УДК 535.015

ЭФФЕКТЫ БЛИЖНЕПОЛЬНОЙ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОЙ СВЯЗИ В ОПТИЧЕСКИХ СПЕКТРАХ ОДНОМЕРНЫХ И ДВУМЕРНЫХ МАССИВОВ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ

А.В. Мекшун, С.С. Моритака, А.Д. Кондорский

Выполнены численные расчеты спектров экстинкции света одномерных и двумерных массивов серебряных наночастиц. Продемонстрированы зависимости числа спектральных линий, их длин волн и интенсивностей от порядка расстановки наночастиц в массиве и расстояния между соседними наночастицами. Установлены общие закономерности в формировании спектров исследуемых массивов.

Ключевые слова: наноплазмоника, спектры экстинкции, серебряные наночастицы, локализованные плазмонные резонансы.

Введение. Особенности металлических наночастиц и наноструктур состоят в том, что в них возбуждаются локализованные поверхностные плазмон-поляритоны [1–7]. Такие возбуждения представляют собой коллективные колебания плотности зарядов, движение которых ограничено поверхностью металла. Оптические спектры таких плазмонных колебаний существенно зависят от формы и размеров наноструктур [8–12]. Если частоты внешнего поля оказываются близки к частотам плазмонного резонанса, напряженности локального поля вблизи поверхности наноструктуры сильно возрастают [13, 14]. Благодаря этому, если две металлические наноструктуры расположены достаточно близко друг к другу, плазмонные возбуждения в них вступают в ближнепольную электромагнитную связь. Это значительно влияет на спектр массивов близко расположенных металлических наноструктур [14–19]. При этом основным параметром является расстояние между наноструктурами.

Цель работы и методика расчетов. Целью данной работы является проведение численных расчетов сечений экстинкции массивов из 2–4 серебряных наночастиц одинако-

ФИАН, 119991 Россия, Москва, Ленинский пр-т, 53; e-mail: kondorskiy@lebedev.ru.

вого диаметра, D = 20 нм, компактно расположенных вдоль линии (одномерный массив) или на плоскости (двумерный массив), см. рис. 1. Особый интерес представляет сравнительный анализ изменения спектров таких массивов при увеличении числа частиц и изменении расстояния между частицами, L. Расчеты выполнены методом FDTD. Используемый нами способ расчета сечений экстинкции описан в работах [8, 14]. При описании серебряных наночастиц использовался подход, который позволяет учитывать влияние размеров металлических наночастиц на диэлектрическую функцию металла [20]. Предполагалось, что массивы наночастиц расположены на подложке и естественно поляризованный свет падает нормально к поверхности подложки. Для упрощения расчетов использовалось приближение эффективной диэлектрической проницаемости окружающей среды [14, 21]. Величина этой диэлектрической проницаемости взята равной $\varepsilon_h = 1.78$, что соответствует водному окружению.



Рис. 1: Схематические изображения изучаемых массивов наночастиц с одинаковыми диаметрами, D, и расстояниями между соседними наночастицами, L. (a) одиночная частица, (b) пара частиц, (c) и (d) одномерные массивы трех и четырех частиц, соответственно, (e) и (f) двумерные массивы трех и четырех частиц, соответственно.

Результаты расчетов и обсуждение. На рис. 2 и 3 приведены результаты расчетов сечений экстинкции для массивов наночастиц различных конфигураций и с разными расстояниями между частицами в массиве. Как для одномерных, так и для двумерных массивов, спектр существенно уширяется по мере увеличения числа частиц. При этом спектры массивов, в которых частицы соприкасаются друг с другом (L = 0), суще-



ственно отличаются от спектров массивов, в которых частицы не соприкасаются, даже если расстояние между частицами невелико.

Рис. 2: Сечения экстинкции света различными массивами наночастиц при двух значениях расстояния между частицами, L. (а) одномерные массивы при L = 0; (b) двумерные массивы при L = 0; (c) одномерные массивы при L = 2 нм; (d) двумерные массивы при L = 2 нм. Буквенные обозначения кривых соответствуют буквенным обозначениям массивов, изображенных на рис. 1: Сплошная черная линия (A) – одиночная частица; штрихпунктир (B) – пара частиц; пунктир (C) – линия из трех частиц; сплошная серая линия (D) – линия из четырех частиц; штриховая линия (E) – треугольное расположение частиц; серый штрих – двойной пунктир (F) – квадратное расположение частиц.

У массивов с соприкасающимися частицами спектр состоит из нескольких пиков, располагающихся справа (область длинных длин волн) от плазмонного пика одиночной частицы. Смыкаясь, эти пики образуют широкую спектральную зону, аналогично формированию энергетических зон в кристаллах. Положение длинноволнового края этой зоны сдвигается вправо по мере увеличения характерного геометрического размера массива частиц. Так, для двумерных массивов с тремя и четырьмя частицами, положение длинноволновой границы спектра практически совпадает с длинноволновой границей спектра пары частиц. При этом для одномерных массивов эта граница продолжает сдвигаться вправо при увеличении длины цепочки. Это объясняется тем, что в отличие от случаев одномерных цепочек, геометрические размеры двумерных массивов слабо растут с увеличением числа частиц (см. рис. 1).

Важно отметить еще одно отличие спектров, полученных для одномерных и двумерных массивов соприкасающихся частиц. Для цепочек наночастиц распределение интенсивности по спектру оказывается неравномерным. Интенсивности на границах спектра заметно выше, чем в центре. Данное обстоятельство можно интерпретировать по аналогии со спектрами вытянутых наноструктур, в которых присутствуют два пика: длинноволновый пик соответствует продольному резонансу, а коротковолновый пик – поперечному резонансу [8–10].



Рис. 3: Сечения экстинкции света массивами из трех и четырех наночастиц при различных расстояниях между ними, L. (a) линия из четырех частиц, (b) треугольное расположение частиц, (c) квадратное расположение частиц. Сплошная черная линия – L = 0; штрихпунктир – L = 2 нм; пунктир – L = 4 нм; сплошная серая линия – L = 10 нм.

При разрыве контакта между наночастицами в массивах спектры последних заметно изменяются. Вместо единой широкой спектральной зоны возникает два пика. Коротковолновый пик расположен на длине волны плазмонного резонанса одиночной частицы и соответствует резонансу отдельных частиц. Длинноволновый пик соответствует резонансу всей системы взаимодействующих частиц. Это подтверждает тот факт, что для компактных двумерных массивов этот длинноволновой пик оказывается заметно более интенсивным, чем коротковолновой (см. рис. 2(d)). Как и в случае соприкасающихся частиц, спектральное положение этого пика зависит от геометрического размера массива. Однако сравнение рис. 2(a) и 2(c), а также рис. 2(b) и 2(d) показывает, что при разрыве контакта между частицами длина волны правого пика существенно смещается в область коротких волн. Данные, представленные на рис. 3, подтверждают, что при увеличении расстояния между частицами длинноволновый пик смещается влево. При больших расстояниях между частицами ближнепольная электромагнитная связь перестает влиять на спектр системы и он превращается в спектр отдельных наночастиц с единственным плазмонным пиком.

Выводы. Таким образом, в спектрах массивов металлических наночастиц наблюдается возникновение одного пика (если частицы не соприкасаются) или нескольких пиков, сливающихся в широкую зону (если частицы соприкасаются). Данные спектральные пики связаны с возникновением коллективных электромагнитных мод в системе за счет ближнепольного электромагнитного взаимодействия между частицами. Спектральное положение коллективных электромагнитных мод зависит как от характерных геометрических размеров системы, так и от расстояния между частицами в массиве.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (грант № 19-79-30086).

ЛИТЕРАТУРА

- N. C. Lindquist, P. Nagpal, K. M. McPeak, et al., Rep. Prog. Phys. 75, 036501 (2012). https://doi.org/10.1088/0034-4885/75/3/036501.
- [2] Б. М. Смирнов, УФН **187**, 1329 (2017). https://doi.org/10.3367/UFNe.2017.02.038073.
- [3] S. I. Bozhevolnyi, L. Martin-Moreno, and F. Garcia-Vidal, *Quantum plasmonics* (Springer, 2017).
- [4] V. G. Kravets, A. V. Kabashin, W. L. Barnes, and A. N. Grigorenko, Chem. Rev. 118(12), 5912 (2018). https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00243.
- [5] N. Jiang, X. Zhuo, and J. Wang, Chem. Rev. 118(6), 3054 (2018). https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00252.
- [6] A. S. Baburin, A. M. Merzlikin, A. V. Baryshev, et al., Opt. Mater. Express 9 (2), 611 (2019). https://doi.org/10.1364/OME.9.000611.
- S. Li, P. Miao, Y. Zhang, et al., Advanced Mater. 33(6), 2000086 (2021). https://doi.org/10.1002/adma.202000086.
- [8] Б. И. Шапиро, Е. С. Тышкунова, А. Д. Кондорский, В.С. Лебедев, Квантовая электроника 45(12), 1153 (2015). https://doi.org/10.1070/ QE2015v045n12ABEH015869.
- [9] A. D. Kondorskiy, K. S. Kislov, N. T. Lam, and V. S. Lebedev, J. Russ. Laser Res. 36, 175 (2015). https://doi.org/10.1007/s10946-015-9491-2.

- [10] А. В. Мекшун, С. С. Моритака, А. Д. Кондорский, В. С. Лебедев, Краткие сообщения по физике ФИАН 47(9), 34 (2020). https://doi.org/10.3103/S1068335620090031.
- [11] A. D. Kondorskiy, N. T. Lam, and V. S. Lebedev, J. Russ. Laser Res. 39, 56 (2018). https://doi.org/10.1007/s10946-018-9689-1.
- [12] Н. Т. Лам, А. Д. Кондорский, В. С. Лебедев, Краткие сообщения по физике ФИАН 46(12), 34 (2019). https://doi.org/10.3103/S1068335619120066.
- [13] А. Д. Кондорский, Письма в ЖЭТФ 112(11), 736 (2020). https://doi.org/10.1134/ S0021364020230071.
- [14] A. D. Kondorskiy and V. S. Lebedev, Opt. Express 27, 11783 (2019). https://doi.org/ 10.1364/OE.27.011783.
- [15] S. A. Maier, P. G. Kik, H. A. Atwater, et al., Nature Mater. 2, 229 (2003). https://doi.org/10.1038/nmat852.
- [16] В. М. Бабин, В. В. Воробьев, А. С. Медведев и др., Краткие сообщения по физике ФИАН 40(5), 23 (2013). https://doi.org/10.3103/S1068335613050047.
- [17] L. Gunnarsson, T. Rindzevicius, J. Prikulis, et al., J. Phys. Chem. B 109, 1079 (2005). https://doi.org/10.1021/jp049084e.
- [18] А. Д. Кондорский, В. С. Лебедев, Квантовая электроника 48(11), 1035 (2018). https://doi.org/10.1070/QEL16777.
- [19] D. G. Baranov, M. Wersäll, J. Cuadra, et al., ACS Photonics 5(1), 24 (2018). https://doi.org/10.1021/acsphotonics.7b00674.
- [20] U. Kreibig and M. Vollmer, Optical Properties of Metal Clusters (Springer, Berlin/ Heidelberg, 1995).
- [21] X. Niu, X. Hu, C. Lu, et al., Nanophotonics 9, 4609 (2020). https://doi.org/10.1515/ nanoph-2020-0420.

Поступила в редакцию 19 октября 2021 г.

После доработки 21 октября 2021 г.

Принята к публикации 22 октября 2021 г.