

## ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРОВ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО НАНОСТЕРЖНЯ НА СПЕКТРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОДОЛЬНОГО ПЛАЗМОННОГО РЕЗОНАНСА

А. Д. Кондорский, А. В. Мекшун

*Изучено влияние геометрических параметров на оптические свойства золотых и серебряных наностержней с закругленными краями произвольного радиуса. Получено аналитическое выражение для расчета спектральных характеристик основного продольного плазмонного резонанса таких стержней, которое зависит от длины, диаметра и радиуса закругления наностержня, а также диэлектрической проницаемости его материала и окружающей среды.*

**Ключевые слова:** нанофотоника, наноплазмоника, наностержень, спектр экстинкции света, локализованные плазмонные резонансы.

*Введение.* Эффекты взаимодействия света с металлическими наноструктурами определяются возбуждением в них локализованных поверхностных плазмон-поляритонов, представляющих собой коллективные синфазные колебания плотности заряда, которые ограничены поверхностью наночастицы [1, 2]. Соответственно, оптические свойства металлических наноструктур существенно зависят от размеров и геометрической формы [3–5]. Одним из наиболее широко исследуемых типов таких наноструктур являются наностержни со скругленными краями (рис. 1). Их размеры характеризуются длиной  $L$ , диаметром  $D$ , и радиусом закругления края  $R$ . Наиболее чувствительным к изменению размеров является резонанс, связанный с продольными плазмонными колебаниями. Этот резонанс возбуждается в случае, когда поляризация падающего излучения параллельна оси наностержня. Известно, что длина волны продольных резонансов в вытянутых структурах монотонно зависит от соотношения продольного и поперечного размера  $L/D$  [5–8]. При этом, как показывают расчеты, величина радиуса закругления

$R$  также существенно влияет на длину волны этого продольного резонанса (см. рис. 2), и величина сдвига может превышать полуширину плазмонного резонанса.

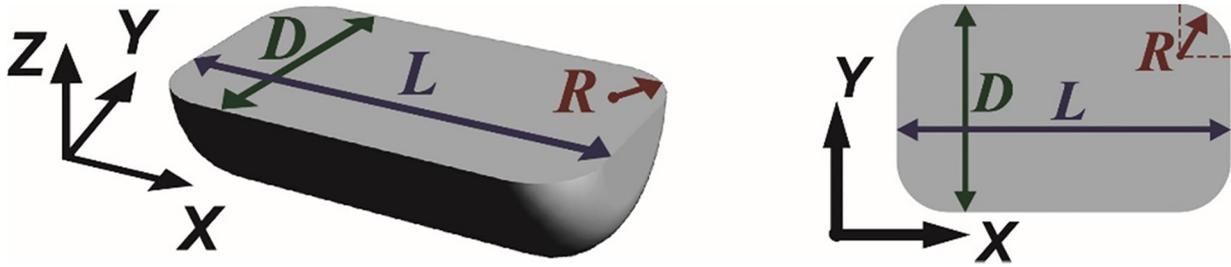


Рис. 1: Схематическое изображение исследуемых наностержней.

Для описания влияния размеров плазмонной наноструктуры на ее оптические свойства удобно использовать полуэмпирическую универсальную аналитическую модель [3]. Как показано в [4], модель применима к плазмонным наночастицам различной формы. Общая формула позволяет вычислить дипольную поляризуемость, спектр экстинкции и рассеяния наночастицы в зависимости от длины волны света, диэлектрических проницаемостей материала и окружающей среды, объема и продольного размера структуры. Кроме этого, модель включает четыре полуэмпирических параметра, которые определяются формой частицы и зависят только от ее относительных размеров. Установив связь этих параметров с относительными размерами наноструктуры, можно получить аналитическое выражение для расчета спектральных свойств наночастицы для данной конкретной формы.

*Цель работы и методика расчетов.* Целью работы является получение аналитического выражения для расчета спектральных характеристик основного продольного плазмонного резонанса металлических наностержней в зависимости от всех трех геометрических параметров:  $L$ ,  $D$  и  $R$ . Заметим, что ранее для случая наностержней в работе [4] были получены зависимости параметров модели от отношения  $L/D$  только для двух частных случаев:  $R = D/2$  и  $R \ll D$ . При этом конкретные величины параметров модели были рассчитаны с использованием приближенных интегральных выражений.

В рамках используемой аналитической модели вклад плазмонного резонанса в дипольную поляризуемость описывается следующим выражением:

$$\alpha = \frac{1}{4\pi} \frac{V\beta}{(\varepsilon_m/\varepsilon_h - 1)^{-1} - (\varepsilon_c - 1)^{-1} - A_{rc}},$$

где

$$A_{rc} = a_2 s^2 + i \frac{4\pi^2 V \beta}{3L^3} s^3 + a_4 s^4. \quad (1)$$

Здесь  $\varepsilon_m$  и  $\varepsilon_h$  – диэлектрические проницаемости материала наночастицы и окружающей среды;  $\varepsilon_c$ ,  $\beta$ ,  $a_2$  и  $a_4$  – полуэмпирические параметры, зависящие от относительных размеров структуры;  $s = \frac{\sqrt{\varepsilon_h} L}{\lambda}$ , где  $\lambda$  – длина волны света в вакууме;  $V$  – объем наночастицы. Объем рассматриваемого наностержня можно получить, используя теорему Паппуса для закругленной части. Окончательное точное выражение имеет вид:

$$V = \frac{\pi}{4} D^2 (L - 2R) + 2\pi R \left( \frac{D}{2} - R \right)^2 + \pi^2 R^2 \left( \frac{D}{2} - R + \frac{4R}{3\pi} \right). \quad (2)$$

Сечения экстинкции и рассеяния света определяются выражениями:

$$\sigma^{(\text{ext})} = 4\pi k_h \text{Im}(\alpha), \quad \sigma^{(\text{scat})} = \frac{8\pi}{3} k_h^4 |\alpha|^2, \quad (3)$$

где  $k_h = \frac{2\pi\sqrt{\varepsilon_h}}{\lambda}$  – волновой вектор в окружающей среде.

Зависимости параметров модели  $\varepsilon_c$ ,  $\beta$ ,  $a_2$  и  $a_4$  от относительных размеров наностержня  $D/L$  и  $R/D$  аппроксимированы выражением:

$$f(L, D, R) = C_1 \left( \frac{D}{L} \right)^{C_2} + C_3 + \left( C_4 \left( \frac{D}{L} \right)^{C_5} + C_6 \right) \frac{R}{D}. \quad (4)$$

Параметры  $C_n$  были определены путем минимизации расхождений между результатами точных численных расчетов и, полученными с помощью выражений (1)–(4), для большого числа наностержней различных размеров. С этой целью были проведены обширные численные расчеты сечений экстинкции  $\sigma_X^{(\text{ext})}$  света, поляризованного вдоль оси наностержня (ось  $X$  на рис. 1).

Подробности метода численного расчета можно найти в [9]. Были рассмотрены серебряные и золотые наностержни в водном окружении. Диэлектрические функции серебра и золота взяты из [10] и [11], соответственно. При этом были включены поправки, учитывающие размерный эффект, вызванного рассеянием электронов на границе металл/окружающая среда на основе подхода, изложенного в [12, 13, 5]. При этом размерный параметр в соответствующей диэлектрической функции определялся как диаметр сферы того же объема, что и наностержень (2).

Рассчитанные нами значения параметров  $C_n$  представлены в табл. 1. Также разработана и опубликована для свободного использования компьютерная программа для выполнения расчетов с использованием полученного в работе аналитического выражения [14].

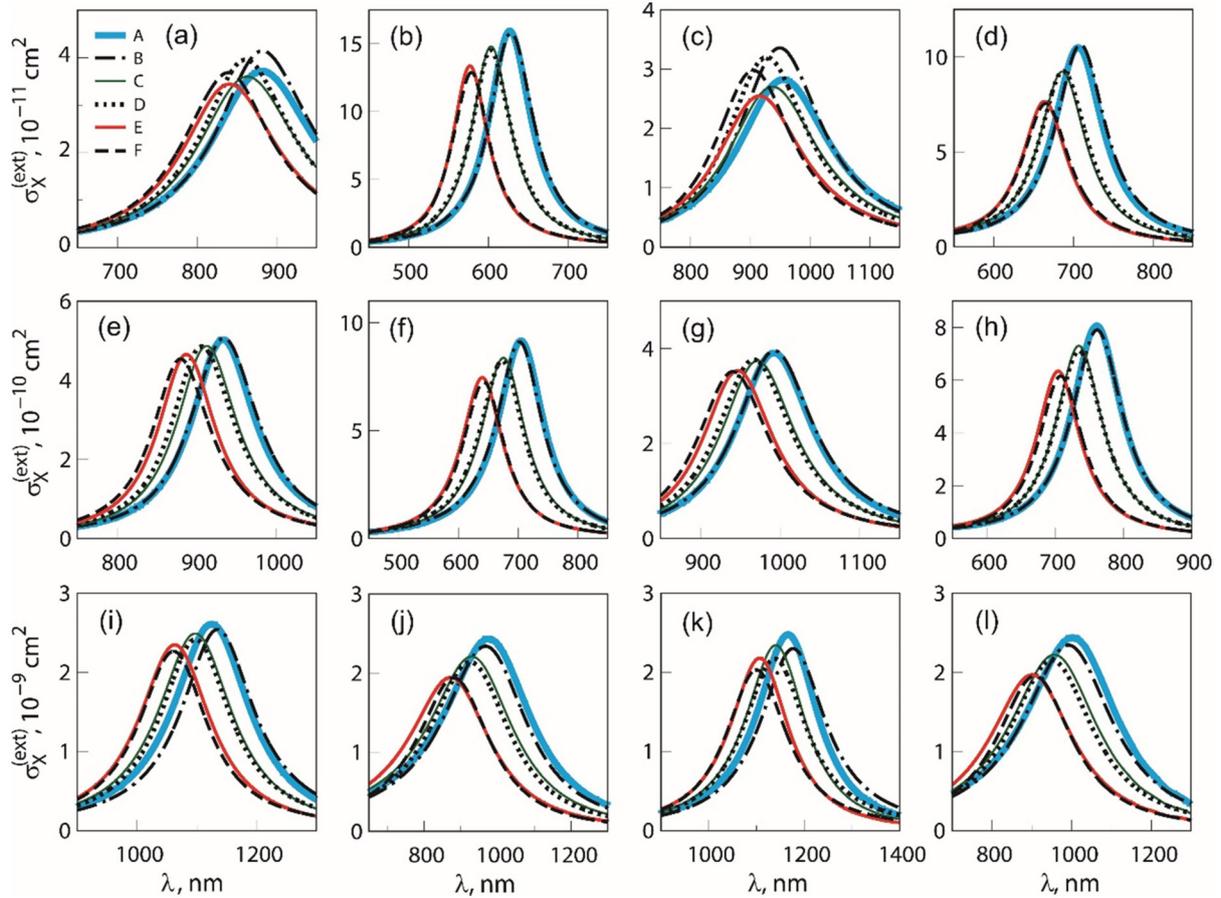


Рис. 2: Зависимости сечений экстинкции света  $\sigma_X^{(ext)}$  серебряными и золотыми наностержнями в воде от длины волны в вакууме. Толстая голубая (в печатной версии светло-серая) сплошная кривая (A), тонкая темно-зеленая (черная) сплошная кривая (C) и красная (темно-серая) сплошная кривая (E) показывают результаты численных расчетов. Черные штрихпунктирная (B), пунктирная (D) и штриховая (E) кривые показывают результаты, полученные с использованием аналитического выражения. На каждом рисунке результаты показаны для трех значений  $R$ , пропорциональных диаметрам наностержней:  $R_1 = 0.1D$ ,  $R_2 = 0.3D$ ,  $R_3 = 0.5D$ . Кривые A и B показывают результаты для  $R_1$ , кривые C и D – для  $R_2$ , кривые E и F – для  $R_3$ . Материалы наностержней: на рис. (a)–(b), (e)–(f) и (i)–(j) серебро; на рис. (c)–(d), (g)–(h) и (k)–(l) золото. Длины: на рис. (a)–(d)  $L = 50$  нм; на рис. (e)–(h)  $L = 100$  нм; на рис. (i)–(l)  $L = 200$  нм. Диаметры: на рис. (a) и (c)  $D = 10$  нм; на рис. (b), (d), (e) и (g)  $D = 20$  нм; на рис. (f), (h), (i) и (k)  $D = 40$  нм; на рис. (j) и (l)  $D = 80$  нм.

Т а б л и ц а 1

Значения параметров  $C_n$  для расчета величин  $\varepsilon_c$ ,  $\beta$ ,  $a_2$  и  $a_4$  по формуле (3)

|                 | $C_1$  | $C_2$   | $C_3$   | $C_4$     | $C_5$   | $C_6$    |
|-----------------|--------|---------|---------|-----------|---------|----------|
| $\varepsilon_c$ | 0.3538 | -0.2207 | 0.4131  | -0.005162 | 0.09425 | 0.003139 |
| $\beta$         | -1.221 | -1.645  | -4.102  | 1.448     | -0.5906 | 1.691    |
| $a_2$           | 1.840  | 0.8182  | -0.1644 | 0.2316    | 0.3988  | -0.234   |
| $a_4$           | 0.3663 | 0.1243  | 0.3490  | 0.1792    | 0.1064  | 0.1712   |

*Результаты расчетов и обсуждение.* На рис. 2 представлено сравнение зависимостей сечений экстинкции света  $\sigma_X^{(\text{ext})}$  от длины волны в вакууме, рассчитанных численно и с использованием полученного аналитического выражения. Результаты представлены для серебряных и золотых наностержней, размеры которых изменяются в широком диапазоне. Как видно из рис. 2, результаты, полученные с использованием аналитических выражений (1)–(4), количественно согласуются с результатами численных расчетов для широкого диапазона размеров наностержней, а также различных материалов. Нами установлено, что использование линейной зависимости параметров  $\varepsilon_c$ ,  $\beta$ ,  $a_2$  и  $a_4$  от отношения  $R/D$  (см. (4)) позволяет с высокой точностью описать изменение спектральных характеристик плазмонного резонанса при изменении радиуса  $R$  в диапазоне от  $0.1D$  до  $0.5D$ . Отметим также, что предлагаемое нами аналитическое выражение более точно определяет длину волны плазмонного резонанса по сравнению с полученными ранее выражениями для частных случаев [4].

*Выводы.* Получено аналитическое выражение для расчета спектральных характеристик основного продольного плазмонного резонанса золотых и серебряных наностержней с закругленными краями произвольного радиуса. Предложенная формула применима для описания стержней с длиной до нескольких сотен нанометров. Компьютерная программа для выполнения расчетов с использованием полученного в работе аналитического выражения опубликована для свободного использования на GitHub [14].

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

## Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] J. M. Pitarke, V. M. Silkin, E. V. Chulkov, P. M. Echenique, Rep. Prog. Phys. **70**(1), 1 (2007). <https://doi.org/10.1088/0034-4885/70/1/R01>.

- [2] N. G. Khlebtsov, L. A. Dykman, B. N. Khlebtsov, *Russ. Chem. Rev.* **91**(10), RCR5058 (2022). <https://doi.org/10.57634/RCR5058>.
- [3] H. Kuwata, H. Tamaru, K. Esumi, K. Miyano, *Appl. Phys. Lett.* **83**(24), 4625 (2003). <https://doi.org/10.1063/1.1630351>.
- [4] R. Yu, L. M. Liz-Marzán, F. J. García de Abajo, *Chem. Soc. Rev.* **46**(22), 6710 (2017). <https://doi.org/10.1039/C6CS00919K>.
- [5] A. D. Kondorskiy, V. S. Lebedev, *J. Russ. Laser Res.* **42**(6), 697 (2021). <https://doi.org/10.1007/s10946-021-10012-3>.
- [6] B. N. Khlebtsov, V. A. Khanadeev, A. M. Burov, et al., *J. Phys. Chem. C* **124**(19), 10647 (2020). <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c00991>.
- [7] 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>.
- [8] А. Д. Кондорский, А. В. Мекшун, *Краткие сообщения по физике ФИАН* **49**(10), 62 (2022). <https://doi.org/10.3103/S1068335622100050>.
- [9] A. D. Kondorskiy, N. T. Lam, V. S. Lebedev, *J. Russ. Laser Res.* **39**(1), 56 (2018). <https://doi.org/10.1007/s10946-018-9689-1>.
- [10] P. B. Johnson, R. W. Christy, *Phys. Rev. B* **6**(12), 4370 (1972). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.6.4370>.
- [11] R. L. Olmon, B. Slovick, T. W. Johnson, et al., *Phys. Rev. B* **86**(23), 235147 (2012). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.86.235147>.
- [12] U. Kreibig, *J. Phys. F: Metal Phys.* **4**(7), 999 (1974). <https://doi.org/10.1088/0305-4608/4/7/007>.
- [13] V. S. Lebedev, A. G. Vitukhnovsky, A. Yoshida, et al., *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* **326**(3), 204 (2008). <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2008.06.027>.
- [14] <https://github.com/kondorskiy/rod>.

Поступила в редакцию 27 октября 2023 г.

После доработки 1 ноября 2023 г.

Принята к публикации 3 ноября 2023 г.