

## ВЛИЯНИЕ ЭФФЕКТА ПРОСТРАНСТВЕННОЙ ДИСПЕРСИИ НА ПЛАЗМОННЫЙ РЕЗОНАНС В НАНОЧАСТИЦАХ СЕРЕБРА

И. В. Лопушенко<sup>1,2</sup>, Т. Wriedt<sup>3</sup>, И. Н. Завестовская<sup>2,4</sup>

*С использованием модифицированного метода дискретных источников решена задача расчета плазмонных спектров характеристических потерь энергии электронами при взаимодействии с серебряными наночастицами с размером от 2 до 8 нанометров. Выполнено сравнение рассчитанных спектров с экспериментальными данными, подтверждающими существенное влияние эффектов пространственной дисперсии. Обсуждается важность учета данного фактора при анализе свойств плазмонных наночастиц для использования в биосенсорике и биомедицине.*

**Ключевые слова:** наночастицы, плазмоники, электронная спектроскопия EELS, пространственная дисперсия, нелокальность, дискретные источники.

*Введение.* В настоящее время задачи наноплазмоники вызывают большой интерес в связи с их широким применением в целом ряде научно-технических областей, в том числе, в биомедицине, сенсорике и разработке нанолазеров [1–4]. При этом естественным образом возникает потребность в проведении корректного моделирования свойств плазмонных структур на основе строгих теоретических подходов, допускающих эффективную численную реализацию. Многообразие существующих вычислительных методов для решения задач классической электродинамики на основе уравнений Максвелла позволяет без труда получать требуемые результаты с высокой степенью точности для частиц и структур достаточно больших размеров, превышающих десятков

<sup>1</sup> МГУ им. М. В. Ломоносова, физический факультет, 119991 Россия, Москва, Ленинские горы, 1; e-mail: lopushenko.ivan@physics.msu.ru.

<sup>2</sup> НИЯУ «МИФИ», 115409 Россия, Москва, Каширское ш., 31.

<sup>3</sup> Leibniz Institute for Materials Engineering IWT, 28359 Germany, Bremen, Badgasteiner Straße 3.

<sup>4</sup> ФИАН, 119991 Россия, Москва, Ленинский пр-т, 53; e-mail: zavestovskayain@lebedev.ru.

нанометров. Однако экспериментально установлено, что при уменьшении размеров частиц до масштабов порядка 1 нанометра их свойства начинают существенно отличаться от модельных [5–9]. Так, в недавней работе [9] показано, что наблюдаемый для наночастиц серебра сдвиг плазмонного резонанса в высокоэнергетичную область хорошо проявляется лишь в спектрах неупругого рассеяния электронов, однако не наблюдается в оптических спектрах. Кроме того, отмечается, что имеющийся в литературе набор теоретических методов описания данного эффекта весьма обширен, но не позволяет полностью и последовательно описать данный эффект. В частности, в работе [5] указанный высокочастотный сдвиг плазмонного резонанса объясняется, формально учитывая квантово-размерный эффект для электронов в потенциальной яме с бесконечно высокими стенками, что представляется весьма грубым приближением для малых частиц из плазмонных металлов, внедренных в твердотельную матрицу. В более последовательном описании, предложенном в работе [8], удается непротиворечиво теоретически описать изменения плазмонных свойств наночастиц серебра, внедренных в матрицу нитрида кремния, с изменением их размера, однако хорошее согласие теории и эксперимента наблюдается лишь в диапазоне размеров наночастиц от 20 до 10 нанометров. Следует учесть, что при размерах частиц менее 10 нм начинают проявляться эффекты пространственной дисперсии, также называемые эффектами пространственной нелокальности (ЭНЛ) [2, 8]. Поскольку моделирование данных структур с помощью подходов, основанных исключительно на квантовой теории, таких как Time-Dependent Density Functional Theory (TDDFT), является весьма трудоемким, представляет интерес разработка и реализация высокопроизводительных подходов, позволяющих учесть ЭНЛ в рамках системы уравнений Максвелла. Одним из таких подходов является полуаналитический метод дискретных источников (МДИ), позволяющий в общем случае рассматривать частицы несферической формы в слоистых средах [10]. В настоящей работе на его основе решена задача возбуждения серебряных наночастиц в однородной диэлектрической среде электронным пучком с учетом ЭНЛ и впервые проведено сравнение результатов с экспериментальными данными.

Наряду с оптической спектроскопией, широко распространенным способом экспериментального анализа плазмонных структур является Electron Energy-Loss Spectroscopy (EELS). Одним из его ключевых преимуществ является высокое пространственное разрешение, позволяющее изучать свойства отдельных частиц с размерами вплоть до 1 нм [9, 11]. Мы будем рассматривать задачу, в которой траектория релятивистского электрона с энергиями в диапазоне от 50 до 300 кэВ проходит вблизи поверхности частицы,

не пересекая ее. Форму частицы без ограничения общности будем считать сферической, а в качестве плазмонного материала выберем серебро. Исходя из предположения что электрон представляет собой точечный равномерно движущийся заряд, нетрудно записать формулы для электромагнитного поля электрона в среде [11–13]. Располагая этими данными, можно поставить классическую задачу дифракции электромагнитного поля на частице в диэлектрической среде для уравнений Максвелла, решением которой будет являться рассеянное поле [12]. Предполагая также, что потери энергии электрона при взаимодействии с частицей малы ( $\sim 0.5\text{--}50$  эВ) по сравнению с исходной кинетической энергией, появляется возможность выразить спектр потерь энергии  $P(\omega)$  [11–13].

*Используемая модель.* Классическая постановка задачи дифракции электромагнитного поля для установившихся колебаний предполагает, что в среде распространяются поперечные ( $\text{div}\mathbf{E} = 0$ ) электромагнитные волны и выполняются хорошо известные материальные уравнения, к которым относится закон Ома, который в дифференциальной форме можно записать в следующем виде:

$$\mathbf{J} = \sigma(\mathbf{r}, \mathbf{r}')\mathbf{E}, \quad \sigma(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sigma(\mathbf{r})\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'), \quad (1)$$

где  $\mathbf{J}$  – плотность электрического тока,  $\sigma$  – удельная электрическая проводимость среды,  $\delta$  – дельта-функция.

Решение задачи дифракции электромагнитного поля с использованием уравнения (1) без учета пространственной дисперсии в среде не позволяет корректно предсказывать плазмонный отклик наноструктур нанометровых масштабов [6–8], в связи с чем возникает необходимость в модификации постановки задачи. С этой целью необходимо привлечь дополнительные физические соображения, позволяющие учесть особенности поведения электронного газа в среде. Подходящей теорией является электронная теория Друде–Зоммерфельда (ГДТ) и ее расширение, получившее название теории обобщенного нелокального оптического отклика (ОНОО) [2, 8]. Дополняя задачу дифракции линеаризованными уравнениями ГДТ/ОНОО, представляется возможным записать модифицированный закон Ома, явно учитывающий пространственную дисперсию [8]:

$$\left( \frac{(3/5v_F)^2}{\omega^2 - j\gamma\omega} - \frac{D}{j\omega} \right) \nabla(\nabla \cdot \mathbf{J}(\mathbf{r}, \omega)) + \mathbf{J}(\mathbf{r}, \omega) = \sigma\mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega), \quad (2)$$

где  $v_F$  – скорость Ферми,  $\gamma$  – коэффициент затухания в модели Друде,  $D$  – постоянная диффузии электронов.

С учетом выражения (2) и уравнений Максвелла можно получить следующее волновое уравнение в случае установившихся колебаний:

$$\operatorname{rot}\mathbf{H}(\mathbf{r}, \omega) = jk\varepsilon_d\mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) + \frac{(3/5v_F)^2\varepsilon'}{\omega^2 - j\gamma\omega} \operatorname{grad} \operatorname{div}\mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega), \quad (3)$$

где  $\mathbf{H}$  – напряжённость магнитного поля в электромагнитной волне, а диэлектрическая проницаемость может быть описана в рамках модели Друде [8]:

$$\varepsilon_d = \varepsilon' - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 - j\gamma\omega}, \quad (4)$$

где  $\varepsilon'$  – вклад связанных электронов и ионного остова в диэлектрическую проницаемость,  $\omega_p$  – плазменная частота металла,  $j = \sqrt{-1}$ .

Отметим, что для корректного описания свойств среды с использованием уравнения (3) необходимо рассматривать продольные электромагнитные волны ( $\operatorname{rot}\mathbf{E} = 0$ ) наряду с поперечными. Дисперсионное соотношение для продольных волн может также быть получено в рамках подходов ГДТ и ОНОО [8, 14, 15]. Отличительной особенностью продольных волн является то обстоятельство, что величина соответствующего волнового числа  $k_L$  может на порядок превышать величину волнового числа поперечных волн  $k_T$ , что приводит к существенным затруднениям при численном решении задачи в рамках наиболее распространенных подходов, требующих введения объёмных сеток [14].

В связи с этим для решения модифицированной задачи дифракции предлагается эффективный полуаналитический метод дискретных источников (МДИ), в основе которого лежит представление для неизвестных полей в виде комбинаций фундаментальных решений уравнения Гельмгольца в среде, аналитически удовлетворяющих модифицированным уравнениям Максвелла. Для решения задачи необходимо обеспечить лишь выполнение граничных условий на поверхности частицы, для чего используется обобщенный метод коллокаций [10]. В рамках МДИ существуют различные вычислительные схемы, в том числе позволяющие решать задачи с учетом ЭНЛ [12, 14, 15]. В настоящей работе используется модификация гибридной схемы, разработанная специально для моделирования спектров EELS частиц, расположенных в диэлектрической среде. Разработка данной модификации позволила провести сравнение результатов моделирования с экспериментальными данными. Отметим, что ключевыми особенностями МДИ являются высокая производительность по сравнению с наиболее распространенными подходами как на основе классической, так и на основе квантовой теории [5–7], а также возможность апостериорной оценки точности расчетов.

*Результаты моделирования EELS спектров серебряных наночастиц.* В настоящей работе с помощью МДИ проводится моделирование спектров EELS для серебряной частицы, расположенной в диэлектрической среде из диоксида кремния, и **впервые** проводится сравнение с экспериментальными измерениями, представленными в недавней работе [9]. Плазменные параметры серебра, необходимые для учета ЭНЛ, выбираются в соответствии с работами [8, 12, 15]. Будем рассматривать сферические наночастицы с диаметром  $d$  от 2 до 8 нанометров и электроны с энергиями порядка 60 кэВ, траектория которых проходит не далее, чем на расстоянии  $d/4$  от поверхности частицы.

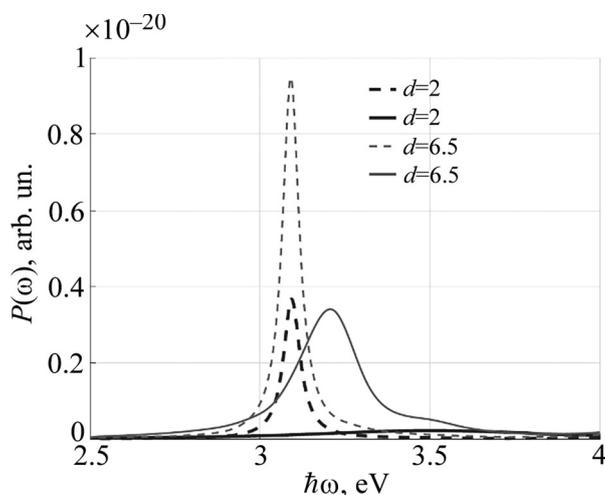


Рис. 1: Расчетные спектры потерь энергии электронов для наночастиц серебра с диаметрами 2 (черные линии) и 6.5 (серые линии) нанометра в среде  $\text{SiO}_2$ . Локальное приближение (ЛП) – пунктирные линии. Результаты с учетом ЭНЛ в рамках ОНОО – сплошные линии.

В первую очередь наглядно проиллюстрируем влияние ЭНЛ с помощью теоретического моделирования спектров EELS в рамках МДИ при решении классических уравнений Максвелла без учета пространственной дисперсии (локальное приближение, ЛП) и в рамках модифицированной задачи для установившихся колебаний, полученной на основе теории ОНОО. Результаты расчетов представлены на рис. 1. Видно, что учет ЭНЛ приводит к существенному смещению пика плазмонного резонанса в высокочастотную область при уменьшении размера частицы  $d$ , что не предсказывается в рамках локального приближения, но хорошо согласуется с результатами экспериментов [2, 5–8].

Для детального сравнения с экспериментальными данными рассмотрим спектр EELS для частицы диаметром  $2 \pm 0.2$  нм в однородной среде из диоксида кремния

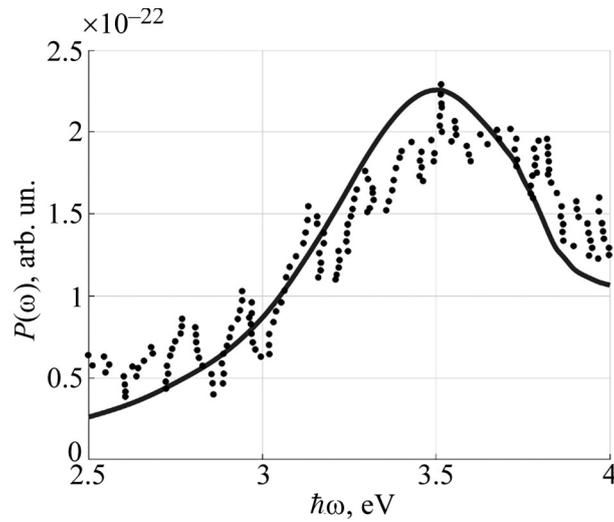


Рис. 2: Расчетный спектр потерь энергии электронов для сферической наночастицы серебра в среде  $\text{SiO}_2$  (линия) и данные эксперимента по EELS (точки) из [9].

[9]. Проведенное сравнение спектров потерь энергии (рис. 2) подтверждает, что выполненное нами численное моделирование в рамках МДИ с учетом ЭНЛ на основе ОНОО позволяет корректно предсказывать отклик исследуемых наноструктур. Эксперимент наряду с численным моделированием хорошо количественно описывает сдвиг резонансного пика в высокочастотную область спектра при уменьшении размеров наночастицы от 8 до 2 нм (см. рис. 3).

Следует отметить, что при размещении частицы в среде сдвиг резонансной частоты становится более существенным по сравнению с расположением частицы в вакууме. В частности, при значении  $\hbar\omega_0^{\text{SiO}_2} \approx 3.1$  эВ, полученным в рамках локального приближения (см. рис. 1), реальные значения  $\hbar\omega_0^{\text{SiO}_2}$  при уменьшении размеров частицы достигают отметок в 3.5–3.6 эВ (см. рис. 3), тогда как в вакууме отклонение от локальной резонансной частоты  $\hbar\omega_0^{\text{vac}} \approx 3.5$  эВ для частиц тех же размеров составляет около 0.2 эВ [12].

Апостериорная оценка погрешности вычислений, проведенная стандартным образом в рамках МДИ [15], во всех рассмотренных случаях не превысила 4%, что является хорошим показателем с учетом необходимости решения задачи дифракции в ближней зоне. При этом следует отметить, что в рамках рассматриваемой модификации МДИ, предложенной на основе работ [12, 15], для частицы одного диаметра на фиксированной частоте внешнего поля достаточно составить всего одну характеризующую ее матрицу, с помощью которой может быть решен целый набор задач дифракции для различных

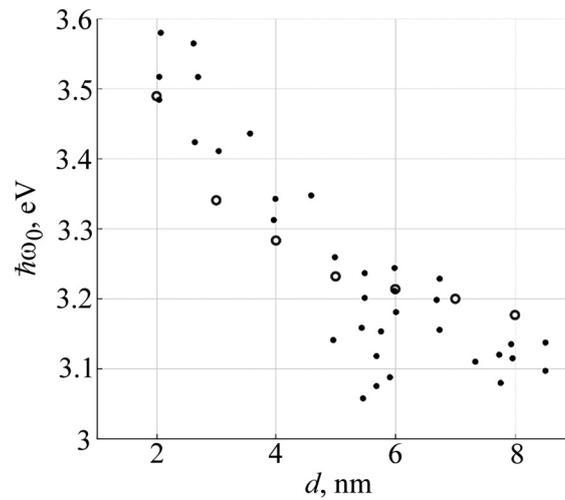


Рис. 3: Расчетная зависимость энергии плазмонного резонанса от диаметра  $d$  сферической наночастицы серебра в среде  $\text{SiO}_2$  (кружочки) и данные эксперимента по EELS (точки) из [9].

внешних возбуждений. К ним относятся как электроны с различными кинетическими энергиями и прицельными параметрами, так и плоские электромагнитные волны с различными углами падения. Данное обстоятельство наряду с ранее отмеченными особенностями МДИ делает его весьма эффективным при решении подобных задач. Кроме того, универсальность метода дискретных источников в общем случае обеспечивает возможность анализа свойств несферических частиц и их кластеров [10, 14, 15]. Отметим также, что ЭНЛ необходимо учитывать и при рассмотрении структур из нескольких наночастиц с размерами более десятка нанометров, расстояния между которыми при этом составляют менее 5 нм [14].

*Заключение.* В работе продемонстрирована возможность теоретического описания влияния эффектов пространственной дисперсии на свойства одиночных серебряных наночастиц с размерами от 2 до 8 нанометров в рамках эффективного вычислительного метода дискретных источников. Учет ЭНЛ в численном эксперименте подтверждает существенное смещение частоты пика плазмонного резонанса в высокочастотную область спектра при уменьшении размеров частицы и его зависимость от свойств окружающей среды. Путем детального сравнения с экспериментальными данными, в работе впервые продемонстрирована высокая эффективность и надежность применения полуаналитического метода дискретных источников к решению задач об определении спектров потерь энергии электронов в электронной микроскопии металлических наночастиц. По-

лученные результаты могут быть использованы для расчета оптического плазмонного отклика наночастиц в биофотонной диагностике [3], а также для анализа оптических потерь, обусловленных плазмонным резонансом для применений в фотогипертермии онкологических заболеваний [16, 17].

Работа выполнена при финансовой поддержке германо-российского междисциплинарного научного центра (German-Russian Interdisciplinary Science Center, G-RISC) в рамках проекта М-2018b-7 и проекта Министерства науки и высшего образования (госзадание 16.7917.2017/8.9).

## Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] В. В. Климов, *Наноплазмоника* (М., ФИЗМАТЛИТ, 2010).
- [2] S. I. Bozhevolnyi, L. Martin-Moreno, F. Garcia-Vidal, *Quantum Plasmonics* (Springer, 2017).
- [3] A. V. Kornilova, M. V. Gorbachevskii, G. A. Kuralbayeva, et al., *Physica Status Solidi A* **216**(14), 1800886 (2019).
- [4] M. A. Noginov, G. Zhu, A. M. Belgrave, et al., *Nature* **460**, 1110 (2009).
- [5] J. A. Scholl, A. L. Koh, J. A. Dionne, *Nature* **483**, 421 (2012).
- [6] W. Yan, M. Wubs, N. A. Mortensen, *Phys. Rev. Lett.* **115**, 137403 (2015).
- [7] S. Raza, S. Kadkhodazadeh, T. Christensen, et al., *Nat. Commun.* **6**, 8788 (2015).
- [8] S. Raza, S. I. Bozhevolnyi, M. Wubs, et al., *J. Phys.: Condens. Matter* **27**, 183204 (2015).
- [9] A. Campos, N. Troc, E. Cottancin, et al., *Nature Physics* **15**, 275 (2019).
- [10] Ю. А. Еремин, А. Г. Свешников, *ЖВМиМФ* **47**(2), 266 (2007).
- [11] L. Kiewidt, M. Karamehmedović, in: *The Generalized Multipole Technique for Light Scattering*, Ed. By T. Wriedt and Y. Eremin (Springer, 2018), Chap. 7, p. 147.
- [12] И. В. Лопушенко, *Учен. зап. физ. фак-та Моск. ун-та*, **6**, 1860602 (2018).
- [13] F. J. G. de Abajo, *Rev. Mod. Phys.* **82**(1), 209 (2010).
- [14] Y. Eremin, A. Doicu, T. Wriedt, *JQSRT* **217**, 35 (2018).
- [15] Ю. А. Еремин, И. В. Лопушенко, *Вест. Моск. Ун-та. Сер. 15, 4*, 14 (2017).
- [16] A. Gharatape, S. Davaran, R. Salehi, H. Hamishehkar, *RSC Adv.* **6**, 111482 (2016).
- [17] A. F. Alykova, N. V. Karpov, V. A. Oleshenko, et al., *J. Phys. Conf. Ser.* **1189**, 012035 (2019).

Поступила в редакцию 25 ноября 2019 г.

После доработки 11 декабря 2019 г.

Принята к публикации 13 декабря 2019 г.