

银微粒——透明介质组成的非均匀介质的 光学和光谱特性的等效洛伦兹振子理论描述

张春平 张光寅 王 淳
(南开大学物理系)

提 要

本文利用等效洛伦兹振子模型导出了银微粒——透明介质组成的非均匀介质的光学和光谱特性的表示式,它具有简单、物理意义明显以及能直接确定吸收带的位置等优点。利用等效洛伦兹振子模型计算的银微粒——透明介质系统的透射光谱与实验测量的透射光谱相一致。

由贵金属微粒与透明介质组成的非均匀介质的光学和光谱特性曾被广泛地研究过^[1~4]。当金属微粒的尺寸小于波长的1/20时,超微粒金属对光的散射作用可以忽略。这时,光波与含有金属微粒的透明介质的相互作用可以认为是光波与金属微粒和透明介质组成的非均匀介质的相互作用,在银微粒含量不高的情况下,可以用Maxwell-Garnett^[5]有效介质理论来分析这种非均匀介质的光学和光谱特性。但是,这种方法计算繁琐^[3,6],且有效介电函数 $\tilde{\epsilon}(\omega)$ 中的 $\tilde{\epsilon}_r(\omega)$ 和 $\tilde{\epsilon}_i(\omega)$ 表示式^[6]的物理意义既不明显直观又不能直接确定吸收带的位置,必须再逐点代入银的介电函数的实验数据,经计算后方可得知吸收带的位置。

一、等效洛伦兹振子

研究物质的光吸收过程严格说来必须用量子理论,但由于量子理论方法比较复杂和欠直观,一般情况下,人们采用较为简单而直观的洛伦兹电子论。用阻尼振子模型描写在电磁波影响下的被激发原子内的带电粒子产生受迫振荡,物质对光的吸收可视为是这种振子的阻尼振荡产生的结果。人们把这种振子称为洛伦兹振子。物质的介电函数的实部 ϵ_r 和虚部 ϵ_i 与其折射率 n ,消光系数 k 以及洛伦兹振子诸参量的关系为^[7]

$$\epsilon_i = 2nk = \sum_j \frac{(2\pi N_0 e^2 f_j / m) \gamma_j}{(\omega_j^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 \gamma_j^2}, \quad (1)$$

$$\epsilon_r = n^2 - k^2 = 1 - \sum_j \frac{(2\pi N_0 e^2 f_j / m) (\omega_j^2 - \omega^2)}{(\omega_j^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 \gamma_j^2}, \quad (2)$$

式中 N_0 为单位体积中的电子数, e 和 m 为电子的电荷和有效质量, ω_j 、 γ_j 和 f_j 分别为第 j 个振子的共振频率,阻尼常数和振子强度。由于介电函数的虚部表示吸收的大小,因此公式(1)的物理意义十分明显,在 $\omega = \omega_j$ 时,出现共振,吸收最大,吸收带的中心频率为 ω_j 。在文献[3]中,虽然提出了利用洛伦兹振子来描述金属的介电函数,但没有给出利用洛伦兹振子描写非均匀介质的介电函数表示式,也没有给出与实验相比较的结果。

收稿日期: 1984年5月12日; 收到修改稿日期: 1984年10月12日

下面我们将利用洛伦兹振子描述金属非均匀介质的介电函数的表示式, 以稀释显影全息片中的银颗粒与明胶组成的非均匀介质^[6]为例进行计算, 并和实验结果作比较。

金属银的介电函数由两部分组成: 一是类自由电子的贡献, 二是束缚电子的带间跃迁的贡献, 可用多振子拟合来表示^[7]。因此, 银的介电函数可以写成^[8~11]

$$\varepsilon = \varepsilon_{\infty} + \frac{\omega_p}{\omega^2 + i(\omega/\tau)} + \sum_j \frac{\omega_p^2 f_j}{(\omega_j^2 - \omega^2 - i\omega\gamma_j)}, \quad (3)$$

式中 $\omega_p = (4\pi N e^2 / M)^{1/2}$ 为银的等离子体振荡频率, τ 为银中自由电子的平均寿命, ε_{∞} 为甚高频时正离子实背景的介电常数^[10]。设本文将讨论的可见区和近红外区的光谱特性主要受银的第一带间跃迁*的影响, 其它更高能量的跃迁的影响可忽略不计。于是, 银的介电函数可近似写为

$$\varepsilon = \varepsilon_{\infty} + \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i(\omega/\tau)} + \frac{\omega_p^2 f_1}{(\omega_1^2 - \omega^2 - i\omega\gamma_1)}, \quad (4)$$

式中 f_1 , ω_1 和 γ_1 为第一带间跃迁的洛伦兹振子的振子强度, 共振频率和阻尼常数。根据非均匀介质的复介电函数 $\tilde{\varepsilon}(\omega)$, 并考虑到(4)式得到

$$\tilde{\varepsilon}(\omega) = n_0^2 + \frac{3n_0 q \{ (\varepsilon_{\infty} - n_0^2) [\omega^2 + i(\omega/\tau)] (\omega_1^2 - \omega^2 - i\omega\gamma_1) - \omega_p^2 (\omega_1^2 - \omega^2 - i\omega\gamma_1) + \omega_p^2 f_1 [\omega^2 + i(\omega/\tau)] \}}{A [\omega^2 + i(\omega/\tau)] (\omega_1^2 - \omega^2 - i\omega\gamma_1) + B \{ f_1 [\omega^2 + i(\omega/\tau)] - (\omega_1^2 - \omega^2 - i\omega\gamma_1) \}}, \quad (5)$$

式中 $A = \omega_{\infty} + 2n_0^2 - q\varepsilon_{\infty} + qn_0^2$, $B = (1-q)\omega_p^2$, 其它有关参量取以下数值^[8, 11~13] $\hbar\omega_p = 7.5 \text{ eV}$, $\hbar\omega_1 = 4 \text{ eV}$, $f_1 = 0.05$, $(\hbar/\tau) \doteq 0.1 \text{ eV}$, $\hbar\gamma_1 = 0.2 \text{ eV}$, $n_0 = 1.5$, $\varepsilon_{\infty} = 2$ 和 $q \ll 1$ 。再利用 $f_1 B \ll H\omega_1^2$, $f_1 + 1 \doteq 1$ 的近似可以得到

$$\tilde{\varepsilon}(\omega) = n_0^2 - \frac{3n_0^2 q \{ (\omega_{\infty} - n_0^2) [\omega^2 + i(\omega/\tau)] - \omega_p^2 \}}{A [\omega_0^2 - \omega^2 - i(\omega/\tau)]} + \frac{3n_0^2 q \omega_p^2 f_1}{A (\omega_1^2 - \omega^2 - i\omega\gamma_1)} - \frac{3n_0^2 q \omega_p^2 f_1 \omega_0^2}{A [\omega_0^2 - \omega^2 - i(\omega/\tau)] (\omega_1^2 - \omega^2 - i\omega\gamma_1)}, \quad (6)$$

$$\omega_0^2 = (B/A) = (1-q)\omega_p^2 / (\varepsilon_{\infty} + 2n_0^2 - q\varepsilon_{\infty} + qn_0^2)。$$

(6)式中的第一项为常数项, 即明胶对有效介电函数的贡献, 第二项为共振频率等于 ω_0 的等效洛伦兹振子对 $\tilde{\varepsilon}(\omega)$ 的贡献, 第三项为对应第一带间跃迁的洛伦兹振子对 $\tilde{\varepsilon}(\omega)$ 的贡献, 第四项为上述的两个洛伦兹振子相互作用项对 $\tilde{\varepsilon}(\omega)$ 的贡献。

将(6)式有理化并分为实部和虚部即可得到有效介质的复介电函数 $\tilde{\varepsilon}(\omega)$ 的实部 $\tilde{\varepsilon}_r(\omega)$ 和虚部 $\tilde{\varepsilon}_i(\omega)$ 为

$$\tilde{\varepsilon}_r(\omega) = n_0^2 + \frac{3n_0^2 q (\varepsilon_{\infty} - n_0^2)}{A} + \frac{9n_0^4 q \omega_p^2 (\omega_0^2 - \omega^2)}{A^2 [(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + (\omega/\tau)^2]} + \frac{3n_0^2 q \omega_p^2 f_1 (\omega_0^2 - \omega^2)}{A [(\omega_1^2 - \omega^2) + (\omega\gamma_1)^2]} - \frac{3n_0^2 q \omega_p^4 f_1 (1-q) [(\omega_0^2 - \omega^2) (\omega_1^2 - \omega^2) - (\omega^2 \gamma_1 / \tau)]}{A^2 [(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + (\omega/\tau)^2] [(\omega_1^2 - \omega^2) + (\omega\gamma_1)^2]},$$

$$\tilde{\varepsilon}_i(\omega) = \frac{9q n_0^4 \omega_p}{A^2 [(\omega_0^2 - \omega^2) + (\omega/\tau)^2]} + \frac{3n_0^2 q \omega_p^2 f_1 \omega \gamma_1}{A [(\omega_1^2 - \omega^2) + (\omega\gamma_1)^2]} - \frac{3n_0^2 q \omega_p^4 f_1 \omega (1-q) [(\omega_0^2 - \omega^2) \gamma_1 + (\omega_1^2 - \omega^2) / \tau]}{A^2 [(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + (\omega/\tau)^2] [(\omega_1^2 - \omega^2) + (\omega\gamma_1)^2]} \cdot$$

(8)

* 银的第一带间跃迁包括由费米面到高的空带的跃迁和由较低的满带到费米面的跃迁, 其对应的能量约为 $\hbar\omega_1 = 4 \text{ eV}$ 。

由(7)和(8)式可知, $\tilde{\epsilon}_r(\omega)$ 和 $\tilde{\epsilon}_i(\omega)$ 都以洛伦兹振子的形式来表示, 因此其物理意义直观明显。有效介电函数的虚部决定了介质的吸收特性。(8)式中的第一项代表共振频率为 ω_0 的等效洛伦兹振子的贡献, 它表示银中的自由电子的作用和周围介质共同引起的吸收, 由(6)式可知等效洛伦兹振子的共振频率 ω_0 由银中的自由电子气的等子体振荡频率 ω_p , 填充因子 q , ϵ_∞ 和周围介质的折射率所决定。根据使用的周围介质的折射率 n_0 和银的已知参量 ϵ_∞ , q 和 ω_p 就可由(6)式立即得出吸收带中心频率的数值, 其吸收的大小与填充因子 q 成正比。第二项代表银中束缚电子带间跃迁所对应的共振频率为 ω_1 的洛伦兹振子的贡献, ω_1 是由带间跃迁之间的能量差所决定。第三项代表上述的两个洛伦兹振子的相互作用项对吸收的贡献, 其大小取决于两个洛伦兹振子的共振频率间距 $|\omega_1 - \omega_0|$ 。第二项和第三项的大小与填充因子 q 和带间跃迁的振子强度成正比。

二、结果和讨论

稀释显形全息片是具有高的衍射效率, 低的散射噪声和良好的光稳定性的新的全息介质^[6], 它是一种有代表性的非均匀介质。我们以稀释显影全息片为例来进行理论计算与实验结果的比较是有实际意义的。

利用表示式(8)我们计算了 $d=5\mu\text{m}$ 时, 不同 q 值下的稀释显影全息片的透射光谱和折射率分别示于图1*和图2中。

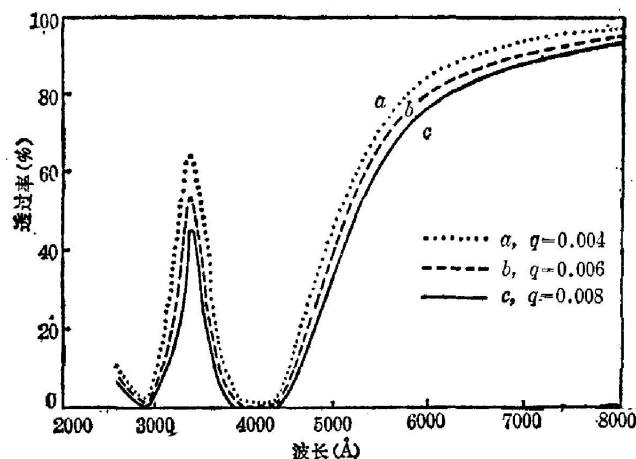


图 1

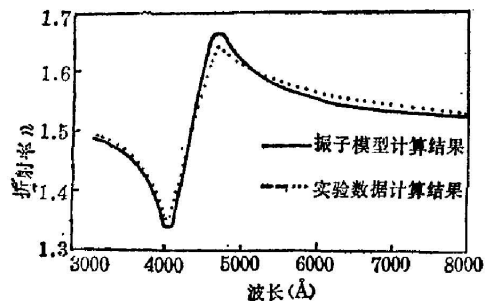


图 2

由图1可看出, 波长为 3000Å 左右的吸收带对应于银中束缚电子的第一带间跃迁。 $4000\sim 4500\text{Å}$ 的吸收带则是等效洛伦兹振子产生的吸收。当 $q \ll 1$, 并取 $\epsilon_\infty=2$, $\omega_p=7.5\text{eV}$, $n_0=1.5$, 由(6)式计算得到的等效洛伦兹振子的共振频率 ω_0 近似为 2.92eV , 对应波长为 4240Å 。

利用等效洛伦兹振子计算的当 $q=0.006$, $d=5\mu\text{m}$ 时对应不同 n_0 值的透过率曲线如图3**所示。随着 n_0 的增大, 吸收带移向长波。这也可由(6)式直接看出来, 因为 n_0 出现在(6)式的分母中, 当 n_0 增大时, 共振频率 ω_0 移向低频。

* 与文献[6]中图4非常相似。

** 与文献[6]中图6非常相似。

图 4 中示出了稀释显影全息片的透射光谱随乳胶层厚度的变化*。比较图 1 和图 4 可

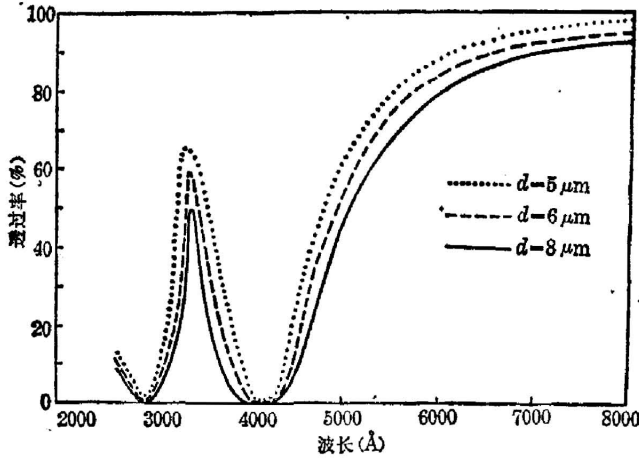


图 3

可看出, 等效洛伦兹振子理论的计算结果与测量结果是基本一致的。在 $4000 \sim 4500 \text{ \AA}$ 的区域有一个宽而强的透过率凹陷, 即强的吸收带。因为明胶在整个可见区是透明的。所以这是由等效洛伦兹振子产生的。在 3000 \AA 左右的吸收带是银中束缚电子的第一带间跃迁产生的。

由等效洛伦兹振子计算的透射光谱随的变化与随 q 或 d 的变化看起来是相似的, 但变化规律却有本质的区别。透射光谱的下凹区(即吸收带)的中心位置基本上与 q (或 d) 的增减无关, 这可以由 (6) 式看出, 在 $q \ll 1$ 时, q 对 ω_0 的影响是很小的, q 和 d 的增减仅影响透过率的大小。而周围介质的折射率 n_0 变化除了影响透过的大小外, 还使吸收带的中心频率位置发生变化,

由 (6) 式可看出 ω_0 随 n_0 增加而增大, 吸收带向长波移动。这种奇特的现象, 我们已在实验上做了证实^[6]。由图 1 和图 3~5 还可看出, q 、 n_0 和 d 值的变化都不会影响 3000 \AA 左右的吸收带的位置的变化, 因为它对应银中的第一带间跃迁, 所以频率值不受 n_0 、 q 和 d 的影响。但 q 和 d 的变化会影响这个吸收带的强度的变化。

前面我们曾指出, 我们在振子理论计算中, 仅仅用了一个强的最靠近等效洛伦兹振子共振频率的第一带间跃迁。第一带间跃迁对应的能量为 4 eV 。从 (8) 式可看出当等效洛伦兹振子共振频率 ω_0 (在我们所考虑的问题中 ω_0 为 4200 \AA) 与第一带间跃迁频率 (3000 \AA) 的频率差较大, 两个洛伦兹振子的相互作用项的影响较小, 在 $\tilde{\epsilon}_i(\omega)$ 的第一项(等效洛伦兹振子)中, 不包括第一带间跃迁的参量诸如 f_1 、 ω_1 和 γ_1 等, 所以等效洛伦兹振子引起的吸收带受

* 与文献[6]中图 5 非常相似。

知, 增加 q 值与增加乳胶层厚度对透射光谱影响是类似的。因为增加乳胶层厚度等效于增加了总的银含量。

为了验证利用等效洛伦兹振子理论计算的稀释显影全息片的光谱特性的正确性, 我们将利用等效洛伦兹振子计算的透射光谱与分光光度计测量的透射光谱以及银的介电函数的实验数据计算结果三者进行比较(如图 5 所示)。

由图 5 中示出的三条透射光谱

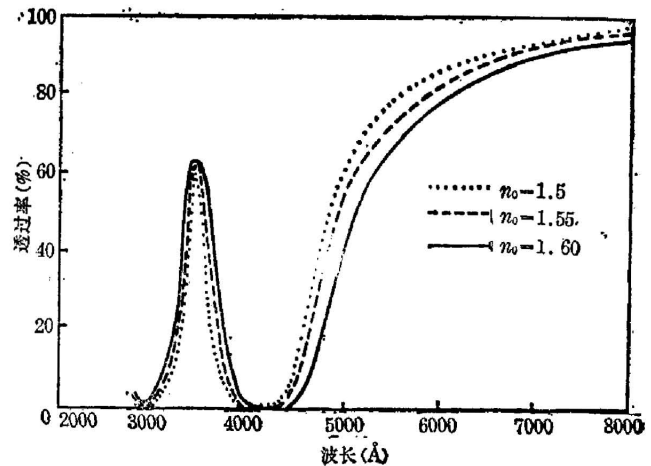


图 4

第一带间跃迁的影响很小。

另外我们在利用 (3) 式的计算中也曾引入能量高于第一带间跃迁的第二个振子以考查其它振子对等效洛伦兹振子产生的吸收带的影响, 计算结果表明, 第二个振子的引入仅改变紫外区的光谱特性而对可见区没有大的影响, 因此, 我们使用一个振子来计算银微粒——透明介质系统的可见—近红外区的光谱特性是适宜的。

我们利用等效洛伦兹振子理论计算的一些非均匀介质的透射光谱也与测量的银微粒——玻璃^[4]和银微粒——水^[14]的透射光谱相一致。在可见区, 明胶与无色玻璃或水的差别仅仅在于折射率上有所不同, 其差别仅是由等效洛伦兹振子引起的吸收带的位置有所变化。

总之, 利用等效洛伦兹振子理论计算的银微粒——透明介质体系的光学与光谱特性具有简单直观和物理意义明显等优点。理论与实验结果的一致性说明这种理论的正确性。

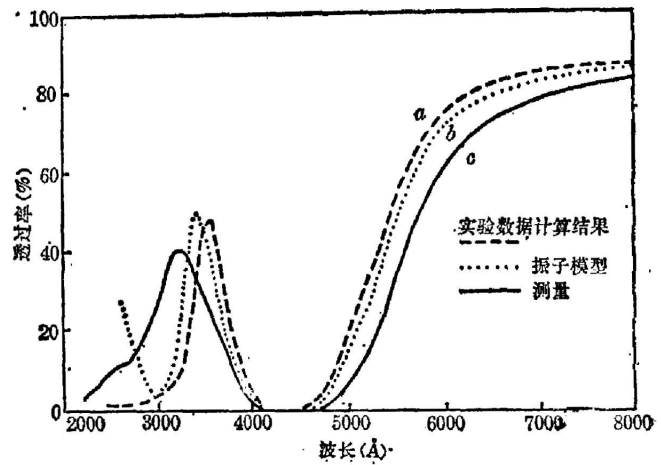


图 5

参 考 文 献

- [1] C. G. Granqvist; *Phys. Rev. (B)*, 1977, **16**, No. 8 (Oct), 3513.
- [2] J. P. Marton; *Phys. Rev. (B)*, 1971, **4**, No. 2 (Jul), 271.
- [3] J. P. Marton, B. D. Jordan; *Phys. Rev. (B)*, 1977, **15**, No. 4 (Feb), 1719.
- [4] U. Keribig *et al.*; *Z. Physik.*, 1969, **224**, 307.
- [5] J. C. Maxwell-Garnett; *Phil. Trans. Roy. Soc. London*, 1904, **203**, 385, 1906, V. 205, 237.
- [6] 张春平等; 《光学学报》, 1984, **4**, No. 5 (May), 438.
- [7] T. S. 莫斯, 《半导体光学性质》, (上海科学技术出版社, 1958).
- [8] R. M. Morgan, D. W. Lynch; *Phys. Rev.*, 1968, **172**, No. 3 (Aug), 628.
- [9] P. B. Johnson, R. W. Christy; *Phys. Rev. (B)*, 1972, **6**, No. 12 (Dec), 4370.
- [10] H. Ehrench, H. R. Philipp; *Phys. Rev.*, 1962, **128**, No. 4 (Nov), 1622.
- [11] C. 基泰尔; 《固体物理导论》, (科学出版社, 1979), 318.
- [12] H. G. Craighead; *Optic Letter*, 1980, **5**, No. 5 (May), 245.
- [13] G. C. Papavassiliou; *Prog. Solid State Chem.*, 1979, **12**, No. 3/4, 185.
- [14] R. B. Chester *et al.*; *J. Appl. Phys*, 1971, **42**, No. 7 (Jul) 2818.

The description of optical and spectral properties of inhomogenous media consisted of ultrafine silver particles-transparent media with aid of the theory of effective Lorentz oscillator

ZHANG CHUNPING ZHANG GUANYIA AND WANG CHUN

(Department of Physics, Nankai University, Tianjin)

(Received 12 May 1984; revised 12 October 1984)

Abstract

The expressions of optical and spectral properties of inhomogenous media consisted of ultrafine silver particles-transparent media have been derived using the effective Lorentz oscillator. The expressions have many advantages, such as simplicity, obvious physics significance, and direct determination of the position of the absorption band. Transmission spectra of ultrafine silver particles-transparent media calculated by effective Lorentz oscillator are in agreement with the measured transmission spectra.