_{pi,\text{eff}} &= \frac{Aa^3}{\omega - \omega'_0 + i\Gamma'} \\ &\times \left[\exp(ik_0 r_i) + \alpha_p \sum_{j=1, j \neq i}^S \frac{E_{j,\text{eff}}(r_j)}{|E_{\text{in}}(0)|} \hat{C}_p^\pm(r_i - r_j) \right], \end{aligned} \tag{28}$$

где $\omega'_0 = \omega_0 - Aa^3 \text{Re}[\hat{A}_p]$ – смещенная резонансная частота; $\Gamma' = \Gamma - Aa^3 \text{Im}[\hat{A}_p]$. Таким образом, частота (и соответственно длина волны) плазмонного резонанса будет изменяться пропорционально изменению радиуса частиц. Также очевиден рост амплитуды рассеянного поля, пропорционального эффективной поляризуемости частиц.

Следует подчеркнуть, что точный вид данных зависимостей будет определяться решением системы уравнений (20)–(28), видом интерполяционной функции (27) и вкладом размерной поправки (24), а приведенные соображения имеют пояснительный характер. Следует также отметить, что наиболее часто применяемые теории эффективной среды, такие как теории Максвелла-Гарнетта, Клаузиуса–Мосотти и др. [38], учитывают лишь фактор заполнения, не принимая во внимание размеры частиц.

Зависимость положения плазмонного пика от размера кластеров, неоднократно исследованная экспериментально [38, 42, 43], а для случая одной частицы – теорети-

чески, была предсказана в рамках известной теории Ми [17, 18]. На рис.5 приведена зависимость положения плазмонного пика, рассчитанная в рамках предлагаемого метода (сплошная линия), а также экспериментальные данные (точки), полученные в работе [42]. Отметим, что длины волн, соответствующие положению плазмонных пиков частиц золота различного радиуса, определенные экспериментально разными авторами, весьма различны. К примеру, в обзоре [38] проанализировано несколько десятков статей, посвященных данному вопросу, и показано, что диаметр частицы, соответствующий пику на той или иной длине волны, может варьироваться от работы к работе в 1.5–1.8 раз. Подобный разброс, по мнению авторов обзора, а также ряда проанализированных работ, обусловлен полидисперсностью и полиморфизмом исследованных кластеров, что, в свою очередь, вызвано спецификой получения металлических наночастиц соответствующих размеров. При этом наночастицы, обладающие формой, наиболее близкой к сферической, а также высокой степенью монодисперсности, удалось получить именно в работе [42], с результатами которой и имеет смысл сравнивать расчетные зависимости. На рис.5 приведена также интерполяционная зависимость (штриховая линия), полученная в [38] путем усреднения совокупных экспериментальных результатов 15 работ, причем эта кривая, ввиду указанных выше причин (полидисперсность исследованных коллоидов и отклонение формы коллоидных частиц от сферической), расходится как с результатами [42], так и с расчетной кривой, построенной в рамках предложенной нами модели. Следует отметить, что данное расхождение не говорит о неверности нашего подхода, поскольку расчеты проводились нами для монодисперсных систем из идеально сферических частиц и, как видно из рис.5, находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными [42], где, как уже было отмечено ранее, влияние полиморфизма и полидисперсности было значительно снижено.

6. Заключение

Итак, в настоящей работе нами предлагается микроскопическая теория эффективной среды, позволяющая исследовать композитные нанобразования различной степени упорядоченности. Предложенный подход дает возможность рассчитывать оптические характеристики плотных агрегатов, в которых существенны эффекты взаимодействия частиц, не являющихся ближайшими соседями. При этом, поскольку предлагаемый метод трактует гетерогенную среду микроскопически, возможен учет индивидуальных особенностей наночастиц, таких как форма, размер и др. Показано, что при малых концентрациях наночастиц результаты теории Максвелла-Гарнетта хорошо согласуются с результатами расчетов в рамках предлагаемого метода (см. рис.2,а). По мере увеличения концентрации наночастиц расхождение в результатах увеличивается, поскольку усреднение параметров в рамках интегральной теории дает завышенные значения эффективной оптической плотности пленки. Сравнение результатов предложенного подхода с данными точного численного расчета для упорядоченного наноагрегата демонстрирует их хорошее согласие. Исследованная зависимость оптического отклика композитной пленки от размера внедренных ме-

таллических наночастиц также хорошо согласуется с экспериментальными данными.

1. ShalaeV.M., Wenshan Cai, Uday K. Chettiar, et al. *Opt. Lett.*, **30**, 3356 (2005).
2. Smith D.R., Pendry J.B. *J. Opt. Soc. Am. B.*, **23**, 391 (2006).
3. Agranovich V.M., Shen Y.R., Baughman R.H., et al. *Phys. Rev. B.*, **69**, 165112 (2004).
4. Гадо́мский О.Н., Шалин А.С. *ЖЭТФ*, **132**, 870 (2007).
5. Li Z.M., Liu H.J., Ye J.T., et al. *Appl. Phys. A*, **78**, 1121 (2004).
6. Liu X., Pichler T., Knupfer M., et al. *Phys. Rev. B*, **66**, 045411 (2002).
7. Гадо́мский О.Н., Шалин А.С. *Физика металлов и металловедение*, **101**, 462 (2006).
8. Grigorenko A.N., Geim A.K., Gleeson H.F., et al. *Nature*, **438**, 335 (2005).
9. Zhang S., Fan W., Panoiu N.C., et al. *Phys. Rev. Lett.*, **95**, 137404 (2005).
10. Сухов С.В. *Квантовая электроника*, **35**, 741 (2005).
11. Genet C., Ebbesen T.W. *Nature*, **445**, 39 (2007).
12. Alu A., Engheta N. *Phys. Rev. E*, **72**, 016623 (2005).
13. Garcia de Abajo F.J., Gomez-Santos G., Blanco L.A., et al. *Phys. Rev. Lett.*, **95**, 067403 (2005).
14. Maxwell-Garnett J.C. *Philos. Trans. R. Soc.*, **A203**, 385 (1904).
15. Шалин А.С. *ЖПС*, **73**, 641 (2006).
16. Ораевский А.Н., Проценко И.Е. *Квантовая электроника*, **31**, 252 (2001).
17. Mishchenko M.I., Travis L.D., Lacis A.A. *Scattering, Absorption and Emission of Light by Small Particles* (Cambridge: Cambridge Univ. Press, 2002).
18. Борен К., Хафмен Д. *Поглощение и рассеяние света малыми частицами* (М.: Мир, 1986).
19. Моисеев С.Г., Пашина Е.А., Сухов С.В. *Квантовая электроника*, **37**, 446 (2007).
20. Шалин А.С. *Изв. вузов. Сер. Физика*, **49**, 3 (2006).
21. Шалин А.С., Моисеев С.Г. *Оптика и спектроскопия*, **106**, 1029 (2009).
22. Шалин А.С. *Письма в ЖЭТФ*, **90**, 279 (2009).
23. Arfken G.B., Weber H.J. *Mathematical Methods for Physicists* (New York: Acad. Press, 1995).
24. Taflove A., Hagness S.C. *Computational Electrodynamics: The Finite-Difference Time-Domain Method* (Boston: Artech House, 2000).
25. Prather D.W., Shi S. *J. Opt. Soc. Am. A.*, **16**, 1131 (1999).
26. Yurkin M.A., Maltsev V.P., Hoekstra A.G. *J. Quant. Spectr. & Rad. Transf.*, **106**, 546 (2007).
27. Sukhov S., Haefner D., Dogariu A. *Phys. Rev. E*, **77**, 066709 (2008).
28. Борн М., Вольф Э. *Основы оптики* (М.: Наука, 1973).
29. Khlebtsov B.N., Melnikov A.G., Zharov V., et al. *Nanotechnol.*, **17**, 1437 (2006).
30. Sakoda K. *Optical Properties of Photonic Crystals* (Berlin: Springer, 2005).
31. Sukhov S.V., Krutitsky K.V. *Phys. Rev. B*, **65**, 115407 (2002).
32. Борн М., Кунь Х. *Динамическая теория кристаллических решеток* (М.: ИЛ, 1958).
33. Poppe G.P.M., Del Sole R., Manghi F. *Phys. Rev. B*, **44**, 1825 (1991).
34. Draine B.T., Flatau P.J. *J. Opt. Soc. Am. A*, **11**, 1491 (1994).
35. Poppe G.P.M., Wijers C.M.J., Silfhout A. *Phys. Rev. B*, **44**, 7917 (1991).
36. Wijers C.M.J., Poppe G.P.M. *Phys. Rev. B.*, **46**, 7605 (1992).
37. Moroz A. *Phys. Rev. B*, **66**, 115109 (2002).
38. Хлебцов Н.Г. *Квантовая электроника*, **38**, 504 (2008).
39. Milton G.W. *The Theory of Composites* (Cambridge: Cambridge Univ. Press, 2004).
40. COMSOL Multiphysics 3.4, COMSOL AB, Stockholm, Sweden; <http://www.comsol.com/products/multiphysics/>.
41. Johnson P.B., Christy R.W. *Phys. Rev. B*, **6**, 4370 (1972).
42. Andreev D., Sau T.K., Goia D.V. *Colloid Interface Sci.*, **298**, 742 (2006).
43. Богатырев В.А., Дыкман Л.А., Хлебцов Б.Н. и др. *Оптика и спектроскопия*, **96**, 139 (2004).