

А.В. КОРОТУН<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Національний університет “Запорізька політехніка”  
(Вул. Жуковського, 64, Запоріжжя 69063; e-mail: andko@zpr.edu.ua)

<sup>2</sup> Інститут металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України  
(Бульв. Академіка Вернадського, 36, Київ 03142)

## ПЛАЗМОННІ ЯВИЩА У БІКОНІЧНИХ І БІПІРАМІДАЛЬНИХ МЕТАЛЕВИХ НАНОЧАСТИНКАХ

УДК 539

*В роботі в рамках підходу еквівалентного сфероїда досліджуються оптичні характеристики металевих наночастинок біконічної та біпірамідальної форм. Проведено розрахунки частотних залежностей діагональних компонент тензора поляризованості, перерізів поглинання та розсіювання і частот поздовжнього та поперечного поверхневого плазмонного резонансу частинок вказаних форм. Встановлено, що положення поверхневого плазмонного резонансу суттєво залежить від аспектного відношення, коли плазмонні коливання відбуваються вздовж більшого розміру наночастинок і не залежить від аспектного відношення для плазмонних коливань вздовж меншого розміру. Показано, що положення й амплітуда максимумів перерізу поглинання залежать не лише від аспектного відношення, а і від форми поперечного перерізу частинки (коло або п'ятикутник). В свою чергу, зміна матеріалу наночастинок має наслідком лише зсув спектральних кривих зі збереженням відносних положень і величин максимумів перерізів поглинання.*

*Ключові слова:* металева наночастинка, біконус, біпіраміда, плазмонний резонанс, поляризованість, еквівалентний сфероїд, аспектне відношення.

### 1. Вступ

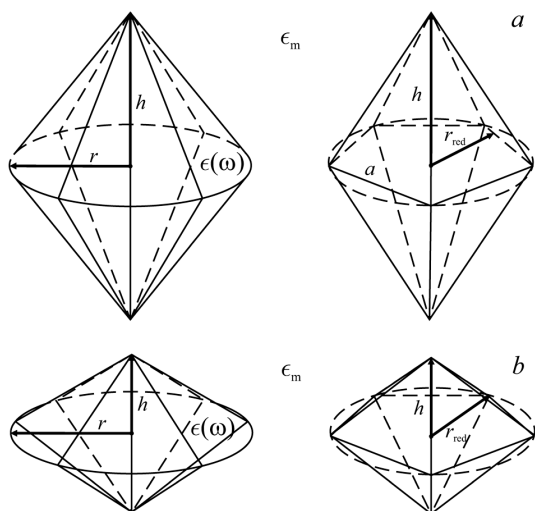
Плазмонні ефекти в оптичному відгуку металевих наноструктур широко вивчалися експериментально і теоретично впродовж останніх декількох десятиліть. Цей інтерес був стимульований широкими можливостями, які ці ефекти відкривають для маніпулювання оптичними властивостями наночастинок шляхом зміни їх форми, розміру, структури і складу [1–8]. Така можливість пов'язана із залежністю частот локалізованого поверхнево-

го плазмонного резонансу (ППР) від морфології наночастинок та властивостей оточуючого середовища. Таким чином, характеристики ППР можуть бути адаптовані до конкретних застосувань [9]. Це сприяло розвитку нових методів синтезу наноб'єктів різноманітних форм, таких як стрижні, біпіраміди, біконуси, додекаедри, трикутники, куби або зірки [10–16].

Об'єкти видовженої форми, такі як металеві стрижні, внаслідок своєї анізотропії, мають два піки ППР, на відміну від частинок сферичної форми. Проте, разом із привабливими плазмонними властивостями вони мають і деякі суттєві недоліки. Так, плоскі кінчики металевих нанострижнів обмежують підсилення ними локального електричного поля, що послаблює сигнали поверхнево підсиленої раманівської спектроскопії (SERS) [17]. Крім того,

Цитування: Коротун А.В. Плазмонні явища у біконічних і біпірамідальних металевих наночастинок. *Укр. фіз. журн.* **68**, № 10, 697 (2023).

Citation: Korotun A.V. Plasmonic phenomena in biconical and bipyramidal metal nanoparticles. *Ukr. J. Phys.* **68**, No. 10, 695 (2023). <https://doi.org/10.15407/ujpe68.10.695>.



**Рис. 1.** Можливі форми наночастинок: “витягнуті” ( $h > 2r$ ) біконус і біпіраміда (a); “сплюснені” ( $h < 2r$ ) біконус і біпіраміда (b)

отримувані в реальних умовах металеві нанострижні в ансамблях наночастинок зазвичай відрізняються за розмірами і формою, що призводить до сильного уширення плазмонних піків. Тому триває активний пошук наноструктур, які разом зі збереженням корисних плазмонних характеристик металевих стрижнів були б здатні створювати більше локальне підсилення поля, а їх форма і розміри при цьому були б близькими. Одними з таких наноструктур є металеві біконуси і біпіраміди. Значний ефект поверхнево підсиленого комбінаційного розсіяння [18], велика чутливість до змін діелектричної проникності [19], фототермічний ефект і фототермічна стабільність пов’язані з унікальною структурою біконусів і біпірамід [20]. Так, практично монодисперсні металеві біконуси були одержані за допомогою метода вирощування, стимульованого затравкою [21, 22]. В роботі [23] було доведено можливість виявлення біотин-стрептавідинової взаємодії в активній плазмонній наноплатформі методами LSPR і SERS. Істотне підсилення електричного поля на кінчиках біконусів (біпірамід) також застосовується для моніторингу взаємодій фермент-реагент і конформаційних змін [24, 25]. Незважаючи на значні зусилля, направлені на дослідження властивостей нанобіконусів і нанобіпірамід золота [20, 23, 26–31], та їх велике значення для біологічного моніторингу, молекулярної візуалізації, лікування пухлин та інших застосу-

вань [27, 28, 31, 32], питання про плазмонні властивості таких наночастинок залишається слабо вивченим.

Тому задача про дослідження оптичних явищ у металевих наноструктурах біконічної і біпірамідальної форми є актуальною.

## 2. Теоретична модель

### 2.1. Загальні співвідношення

Розглянемо металеві наночастинок у формі біконусів і біпірамід, розташованих у середовищі з діелектричною проникністю  $\epsilon_m$  (рис. 1). Вважатимемо, що основою біпіраміди є правильний п’ятикутник.

Для дослідження плазмонних явищ у металевих біконічних та біпірамідальних наночастинок скористаємось підходом “еквівалентного сфероїда”, застосованим у роботі [33] для стрижнеподібних нанооб’єктів. Підставою для застосування цього підходу є те, що розрахунки залежності частоти поздовжнього ППР від аспектного відношення (відношення поперечного розміру до поздовжнього) для металевих циліндрів у рамках даного підходу достатньо добре узгоджуються з експериментальними результатами. Отже, для опису плазмонних властивостей біконусів і біпірамід можна скористатися виразами для діагональних компонент тензора поляризованості сфероїдів:

$$\alpha_{\perp(\parallel)}(\omega) = V \frac{\epsilon^{\perp(\parallel)}(\omega) - \epsilon_m}{\epsilon_m + \mathcal{L}_{\perp(\parallel)} [\epsilon^{\perp(\parallel)}(\omega) - \epsilon_m]}, \quad (1)$$

де  $V$  – об’єм еквівалентного сфероїда;  $\omega$  – частота падаючого світла;  $\mathcal{L}_{\perp(\parallel)}$  – фактори деполіризації сфероїда, а вирази для діагональних компонентів діелектричного тензора матеріалу частинки в моделі Друде мають вигляд:

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

У формулі (2)  $\epsilon^\infty$  – внесок кристалічної ґратки в діелектричну функцію;  $\omega_p$  – плазмова частота, а ефективна швидкість релаксації  $\gamma_{\text{eff}}^{\perp(\parallel)}$  визначається адитивними внесками швидкостей об’ємної  $\gamma_{\text{bulk}}$  і поверхневої  $\gamma_s^{\perp(\parallel)}$  релаксацій та радіаційного загасання  $\gamma_{\text{rad}}^{\perp(\parallel)}$ :

$$\gamma_{\text{eff}}^{\perp(\parallel)} = \gamma_{\text{bulk}} + \gamma_s^{\perp(\parallel)} + \gamma_{\text{rad}}^{\perp(\parallel)}, \quad (3)$$

причому, якщо швидкість об'ємної релаксації  $\gamma_{\text{bulk}}$  є постійною величиною, то  $\gamma_s^{\perp(\parallel)}$  і  $\gamma_{\text{rad}}^{\perp(\parallel)}$  визначаються співвідношеннями [33]:

$$\gamma_s^{\perp(\parallel)} = \frac{\mathcal{L}_{\perp(\parallel)} \sigma_{\perp(\parallel)}}{\epsilon_0 [\epsilon_m + \mathcal{L}_{\perp} (1 - \epsilon_m)]}; \quad (4)$$

$$\gamma_{\text{rad}}^{\perp(\parallel)} = \frac{2V}{9\pi\epsilon_0} \left(\frac{\omega_p}{c}\right)^3 \frac{\mathcal{L}_{\perp(\parallel)} \sigma_{\perp(\parallel)}}{\sqrt{\epsilon_m \left[\epsilon^\infty + \frac{1 - \mathcal{L}_{\perp(\parallel)}}{\mathcal{L}_{\perp(\parallel)}} \epsilon_m\right]}}, \quad (5)$$

де  $\epsilon_0$  – електрична стала;  $c$  – швидкість світла;  $\sigma_{\perp(\parallel)}$  – діагональні компоненти тензора провідності сфероїда.

Відмітимо, що для наночастинок досліджуваних форм можливі дві принципово різні ситуації, коли  $h > 2r$ ,  $r$  – радіус основи біконуса або редукований радіус основи біпіраміди,  $h$  – висота біконуса або біпіраміди (рис. 1, *a*) і коли  $h < 2r$  (рис. 1, *b*). У першому з цих випадків еквівалентним буде витягнутий сфероїд, а у другому – сплюснений.

Редукований радіус основи біпіраміди знайдемо з умови рівностей площ основ біпіраміди і біконуса:

$$S_{\text{bic}} = S_{\text{bip}}, \quad (6)$$

де

$$S_{\text{bic}} = \pi r^2, \quad S_{\text{bip}} = \frac{5r_{\text{red}}^2}{4} \text{ctg} \frac{\pi}{5}, \quad (7)$$

звідки

$$r_{\text{red}} = r \sqrt{\frac{4\pi}{5 \text{ctg} \frac{\pi}{5}}} \approx 1,35r. \quad (8)$$

Надалі вирази для факторів деполяризації та діагональних компонентів тензора провідності будуть наведені окремо для кожного випадку.

## 2.2. Біконус і біпіраміда з $h > 2r$ .

### Еквівалентний витягнутий сфероїд

Співвідношення для факторів деполяризації та діагональних компонентів тензора провідності витягнутого сфероїда отримано в роботі [33]:

$$\mathcal{L}_{\parallel} = \frac{\varrho_{\text{eff}}^2}{1 - \varrho_{\text{eff}}^2} \left( \frac{1}{2\sqrt{1 - \varrho_{\text{eff}}^2}} \ln \frac{1 + \sqrt{1 - \varrho_{\text{eff}}^2}}{1 - \sqrt{1 - \varrho_{\text{eff}}^2}} - 1 \right), \quad (9)$$

$$\mathcal{L}_{\perp} = \frac{1}{2} (1 - \mathcal{L}_{\parallel}), \quad (10)$$

$$\sigma_{\perp(\parallel)}(\omega) = \frac{9}{16} \epsilon_0 \left(\frac{\omega_p}{\omega}\right)^2 \nu_{s,\perp} \mathcal{F}_{\perp(\parallel)}(\varrho_{\text{eff}}). \quad (11)$$

У формулі (11) частота індивідуальних осциляцій у поперечному напрямі  $\nu_{s,\perp} = v_F/2r$ , де  $v_F$  – швидкість Фермі,  $\varrho_{\text{eff}}$  – ефективне аспектне відношення, а розмірнозалежні функції  $\mathcal{F}_{\perp(\parallel)}(\varrho_{\text{eff}})$  визначаються виразами:

$$\begin{aligned} \mathcal{F}_{\perp}(\varrho_{\text{eff}}) &= (1 - \varrho_{\text{eff}}^2)^{-\frac{3}{2}} \times \\ &\times \left\{ \varrho_{\text{eff}} \left( \frac{3}{2} - \varrho_{\text{eff}}^2 \right) \sqrt{1 - \varrho_{\text{eff}}^2} + \right. \\ &\left. + 2 \left( \frac{3}{4} - \varrho_{\text{eff}}^2 \right) \left( \frac{\pi}{2} - \arcsin \varrho_{\text{eff}} \right) \right\}; \quad (12) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \mathcal{F}_{\parallel}(\varrho_{\text{eff}}) &= (1 - \varrho_{\text{eff}}^2)^{-\frac{3}{2}} \times \\ &\times \left\{ \frac{\pi}{2} - \arcsin \varrho_{\text{eff}} + \varrho_{\text{eff}} (1 - 2\varrho_{\text{eff}}^2) \sqrt{1 - \varrho_{\text{eff}}^2} \right\}. \quad (13) \end{aligned}$$

## 2.3. Біконус і біпіраміда з $h < 2r$ .

### Еквівалентний сплюснений сфероїд

Фактори деполяризації сплюсненого сфероїда визначаються співвідношеннями [34]:

$$\mathcal{L}_{\parallel} = \frac{\varrho_{\text{eff}}^2}{(\varrho_{\text{eff}}^2 - 1)^{3/2}} \left( \sqrt{\varrho_{\text{eff}}^2 - 1} - \arctg \sqrt{\varrho_{\text{eff}}^2 - 1} \right), \quad (14)$$

$$\mathcal{L}_{\perp} = \frac{1}{2} (1 - \mathcal{L}_{\parallel}), \quad (15)$$

а вирази для  $\sigma_{\perp(\parallel)}(\omega)$  за виглядом співпадають із виразами (11), але з іншими розмірнозалежними функціями [34]:

$$\begin{aligned} \mathcal{F}_{\perp}(\varrho_{\text{eff}}) &= \frac{1}{2} (\varrho_{\text{eff}}^2 - 1)^{-\frac{3}{2}} \times \\ &\times \left\{ \varrho_{\text{eff}} (2\varrho_{\text{eff}}^2 - 3) \sqrt{\varrho_{\text{eff}}^2 - 1} + \right. \\ &\left. + (4\varrho_{\text{eff}}^2 - 3) \ln \left( \varrho_{\text{eff}} + \sqrt{\varrho_{\text{eff}}^2 - 1} \right) \right\}, \quad (16) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \mathcal{F}_{\parallel}(\varrho_{\text{eff}}) &= (\varrho_{\text{eff}}^2 - 1)^{-\frac{3}{2}} \left\{ \varrho_{\text{eff}} (2\varrho_{\text{eff}}^2 - 1) \sqrt{\varrho_{\text{eff}}^2 - 1} - \right. \\ &\left. - \ln \left( \varrho_{\text{eff}} + \sqrt{\varrho_{\text{eff}}^2 - 1} \right) \right\}. \quad (17) \end{aligned}$$

Таким чином, співвідношення для швидкостей поверхневої релаксації та радіаційного загасання для обох випадків також мають однаковий вигляд

$$\gamma_s^{\perp(\parallel)} = \frac{9}{16} \frac{\mathcal{L}_{\perp(\parallel)}}{\epsilon_m + \mathcal{L}_{\perp(\parallel)} (1 - \epsilon_m)} \nu_{s,\perp} \left(\frac{\omega_p}{\omega}\right) \mathcal{F}_{\perp(\parallel)}(\varrho_{\text{eff}}); \quad (18)$$

$$\begin{aligned} \gamma_{\text{rad}}^{\perp(\parallel)} &= \frac{V}{8\pi} \frac{\mathcal{L}_{\perp(\parallel)}}{\sqrt{\epsilon_m \left(\epsilon^\infty + \frac{1 - \mathcal{L}_{\perp(\parallel)}}{\mathcal{L}_{\perp(\parallel)}} \epsilon_m\right)}} \times \\ &\times \nu_{s,\perp} \left(\frac{\omega_p}{c}\right)^3 \left(\frac{\omega_p}{\omega}\right)^2 \mathcal{F}_{\perp(\parallel)}(\varrho_{\text{eff}}). \quad (19) \end{aligned}$$

### 2.4. Ефективне аспектне відношення

Ефективне аспектне відношення визначаємо з умови рівності відношень відповідних осьових моментів інерції для біконусів (біпірамід) та еквівалентних витягнутих (сплюснених) сфероїдів.

Осьові моменти інерції для біконусів (біпірамід) визначаються співвідношеннями:

$$I_x = 2m \left( \frac{3}{20}r^2 + \frac{1}{10}h^2 \right) = \frac{1}{5}m \left( \frac{3}{2}r^2 + h^2 \right), \quad (20)$$

$$I_z = \frac{3}{5}mr^2.$$

Звідси маємо

$$\frac{I_x}{I_z} = \frac{1}{2} + \frac{1}{3\varrho^2}, \quad (21)$$

де

$$\varrho = \frac{r}{h} \quad (22)$$

– аспектне відношення для біконусів (біпірамід) для обох випадків, що розглядаються.

Для еквівалентних витягнутих сфероїдів ( $a$  і  $b$  – велика і мала півосі)

$$I_x = \frac{1}{5}m(a^2 + b^2), \quad I_z = \frac{2}{5}mb^2, \quad (23)$$

тому

$$\frac{I_x}{I_z} = \frac{1}{2} + \frac{1}{2\varrho_{\text{eff}}^2}, \quad (24)$$

де ефективне аспектне відношення

$$\varrho_{\text{eff}} = \frac{b}{a}. \quad (25)$$

Для еквівалентних сплюснених сфероїдів

$$I_x = \frac{1}{5}m(a^2 + b^2), \quad I_z = \frac{2}{5}ma^2, \quad (26)$$

а оскільки ефективне аспектне відношення

$$\varrho_{\text{eff}} = \frac{a}{b}, \quad (27)$$

то вираз для  $I_x/I_z$  співпадає з формулою (24).

Порівнюючи співвідношення (21) і (24), отримуємо зв'язок між аспектним й ефективним аспектним відношенням

$$\varrho_{\text{eff}} = \sqrt{\frac{3}{2}}\varrho. \quad (28)$$

### 3. Результати розрахунків та їх обговорення

Розрахунки частотних залежностей діагональних компонентів тензора поляризованості, а також перерізів поглинання і розсіяння проводилися для біконусів і біпірамід різних розмірів і різного складу. Параметри металів вказані в табл. 1.

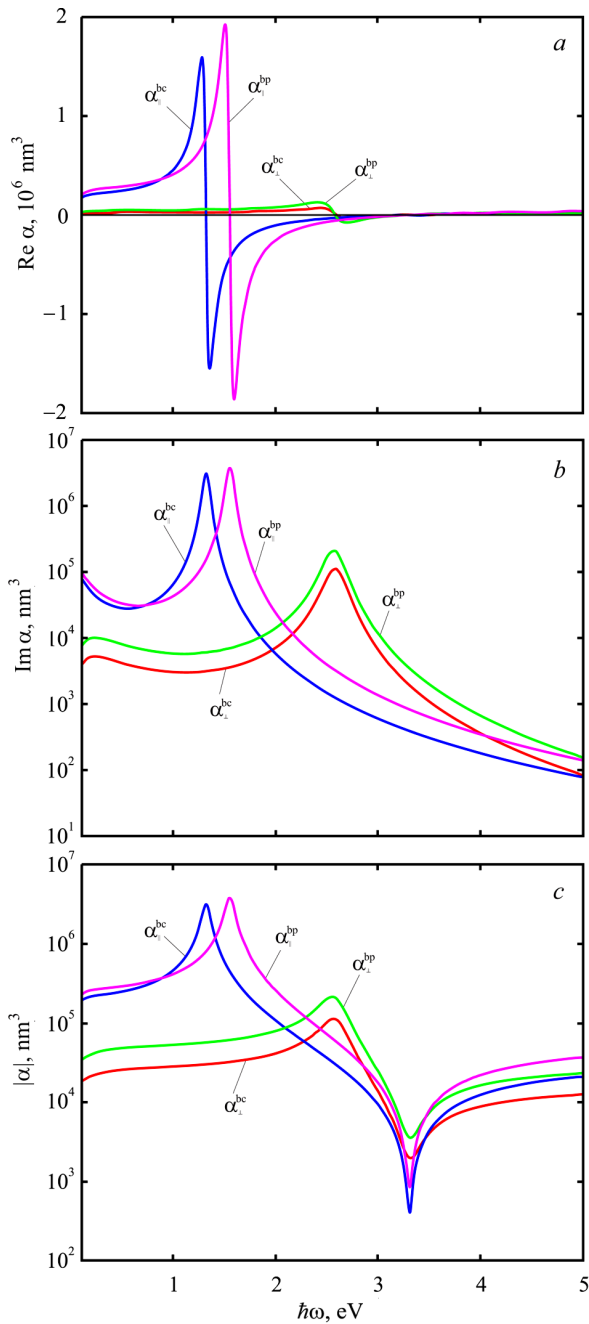
На рис. 2 наведено частотні залежності дійсної та уявної частин, а також модуля поздовжньої і поперечної компонент тензора поляризованості біконусів і біпірамід, у яких  $h > 2r$ . Слід відзначити, що результати розрахунків  $\text{Re}\alpha_{\perp}$ ,  $\text{Im}\alpha_{\perp}$  та  $|\alpha_{\perp}|$  для біконусів і біпірамід кількісно відрізняються незначно, а  $\max\{\text{Im}\alpha_{\perp}\}$ , що відповідають поперечному ППР, досягаються за однакових частот ( $\omega_{sp}^{\perp bc} = \omega_{sp}^{\perp bp}$ ). В той самий час частота поздовжнього ППР для біпірамід більша, ніж для біконусів. Таке саме відносне положення мають максимуми  $\text{Re}\alpha_{\parallel}(\hbar\omega)$  і  $|\alpha_{\parallel}(\hbar\omega)|$ .

У випадку біконусів і біпірамід з  $h < 2r$  (рис. 3) маємо протилежну ситуацію: результати для  $\text{Re}\alpha_{\parallel}$ ,  $\text{Im}\alpha_{\parallel}$  та  $|\alpha_{\parallel}|$  практично співпадають,  $\omega_{sp}^{\parallel bc} = \omega_{sp}^{\parallel bp}$ , а частоти поперечного ППР відрізняються, причому для біконусів вони більші, ніж для біпірамід. Крім того, якщо  $\max\{\text{Im}\alpha_{\parallel}^{bc}\} < \max\{\text{Im}\alpha_{\parallel}^{bp}\}$ , то і  $\max\{\text{Im}\alpha_{\perp}^{bc}\} < \max\{\text{Im}\alpha_{\perp}^{bp}\}$ .

Результати розрахунків частотних залежностей перерізів поглинання і розсіяння для біконусів і біпірамід з  $h > 2r$  і  $h < 2r$  продемонстровано на рис. 4 і 5, відповідно. Ці залежності мають по два максимуми, що відповідають поздовжньому і поперечному ППР, крім випадку  $C_{\text{sca}}(\hbar\omega)$  для біконусів і біпірамід із  $h < 2r$ , що пов'язане з тим, що за даного значення аспектного відношення другий максимум  $C_{\text{sca}}^{bc(bp)}$  зникає. Відзначимо, що характеристики  $\max\{C_{\text{abs}}^{bc(bp)}, C_{\text{sca}}^{bc(bp)}\}$ , такі як положення і відносна величина, поводять себе аналогічно  $\max\{\text{Im}\alpha_{\perp}^{bc(bp)}, \text{Im}\alpha_{\parallel}^{bc(bp)}\}$ .

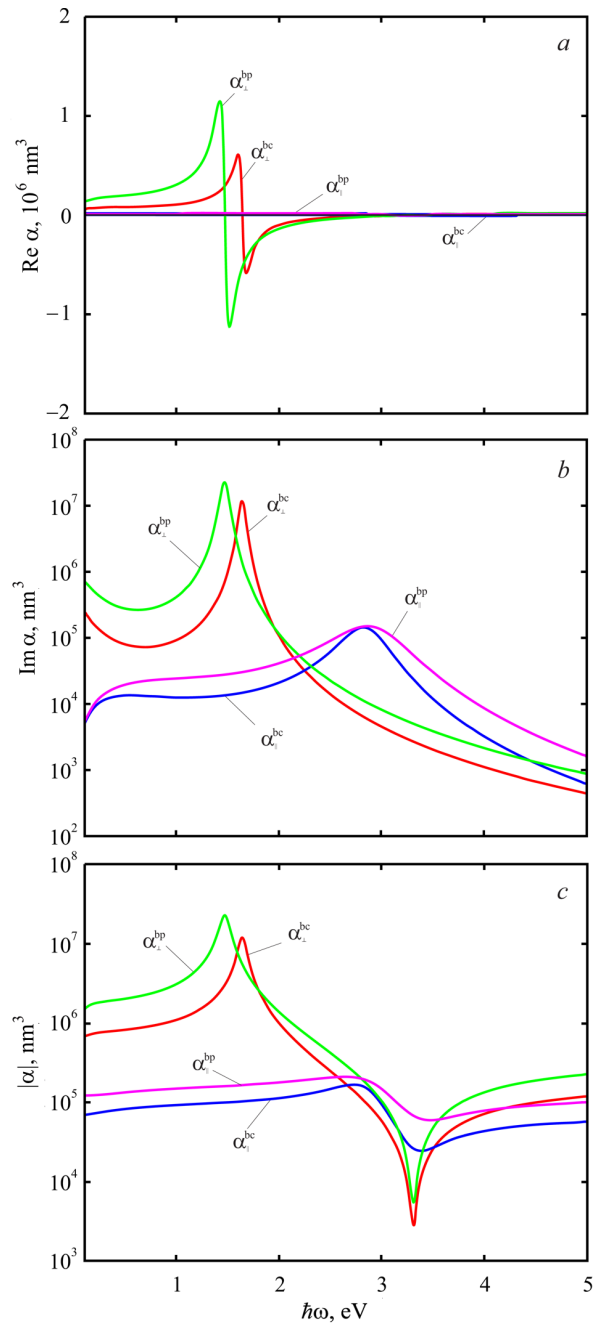
Таблиця 1. Параметри металів (див., наприклад, [34, 35] та посилання в них)

Параметр	Al	Cu	Au	Ag	Pt	Pd
$r_s/a_0$	2,07	2,11	3,01	3,02	3,27	4,00
$m^*/m_e$	1,06	1,49	0,99	0,96	0,54	0,37
$\epsilon^{\infty}$	0,7	12,03	9,84	3,7	4,42	2,52
$\tau_{\text{bulk}}$ , фс	8	27	29	40	9,5	7,2



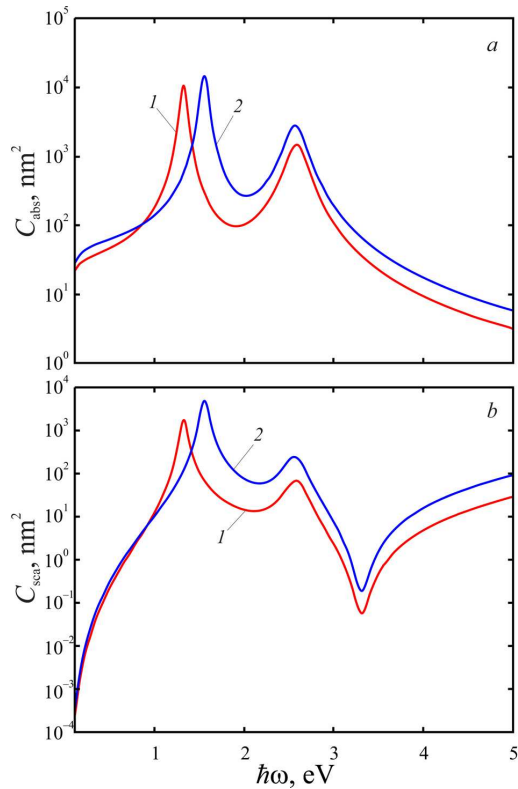
**Рис. 2.** Частотні залежності дійсної (a) та уявної (b) частин, а також модуля (c) поздовжньої і поперечної компонент поляризованості біконічних і біпірамідальних частинок золота ( $r = 10$  нм,  $h = 60$  нм)

На рис. 6 і 7 зображено криві частотних залежностей перерізів поглинання для біконусів і біпірамід із різним аспекним відношенням. Відзна-



**Рис. 3.** Частотні залежності дійсної (a) та уявної (b) частин, а також модуля (c) поздовжньої і поперечної компонент поляризованості біконічних і біпірамідальних частинок золота ( $r = 60$  нм,  $h = 10$  нм)

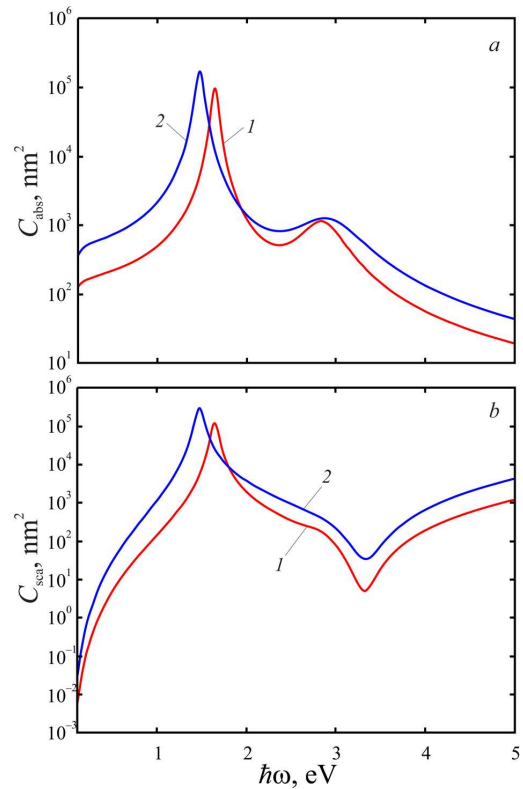
чимо, що у випадку частинок із  $h > 2r$  (рис. 6) зі збільшенням аспектного відношення відстань між максимумами зменшується, причому для кожного



**Рис. 4.** Частотні залежності перерізів поглинання (а) і розсіювання (b) для біконічних (криві 1) і біпірамідальних (криві 2) частинок золота ( $r = 10$  нм,  $h = 60$  нм)

**Таблиця 2. Розраховані значення частот ППР для витягнутого біконуса**

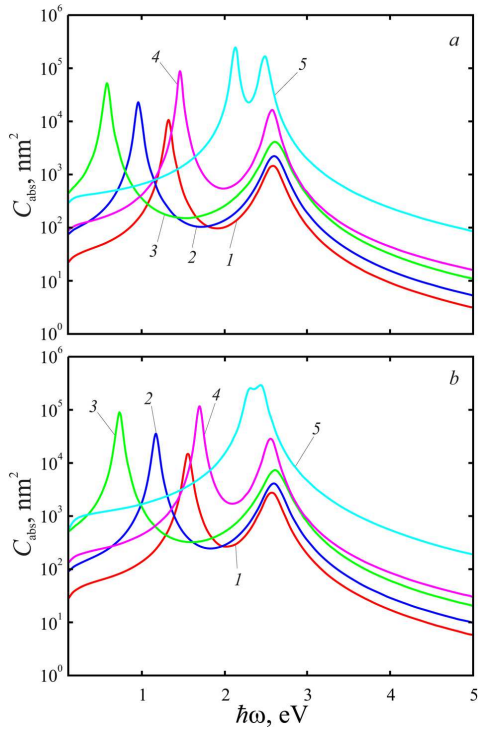
$q$	Au		Cu	
	$\omega_{sp}^{\perp}$ , eV	$\omega_{sp}^{\parallel}$ , eV	$\omega_{sp}^{\perp}$ , eV	$\omega_{sp}^{\parallel}$ , eV
0,05	2,598	0,570	3,322	0,788
0,10	2,589	0,951	3,312	1,305
0,15	2,578	1,235	3,300	1,682
0,20	2,565	1,455	3,286	1,966
0,25	2,551	1,628	3,271	2,185
0,30	2,537	1,767	3,256	2,358
0,35	2,523	1,881	3,240	2,497
0,40	2,508	1,975	3,224	2,611
0,45	2,493	2,054	3,207	2,705
0,50	2,478	2,122	3,191	2,785
0,55	2,463	2,180	3,175	2,852
0,60	2,449	2,230	3,158	2,910
0,65	2,434	2,274	3,142	2,961
0,70	2,420	2,313	3,126	3,005
0,75	2,406	2,347	3,110	3,044
0,80	2,391	2,377	3,094	3,078



**Рис. 5.** Частотні залежності перерізів поглинання (а) і розсіювання (b) для біконічних (криві 1) і біпірамідальних (криві 2) частинок золота ( $r = 60$  нм,  $h = 10$  нм)

**Таблиця 3. Розраховані значення частот ППР для сплюсненого біконуса**

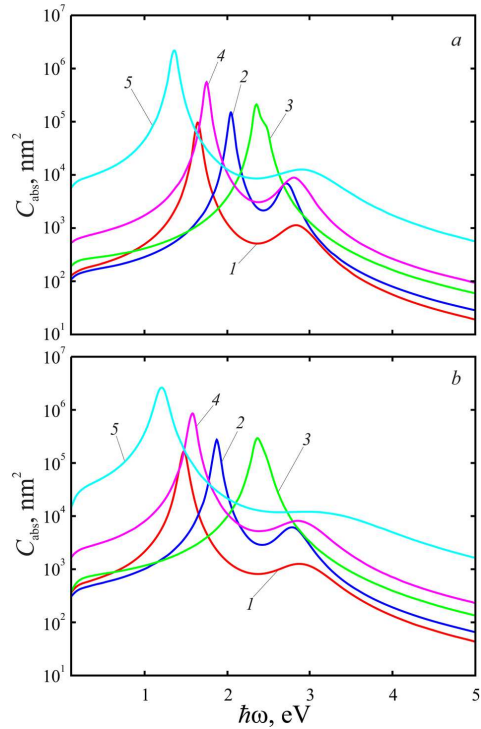
$q$	Au		Cu	
	$\omega_{sp}^{\perp}$ , eV	$\omega_{sp}^{\parallel}$ , eV	$\omega_{sp}^{\perp}$ , eV	$\omega_{sp}^{\parallel}$ , eV
1,05	1,856	2,766	2,467	3,501
1,10	2,165	2,640	2,835	3,367
1,15	2,288	2,533	2,977	3,251
1,20	2,348	2,454	3,045	3,164
1,25	2,378	2,403	3,079	3,107
1,30	2,391	2,376	3,094	3,076
1,35	2,396	2,367	3,099	3,066
1,40	2,394	2,370	3,097	3,070
1,45	2,389	2,382	3,091	3,083
1,50	2,381	2,398	3,082	3,101
1,55	2,371	2,416	3,071	3,121
1,60	2,360	2,435	3,058	3,142
1,65	2,348	2,454	3,045	3,164
1,70	2,336	2,472	3,031	3,184
1,75	2,323	2,490	3,017	3,204
1,80	2,311	2,507	3,003	3,222



**Рис. 6.** Частотні залежності перерізів поглинання для біконічних (а) і біпірамідальних (б) частинок золота: 1 –  $r = 10$  нм,  $h = 60$  нм; 2 –  $r = 10$  нм,  $h = 100$  нм; 3 –  $r = 10$  нм,  $h = 200$  нм; 4 –  $r = 20$  нм,  $h = 100$  нм; 5 –  $r = 50$  нм,  $h = 100$  нм

значення аспектного відношення відстань між максимумами завжди менше для наночастинок біпірамідальної форми. У випадку частинок із  $h < 2r$  (рис. 7) відстані між максимумами перерізів поглинання менше, ніж у випадку  $h > 2r$ , а величина другого максимуму істотно менша за величину першого максимуму, причому зі збільшенням аспектного відношення величина другого максимуму зменшується аж до його повного зникнення.

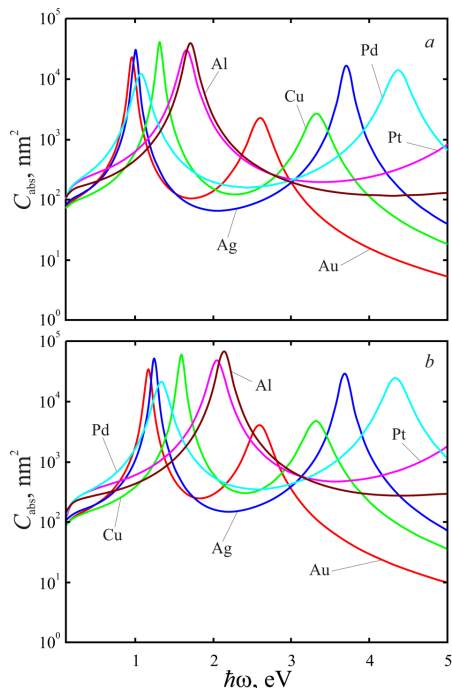
Вказана поведінка максимумів перерізів поглинання біконусів із  $h > 2r$  та  $h < 2r$  підтверджується розрахунками частот поперечного і поздовжнього ППР (табл. 2 і 3). Так, для наночастинок із  $h > 2r$  завжди  $\omega_{sp}^{\parallel} < \omega_{sp}^{\perp}$ , тоді як для випадку частинок із  $h < 2r$  маємо  $\omega_{sp}^{\parallel} > \omega_{sp}^{\perp}$ . Також потрібно відзначити, що для частинок із  $h > 2r$  зі збільшенням ефективного аспектного відношення має місце «притягання» максимумів перерізу поглинання (тобто величина розщеплення  $\Delta\omega_{sp} = \omega_{sp}^{\perp} - \omega_{sp}^{\parallel}$  стає меншою), в той час як для



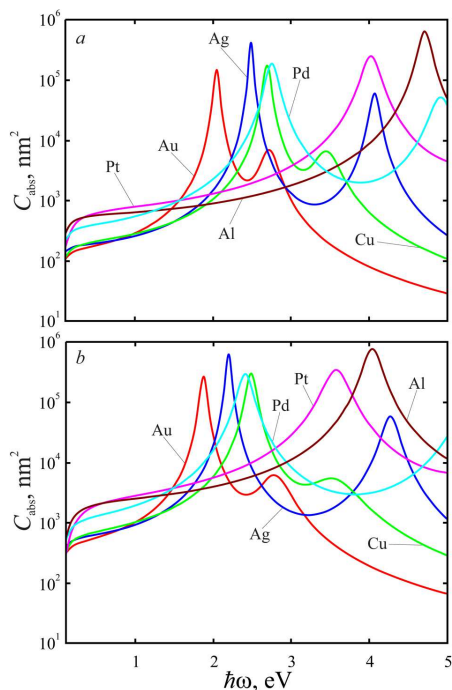
**Рис. 7.** Частотні залежності перерізів поглинання для біконічних (а) і біпірамідальних (б) частинок золота: 1 –  $r = 60$  нм,  $h = 10$  нм; 2 –  $r = 60$  нм,  $h = 20$  нм; 3 –  $r = 60$  нм,  $h = 50$  нм; 4 –  $r = 100$  нм,  $h = 20$  нм; 5 –  $r = 200$  нм,  $h = 20$  нм

частинок із  $h < 2r$  зі збільшенням ефективного аспектного відношення відбувається протилежний ефект – «відштовхування» цих максимумів, а величина розщеплення  $\Delta\omega_{sp} = \omega_{sp}^{\parallel} - \omega_{sp}^{\perp}$  збільшується. Це пов'язане з тим, що зі зменшенням  $\rho_{\text{eff}}$  у випадку  $h > 2r$  і збільшенням  $\rho_{\text{eff}}$  при  $h < 2r$  форма еквівалентного сфероїда все більше відхиляється від сферичної.

Частотні залежності перерізів поглинання біконусів і біпірамід із різних металів наведені на рис. 8 і 9. Відмітимо, що для наночастинок із  $h > 2r$  максимумами перерізів поглинання, що відповідають поздовжнім ППР для біпірамід досягаються за більших частот, ніж для біконусів, тоді як частоти поперечних ППР однакові. У випадку біконусів і біпірамід із  $h < 2r$  ситуація буде протилежною, частоти поздовжнього ППР для біконусів і біпірамід співпадають, а частоти поперечного ППР для біконусів більші, ніж для біпірамід. Криві  $C_{\text{abs}}(h\omega)$  для різних металів зсунуті одна відносно одної,



**Рис. 8.** Частотні залежності перерізів поглинання для біконічних (а) і біпірамідальних (b) частинок різних металів із  $r = 10$  нм,  $h = 100$  нм



**Рис. 9.** Частотні залежності перерізів поглинання для біконічних (а) і біпірамідальних (b) частинок різних металів із  $r = 60$  нм,  $h = 20$  нм

оскільки в них різні частоти об'ємних плазмонів, а, отже, відповідно, і різні частоти поздовжніх і поперечних ППР.

#### 4. Висновки

Одержано розмірно-частотні залежності діагональних компонент тензора поляризованості і перерізів поглинання та розсіювання нанорозмірних біконусів і біпірамід.

Результати розрахунків частотних залежностей діагональних компонент поляризованості біконусів і біпірамід у випадках, коли їх висоти більші за діаметр (редукований діаметр) свідчать про те, що дійсна, уявна частини та модуль поперечної компоненти тензора поляризованості біконусів і біпірамід практично не відрізняються, а поперечний поверхневий плазмонний резонанс збуджується за однакових частот. В свою чергу, у вказаному випадку частота поздовжнього ППР для біпірамід більша, ніж для біконусів. У випадку біконусів і біпірамід із висотою, меншою за діаметр частотні залежності дійсної, уявної частин і модуля поздовжньої компоненти тензора поляризованості для частинок обох форм практично співпадають, тоді як частоти поперечного ППР відрізняються і для біконусів вони більші, ніж для біпірамід.

Встановлено, що частотні залежності перерізів поглинання і розсіювання для частинок досліджуваних форм і з будь-яким співвідношенням між висотою та діаметром мають по два максимуми, крім перерізу розсіювання для біконусів і біпірамід із висотою, меншою за діаметр при деяких значеннях аспектного відношення, коли другий максимум зникає.

Показано, що коли висота біконусів (біпірамід) більша за діаметр зі збільшенням аспектного відношення відстань між максимумами зменшується, а для будь-якого аспектного відношення відстань між максимумами для частинок біконічної форми завжди більша, ніж для частинок біпірамідальної форми. Для частинок усіх досліджуваних форм із висотою, меншою за діаметр розщеплення максимумів перерізу поглинання, на відміну від попереднього випадку, є більшим, величина другого максимуму суттєво менша, ніж першого і зменшується зі збільшенням аспектного відношення до його повного зникнення.

Доведено, що положення максимумів перерізів поглинання відповідають розрахованим значенням



нням частот поперечних і поздовжніх ППР. Крім того, чим більше форма еквівалентного сфероїда відрізняється від сферичної, тим більшою є різниця між частотами поперечного і поздовжнього ППР.

Встановлено, що всі особливості частотних залежностей перерізів поглинання для біконічних і біпірамідальних золотих наночастинок зберігаються і для частинок інших металів, а єдиною відмінністю є зсув по спектру внаслідок відмінності частот об'ємних плазмонів.

- U. Kreibig, M. Vollmer. *Optical Properties of Metal Clusters* (Springer, 1995) [ISBN: 978-3-662-09109-8].
- F. Vallée. In: *Nanomaterials and Nanochemistry*. Edited by C. Bréchnignac, P. Houdy, M. Lahmani (Springer, 2007) [ISBN: 978-3-540-72992-1].
- K.A. Willets, R.P. Van Duyne. Localized surface plasmon resonance spectroscopy and sensing. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **58**, 267 (2007).
- S.A. Maier. *Plasmonics: Fundamentals and Applications* (Springer, 2007) [ISBN: 978-0-387-37825-1].
- М.Л. Дмитрук, С.З. Малинич. Поверхневі плазмонні резонанси та їх прояв у оптичних властивостях наноструктур благородних металів. *УФЖ. Огляди* **9**, 3 (2014).
- D.J. De Aberasturi, A.B. Serrano-Montes, L.M. Liz-Marzán. Modern applications of plasmonic nanoparticles: From energy to health *Adv. Opt. Mater.* **3**, 602 (2015).
- Handbook of Surface Plasmon Resonance*. Edited by R.B.M. Schasfoort (RSC Publishing, 2017) [ISBN: 978-1-78262-730-2].
- A.O. Коваль, A.B. Коротун, Ю.А. Куницький, В.А. Татаренко, І.М. Тітов. *Електродинаміка плазмонних ефектів у наноматеріалах* (Наукова думка, 2021) [ISBN: 978-966-00-1761-0].
- N.I. Grigorichuk, P.M. Tomchuk. Cross-sections of electric and magnetic light absorption by spherical metallic nanoparticles. The exact kinetic solution. *Ukr. J. Phys.* **51**, 921 (2006).
- L.M. Liz-Marzan. Tailoring surface plasmons through the morphology and assembly of metal nanoparticles. *Langmuir* **22**, 32 (2006).
- C.J. Murphy, N.R. Jana. Controlling the aspect ratio of inorganic nanorods and nanowires. *Adv. Mater.* **14**, 80 (2002).
- X.C. Jiang, M.P. Pileni. Gold nanorods: Influence of various parameters as seeds, solvent, surfactant on shape control. *Colloids Surf., A: Physicochem. Eng. Aspects* **295**, 228 (2007).
- M. Liu, P.J. Guyot-Sionnest. Mechanism of silver(I) – Assisted growth of gold nanorods and bipyramids. *J. Phys. Chem. B* **109**, 22192 (2005).
- L.J. Sherry, S.H. Chang, G.C. Schatz, R.P. Van Duyne, B.J. Wiley, B.J. Xia. Localized surface plasmon resonance spectroscopy of single silver nanocubes. *Nano Lett.* **5**, 2034 (2005).
- J. Rodriguez-Fernandez, C. Novo, V. Myroshnychenko, A.M. Funston, A. Sánchez-Iglesias, I. Pastoriza-Santos, J. Pérez-Juste, F. Javier Garcia de Abajo, L.M. Liz-Marzán, P. Mulvaney. Spectroscopy, imaging, and modeling of individual gold decahedra. *J. Phys. Chem. C* **113**, 18623 (2009).
- C.L. Nehl, H. Liao, J.H. Hafner. Optical properties of star-shaped gold nanoparticles. *Nano Lett.* **6**, 683 (2006).
- S. Xu, L. Jiang, Y. Nie, J. Wang, H. Li, Y. Liu, W. Wang, G. Xu, X. Luo. Gold nanobipyramids as dual-functional substrates for in situ “Turn on” analyzing intracellular telomerase activity based on target-triggered plasmon-enhanced fluorescence. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10**, 26851 (2018).
- F. Zhao, X. Wang, Y. Zhang, X. Lu, H. Xie, B. Xu, W. Ye, W. Ni. In situ monitoring of silver adsorption on assembled gold nanorods by surface-enhanced Raman scattering. *Nanotechnology* **31**, 295601 (2020).
- Q. Li, X. Zhuo, S. Li, Q. Ruan, Q.-H. Xu, J. Wang. Production of monodisperse gold nanobipyramids with number percentages approaching 100% and evaluation of their plasmonic properties. *Adv. Opt. Mater.* **3**, 801 (2015).
- T.H. Chow, N. Li, X. Bai, X. Zhuo, L. Shao, J. Wang. Gold Nanobipyramids: An emerging and versatile type of plasmonic nanoparticles. *Acc. Chem. Res.* **52**, 2136 (2019).
- D. Chateau, A. Liotta, F. Vadcard, J.R. Navarro, F. Chaput, J. Lerme, F. Lerouge, S. Parola. From gold nanobipyramids to nanojavelins for a precise tuning of the plasmon resonance to the infrared wavelengths: experimental and theoretical aspects. *Nanoscale* **7**, 1934 (2015).
- A. Sánchez-Iglesias, N. Winckelmans, T. Altantzis, S. Bals, M. Grzelczak, L.M. Liz-Marzán. High-yield seeded growth of monodisperse pentatwinned gold nanoparticles through thermally induced seed twinning. *J. Am. Chem. Soc.* **139**, 107 (2017).
- S. Nafisah, M. Morsin, N.A. Jumadi, N. Nayan, N.S.M. Shah, N.L. Razali, N.Z. Anrnisa. Improved sensitivity and selectivity of direct localized surface plasmon resonance sensor using gold nanobipyramids for glyphosate detection. *IEEE Sens. J.* **20**, 2378 (2019).
- J.R. Mejia-Salazar, N. Osvaldo Jr. Oliveira, Plasmonic biosensing. *Chem. Rev.* **118**, 10617 (2018).
- E. Kim, M.D. Baaske, I. Schuldes, P.S. Wilsch, F. Vollmer. Label-free optical detection of single enzyme-reactant reactions and associated conformational changes. *Sci. Adv.* **3**, e1603044 (2017).
- Y. Kang, H.-X. Gu, X. Zhang. A self-referenced method for determination of patulin by surface-enhanced Raman scattering using gold nanobipyramids as the substrate. *Anal. Methods* **11**, 5142 (2019).
- Y. Lin, P. Kannan, Y. Zeng, B. Qiu, L. Guo, Z. Lin. Enzyme-free multicolor biosensor based on Cu<sup>2+</sup>-modified

- carbon nitride nanosheets and gold nanobipyramids for sensitive detection of neuron specific enolase. *Sens. Actuators B Chem.* **283**, 138 (2019).
28. H. Mei, X. Wang, T. Zeng, L. Huang, Q. Wang, D. Ru, T. Huang, F. Tian, H. Wu, J. Gao. A nanocomposite consisting of gold nanobipyramids and multiwalled carbon nanotubes for amperometric nonenzymatic sensing of glucose and hydrogen peroxide. *Mikrochim. Acta* **186**, 235 (2019).
29. S. Xu, L. Jiang, Y. Liu, P. Liu, W. Wang, X. Luo. A morphology-based ultrasensitive multicolor colorimetric assay for detection of blood glucose by enzymatic etching of plasmonic gold nanobipyramids. *Anal. Chim. Acta* **1071**, 53 (2019).
30. X.L. Zhuo, X.Z. Zhu, Q. Li, Z. Yang, J.F. Wang. Gold nanobipyramid-directed growth of Length-Variable Silver Nanorods with multipolar plasmon resonances. *ACS Nano* **9**, 7523 (2015).
31. J. Feng, L. Chen, Y. Xia, J. Xing, Z. Li, Q. Qian, Y. Wang, A. Wu, L. Zeng, Y. Zhou. Bioconjugation of gold nanobipyramids for SERS detection and targeted photothermal therapy in breast Cancer. *ACS Biomater. Sci. Eng.* **3**, 608 (2017).
32. Z. Chu, H. Zhang, Y. Wu, C. Zhang, J. Liu, J. Yang. Passively Q-switched laser based on gold nanobipyramids as saturable absorbers in the 1.3  $\mu\text{m}$  region. *Opt. Commun.* **406**, 209 (2018).
33. А.В. Коротун, Я.В. Карандась, В.І. Рева. Аналітична теорія плазмонних ефектів у стрижнеподібних металевих наночастинках. Модель ефективного сфероїду *УФЖ* **67**, 848 (2022).
34. A.V. Korotun, N.I. Pavlyshche. Optical absorption of a composite with randomly distributed metallic inclusions of various shapes. *Funct. Mater.* **29**, 567 (2022).
35. A.V. Korotun, Ya.V. Karandas. Surface Plasmons in a Nanotube with a Finite-Thickness Wall. *Phys. Metals. Metallogr.* **123**, 7 (2022).

Received 06.08.23

A. V. Korotun

## PLASMONIC PHENOMENA IN BICONICAL AND BIPYRAMIDAL METAL NANOPARTICLES

The optical characteristics of metal nanoparticles with biconical and bipyramidal shapes have been studied in the framework of the equivalent spheroid approach. The frequency dependences of the diagonal components of the polarizability tensor, the absorption and scattering cross-sections, and the frequencies of the longitudinal and transverse surface plasmon resonances are calculated for the particles with the indicated shapes. It is found that the position of the surface plasmon resonance significantly depends on the aspect ratio, if plasmon oscillations occur along the larger nanoparticle size, and it does not depend on the aspect ratio for plasmon oscillations along the smaller size. It is shown that the position and height of the maxima of the absorption cross-section depend not only on the aspect ratio, but also on the particle cross-section shape (a circle or a pentagon). In turn, a change in the nanoparticle material only shifts the spectrum curves, preserving the relative positions and magnitudes of the maxima of the absorption cross-sections.

*Keywords:* metal nanoparticle, bicone, bipyramid, plasmon resonance, polarizability, equivalent spheroid, aspect ratio.