

А.В. КОРОТУН,<sup>1,2</sup> Я.В. КАРАНДАСЬ,<sup>1</sup> В.І. РЕВА<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Національний університет “Запорізька політехніка”

(Вул. Жуковського, 64, Запоріжжя 69063; e-mail: andko@zr.edu.ua)

<sup>2</sup> Інститут металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України

(Бульв. Академіка Вернадського, 36, Київ 03142)

## АНАЛІТИЧНА ТЕОРІЯ ПЛАЗМОННИХ ЕФЕКТІВ У СТРИЖНЕПОДІБНИХ МЕТАЛЕВИХ НАНОЧАСТИНКАХ. МОДЕЛЬ ЕКВІВАЛЕНТНОГО СФЕРОЇДА

УДК 539

*В рамках моделі еквівалентного витягнутого сфероїда отримано аналітичні вирази для поляризованостей стрижнеподібних металевих структур, що дозволило суттєво спростити розрахунки їх оптичних характеристик. Розраховано частотні залежності поперечної та поздовжньої компоненти тензора поляризованості, а також перерізів поглинання і розсіювання для витягнутих сфероїдів, циліндрів та сфероциліндрів. Проаналізовано зміну положень максимумів уявної частини компонентів тензора поляризованості, перерізів поглинання та розсіювання при зміні розмірів, форми і матеріалу наночастинок. Встановлено, що положення поперечного поверхневого плазмонного резонансу в стрижнеподібних наночастинках форм, що розглядаються, практично нечутливе до зміни величин півосей, у той час як збільшення аспектного відношення приводить до “червоного” зсуву поздовжнього поверхневого плазмонного резонансу. Показано, що використання моделі еквівалентного витягнутого сфероїда дає задовільне узгодження між результатами розрахунків та експериментальними даними для частот поздовжнього поверхневого плазмонного резонансу, не потребуючи застосування складних обчислювальних методів.*

*Ключові слова:* тензор поляризованості, перерізи поглинання та розсіювання, еквівалентний витягнутий сфероїд, швидкість релаксації, плазмонний резонанс.

### 1. Вступ

Взаємодія світла та речовини на субхвильовому рівні відкриває нові можливості для оптичного зондування, акумулювання світлової енергії та розробки нових оптичних пристроїв [1–3]. Резонансні наноструктури і наночастинки здатні підсилити оптичний відгук та покращувати характеристики фотонних пристроїв [4–8].

На поверхні металевих наночастинок розміром від декількох до сотень нанометрів можуть збуджуватися локалізовані поверхневі плазмонні резонанси (ППР), внаслідок чого поблизу поверх-

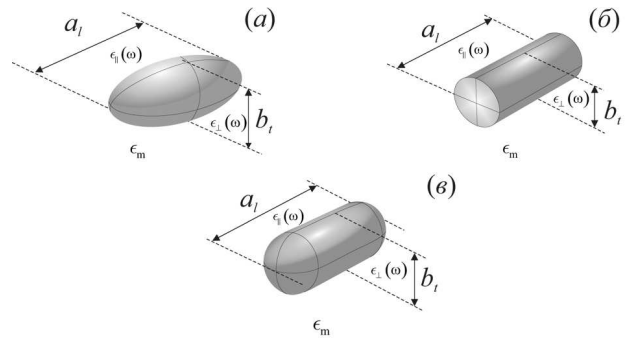
ні наночастинок відбувається суттєве підсилення електромагнітних полів [9, 10].

У теперішній час методи вологого хімічного синтезу дають можливість виготовлення плазмонних наночастинок найрізноманітніших форм, серед яких сфери [11], трикутники [12], призми [13], стрижні [14] і куби [15] з контрольованими розмірами та вузьким розподілом за розмірами. Виготовлення такого великого розмаїття наноструктур сприяє їх широкому використанню в оптоелектроніці і нанофотоніці [16]. Це пов'язано з тим, що частота ППР визначається діелектричною функцією металу та проникністю навколишнього середовища, а також сильно залежить від розмірів та

форми наноструктури [17–22]. Так, у випадку сферичних наночастинок ППР виникає, коли взята зі знаком мінус дійсна частина діелектричної проникності наночастинки дорівнює подвоєному значенню діелектричної проникності навколишнього середовища (умова Фрьоліха). У випадку ж асферичних наночастинок коливання електронів анізотропні та локалізовані або вздовж головних осей [23, 24], або на межах і кутах наночастинки [25], що призводить до додаткової залежності від факторів деполаризації та розщеплення ППР на поздовжню та поперечну моди. Такі особливості можуть призводити, наприклад, до підсилення ефекту комбінаційного розсіювання світла і, зокрема, до гігантського комбінаційного розсіювання (ГКР) [26, 27].

У більшості робіт при дослідженні оптичного відгуку стрижнеподібних наночастинок використовують модель витягнутого сфероїда [28, 29], оскільки для частинки такої форми існують аналітичні розв'язки задачі електростатики. Згідно з цією моделлю, відношення півосей такого сфероїда дорівнює аспектному відношенню стрижнеподібної частинки. Проте, у теперішній час переважає думка [30–32], що дана модель не зовсім точно описує деякі особливості оптичних властивостей нанострижнів, отриманих в експерименті. Так, у роботі [30], порівнюючи положення поздовжнього ППР для циліндрів, сфероциліндрів та витягнутих сфероїдів з однаковим аспектним відношенням, автори приходять до висновку, що воно залежить від геометрії об'єкта. Крім того, встановлено, що модель еквівалентного витягнутого сфероїда дає краще наближення до експериментальних результатів, ніж модель витягнутого сфероїда.

У зв'язку з цим у [33] робиться висновок про те, що природним критерієм порівняння металевих



**Рис. 1.** Геометрія стрижнеподібних наночастинок: витягнутий сфероїд (а), циліндр скінченої довжини (б) та сфероциліндр (в)

вих стрижнеподібних структур є рівності різних осевих моментів інерції еквівалентних витягнутих сфероїдів і стрижнеподібних наночастинок, з якого можна отримати вирази для ефективних аспектних відношень витягнутих сфероїдів, еквівалентних циліндрам скінченої довжини і сфероциліндрам.

Таким чином, метою даної роботи є дослідження оптичних властивостей металевих стрижнеподібних частинок з використанням моделі еквівалентного витягнутого сфероїда.

## 2. Постановка задачі та основні співвідношення

Розглянемо металеву стрижнеподібну частинку скінченої довжини, розташовану в середовищі з діелектричною проникністю  $\epsilon_m$  (рис. 1). Для аналізу впливу геометрії на оптичні властивості таких частинок розглядатимемо циліндри скінченої довжини і сфероциліндри, а також еквівалентний їм витягнутий сфероїд, геометричні параметри яких наведено в табл. 1.

Відправною точкою для досліджень будуть співвідношення для перерізів поглинання та розсіювання витягнутого сфероїда, що знаходиться в діелектричному середовищі [10]:

$$C_{\text{abs}} = \frac{\omega \sqrt{\epsilon_m}}{c} \text{Im} \left( \frac{2}{3} \alpha_{\perp} + \frac{1}{3} \alpha_{\parallel} \right), \quad (1)$$

$$C_{\text{sca}} = \frac{\omega^4 \epsilon_m^2}{6\pi c^4} \left( \frac{2}{3} |\alpha_{\perp}|^2 + \frac{1}{3} |\alpha_{\parallel}|^2 \right), \quad (2)$$

де  $c$  – швидкість світла;

$$\alpha_{\perp(\parallel)} = V \frac{\epsilon_{\perp(\parallel)}(\omega) - \epsilon_m}{\epsilon_m + \mathcal{L}_{\perp(\parallel)}(\epsilon_{\perp(\parallel)}(\omega) - \epsilon_m)} \quad (3)$$

**Таблиця 1.** Геометричні параметри стрижнеподібних наночастинок ( $a$  і  $b$  – велика і мала напівосі сфероїда;  $r$  і  $l$  – радіус і довжина циліндра (сфероциліндра))

Форма	Розміри		Об'єм
	$a_l$	$b_t$	$V$
Витягнутий сфероїд	$2a$	$2b$	$\frac{4\pi}{3} \pi a^2 b$
Циліндр	$l$	$2r$	$\pi r^2 l$
Сфероциліндр	$l + 2r$	$2r$	$\pi r^2 \left( l + \frac{4}{3} r \right)$

– діагональні компоненти тензора поляризованості,  $V$  та  $\mathcal{L}_{\perp(\parallel)}$  – об’єм і фактори деполяризації витягнутого сфероїда

$$\mathcal{L}_{\parallel} = \frac{1 - e_p^2}{2e_p^3} \left( \ln \frac{1 + e_p}{1 - e_p} - 2e_p \right), \quad (4)$$

$$\mathcal{L}_{\perp} = \frac{1}{2} (1 - \mathcal{L}_{\parallel}), \quad (5)$$

$e_p$  – ексцентриситет, а діагональні компоненти тензора діелектричної проникності в рамках теорії Друде описуються співвідношеннями

$$\epsilon_{\perp(\parallel)}(\omega) = \epsilon^{\infty} - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\gamma_{\text{eff}}^{\perp(\parallel)})}. \quad (6)$$

Тут  $\epsilon^{\infty}$  – компонента, що описує внесок іонного остова в діелектричну проникність;  $\omega_p = (e^2 n_e / \epsilon_0 m^*)^{1/2}$  – плазмова частота,  $n_e$  – концентрація електронів провідності,  $m^*$  – ефективна маса електронів,  $\epsilon_0$  – електрична постійна;  $\gamma_{\text{eff}}^{\perp(\parallel)}$  – поперечна (поздовжня) ефективна швидкість релаксації, яка для нанорозмірних об’єктів визначається таким чином:

$$\gamma_{\text{eff}}^{\perp(\parallel)} = \gamma_{\text{bulk}} + \gamma_s^{\perp(\parallel)} + \gamma_{\text{rad}}^{\perp(\parallel)}, \quad (7)$$

де  $\gamma_{\text{bulk}}$  і  $\gamma_s^{\perp(\parallel)}$  – швидкості об’ємної та поверхневої релаксації, а  $\gamma_{\text{rad}}^{\perp(\parallel)}$  – швидкість радіаційного загасання.

Швидкості поверхневої релаксації та радіаційного загасання для витягнутого сфероїда визначаються співвідношеннями [22]

$$\gamma_s^{\perp(\parallel)} = \frac{\mathcal{L}_{\perp(\parallel)} \sigma_{\perp(\parallel)}}{\epsilon_0 [\epsilon_m + \mathcal{L}_{\perp(\parallel)} (1 - \epsilon_m)]}, \quad (8)$$

$$\gamma_{\text{rad}}^{\perp(\parallel)} = \frac{2V}{9\pi\epsilon_0} \left( \frac{\omega_p}{c} \right)^3 \frac{\mathcal{L}_{\perp(\parallel)} \sigma_{\perp(\parallel)}}{\sqrt{\epsilon_m [\epsilon^{\infty} + (\frac{1}{\mathcal{L}_{\perp(\parallel)}} - 1) \epsilon_m]}}. \quad (9)$$

У формули (8) та (9) входять діагональні компоненти тензора провідності витягнутого сфероїда, які можна визначити за допомогою співвідношень, отриманих у роботах [34, 35]:

$$\sigma_{\parallel} = \frac{9n_e e^2}{2m^* \omega} \left( \frac{\omega}{\nu_{s,\perp}} \right)^2 \frac{1}{e_p^3} \int_{\frac{\omega}{\nu_{s,\perp}}}^{\frac{\omega}{\nu_{s,\parallel}}} \frac{dx}{x^4} \left[ 1 - \left( \frac{\omega}{\nu_{s,\perp} x} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \times \left\{ 1 - \frac{2}{x} \sin x + \frac{2}{x^2} (1 - \cos x) \right\}, \quad (10)$$

$$\sigma_{\perp} = \frac{9n_e e^2}{4m^* \omega} \left( \frac{\omega}{\nu_{s,\perp}} \right)^2 \frac{e_p^2 - 1}{e_p^3} \int_{\frac{\omega}{\nu_{s,\perp}}}^{\frac{\omega}{\nu_{s,\parallel}}} \frac{dx}{x^4} \frac{1 - \left( \frac{\omega}{\nu_{s,\parallel} x} \right)^2}{\left[ 1 - \left( \frac{\omega}{\nu_{s,\perp} x} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}}} \times \left\{ 1 - \frac{2}{x} \sin x + \frac{2}{x^2} (1 - \cos x) \right\}, \quad (11)$$

де  $\nu_{s,\perp}$  і  $\nu_{s,\parallel}$  – частоти індивідуальних коливань електронів вздовж осей сфероїда.

Перейдемо тепер до обчислення ефективного аспектного відношення для витягнутого сфероїда, еквівалентного циліндру скінченної довжини та сфероциліндру. З цією метою запишемо вирази для осьових моментів інерції цих об’єктів [33]:

$$I_{\text{sph}}^x = \frac{m_{\text{sph}}}{5} (a^2 + b^2), \quad I_{\text{sph}}^z = \frac{2m_{\text{sph}}}{5} b^2, \quad (12)$$

$$I_{\text{cyl}}^x = \frac{m_{\text{cyl}}}{12} (3r^2 + l^2), \quad I_{\text{cyl}}^z = \frac{m_{\text{cyl}}}{2} r^2, \quad (13)$$

$$I_{\text{sphcyl}}^x = \pi \mu r^5 \times \left\{ \frac{\delta}{6} (3 + 4\delta^2) + \frac{4}{3} \left( \frac{83}{320} + \left( \delta + \frac{3}{8} \right)^2 \right) \right\}, \quad (14)$$

$$I_{\text{sphcyl}}^z = \pi \mu r^5 \left( \frac{\delta}{6} + \frac{8}{15} \right), \quad (15)$$

де  $\delta \equiv 1 - \varrho$ ;  $\mu$  – густина матеріалу сфероциліндра.

Прирівнюючи відношення осьових моментів інерції  $I^x/I^z$  та враховуючи, що аспектні відношення для циліндра та сфероциліндра

$$\varrho = \frac{2r}{l}; \quad \varrho = \frac{2r}{l + 2r}, \quad (16)$$

отримуємо ефективні аспектні відношення для сфероїдів, еквівалентних циліндрам та сфероциліндрам:

$$\varrho_{\text{eff}} = \frac{\sqrt{3}}{2} \varrho; \quad (17)$$

$$\varrho_{\text{eff}} = \left( 1 + \frac{4\delta}{3} \frac{\delta^2 + \delta + \frac{3}{4}}{\delta + \frac{8}{15}} \right)^{-\frac{1}{2}}. \quad (18)$$

Нехтуючи осцилюючими доданками внаслідок їх малості у порівнянні з одиницею у фігурних дужках (10) і (11), після обчислення інтегралів, отримуємо такі вирази для діагональних компонент тензора провідності еквівалентного витягнутого сфероїда:

$$\sigma_{\perp(\parallel)}(\omega) = \frac{9}{16} \epsilon_0 \left( \frac{\omega_p}{\omega} \right)^2 \nu_{s,\perp} F_{\perp(\parallel)}(\varrho_{\text{eff}}), \quad (19)$$

де

$$F_{\perp}(\varrho_{\text{eff}}) = (1 - \varrho_{\text{eff}}^2)^{-\frac{3}{2}} \times \left\{ \varrho_{\text{eff}} \left( \frac{3}{2} - \varrho_{\text{eff}}^2 \right) \sqrt{1 - \varrho_{\text{eff}}^2} + 2 \left( \frac{3}{4} - \varrho_{\text{eff}}^2 \right) \left( \frac{\pi}{2} - \arcsin \varrho_{\text{eff}} \right) \right\}; \quad (20)$$

$$F_{\parallel}(\varrho_{\text{eff}}) = (1 - \varrho_{\text{eff}}^2)^{-\frac{3}{2}} \times \left\{ \frac{\pi}{2} - \arcsin \varrho_{\text{eff}} + \varrho_{\text{eff}} (1 - 2\varrho_{\text{eff}}^2) \sqrt{1 - \varrho_{\text{eff}}^2} \right\}, \quad (21)$$

а частота індивідуальних осциляцій у поперечному напрямку [34]

$$\nu_{s,\perp} = \frac{v_F}{2b_t}, \quad (22)$$

де  $v_F$  – ферміївська швидкість електронів, вирази для  $b_t$  див. в табл. 1.

Підставляючи співвідношення (19) у формули (8) і (9), отримуємо вирази для швидкостей поверхневої релаксації та радіаційного згасання:

$$\gamma_s^{\perp(\parallel)} = \frac{9}{16} \frac{\mathcal{L}_{\perp(\parallel)}}{\epsilon_0 [\epsilon_m + \mathcal{L}_{\perp(\parallel)} (1 - \epsilon_m)]} \times \frac{v_F}{2r} \left( \frac{\omega_p}{\omega} \right)^2 F_{\perp(\parallel)}(\varrho_{\text{eff}}); \quad (23)$$

$$\gamma_{\text{rad}}^{\perp(\parallel)} = \frac{V}{8\pi} \frac{\mathcal{L}_{\perp(\parallel)}}{\sqrt{\epsilon_m [\epsilon^\infty + (\frac{1}{\mathcal{L}_{\perp(\parallel)}} - 1) \epsilon_m]}} \times \frac{v_F}{2r} \left( \frac{\omega_p}{c} \right)^3 \left( \frac{\omega_p}{\omega} \right)^2 F_{\perp(\parallel)}(\varrho_{\text{eff}}), \quad (24)$$

де залежність фактора деполаризації  $\mathcal{L}_{\parallel}$  від ефективного аспектного відношення має вигляд

$$\mathcal{L}_{\parallel} = \frac{\varrho_{\text{eff}}^2}{2(1 - \varrho_{\text{eff}}^2)^{\frac{3}{2}}} \left( \ln \frac{1 + \sqrt{1 - \varrho_{\text{eff}}^2}}{1 - \sqrt{1 - \varrho_{\text{eff}}^2}} - 2\sqrt{1 - \varrho_{\text{eff}}^2} \right), \quad (25)$$

а вираз для  $\mathcal{L}_{\perp}$  збігається з виразом (5).

Розглянемо тепер питання про збудження поверхневого плазмонного резонансу (ППР) у циліндрі та сфероциліндрі. Як відомо [10], умовою збудження ППР є рівність нулю дійсної частини знаменника виразу (3) для компонент тензора поляризованості:

$$\text{Re} \epsilon_{\perp(\parallel)} = - \frac{1 - \mathcal{L}_{\perp(\parallel)}}{\mathcal{L}_{\perp(\parallel)}} \epsilon_m. \quad (26)$$

З виразу (26) випливає, що у досліджуваних наночастинках можливим є збудження як поздовжнього, так і поперечного плазмонного резонансів.

У бездисипативному наближенні ( $\gamma_{\text{eff}}^{\perp(\parallel)} = 0$ ) співвідношення для частот поперечного та поздовжнього ППР мають вигляд

$$\omega_{sp}^{\perp(\parallel)} = \frac{\omega_p}{\sqrt{\epsilon^\infty + \frac{1 - \mathcal{L}_{\perp(\parallel)}}{\mathcal{L}_{\perp(\parallel)}} \epsilon_m}}. \quad (27)$$

Надалі формула (27) використовується для порівняння експериментальних результатів для частот поздовжніх ППР в циліндрі скінченої довжини з теоретичними в рамках моделі еквівалентного витягнутого сфероїда.

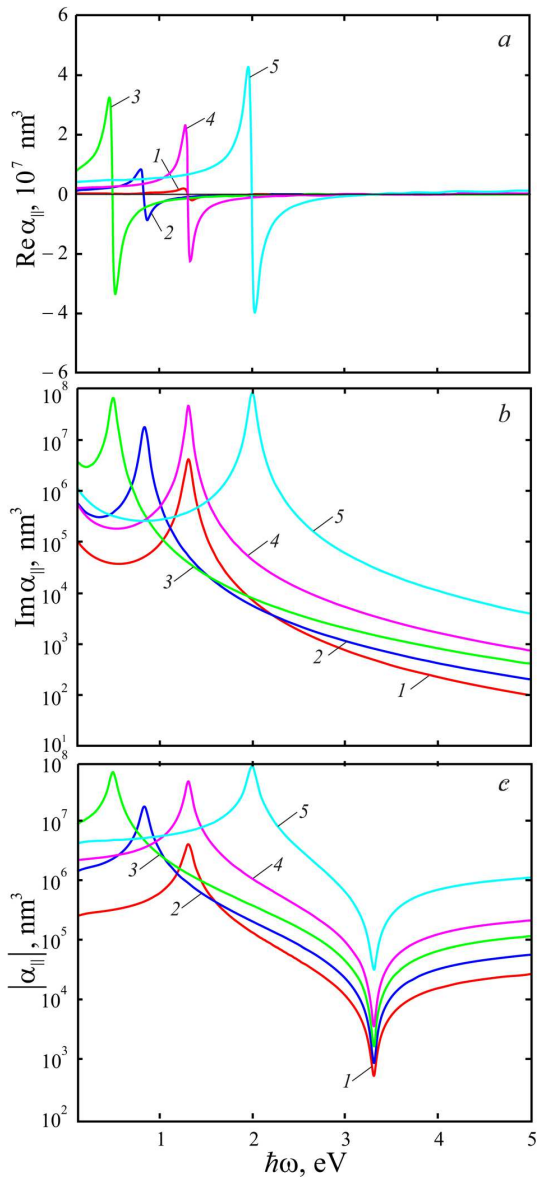
### 3. Результати розрахунків та їх обговорення

Розрахунки частотних залежностей поляризованості, перерізів поглинання і розсіювання проводилися для витягнутих сфероїдів, циліндрів та сфероциліндрів Au, Ag, Cu, Al, розташованих у тефлоні ( $\epsilon_m = 2,3$ ). Параметри металів наведено у табл. 2.

На рис. 2 і 3 наведено частотні залежності дійсних і уявних частин та модуля поздовжньої і поперечної компонент тензора поляризованості наночастинок Au, що мають форму витягнутого сфероїда. Зазначимо, що  $\text{Re} \alpha_{\perp(\parallel)}(\omega)$  є знакозмінними функціями частоти (рис. 2, а і 3, а), тоді як  $\text{Im} \alpha_{\perp(\parallel)}(\omega) > 0$  у всьому досліджуваному діапазоні частот (рис. 2, б і 3, б). Крім того, максимуми уявних частин поздовжніх і поперечних компонент тензора поляризованості, відповідають поздовжньому і поперечному поверхневим плазмонним резонансам. Результати розрахунків вказують на те, що положення поздовжнього ППР сильно залежить від довжин півосей сфероїда на відміну від поперечного ППР, положення якого при зміні довжин півосей практично не змінюється, при цьому  $\omega_{sp}^{\perp} > \omega_{sp}^{\parallel}$ . Так, при збільшенні аспектно-

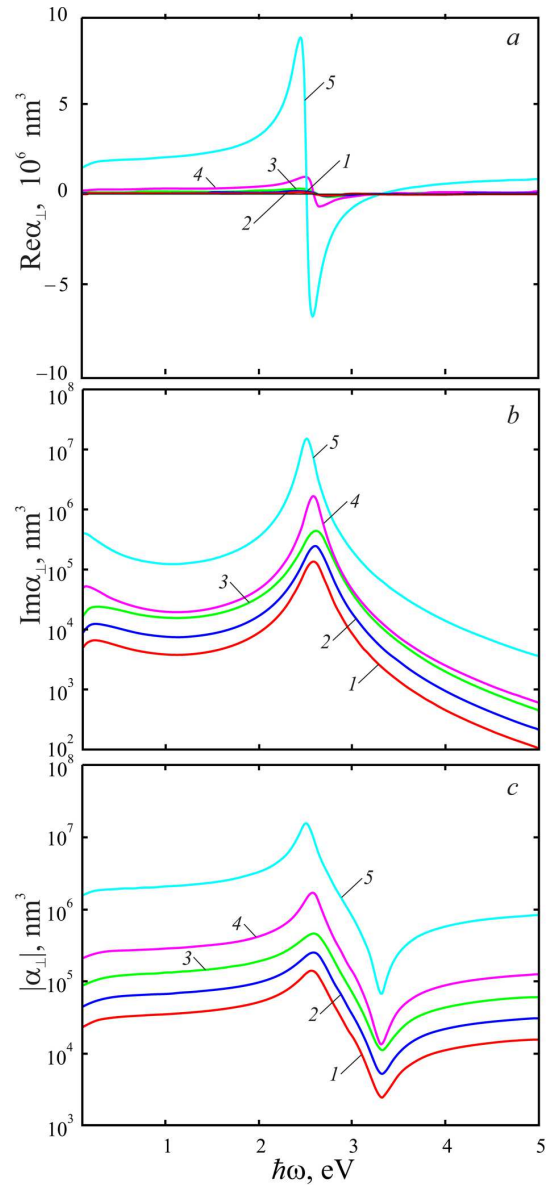
Таблиця 2. Параметри металів

Параметр	Al	Cu	Au	Ag
$r_s/a_0$	2,07	2,11	3,01	3,02
$m^*/m_e$	1,06/1,48/1,60	1,49	0,99	0,96
$\epsilon^\infty$	0,7	12,03	9,84	3,7
$\gamma_{\text{bulk}}, 10^{13} \text{ c}^{-1}$	12,50	3,70	3,45	2,50



**Рис. 2.** Частотні залежності дійсної (а) та уявної частин (b), а також модуля (с) поздовжньої компоненти поляризовності стрижнеподібних частинок золота у формі витягнутого сфероїда: 1 –  $b = 10$  нм,  $a = 50$  нм; 2 –  $b = 10$  нм,  $a = 100$  нм; 3 –  $b = 10$  нм,  $a = 200$  нм; 4 –  $b = 20$  нм,  $a = 100$  нм; 5 –  $b = 50$  нм,  $a = 100$  нм

го відношення у послідовності кривих 1 → 2 → 3 та 5 → 4 → 2 на рис. 2, b має місце «червоний» зсув положення поздовжнього ППР. Це свідчить про те, що положення поздовжнього ППР на відміну від поперечного для наночастинки такої форми



**Рис. 3.** Частотні залежності дійсної (а) та уявної частин (b), а також модуля (с) поперечної компоненти поляризовності стрижнеподібних частинок золота у формі витягнутого сфероїда за тих самих значень параметрів, що і на рис. 2

можна налаштовувати шляхом зміни аспектного відношення.

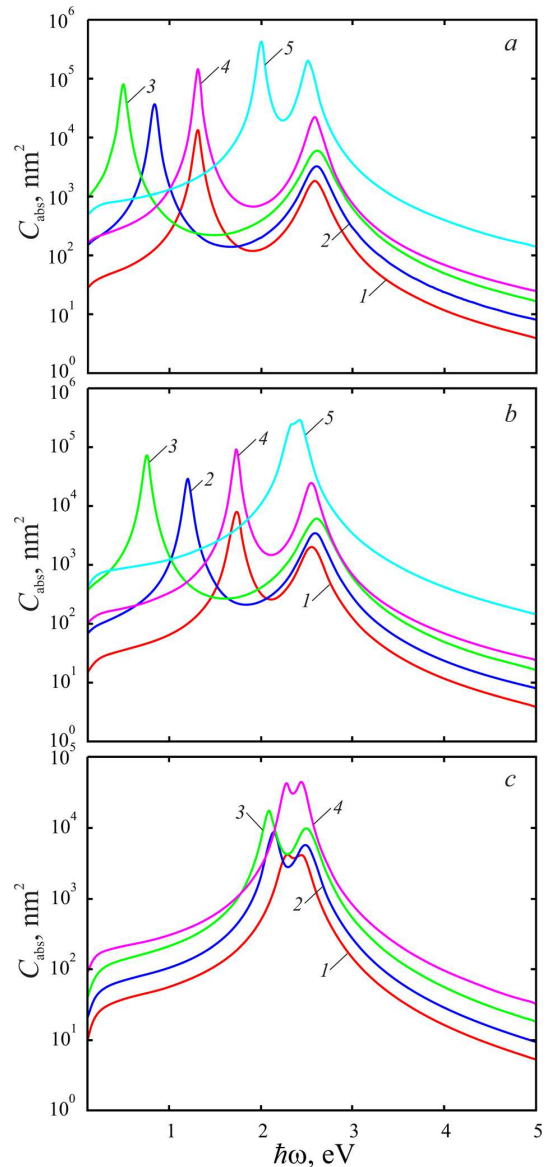
Криві частотних залежностей модуля поздовжньої та поперечної компонент тензора поляризовності (рис. 2, c і 3, c) подібні як кривим  $\text{Re } \alpha_{\perp(\parallel)}(\omega)$  (наявність максимуму та мінімуму), так і кривим  $\text{Im } \alpha_{\perp(\parallel)}(\omega)$  (положення максимумів, наяв-

ність або відсутність зміщень максимумів при зміні аспектного відношення).

Аналогічні залежності для перерізів поглинання та розсіювання витягнутого сфероїда, циліндра та сфероциліндра різних розмірів продемонстровано на рис. 4 та 5, відповідно. Оскільки, згідно з формулою (1)  $C_{\text{abs}} = \text{Im} \left( \frac{2}{3} \alpha_{\perp} + \frac{1}{3} \alpha_{\parallel} \right)$ , то криві  $C_{\text{abs}}(\omega)$  мають два максимуми, що відповідають поздовжньому і поперечному поверхневим плазмонним резонансам (рис. 4). При цьому “блакитний” зсув перших максимумів перерізу поглинання має місце зі збільшенням аспектного відношення сфероїда (рис. 4, *a*). Той самий ефект має місце для циліндрів скінченної довжини (рис. 4, *b*) і сфероциліндрів (рис. 4, *c*) при збільшенні аспектного відношення еквівалентного витягнутого сфероїда. Єдина відмінність полягає в тому, що для циліндрів з  $l = 2r$  два близько розташованих максимуми зливаються в один, а для сфероциліндра цей випадок не має сенсу (оскільки при  $l = 2r$  сфероциліндр вироджується в сферу). Крім того, потрібно відзначити, що відстані між першими та другими максимумами перерізів поглинання зменшуються в ряду “витягнутий сфероїд → циліндр → сфероциліндр” (рис. 4). Що стосується положення другого максимуму, то воно практично не залежить від величин малої і великої півосей як сфероїдальної частинки, так і витягнутого сфероїда, еквівалентного циліндру і сфероциліндру. Вказані факти свідчать про те, що перший максимум перерізу поглинання відповідає поздовжньому ППР, а другий – поперечному ППР.

Для кривих  $C_{\text{sca}}(\omega)$ , зображених на рис. 5, спостерігається якісна подібність кривим  $|\alpha_{\perp}(\omega)|$  і  $|\alpha_{\parallel}(\omega)|$ , а положення перших і других максимумів та їх зсув при зміні аспектного відношення відповідає аналогічним кривим  $C_{\text{abs}}(\omega)$  для наночастинок всіх досліджуваних форм. Відмітимо, що, як і частотні залежності перерізів поглинання, залежності перерізів розсіювання мають такі самі особливості для витягнутих сфероїдів (рис. 5, *a*), циліндрів (рис. 5, *b*) і сфероциліндрів (рис. 5, *c*).

Частотні залежності перерізу поглинання для випадків частинок різної геометрії, циліндричних частинок різних металів та циліндричних частинок Al (за різних ефективних мас електронів) показані на рис. 6. Для першого максимуму  $C_{\text{abs}}(\omega)$  характерним є “блакитний” зсув у ряді форм ча-



**Рис. 4.** Частотні залежності перерізів поглинання для витягнутого сфероїда (*a*), циліндра (*b*) і сфероциліндра (*c*) за тих самих значень параметрів, що і на рис. 2

стинок “витягнутий сфероїд → циліндр → сфероциліндр”, тоді як “червоний” зсув другого максимуму є незначним. Це призводить до того, що в ряду від витягнутого сфероїда до сфероциліндра істотно зменшується відстань між максимумами перерізу поглинання (рис. 6, *a*). Синій зсув перших максимумів перерізу поглинання в ряду металів Au → Ag → Cu → Al є наслідком то-

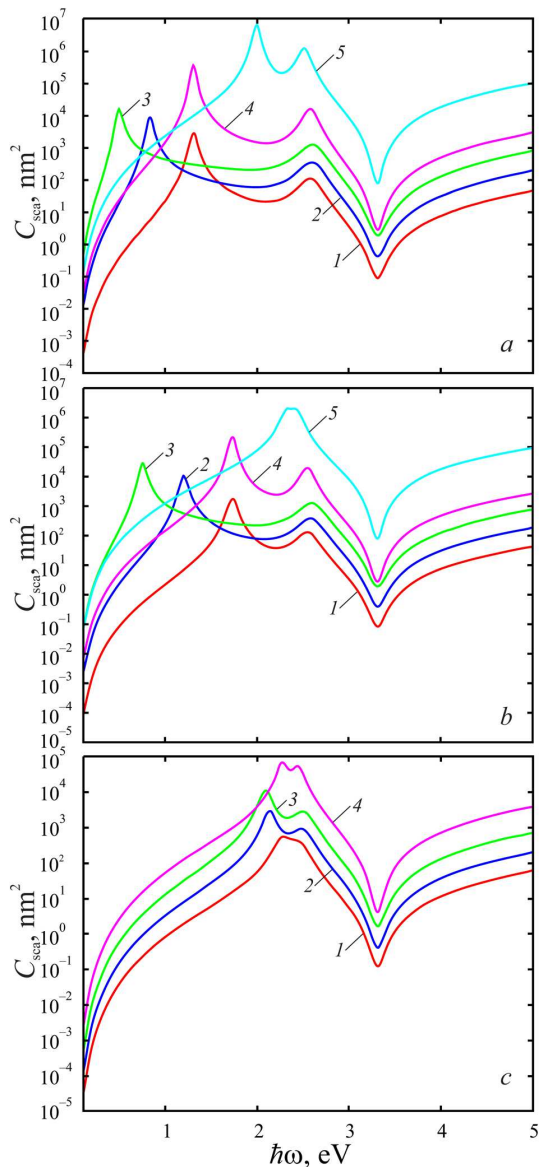


Рис. 5. Частотні залежності перерізів розсіювання для витягнутого сфероїда (а), циліндра (b) та сфероциліндра (с) за тих самих значень параметрів, що і на рис. 2

го, що  $\omega_p^{Au} < \omega_p^{Ag} < \omega_p^{Cu} < \omega_p^{Al}$  (рис. 6, b). Зі збільшенням ефективної маси електронів у циліндричних частинках Al (рис. 6, c) для першого і другого максимумів перерізу поглинання має місце “червоний” зсув, пов’язаний зі зменшенням частоти об’ємних плазмонів (а, відповідно, і частот ППР  $\omega_{sp}^{\perp(II)}$ ), внаслідок збільшення ефективної маси електронів.

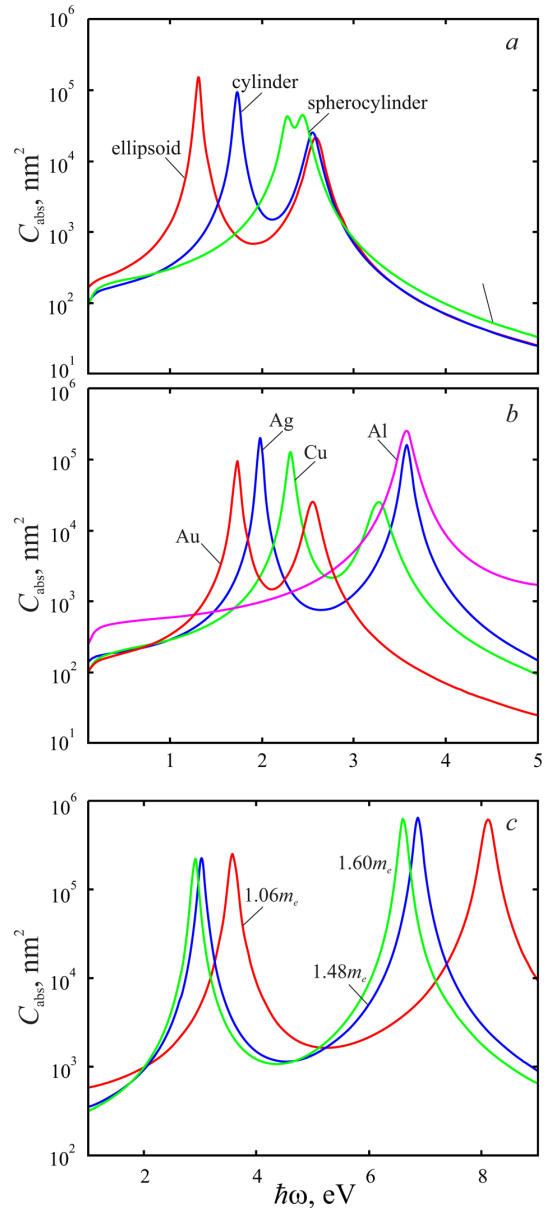


Рис. 6. Частотні залежності перерізів поглинання частинок різних форм при  $b = 20$  нм,  $a = 100$  нм (а); циліндрів різних металів із  $b_r = 20$  нм,  $a_l = 100$  нм (b); циліндрів Al з  $b_r = 20$  нм,  $a_l = 100$  нм за різних значень ефективної маси (с)

Результати розрахунків частот поздовжнього та поперечного ППР для частинок розглянутих форм наведено у табл. 3. Як видно з цих результатів, зі збільшенням аспектного відношення спостерігається зближення частот поздовжнього і попе-

Таблиця 3. Частоти поздовжнього та поперечного ППР для стрижнеподібних наночастинок за різних значень аспектного відношення

$\varrho$	Витягнутий сфероїд	
	$\omega_{sp}^{\parallel}$ , eV	$\omega_{sp}^{\perp}$ , eV
0,05	0,486	2,6
0,10	0,825	2,593
0,15	1,089	2,585
0,20	1,299	2,575
0,25	1,471	2,564
0,30	1,612	2,553
0,35	1,730	2,541
0,40	1,830	2,530
0,45	1,916	2,518
0,50	1,989	2,506
$\varrho$	Циліндр	
	$\omega_{sp}^{\parallel}$ , eV	$\omega_{sp}^{\perp}$ , eV
0,05	0,433	2,601
0,10	0,743	2,595
0,15	0,990	2,588
0,20	1,192	2,580
0,25	1,360	2,571
0,30	1,501	2,562
0,35	1,620	2,552
0,40	1,723	2,542
0,45	1,811	2,532
0,50	1,888	2,522
$\varrho$	Сфероциліндр	
	$\omega_{sp}^{\parallel}$ , eV	$\omega_{sp}^{\perp}$ , eV
0,05	2,062	2,492
0,10	2,078	2,488
0,15	2,095	2,485
0,20	2,112	2,481
0,25	2,129	2,477
0,30	2,146	2,473
0,35	2,163	2,468
0,40	2,180	2,464
0,45	2,196	2,459
0,50	2,213	2,454

речного ППР і зменшення відстані між резонансами в ряду форм “циліндр → витягнутий сфероїд → сфероциліндр”.

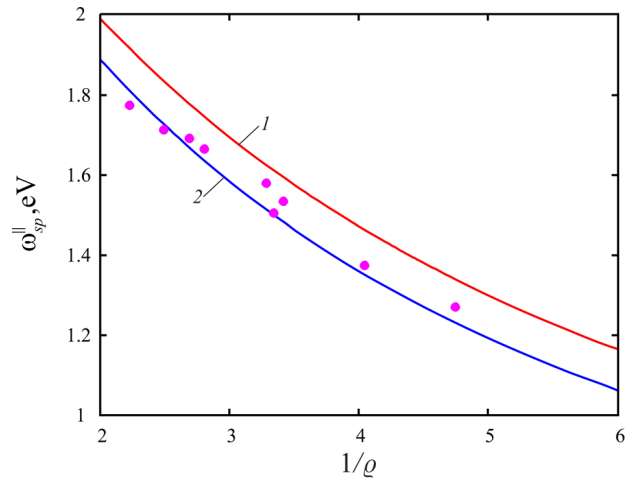


Рис. 7. Розраховані залежності частоти поздовжнього ППР від величини зворотного аспектного відношення: 1 – модель витягнутого сфероїда (розмірний параметр – аспектне відношення  $\varrho$ ); 2 – модель еквівалентного витягнутого сфероїда (розмірний параметр – ефективне аспектне відношення  $\varrho_{\text{eff}}$ ); точки – експериментальні результати з [26]

На рис. 7 наведено порівняння експериментальних даних з теоретичними розрахунками розмірної залежності поздовжньої частоти ППР для циліндра в моделі “витягнутого сфероїда” (крива 1) і для циліндра в рамках моделі “еквівалентного витягнутого сфероїда” (крива 2). Результати свідчать про близькість експериментальних точок до кривої 2, що підтверджує відповідність моделі “еквівалентного витягнутого сфероїда” реальній ситуації, і правомірність використання цього підходу.

#### 4. Висновки

В рамках моделі еквівалентного витягнутого сфероїда отримано аналітичні вирази для частотних залежностей поперечної і поздовжньої компонент тензора поляризованості, а також перерізів поглинання і розсіювання циліндрів скінченої довжини та сфероциліндрів.

Показано, що положення поздовжнього ППР істотно залежить від довжин півосей сфероїда, в той час, як положення поперечного ППР при зміні довжин півосей практично не змінюється. У зв'язку з цим положення поздовжнього ППР у стрижнеподібних структурах можна налаштувати шляхом зміни аспектного відношення.



Встановлено, що перший максимум перерізу поглинання відповідає поздовжньому ППР, а другий – поперечному ППР для наночастинок усіх розглянутих форм. Крім того, відстань між максимумами перерізу поглинання суттєво зменшується у ряду наночастинок від витягнутого сфероїда до сфероциліндра.

Продемонстровано, що характер зсуву положення ППР (“синій” або “червоний”) залежить як від форми частинки, так і від матеріалу, з якого вона виготовлена.

Доведено, що використання моделі “еквівалентного витягнутого сфероїда” при визначенні частоти поздовжнього ППР дозволяє досягти кращого узгодження з експериментом, не вдаючись до застосування складних обчислювальних підходів типу методу дискретних диполів, використаного в роботі [26].

1. L. Novotny, B. Hecht. *Principles of Nano-Optics*, 2nd ed. (Cambridge UK, Cambridge University Press 2012).
2. J.W. Haus. Introduction to nanophotonics. In: *Fundamentals and Applications of Nanophotonics* (Cambridge UK, Woodhead Publishing 2016).
3. J. Yan, X. Liu, C. Ma, Y. Huang, G. Yang. All-dielectric materials and related nanophotonic applications. *Mater. Sci. Eng. R Rep.* **141**, 100563 (2020).
4. M. Sun, H. Dong, A.W. Dougherty, Q. Lu, D. Peng, W.T. Wong, B. Huang, L.D. Sun, C.H. Yan. Nanophotonic energy storage in upconversion nanoparticles. *Nano Energy* **56**, 473 (2019).
5. J. Xavier, S. Vincent, F. Meder, F. Vollmer. Advances in optoplasmonic sensors – combining optical nano/microcavities and photonic crystals with plasmonic nanostructures and nanoparticles. *Nanophotonics* **7**, 1 (2018).
6. H. Zhao, L.K. Chin, Y. Shi, P.Y. Liu, Y. Zhang, H. Cai, E.P.H. Yap, W. Ser, A.Q. Liu. Continuous optical sorting of nanoscale biomolecules in integrated microfluidic-nanophotonic chips. *Sensors Actuators B Chem.* **331**, 129428 (2021).
7. F. Pisanello. Implantable micro and nanophotonic devices: toward a new generation of neural interfaces. *Microelectron. Eng.* **215**, 110979 (2019).
8. E. Luan, H. Shoman, D.M. Ratner, K.C. Cheung, L. Chrostowski. Silicon photonic biosensors using label-free detection. *Sensors* **18**, 3519 (2018).
9. U. Kreibig, M. Vollmer. *Optical Properties of Metal Clusters* (Springer, 1995) [ISBN: 978-0471524175].
10. S. Maier. *Plasmonics: Fundamentals and Applications* (Springer, 2007) [ISBN: 978-0471524175].
11. K.C. Grabar, R.G. Freeman, M.B. Hommer, M.J. Natan. Preparation and characterization of Au colloid monolayers. *Anal. Chem.* **67**, 735 (1995).

12. J.C. Hultheen, R.P. Van Duyne. Nanosphere lithography: A materials general fabrication process for periodic particle array surfaces. *J. Vac. Sci. Technol. A.* **13**, 1553 (1995).
13. V. Bastys, I. Pastoriza-Santos, B. Rodriguez-Gonzalez, R. Vaisnoras, L.M. Liz-Marzan. Formation of silver nanoprisms with surface plasmons at communication wavelengths. *Adv. Funct. Mater.* **16**, 766 (2006).
14. B. Nikoobakht, M.A. El-Sayed. Preparation and growth mechanism of gold nanorods (nrs) using seed-mediated growth method. *Chem. Mater.* **15**, 1957 (2003).
15. Y.G. Sun, Y.N. Xia. Shape-controlled synthesis of gold and silver nanoparticles. *Science* **298**, 2176 (2002).
16. А.О. Коваль, А.В. Коротун, Ю.А. Куницький, В.А. Татаренко, І.М. Тітов. *Електродинаміка плазмонних ефектів у наноматеріалах* (Наукова думка, 2021).
17. K.L. Kelly, E. Coronado, L.L. Zhao, G.C. Schatz. The optical properties of metal nanoparticles: The influence of size, shape, and dielectric environment. *J. Phys. Chem. B* **107**, 668 (2003).
18. N.K. Grady, N.J. Halas, P. Nordlander. Influence of dielectric function properties on the optical response of plasmon resonant metallic nanoparticles. *Chem. Phys. Lett.* **399**, 167 (2004).
19. N.I. Grigorichuk. Plasmon resonant light scattering on spheroidal metallic nanoparticle embedded in a dielectric matrix. *Europhys. Lett.* **97**, 45001 (2012).
20. П.М. Томчук. Залежність перерізу розсіяння світла металевими наночастинами від їх форми. *УФЖ* **57**, 553 (2012).
21. А.В. Коротун, А.А. Коваль, І.Н. Тітов. Optical absorption of a composite based on bilayer metal–dielectric spherical nanoparticles. *J. Appl. Spectrosc.* **87**, 240 (2020).
22. А.В. Коротун, N.I. Pavlyshche. Cross sections for absorption and scattering of electromagnetic radiation by ensembles of metal nanoparticles of different shapes. *Phys. Met. Metallogr.* **122**, 941 (2021).
23. C.F. Landes, S. Link, M.B. Mohamed, B. Nikoobakht, M.A. El-Sayed. Some properties of spherical and rod-shaped semiconductor and metal nanocrystals. *Pure Appl. Chem.* **74**, 1675 (2002).
24. А.В. Коротун, Я.В. Карандась, В.І. Рева, І.М. Тітов. Поляризованість двошарового метал-оксидного нанодроту. *УФЖ* **66**, 906 (2021).
25. J.M. McLellan, Zh.-Y. Li, A.R. Siekkinen, Y. Xia. The SERS activity of a supported ag nanocube strongly depends on its orientation relative to laser polarization. *Nano Lett.* **7**, 1013 (2007).
26. A.X. Wang, X. Kong. Review of recent progress of plasmonic materials and nano-structures for surface-enhanced raman scattering. *Materials* **8**, 3024 (2015).
27. E.S. Kolosovas-Machuca, A. Cuadrado, H.J. Ojeda-Galvan, L.C. Ortiz-Dosal, A.C. Hernandez-Arteaga, M.d.C. Rodriguez-Aranda, H.R. Navarro-Contreras, J. Alda, F.J. Gonzalez. Detection of histamine dihydrochloride at low concentrations using raman spectroscopy

- enhanced by gold nanostars colloids. *Nanomaterials* **9**, 211 (2019).
28. A. Brioude, X.C. Jiang, M.P. Pileni. Optical properties of gold nanorods: DDA simulations supported by experiments. *J. Phys. Chem. B.* **109**, 13138 (2005).
  29. H. Chen, L. Shao, Q. Li, J. Wang. Gold nanorods and their plasmonic properties. *Chem. Soc. Rev.* **42**, 2679 (2013).
  30. S.W. Prescott, P. Mulvaney. Gold nanorod extinction spectra. *J. Appl. Phys.* **99**, 123504 (2006).
  31. C.L. Nehl, J.H. Hafner. Shape-dependent plasmon resonances of gold nanoparticles. *J. Mater. Chem.* **18**, 2415 (2008).
  32. V. Myroshnychenko, J. Rodriguez-Fernandez, I. Pastoriza-Santos, A.M. Funston, C. Novo, P. Mulvaney, L.M. Liz-Marzan, F.J. Garcia de Abajo. Modelling the optical response of gold nanoparticles. *Chem. Soc. Rev.* **37**, 1792 (2008).
  33. D. Constantin. Why the aspect ratio? Shape equivalence for the extinction spectra of gold nanoparticles. *Eur. Phys. J. E.* **38**, 116 (2015).
  34. N.I. Grigorukh, P.M. Tomchuk. Optical and transport properties of spheroidal metal nanoparticles with account for the surface effect. *Phys. Rev. B* **84** (8), 085448 (2011).
  35. N.I. Grigorukh. Radiative damping of surface plasmon resonance in spheroidal metallic nanoparticle embedded in a dielectric medium. *J. Opt. Soc. Am. B* **29** (12), 3404 (2012).

Одержано 09.07.22

A. V. Korotun, Ya. V. Karandas, V. I. Reva

ANALYTICAL THEORY OF PLASMON EFFECTS IN ROD-LIKE METAL NANOPARTICLES. THE EQUIVALENT-SPHEROID MODEL

In the framework of the model of equivalent prolate spheroid, analytical expressions for the polarizabilities of rod-like metal structures have been derived, which substantially simplified the calculation of their optical characteristics. The frequency dependences of the transverse and longitudinal components of the polarizability tensor, as well as the absorption and scattering cross-sections, are calculated for prolate spheroids, cylinders, and spherocylinders. The changes in the positions of the maxima of the imaginary part of the polarizability tensor components and the changes of the absorption and scattering cross-sections with variations in the size, shape, and material of nanoparticles are analyzed. It is found that the position of the transverse surface plasmon resonance (SPR) in rod-like nanoparticles of the considered shapes is practically insensitive to the changes of their semiaxes, whereas the increase of the aspect ratio leads to a “blue” shift of the longitudinal SPR. It is shown that the use of the model of effective prolate spheroid provides satisfactory agreement with experimental data obtained at the longitudinal SPR frequencies and does not require the application of complicated computational methods.

*Keywords:* polarizability tensor, absorption and scattering cross-sections, equivalent prolate spheroid, relaxation rate, plasmon resonance.