

PACS numbers: 42.25.Fx, 71.36.+c, 71.45.Gm, 73.20.Mf, 78.20.Bh, 78.67.-n, 78.68.+m

## **Особливості взаємодії електромагнетного випромінення з малими частинками та їх ансамблями: теоретичні аспекти**

Л. Б. Лерман, О. Ю. Грищук, Н. Г. Шкода, С. В. Шостак\*

*Институт хімії поверхні ім. О. О. Чуйка НАН України,  
вул. Генерала Наумова, 17,  
03164 Київ, Україна*

*\*Національний університет біотехнологічних ресурсів  
і природокористування України,  
вул. Героїв оборони, 15,  
03141 Київ, Україна*

Розглянуто сучасний стан досліджень взаємодії електромагнетного випромінення з наночастинками та матрично-дисперсними системами на їх основі. Наведено основні розрахункові формули у хвильовому та електростатичному наближеннях. Проаналізовано відомі на цей час результати для окремих частинок і відповідних дисперсних систем. Виконано обговорення деяких чисельних результатів, одержаних авторами упродовж останніх років.

Рассмотрено современное состояние исследований взаимодействия электромагнетного излучения с наночастицами и матрично-дисперсными системами на их основе. Приведены основные расчётные формулы в волновом и электростатическом приближениях. Проанализированы известные к этому времени результаты для отдельных частиц и соответствующих дисперсных систем. Проведено обсуждение некоторых численных результатов, полученных авторами в последние годы.

The state-of-the-art of researches of interaction of an electromagnetic radiation with nanoparticles and matrix-disperse systems based on them is considered. The basic calculation formulas are given within the wave and electrostatic approximations. Known results by this time are analysed for separate particles and corresponding disperse systems. Some numerical results obtained by authors last years are discussed.

**Ключові слова:** нанотехнології, наночастинки, ефективна діелектрична проникність, спектри вбирання.

(Отримано 28 листопада 2011 р.; остаточна версія — 21 лютого 2012 р.)

## ВСТУП

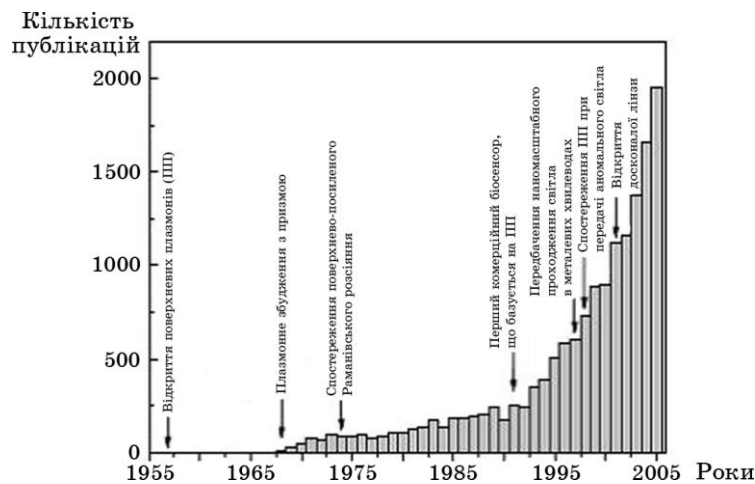
Без перебільшення нинішнє сторіччя вже можна назвати сторіччям нанотехнологій. Пророком нанотехнологій вважають американського фізика Р. Фейнмана, який 29 грудня 1959 року прочитав відому лекцію під назвою «Внизу повним-повнісінько місця. Запрошення у новий світ фізики» [1]. Термін «нанотехнологія» запропонував Н. Танігучі в 1974 році [2]. Так він назвав виробництво елементів розміром у декілька нанометрів. У 1980-х роках цей термін використовував К. Дрекслер у своїх книгах [3, 4]. Але і дотепер ще не затверджені світові стандарти, які б визначали, що таке нанотехнології і що таке нанопродукція [5, 6]. Зараз під нанотехнологіями розуміють функціонування й управління процесами, що відбуваються у будь-якому вимірі та обмежені розмірами до 100 нм. Введення в дію розмірного ефекту (явища) обумовлює можливість нових застосувань і використання таких властивостей об'єктів і матеріалів, які одночасно відрізняються як від властивостей вільних атомів або молекул, так і від об'ємних властивостей речовини.

Нанотехнології якісно відрізняються від традиційних, оскільки в наномасштабах звичні макроскопічні технології поводження з матерією стають непридатними, а мікроскопічні явища, нехтовно слабкі за звичних масштабів, починають відігравати вирішальну роль. Нанотехнологія і, особливо, молекулярна технологія — нові та мало досліджені царини. Хоча основні відкриття в цих областях ще не зроблено, роботи, що інтенсивно проводяться у світі впродовж останніх років, вже почали давати практичні результати. Про інтерес, який викликають ці питання, свідчить, зокрема, експоненціально зростаюча кількість наукових публікацій і патентів (рис. 1–3).

Сучасна тенденція до мініатюризації об'єктів показала, що речовина може мати зовсім нові властивості, якщо взяти дуже маленьку її частку. Частинки розмірами від 1 до 100 нанометрів називають наночастинками. Так, наприклад, виявилось, що наночастинки деяких матеріалів мають унікальні каталітичні й адсорбційні властивості. Інші наноматеріали демонструють дивовижні оптичні властивості, наприклад, надтонкі плівки застосовують для виробництва сонячних батарей та дзеркал, а ґратниці наночастинок і нанопокриття дозволяють створювати покриття з вираженими фільтруючими властивостями.

Внаслідок того, що нанотехнологія є міждисциплінарною наукою, для проведення відповідних досліджень у цій області використовують ті ж методи, що і «класичні» фізика, біологія, хемія. Одними з основних метод, які застосовуються в області нанотехнологій, є електронна мікроскопія та різні види спектрометрії (оптична, інфрачервона, мас-спектроскопія, Оже-спектроскопія тощо).

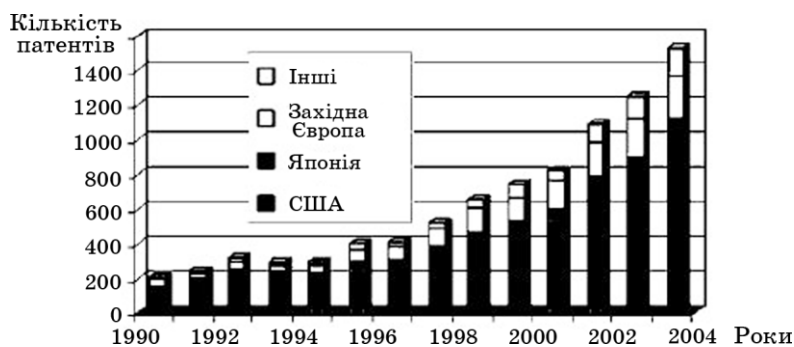
Не зупиняючись на виробничих питаннях одержання нанооб'єк-



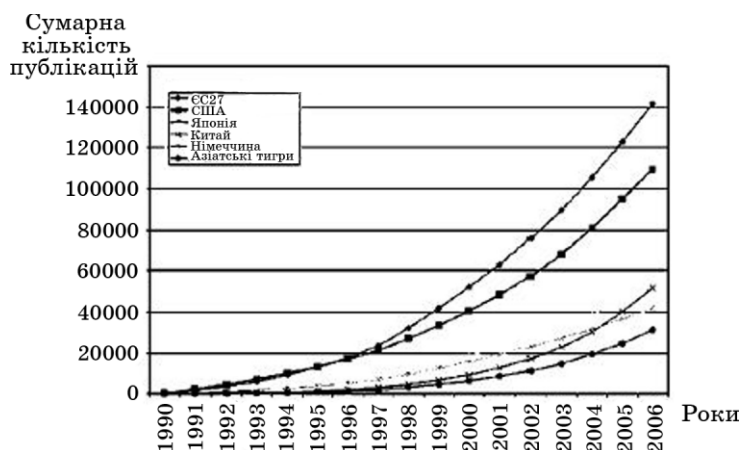
**Рис. 1.** Кількість наукових публікацій, що містять словосполучення «поверхневий плазмон» [4].

тів, вкажемо на роботи [2–8], де надається розгорнута характеристика сучасних технологій. Головну увагу приділимо теоретичним аспектам. У наш час на перший план виходять питання поліпшення старих і створення нових технологій виробництва наночастинок, нанопокриттів і виробів із них. Тому вдосконалення метод теоретичного дослідження фізичних процесів у наноб’єктах є вельми актуальним.

Коротко зупинимось на основних поняттях, які використовуються в науково-технічній літературі. За означенням плазмони — це колективні коливання вільних електронів у металі. Фактично, це електромагнетні хвилі (ЕМХ), які поширюються вздовж межі розділу металу і діелектрика. За характерну особливість збудження



**Рис. 2.** Динаміка сумарного зростання патентів, які стосуються нанотехнологій, у окремих країнах і групах країн [6].



**Рис. 3.** Динаміка зростання сумарної кількості публікацій, що стосуються нанотехнологій в окремих країнах і групі країн (ЄС27 — країни Євросоюзу, Азіатські тигри — Південна Корея, Сінгапур, Тайвань) [5].

плазмонів можна вважати так званий поверхневий плазмонний резонанс, вперше передбачений Г. Мі (1908 р.). З 2000-го року, завдяки швидкому прогресу в технології виготовлення нанорозмірних частинок, було надано поштовху для розвитку нової області нанотехнологій, яка отримала назву «наноплазмоніка». Плазмоніка вивчає наноструктури, які підтримують існування поверхневих плазмонів. Зауважимо, що нині також набув поширення термін «плазмон-поляритон».

Сучасний інтерес до металевих наночастинок пов'язаний з оптичними резонансами у видимій частині діапазону ЕМХ [9–11]. Спектральне положення цих резонансів залежить від властивостей матеріалу і форми частинок. Можливість маніпуляції резонансами особливо приваблива для практичних застосувань. Добротність (за означенням — це характеристика резонансів осцилятора, яка дорівнює помноженому на  $2\pi$  відношенню енергії системи до її втрат за один період коливань) резонансів може доходити до 39, що визначає також збільшення діючого на частинку поля в порівнянні з полем хвилі, що падає на частинку. Крім резонансів окремих частинок, цікаві властивості виявлено у їх ансамблях і ґратницях. Так, зближення частинок приводить до зсуву резонансів і додаткового підсилення поля у проміжку між ними.

В роботах [9–59] проведено ґрунтовну аналізу процесів взаємодії електромагнетного випромінювання (ЕМВ) як з окремою малою частинкою кульової або еліпсоїдальної форми, так і з матрично-дисперсними системами (МДС) на їх основі. Зокрема, одержано точний розв'язок задачі взаємодії пласкої ЕМХ з кульовою частинкою до-

вільного радіуса, а також проаналізовано різноманітні теоретичні методи розрахунку ефективної діелектричної проникності МДС. В подібних МДС спектри вбирання та розсіяння ЕМВ суттєво відрізняються від аналогічних спектрів у суцільних системах із матеріалу включень. Це обумовлено тим, що в малих частинках-включеннях, обмежених поверхнями поділу фаз в МДС, можуть виникати поверхневі електромагнетні моди (поверхневі плазмони, поверхневі поляритони, екситони тощо), які призводять до резонансного вбирання ЕМВ в таких МДС, яке відсутнє у масивних зразках із матеріалу включень.

## РОЗВ'ЯЗОК МІ

Дослідження поширення ЕМХ у довільному середовищі звичайно зводиться до розгляду рівнянь Максвелла. У випадку гармонічної залежності векторів електричної  $\mathbf{E}$  і магнетної  $\mathbf{H}$  напруженостей від часу типу  $\exp(-i\omega t)$  ( $\omega$  — кругова частота,  $t$  — час,  $i$  — уявна одиниця) і за відсутності струмів та зарядів система Максвеллових рівнянь має вигляд (у системі СІ):

$$\operatorname{rot}\mathbf{H} = -i\omega\varepsilon\mathbf{E}, \operatorname{rot}\mathbf{E} = -i\omega\mu\mathbf{H}, \quad (1)$$

$$\operatorname{div}(\varepsilon\mathbf{E}) = 0, \operatorname{div}(\mu\mathbf{H}) = 0, \quad (2)$$

де (в загальному випадку) комплексні діелектрична  $\varepsilon$  і магнетна  $\mu$  проникності залежать від частоти  $\omega$ , тобто  $\varepsilon = \varepsilon(\omega)$ ,  $\mu = \mu(\omega)$ .

Для неперервно-неоднорідних середовищ потрібно також враховувати залежності проникностей від координат, а для дискретно неоднорідних середовищ — розглядати рівняння (1), (2) в кожній з областей і використовувати додаткові умови на межах розділу шарів і оточуючого середовища. У загальному випадку діелектрична і магнетна проникності можуть бути тензорними величинами.

Можливо, найбільш важливою і дослідженою задачею в теорії вбирання та розсіяння електромагнетних хвиль окремими об'єктами є задача про кулю з довільним радіусом і відомим показником заломлення (діелектричною проникністю). Це пов'язано з тим, що в дальній зоні фронт розсіяної хвилі наближається до сферичного незалежно від форми частинки. Для розв'язання цієї задачі можуть бути використані різні методи, кожна з яких має певні переваги при узагальненні результатів на шарові, діелектрично-анізотропні, шарово-неоднорідні та з неперервною зміною діелектричної проникності кулі. Із відомих метод розв'язку виділимо три: Стреттонову методу [11], методу Дебайових потенціалів [12] і методу  $T$ -матриць [13–15]. Докладну аналізу цих метод проведено в монографії [14] та докторській дисертації М. Міщенко [15], де також обговорюються й

інші підходи, такі як метода дипольної апроксимації, метода скінченних різниць, інтегральних рівнянь і різні реалізації методи скінченних елементів.

У Стреттоновій методі вектори електричного та магнетного полів записуються у вигляді розвинень за векторними сферичними гармоніками, які задовольняють векторному хвильовому рівнянню; в методі потенціалів використовуються дві скалярні функції, так звані Дебайові потенціали, що задовольняють скалярним хвильовим рівнянням; у методі  $T$ -матриць також використовуються розвинення за векторними сферичними гармоніками і застосовується спеціальне лінійне перетворення для задоволення граничних умов. Всі ці підходи використовують розв'язки зовнішніх та внутрішніх крайових задач Дирихле та Нейманової для Гельмгольцового рівняння у сферичних координатах, які записуються у вигляді розвинень за сферичними (кульовими) гармоніками. Невідомі коефіцієнти розвинень розсіяної хвилі та хвилі, що поширюється у кулі, знаходяться з умов, які мають виконуватися на поверхні кулі [10–15]. Звісно, всі методи призводять до того ж самого результату, але найбільш загальною варто вважати методу  $T$ -матриць, яка може бути застосована до частинки довільної форми [13–15].

Надалі розв'язок задачі розсіяння пласкої електромагнетної хвилі на кулі, згідно загальноприйнятій термінології [10], будемо називати розв'язком Мі. Найбільший інтерес при дослідженні задач такого типу викликають характеристики розсіяння та вбирання (те, що можна визначити в експерименті!). Для пласкої хвилі розв'язки Максвеллових рівнянь представляються суперпозицією двох лінійно незалежних полів: електричного ( $\mathbf{E}^e, \mathbf{H}^e$ ) і магнетного ( $\mathbf{E}^m, \mathbf{H}^m$ ), які задовольняють умовам  $E_r^e = E_r, H_r^e = 0$  (ТМ-хвиля),  $E_r^m = 0, H_r^m = H_r$  (ТЕ-хвиля),  $E_r$  і  $H_r$  — радіальні складові поля падної хвилі. На поверхні кулі мають виконуватися межові умови неперервності тангенціальних складових електричного та магнетного полів.

Характеристики розсіяння і вбирання визначаються через коефіцієнти рядів розсіяння  $a_l, b_l$ . Не зупиняючись на подробицях виведення (див., наприклад, [10, 11]), наведемо основні розрахункові формули для визначення перерізів розсіяння  $C_{\text{sca}}$ , вбирання  $C_{\text{abs}}$  та екстинкції  $C_{\text{ext}} = C_{\text{sca}} + C_{\text{abs}}$ :

$$C_{\text{sca}} = \frac{\lambda^2}{2\pi} \sum_{l=1}^{\infty} (2l+1) \left\{ |a_l|^2 + |b_l|^2 \right\}, \quad (3)$$

$$C_{\text{ext}} = \frac{\lambda^2}{2\pi} \sum_{l=1}^{\infty} (2l+1) \left\{ \text{Re}(a_l + b_l) \right\}. \quad (4)$$

Перерізи розсіяння — розмірні величини, які вимірюються в одиницях площі, тому зазвичай вводяться безрозмірні ефективнос-

ті оптичних характеристик:

$$Q_{\text{sca}} = C_{\text{sca}} / (\pi r^2), \quad Q_{\text{abs}} = C_{\text{abs}} / (\pi r^2), \quad Q_{\text{ext}} = C_{\text{ext}} / (\pi r^2),$$

де  $r$  — ефективний радіус частинки, який для кулі співпадає з її геометричним радіусом, для еліпсоїда  $r = \sqrt[3]{abc} / 3$ , де  $a, b, c$  — його головні півосі, а для частинки довільної форми  $r = v / S$ , де  $v$  — об'єм, а  $S$  — площа перетину частинки.

Коефіцієнти рядів розсіяння для суцільної кулі є [10]:

$$a_l = \frac{\psi_l(x)\psi_l'(mx) - m\psi_l'(x)\psi_l(mx)}{\xi_l(x)\psi_l'(mx) - m\xi_l'(x)\psi_l(mx)}, \quad (5)$$

$$b_l = \frac{\psi_l'(x)\psi_l(mx) - m\psi_l(x)\psi_l'(mx)}{\xi_l'(x)\psi_l(mx) - m\xi_l(x)\psi_l'(mx)}, \quad (6)$$

де  $x = kr$  — параметр дифракції,  $k = 2\pi/\lambda$  — хвильове число,  $\lambda$  — довжина хвилі, а штрихом позначено похідні Бесселевих сферичних функцій  $l$ -го порядку першого  $\psi_l(x)$  і третього роду  $\xi_l(x)$  за своїм аргументом [46],  $m = m_1/m_0$  — відносний показник заломлення кулі, а  $m_1, m_0$  — показники заломлення кулі і середовища.

Зауважимо, що формула (6) добре «працює», коли дійсна частина діелектричної проникності частинок близька до одиниці, тобто  $\varepsilon' \approx 1$ , а уявна частина  $\varepsilon'' \ll 1$ . Але для металевих частинок, наприклад, золотих або срібних — це не так, і тому виникає нетривіальна задача обчислення Бесселевих сферичних функцій у розв'язку Мі (4)–(6) для достатньо великих значень  $\varepsilon''$ . Ця проблема розглядалась зокрема у роботах [10, 13, 14]. Виконані розрахунки показали, що в цьому випадку необхідно постійно контролювати рекурсивні процедури обчислення функцій для різних індексів, і, на жаль, універсальних рецептів на цей час не існує [10–15]. Тому одержані чисельно результати за допомогою існуючих обчислювальних програм потребують як математичного обґрунтування, так і експериментальної перевірки (порівняння спектрів).

Узагальнення розв'язку Мі на кулі з оболонкою одержано в роботах [10, 12, 21–26] та ін., а на багаточастинковій частинки — в [48–50].

## ДОВГОХВИЛЬОВЕ (ЕЛЕКТРОСТАТИЧНЕ) НАБЛИЖЕННЯ

Для частинок малих розмірів відносно довжини хвилі, а точніше, для малих значень параметра дифракції  $x = kr = 2\pi mr/\lambda$  стає обґрунтованим застосування довгохвильового або електростатичного наближення [9–15], яке можна одержати безпосередньо з розв'язків хвильових рівнянь, якщо розвинути Бесселеві та Ганкелеві сферичні функції у степеневі ряди за параметром дифракції [5–15].

Як приклад, розглянемо більш загальну задачу для кулі з поверхневим зарядом  $\sigma_s$ . Згідно з роботою [17] за умов  $x \ll 1$ ,  $|m|x \ll 1$ , коефіцієнти ряду розсіяння в наближенні першого порядку записуються у вигляді:

$$a_1 \cong \frac{ix^5}{45} \left\{ m^2 - 1 + i5\omega\sigma_s\mu_0 / (kmr)^2 \right\},$$

$$b_1 \cong \frac{2ix^3}{3} \left\{ \frac{m^2 - 1 + i5\omega\sigma_s\mu_0 / (kmr)^2}{m^2 + 2 + i5\omega\sigma_s\mu_0 / (kmr)^2} \right\}.$$
(7)

Наступні коефіцієнти містять вищі степені параметра дифракції. З виразів (7) зокрема випливає, що магнетна складова дає внесок вищого порядку малости, тобто в багатьох випадках достатньо обмежитись електричною складовою.

Інший шлях полягає в безпосередньому розв'язуванні задачі електростатики, тобто при постановці задач по формальній заміні Гельмгольцового рівняння на Ляпласове рівняння.

З використанням поняття поляризованості замість рядів (7) одержуємо замкнені розрахункові формули. В електростатичному наближенні згідно з [10] перерізи вбирання та розсіяння можуть бути знайдені за формулами:

$$C_{\text{scat}} = \frac{k^4}{6\pi} |\alpha|^2, \quad C_{\text{abs}} = k \operatorname{Im} \alpha,$$
(8)

де  $\alpha$  — поляризованість частинки.

У загальному випадку поляризованість частинки визначається як коефіцієнт при збуреному потенціалі в оточуючому середовищі. Відомо, що прикладене поле наводить у частинці пропорційний йому дипольний момент [9–11]. Для потенціалу  $\Phi$  поля ідеального диполя, який знаходиться в початку координат, має місце вираз  $\Phi = p \cos\theta / (4\pi\epsilon_m R^2)$ , де  $p$  — дипольний момент,  $R$  — відстань до точки спостереження,  $\theta$  — полярний кут в сферичній системі координат,  $\epsilon_m$  — діелектрична проникність середовища. За означенням  $\mathbf{p} = \epsilon_m \alpha \mathbf{E}_0$ , де  $\mathbf{E}_0$  — напруженість сталого електричного поля. У загальному випадку поляризованість є деяким тензором.

Для суцільної діелектрично однорідної кулі порівняння виразів для збуреного потенціалу і дипольного моменту кулі дає формулу для обчислення її поляризованості [10]:

$$\alpha = 4\pi r^3 \frac{\epsilon_1 - \epsilon_m}{\epsilon_1 + 2\epsilon_m}.$$
(9)

Поляризованість частинки довільної форми і будови в однорідно-



му полі визначається як перший коефіцієнт у розвиненні збуреного потенціалу за сферичними гармоніками, помножений на  $4\pi$ . Так, для суцільного еліпсоїда з півосями  $a_1, a_2, a_3$  при дії поля вздовж осі  $z$  поляризованість буде визначатися формулою [10]:

$$\alpha_3 = 4\pi a_1 a_2 a_3 \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_m}{3\varepsilon_m + 3L_3(\varepsilon_1 - \varepsilon_m)}, \quad (10)$$

де  $L_3$  — так званий геометричний фактор, або фактор деполяризації [10–16]. Зауважимо, що поляризованість — це величина, яка має розмірність  $\text{м}^3$ . Фактори деполяризації в напрямках головних осей знаходяться за формулою [10]:

$$L_i = \frac{a_i a_j a_k}{2} \int_0^\infty \frac{ds}{(s + a_i^2)^{3/2} (s + a_j^2)^{1/2} (s + a_k^2)^{1/2}}; \quad i, j, k = 1, 2, 3; \quad i \neq j \neq k.$$

Таким чином, при розгляді частинок ускладненої будови і форми задача полягає в знаходженні виразу для збуреного потенціалу, який створює окрема частинка у конкретному випадку, а для його знаходження потрібно розв'язувати певну задачу електростатики. Для цього можна застосовувати різні аналітичні та чисельні методи, про які вже згадувалось вище.

### ВПЛИВ РОЗМІРУ І ФОРМИ ОКРЕМИХ НАНОЧАСТИНОК НА ПОЛОЖЕННЯ ПЛАЗМОВИХ РЕЗОНАНСІВ

Якщо відволіктись від впливу оточуючого середовища, то резонансні властивості окремих частинок залежать від їх розміру і форми. В [18] досліджено спектри розсіяння світла золотими та срібними кульками з діаметрами 20, 40, 60, 80 нм для золота й 100, 150 нм для срібла. Із аналізу форми спектрів розсіяння зроблено висновок про добру узгодженість експериментальних результатів з результатами розрахунку за формулами Мі для золота і задовільну узгодженість для срібних наночастинок. За результатами вимірів одержано наступні значення енергії плазмових коливань у кулях: 2,19 еВ для золота і 2,72 еВ для срібла.

Залежність положення плазмового резонансу від розмірів металевих наночастинок обумовлена густиною електронів біля поверхні. Внаслідок того, що електрони провідності у сріблі знаходяться у гібридному ( $5s-4d$ )-стані, вони намагаються одночасно і поширюватись за поверхню, і локалізуватися на ній. Перша тенденція, яка пов'язана з  $5s$ -станом, пом'якшує плазмову дипольну моду, друга, яка визначається  $4d$ -станом, збільшує її частоту, і при цьому спостерігається зсув резонансу, що свідчить про переважний вплив  $4d$ -стану. Залежність положення резонансу від діаметра частинки  $d$

добре апроксимується формулою  $\hbar \omega[\text{eV}] = 3,61[\text{eV}] + 0,54d[\text{nm}]$ .

Давно встановлено, що форма металевих наночастинок впливає на характер розсіяного світла, зокрема, змінює забарвлення білого світла. Резонанси у розсіянні визначаються власними плазмонними коливаннями електронів у частинках. В еліпсоїдальних наночастинках існують три власних моди коливань вздовж головних осей. Різниці цих власних мод можуть значно перевищувати ширини спектрів, і три резонанси спостерігаються навіть у неоднорідних системах наночастинок. Модова структура плазмових коливань багаторазово спостерігалась у спектрах екстинкції і віддзеркалення світла від острівцевих металевих плівок.

Питання про вплив частинок на резонансні частоти залежить від того, наскільки на нього впливають оптичні характеристики наночастинок. Встановлено, що вплив розміру наночастинок на оптичні характеристики обумовлений поверхневими ефектами, які істотні для малих (< 10 нм) частинок. Для частинок більшого розміру цей ефект виникає за рахунок частотної дисперсії поляризованості частинок. У [18, 19] досліджено систему впорядкованих частинок срібла, виготовлених методом електронної літографії. Однаково орієнтовані циліндричні частинки, висотою 45 нм і еліпсоїдальним перерізом з осями 40×70 нм були розташовані на шарі індій-цинового стопу, нанесеному на кварц. У спектрах екстинкції було виявлено два піки (рис. 4). Максимуми відповідають енергіям квантів 2,1 і 2,9 еВ. Низько- і височастотні резонанси обумовлені плазмонними коливаннями вздовж довгої і короткої осей відповідно. Ширина обох резонансів становить  $\approx 0,4$  еВ на напіввисоті. Дипольні плазмові коливання в наночастинках збуджувались послідовними лазерними імпульсами з енергією фотонів 2,99 еВ і тривалістю 40 фс.

Відзначимо також підхід, в якому за допомогою апроксимації частинки системою диполів (кількість диполів дорівнювала десяткам тисяч) розраховують оптичні спектри для малих частинок різної форми, а також статті [18, 19], в яких розглядалися системи золотих і срібних нанострижнів. Формою частинок визначаються не тільки їх спектральні оптичні характеристики, але й електричні поля біля них. Це важливо для використання металевих частинок як підсилюючих елементів. В роботах [18, 19] плазмонний резонанс для кульових частинок спостерігався при довжині хвилі 520 нм, в той час як для стрижнів — два резонанси: короткохвильовий 520 нм і довгохвильовий, який зсувався від 600 до 810 нм прямо пропорційно довжині стрижня. Зауважимо, що в околі кінців стрижнів має місце аномально велике підсилення локального поля. Для його адекватного описання потрібно розглядати нелінійні моделі, як це, наприклад, зроблено в [20].

Також великий інтерес викликають частинки ускладненої будови: з оболонкою, багатошарові частинки, частинки з поверхневим

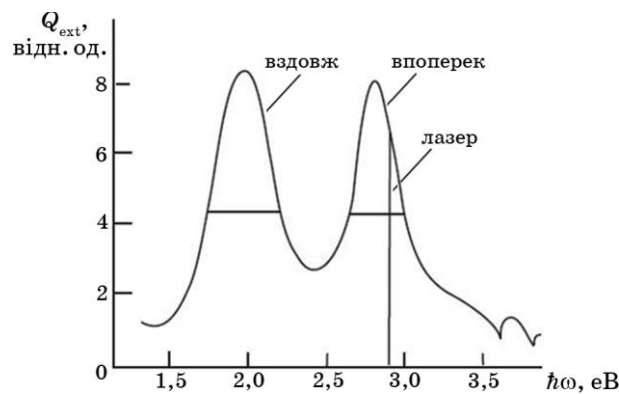


Рис. 4. Експериментальні спектри екстинкції еліпсоїдальних наночастинок срібла. Вказано енергію лазерного кванта [18].

зарядом і абсорбованими на поверхні молекулами, анізотропією і неперервною залежністю діелектричних характеристик від координат тощо. Аналіза одержаних у вищевказаних роботах результатів свідчить, що велика кількість питань ще лишається невизначеною і потребує додаткових досліджень.

#### АНСАМБЛІ ЧАСТИНОК В ЕЛЕКТРОМАГНЕТНОМУ ПОЛІ

Окремі наночастинок — це все ж певна ідеалізація реальних об'єктів. На практиці маємо лише ансамблі таких частинок, розташованих або в рідині (суспензії, аерозолі), або у плівках і на підкладках. Тому набагато важливішою є задача визначення характеристик взаємодії ЕМХ (або хвиль іншої природи) з ансамблями таких частинок. Вона розв'язується досить просто, коли концентрація частинок у речовині мала і можна знехтувати взаємодією частинок між собою. Ці припущення в деяких випадках є достатньо обґрунтованими, оскільки локальне поле біля частинки швидко спадає з відстанню від частинки. Тоді на практиці можна використовувати розв'язки для окремих частинок.

Зауважимо, що жодна технологія одержання наночастинок не в змозі забезпечити їх повну еквівалентність [2–8]. Завжди існує деякий розподіл їх за розмірами, і чим менше відхилення розмірів частинок від їх середнього значення, тим кращою є технологія. Звичайно, розподіл частинок за розмірами визначають за допомогою аналізу іміджів електронної мікроскопії (для частинок більшого розміру можливо використання оптичної мікроскопії). Отже, при обчисленні оптичних характеристик ансамблів частинок необхідно враховувати розподіл частинок за розмірами, для чого потрібно знати функції щільності розподілу. Їх можна знайти за даними

електронної мікроскопії або задавати *a priori*, і тоді стає можливим одержати деяку оцінку середніх значень оптичних характеристик  $Q(\varepsilon, \lambda)$  [15, 47]:

$$\bar{Q}(\varepsilon, \omega) = \bar{Q}(\varepsilon, \lambda) = \xi \int_0^{\infty} p(r) Q(r, \varepsilon(\omega)) dr, \quad (11)$$

де  $\xi$  — коефіцієнт пропорційності,  $p(r)$  — функція густини розподілу частинок за розмірами,  $Q(r, \varepsilon(\omega))$  — функція, яка визначає відповідну оптичну характеристику в межах обраної теорії.

З виразу (11) випливає, що спектр будь-якої оптичної характеристики ансамблю наночастинок розмивається, що і спостерігається в експериментах. На практиці застосовують різні функції розподілу: нормальний закон розподілу,  $B$ -розподіл, логаритмічно нормальний, тощо. Фактично наночастинок обмежені у розмірах, тому інтегрування в (11) слід виконувати з верхньою межею  $r_{\max}$ . Зауважимо, що на практиці використовують гістограми розподілу, і тоді інтегрування в (11) замінюється підсумовуванням.

На рисунку 5 показано мікрофотографію суспензії наночастинок срібла (результати одержано в Інституті хімії поверхні НАН України к.х.н. Г. Яшан), а типову гістограму розподілу діаметрів срібних нанострижнів за розміром — на рис. 6 [19]. З рисунку 5 видно, що існують розряджені зони і області з високою концентрацією частинок, а з рис. 6 випливає, що гістограма має два максимуми. Максимум для великих діаметрів ( $\cong 100$  нм) відповідає утворенню кластерів, що є характерним для багатьох технологій створення наночастинок. Якщо відкинути великі значення діаметрів, то наведеному розподілу краще інших відповідає логаритмічно нормальний розподіл.

Для достатньо великої концентрації необхідно враховувати взаємодію частинок між собою. У цьому випадку виникає необхідність розгляду багаточастинкової задачі. Така задача розв'язана, наприклад, в роботах [27, 28]. Вона зводиться до розгляду нескінченних

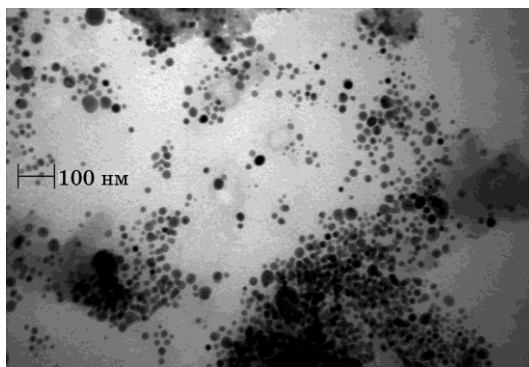


Рис. 5. Мікрофотографія наночастинок срібла у суспензії.

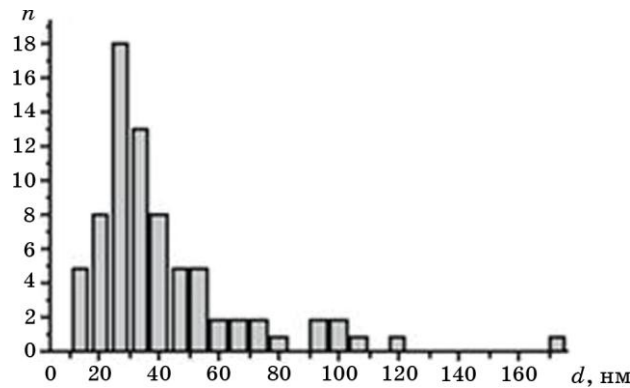


Рис. 6. Гістограма розподілу діаметрів срібних нанострижнів [19].

систем лінійних алгебричних рівнянь, коефіцієнти яких залежать від частоти. Зауважимо, що звичайно обмежуються врахуванням лише диполь–дипольної взаємодії. У зв'язку з цим виникає питання про можливість застосування методи редукції, обґрунтування якої виконано в [61].

### ЕФЕКТИВНА ДІЕЛЕКТРИЧНА ПРОНИКНІСТЬ ГЕТЕРОГЕННИХ СИСТЕМ

Ефективна діелектрична функція гетерогенних систем (ГС) та МДС [29–45] вводиться тоді, коли можна розглядати ефективне макроскопічне електричне поле, усереднене за об'ємами, більшими за характерні масштаби неоднорідностей. Стосовно такого поля ГС може вважатися однорідною, а часто також ізотропною. Відразу зауважимо, що коректність подібного підходу обмежується великими довжинами хвиль електромагнетного випромінення (електростатичне наближення), і більшість ГС, такі як сніг, озерний і морський лід, туман, атмосферні утворення тощо, вивчалась саме в такому наближенні. Для опису проникності сумішей запропоновано численні моделі, які виходять з відомих діелектричних констант і об'ємних фракцій включень. Наявність вбирних складових в ГС призводить до того, що ефективна діелектрична проникність системи в цілому — це комплексна функція.

Найбільш дослідженим є питання визначення ефективної діелектричної проникності МДС з суцільними кульовими включеннями, для яких вона може бути обчислена за формулами:

$$\tilde{\varepsilon} = \varepsilon_m + \frac{3f(\varepsilon_s - \varepsilon_m)\varepsilon / (\varepsilon_s + 2\varepsilon_m)}{1 - f(\varepsilon_s - \varepsilon_m) / (\varepsilon_s + 2\varepsilon_m)}, \quad (12)$$

$$\frac{\tilde{\varepsilon} - \varepsilon_m}{\tilde{\varepsilon} + 2\varepsilon_m} = f \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_m}{\varepsilon_s + 2\varepsilon_m}, \quad (13)$$

де  $f = n_0 v_0$  — об'єм, зайнятий частинками (ступінь заповнення), а  $v_0$  — об'єм окремої частинки. Це співвідношення є формулою Максвелл-Гарнетта (МГ) [29]. Якщо (13) містить у явному вигляді поляризованість  $\alpha$ , то цей вираз одержав назву формули Льорентца-Льоренца чи Клявзіуса-Моссотті. При малих  $f$  формула (12) переходить у Максвеллову формулу [31].

Теорія Максвелл-Гарнетта, яка без перебільшення займає центральне положення серед подібних теорій для ГС з матричною топологією, допускає ряд узагальнень. Ці узагальнення виконано, головним чином, у трьох напрямках. Перший з них пов'язаний з ускладненням форми включень, тобто враховує їх несферичність [31]. Другий напрямок стосується поширення наближення МГ на системи, що містять більш ніж дві фази [31], і, нарешті, третій — це поширення теорії на випадок концентрованих систем, яке передбачає врахування взаємодії між включеннями [32–37].

Для включень у вигляді еліпсоїдів можна також застосувати наведену вище аналізу, бо поле всередині еліпсоїда однорідне, а відношення між полем системи і дипольним моментом еліпсоїда достатньо просте [10]. Поляризаційні властивості еліпсоїда визначаються трьома коефіцієнтами деполяризації  $L_1, L_2, L_3$  згідно з формулою (10). При цьому  $L_1 + L_2 + L_3 = 1$ , а для кулі  $L_1 = L_2 = L_3 = L = 1/3$ . Для еліпсоїдів обертання (витягнутих або стиснутих сфероїдів) коефіцієнти деполяризації можна знайти аналітично. Граничні випадки — це включення голкоподібної (коефіцієнти деполяризації: 0, 1/2, 1/2) та дископодібної форми (коефіцієнти деполяризації: 1, 0, 0).

Наведемо результат К. Борена і Д. Хафмена [10], одержаний для випадку системи випадково орієнтованих еліпсоїдів за досить загальних додаткових умов:

$$\tilde{\varepsilon} = \varepsilon_m \frac{1 - f + f\beta\varepsilon_s}{1 - f + f\beta\varepsilon_m}, \quad (14)$$

де  $\beta = (1/3) \iint p(L_1, L_2) \sum_{j=1}^3 [\varepsilon_m + L_j(\varepsilon_s - \varepsilon_m)]^{-1} dL_1 dL_2$ ,  $p(L_1, L_2)$  — функція розподілу еліпсоїдів за формою [10]. Якщо ж форма частинок-включень складніша від еліпсоїдальної, то для  $\tilde{\varepsilon}$  не вдається одержати простих аналітичних виразів.

Узагальнене рівняння Максвелл-Гарнетта (13) для суміші декількох компонентів має вигляд [10, 31]:

$$\frac{\tilde{\varepsilon} - \varepsilon_1}{\tilde{\varepsilon} + 2\varepsilon_1} = \sum_{i \neq 1} f_i \frac{\varepsilon_i - \varepsilon_1}{\varepsilon_i + 2\varepsilon_1}, \quad (15)$$

де  $\varepsilon_1 = \varepsilon_m$  діелектрична проникність матриці,  $\varepsilon_i$  — діелектрична проникність включень,  $f_i$  — об'ємна доля  $i$ -ї фракції.

Складним на сьогодні залишається питання про узагальнення теорії МГ на системи з високою концентрацією включень. Для його розв'язання існує ряд концептуальних підходів. Зупинімося на деяких з них.

У монографії [31] мультипольну взаємодію частинок пропонується врахувати за допомогою корегувального доданка  $\Delta$ :

$$\tilde{\varepsilon} = \varepsilon_1 \frac{(\varepsilon_2 + 2\varepsilon_1)(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)^{-1} - 2f_2 + \Delta}{(\varepsilon_2 + 2\varepsilon_1)(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)^{-1} + f_2 + \Delta}. \quad (16)$$

Дж. Релей запропонував методу, що дозволяє розвинути  $\Delta$  у ряд за степенями  $f_2$ . Виявилось, що корегувальний член  $\Delta$  залежить від типу ґратниці системи через так звані мультипольні ґратницеві суми  $S_n$ . Якщо обмежитись у розвиненні членом найнижчого порядку, то

$$\Delta \cong 16 \left( \frac{3}{4\pi} f_2 \right)^{10/3} S_n^2 \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{\varepsilon_2 + (4/3)\varepsilon_1}. \quad (17)$$

Строгий розрахунок електродинамічної функції матричної ГС з використанням метод статистичної фізики, що веде до кластерного розвинення, було виконано Б. У. Фелдерхофом [33]. Трифазне середовище було розглянуто в [39]. Автор трактує матрицю як однорідне середовище, а друга і третя фаза вважаються включеннями. Якщо вміст фази-матриці дорівнює нулю, то рівняння зводиться вже до Бругґеманового симетричного наближення

$$f_1 \frac{\varepsilon_1 - \tilde{\varepsilon}}{\varepsilon_1 + 2\tilde{\varepsilon}} + (1 - f_1) \frac{\varepsilon_2 - \tilde{\varepsilon}}{\varepsilon_2 + 2\tilde{\varepsilon}} = 0. \quad (18)$$

Для опису дисперсних систем (ДС) із статистичною топологією характерним є застосування симетричних теорій ефективного середовища (ТЕС) [30]. Якщо вважати, що, згідно ТЕС, кожна частинка ГС знаходиться в оточуючому середовищі з ефективною діелектричною проникністю  $\tilde{\varepsilon}$ , то розрахунок ефективної діелектричної проникності двофазної системи можна знайти за формулою (18). Узагальнюючи цю формулу на багатофазні системи, матимемо:

$$\sum_i \frac{3f_i \tilde{\varepsilon}}{\varepsilon_i + 2\tilde{\varepsilon}} = 1 \text{ або } \sum_i f_i \frac{\varepsilon_i - \tilde{\varepsilon}}{\varepsilon_i + 2\tilde{\varepsilon}} = 0, \quad i = \overline{1, n}, \quad (19)$$

де  $f_i$  — ступінь заповнення простору  $i$ -фазою,  $\varepsilon_i$  — її діелектрична проникність. Рівняння (19) було вперше запропоновано Д. Бругґеманом та детально проаналізовано в [31]. Ще одним широко відо-

ним прикладом симетричної ТЕС є Ліхтенекерове рівняння [41]:

$$\tilde{\varepsilon}^k = f_1 \varepsilon_1^k + f_2 \varepsilon_2^k, \quad (20)$$

де показник  $k \in [-1, 1]$ . Детальний розгляд Ліхтенекерового рівняння та його застосувань можна знайти в працях [43–45] і наведених там посиланнях. Відзначимо, що набули поширення також деякі частинні випадки Ліхтенекерового рівняння. Показнику  $k = 1/3$  відповідає так зване рівняння Лоєнга [42]; при  $k = 1/2$  одержуємо рівняння для середнього показника заломлення [43].

Якісно нового рівня в розумінні ефективних діелектричних властивостей ГС було досягнуто після введення Бергманом узагальненого аналітичного (спектрального) представлення для  $\tilde{\varepsilon}$ , що дозволило відділити залежність  $\tilde{\varepsilon}$  від діелектричних проникностей компонент та від особливостей мікрогеометрії ГС. Основні результати, що стосуються Бергманового представлення, викладено ним у роботі [44]. Відомі й деякі інші узагальнення ТЕС. Згадаємо лише два з них. Д. Страуд [40] розглядає розсіювальні області (кристаліти) довільної форми з тензором провідності відповідної симетрії. Зокрема він розраховував ефективну провідність полікристалу, який утворено випадково орієнтованими одновісними кристалітами залежно від анізотропії зерен. Підхід Д. Страуда ґрунтується на деякому інтегральному рівнянні для електричного поля в неоднорідному середовищі, яке одержується із застосуванням методи Грінових функцій. У такому випадку рівняння МГ можна одержати при застосуванні наближення середньої  $T$ -матриці, а Бругґеманове рівняння (18) — при застосуванні наближення когерентного потенціалу.

Таким чином, можна стверджувати, що теорія знаходження ефективної діелектричної проникності МДС розроблена достатньо повно. Разом з тим універсальної теорії не існує, тому для різних типів матеріалів потрібно вибирати різні моделі, а можливість застосування останніх можна обґрунтувати тільки порівнянням з експериментальними результатами.

## ЧИСЕЛЬНІ РЕЗУЛЬТАТИ ДЛЯ ДЕЯКИХ ГЕТЕРОГЕННИХ СИСТЕМ

Наведемо деякі характерні результати чисельних розрахунків, одержаних авторами за останні роки [48–66]. Розраховувались діелектрична функція матрично-дисперсних систем та вбирання ЕМВ у таких середовищах із врахуванням диполь–дипольної взаємодії кульових включень різної структури. Зокрема розглядалися випадки однакових кульових включень, кульових включень різного радіуса та двошарових включень.

Нехай задано системи з металевими включеннями. Вважаємо, що включення розташовані у повітрі або у скляній матриці. Розра-



хунки виконано для срібних і алюмінієвих включень. При цьому для діелектричної проникності срібла були використані експериментальні дані роботи [67], а діелектрична проникність алюмінію обчислювалась за моделлю Друде. Для зручності наведемо ще раз використані розрахункові формули.

Ефективна діелектрична проникність МДС з однаковими сферичними включеннями з урахуванням диполь-дипольної взаємодії обчислювалась за формулою

$$\tilde{\varepsilon} = \varepsilon_0 + \frac{3\varepsilon_0 f (\varepsilon - \varepsilon_0)}{(1-f)\varepsilon + (2+f)\varepsilon_0 - (2/3)(\varepsilon - \varepsilon_0) \ln(3\varepsilon + 5\varepsilon/2(1+3\varepsilon_0))}, \quad (21)$$

де  $\varepsilon, \varepsilon_0$  — діелектричні проникності включень та середовища відповідно.

Розрахункова формула для ефективної діелектричної проникності МДС із сферичними включеннями різних радіусів  $R_a, R_b$  мала вигляд:

$$\tilde{\varepsilon} = \varepsilon_0 \left[ 1 + \frac{3f_0(1+\Delta^3)}{1/B - f_0(1+\Delta^3) - (2/3)f_0 D} \right], \quad (22)$$

де  $\Delta = R_a/R_b$ ,  $f_0 = (4\pi/3)r^3$ ,  $B = (\varepsilon - \varepsilon_0)/(\varepsilon + 2\varepsilon_0)$ , а

$$D = \frac{1+\Delta^6}{1+\Delta^3} \ln \frac{8+B}{8-2B} + \frac{\Delta^3}{2(1+\Delta^3)} \times \\ \times \left[ (\Delta^{3/4} + \Delta^{-3/4})^2 \ln \frac{(1+\Delta)^3 + B\Delta^{3/2}}{(1+\Delta)^3 - B\Delta^{3/2}} - (\Delta^{3/4} - \Delta^{-3/4})^2 \ln \frac{(1+\Delta)^3 - B\Delta^{3/2}}{(1+\Delta)^3 + 2B\Delta^{3/2}} \right].$$

У випадку однакових двошарових включень з радіусом ядра  $a$  і радіусом оболонки  $b$  ефективна діелектрична проникність обчислювалась за формулою:

$$\tilde{\varepsilon} = \varepsilon_0 \left[ 1 + \frac{3fB}{1-fB - (2/3)fB \ln(8+B/8-2B)} \right], \quad (23)$$

де  $f = (4\pi/3)b^3 n$ ,  $n$  — концентрація включень, а

$$B = \frac{(2\varepsilon_2 + \varepsilon_1)(\varepsilon_2 - \varepsilon_0) + (\varepsilon_1 - \varepsilon_2)(2\varepsilon_2 + \varepsilon_0)q^3}{(2\varepsilon_2 + \varepsilon_1)(2\varepsilon_0 + \varepsilon_2) + 2(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)(\varepsilon_2 - \varepsilon_0)q^3}, \quad q = \frac{a}{b}.$$

Через  $\varepsilon_1, \varepsilon_2$  позначено діелектричні проникності ядра і оболонки відповідно.

Діелектрична функція металів у загальному випадку може бути обчислена за формулою

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_0 + \frac{\omega_{pe}^2}{\omega^2 + i\omega\gamma_e} + \sum_j \frac{\omega_{pj}^2}{\omega_j^2 - \omega^2 - i\omega\gamma_j}, \quad (24)$$

де  $\omega_p$ ,  $\gamma$  — плазмова частота та частота вбирання; індекс «e» позначає параметри, які відносяться до вільних електронів.

У простішому вигляді матимемо модель Друде:

$$\tilde{\varepsilon}(\omega) = \varepsilon_\infty - \frac{1}{(\omega/\omega_p)(\omega/\omega_p - \gamma_p/\omega_p)}. \quad (25)$$

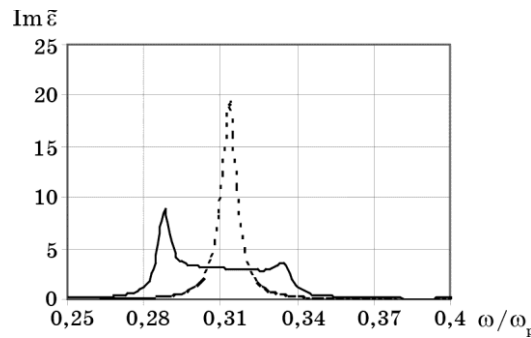
Ця формула добре описує діелектричну функцію деяких металів, зокрема, алюмінію. Для нього плазмова частота та частота вбирання згідно з [10] визначаються із рівностей  $h\omega_p/(2\pi) = 15$  еВ,  $h\gamma_p/(2\pi) = 0,6$  еВ, де  $h$  — Планкова стала. Після знаходження ефективної діелектричної проникності МДС вбирання ЕМВ може бути знайдено за формулою:

$$\alpha = \frac{2\omega}{\pi c} \text{Im} \sqrt{\tilde{\varepsilon}}, \quad (26)$$

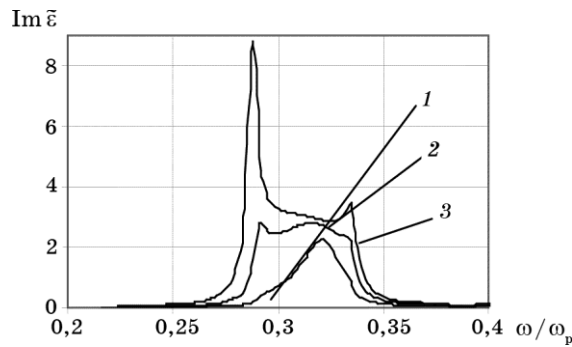
де  $c$  — швидкість світла.

Як перший приклад розрахунків, розглядалися МДС із включеннями у вигляді однакових кульок. На всіх подальших рисунках цього розділу вздовж осі абсцис відкладено безрозмірну частоту  $\omega/\omega_p$ . Результати для срібних частинок в скляній матриці ( $\varepsilon_0 = 2,25$ ) наведено на рис. 7–9, а на рис. 10 — для алюмінієвих куль.

На рисунку 7 показано частотну залежність уявної частини ефективної діелектричної проникності при значенні наповнення  $f = 0,09$ . Для порівняння на цьому ж графіку наведено залежність, одержану при використанні наближення Максвелл-Гарнетта. Частотні залежності у випадку врахування диполь-дипольної взаємодії



**Рис. 7.** Частотна залежність  $\text{Im} \tilde{\varepsilon}$  для системи з об'ємним наповненням  $f = 0,09$ : « - - » — наближення МГ; «—» — диполь-дипольна взаємодія.

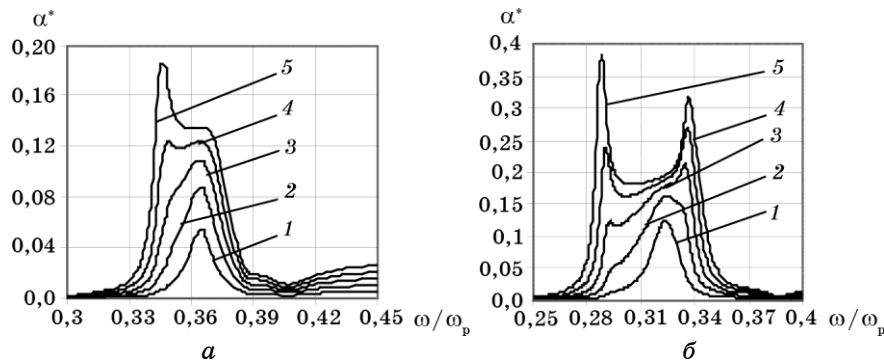


**Рис. 8.** Частотна залежність  $\text{Im } \tilde{\epsilon}$  для систем з різним об'ємним наповненням: 1 —  $f = 0,03$ ; 2 —  $f = 0,06$ ; 3 —  $f = 0,09$ .

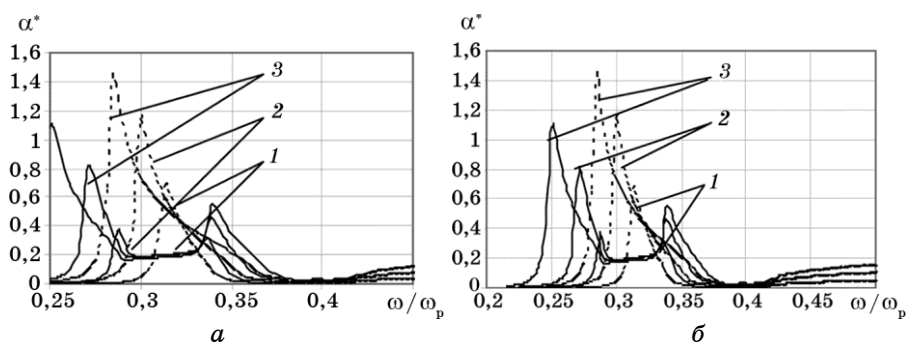
дії при різних значеннях наповнення показано на рис. 8. Значення відповідних безрозмірних резонансних частот при врахуванні диполь-дипольної взаємодії (нижній індекс DD) та в наближенні Максвелл-Гарнетта (нижній індекс MG) наведено в табл. 1.

З наведених результатів випливає, що врахування диполь-дипольної взаємодії призводить до розщеплення плазмової частоти, якщо тільки наповнення не дуже мале (для срібних куль у скляній матриці для цього потрібно, щоб  $f > 0,05$ ). При цьому резонансна частота, яку дає наближення МГ, завжди знаходиться між частотами, що визначаються при врахуванні диполь-дипольної взаємодії, тобто  $\omega_{DD}^{(1)} < \omega_{MG} < \omega_{DD}^{(2)}$ . Розрахунки показали, що така ситуація є типовою і для інших матеріалів.

На рисунку 9 наведено частотні залежності безрозмірного коефіцієнта вбирання  $\alpha^* = 2\omega/(\pi\omega_p)\text{Im } \sqrt{\tilde{\epsilon}}$  для частинок срібла у повітрі (а) та склі (б) за різних значень об'ємного наповнення: 1 —  $f = 0,02$ ; 2 —  $f = 0,04$ ; 3 —  $f = 0,06$ ; 4 —  $f = 0,08$ ; 5 —  $f = 0,10$ .



**Рис. 9.** Частотні залежності вбирання  $\alpha^* = 2\omega/(\pi\omega_p)\text{Im } \sqrt{\tilde{\epsilon}}$  для частинок срібла у повітрі (а) та склі (б) за різних значень об'ємного наповнення: 1 —  $f = 0,02$ ; 2 —  $f = 0,04$ ; 3 —  $f = 0,06$ ; 4 —  $f = 0,08$ ; 5 —  $f = 0,10$ .



**Рис. 10.** Частотні залежності вбирання  $\alpha^* = 2\omega/(\pi\omega_p)\text{Im}\sqrt{\epsilon}$  для частинок алюмінію у повітрі (а) та склі (б) за різних значень об'ємного наповнення: 1 —  $f = 0,1$ ; 2 —  $f = 0,2$ ; 3 —  $f = 0,3$ ; «—» — диполь-дипольна взаємодія; «- -» — наближення МГ.

(рис. 9, а) й у склі (рис. 9, б) відповідно для різних значень об'ємного наповнення при врахуванні диполь-дипольної взаємодії.

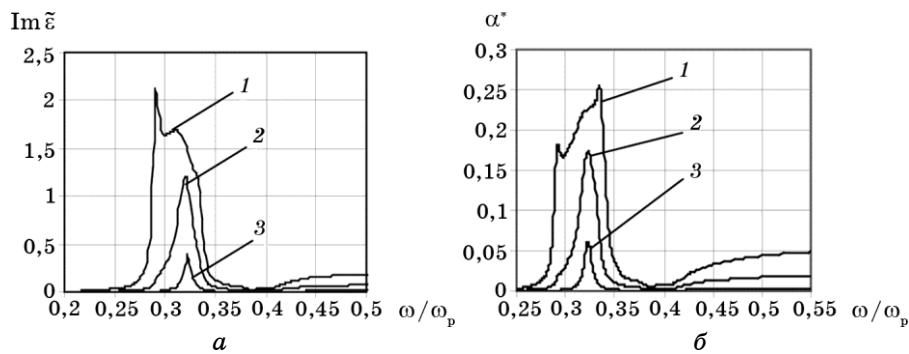
Порівняння цих результатів вказує на суттєвий вплив діелектричної проникності середовища. Вбирання у склі приблизно у два рази перевищує вбирання у повітрі і при більш високих концентраціях розщеплення піків вбирання є більш чіткішим. При цьому спектри вбирання якісно відтворюють спектри уявної частини ефективної діелектричної функції при врахуванні диполь-дипольної взаємодії, але співвідношення між максимумами є різним.

На рисунку 10 наведено частотні залежності вбирання для кульових частинок алюмінію, які розташовані у повітрі (рис. 10, а) та у склі (рис. 10, б) для трьох значень наповнення матриці. Суцільними лініями позначено результати, одержані з врахуванням диполь-дипольної взаємодії, а для порівняння штриховими лініями показано залежності, яких дає модель Максвелл-Гарнетта. Як вказувалось вище, для задання діелектричної функції алюмінію використовувався модель Друде.

З наведених результатів випливає, що вбирання на ансамблях частинок алюмінію якісно співпадає з вбиранням на срібних части-

**ТАБЛИЦЯ 1.** Значення безрозмірних резонансних частот при різному об'ємному наповненні.

$f$	$\omega_{DD}^{(1)}/\omega_p$	$\omega_{DD}^{(2)}/\omega_p$	$\omega_{MG}/\omega_p$
0,03	0,321	0,321	0,320
0,06	0,292	0,315	0,316
0,09	0,288	0,335	0,313



**Рис. 11.** Частотні залежності  $\text{Im}(\tilde{\epsilon})$  (а) і вбирання (б) для МДС із кульовими включеннями різних радіусів: 1 —  $r/R = 1$ ; 2 —  $r/R = 0,8$ ; 3 —  $r/R = 0,5$ .

нках.

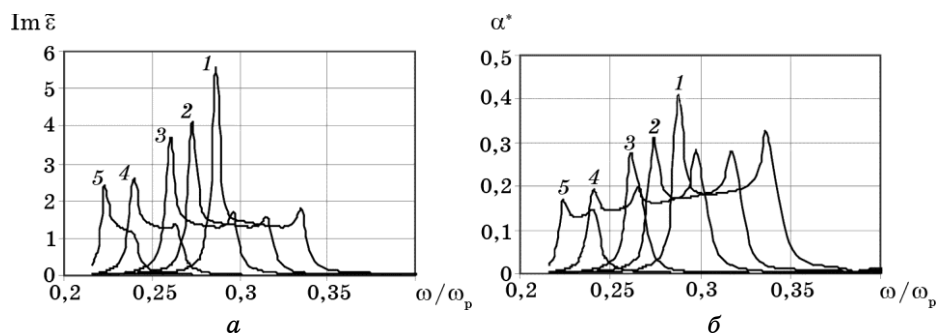
Як другий приклад виконаних чисельних розрахунків, розглянемо МДС із кулями різного радіуса. Розглядалися срібні частинки у скляній матриці, а ефективна діелектрична функція системи розрахована з врахуванням диполь-дипольної взаємодії. На рисунку 11, а показано частотну залежність уявної частини функції для деяких значень відношення радіусів включень, а на рис. 11, б — відповідну частотну залежність вбирання.

З наведених результатів випливає, що при наявності в МДС кульових частинок різного радіуса також виникає розщеплення максимальних частот вбирання. Воно виникає тоді, коли радіуси включень суттєво відрізняються.

Були досліджені також МДС з двошаровими кульовими включеннями у скляній матриці. При розрахунках об'ємна доля включень  $f = 0,1$  не змінювалася, а варіювалося відношення радіусів ядра й оболонки  $q = a/b$ . В першому прикладі розглядалися частинки з срібним ядром і оболонкою з оксиду срібла ( $\epsilon_2 = 11$ ). Результати розрахунків діелектричної функції і вбирання для деяких значень  $q$  наведено на рис. 12. Як другий приклад, розглядалися МДС з двошаровими кульовими включеннями, коли шари розташовані навпаки, тобто ядро — з оксиду срібла, а оболонка — зі срібла. Результати визначення частотної залежності вбирання для різних значень  $q$  показано на рис. 13: для товстих (а) і для більш тонких оболонок (б).

У третьому випадку розглядалися скляні кулі з оболонкою з срібла, розташовані у повітрі. Частотні залежності уявної частини діелектричної проникності та вбирання для деяких значень  $q$  показано на рис. 14.

З цих результатів випливає, що наявність оболонки суттєво впливає на значення резонансних частот. Збільшення товщини

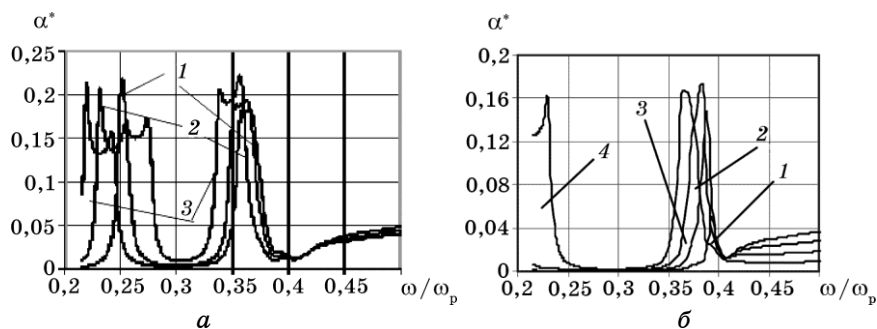


**Рис. 12.** Частотні залежності  $\text{Im}(\tilde{\epsilon})$  (а) та вбирання (б) для двошарових куль (срібне ядро, оболонка з оксиду срібла): 1 —  $q = 1$ ; 2 —  $q = 0,95$ ; 3 —  $q = 0,9$ ; 4 —  $q = 0,8$ ; 5 —  $q = 0,7$ .

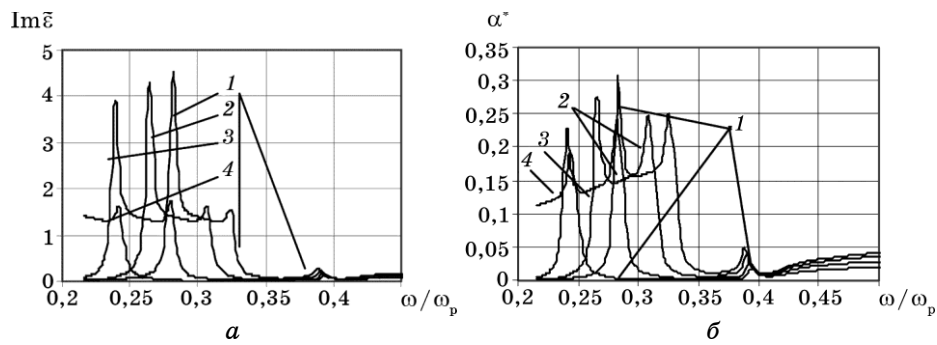
оболонки призводить до суттєвого зсуву резонансних частот в область нижчих частот, але абсолютна величина вбирання зменшується. При цьому різниця між  $\omega_{\text{DD}}^{(1)}$ ,  $\omega_{\text{DD}}^{(2)}$  (меншою і більшою резонансними частотами) зменшується.

Врахування диполь-дипольної взаємодії між включеннями призводить до того, що в МДС в області існування поверхневого плазмону при збільшенні концентрації включень з'являються два піки вбирання, які відповідають частотам вбирання в системах двох частинок, що розміщені в електричному полі. Це розщеплення обумовлено симетрією задачі. Є два виділені напрямки поля у просторі: напрямок вздовж осі, що з'єднує центри двох частинок, і напрямок, перпендикулярний до цієї осі. Зауважимо, що як положення, так і висота піків залежать від діелектричних характеристик оточення та об'ємного наповнення.

Нарешті наведемо результати розрахунків з визначення частот-



**Рис. 13.** Частотна залежність вбирання для двошарових куль (ядро з оксиду срібла, оболонка зі срібла): (а) 1 —  $q = 0,4$ , 2 —  $q = 0,5$ , 3 —  $q = 0,55$ ; (б) 1 —  $q = 0,9$ , 2 —  $q = 0,8$ , 3 —  $q = 0,7$ , 4 —  $q = 0,6$ .



**Рис. 14.** Частотні залежності  $\text{Im}(\tilde{\epsilon})$  (а) та вбирання (б) для двошарових куль (скляне ядро, оболонка зі срібла): 1 —  $q = 0,5$ ; 2 —  $q = 0,6$ ; 3 —  $q = 0,7$ ; 4 —  $q = 0,8$ .

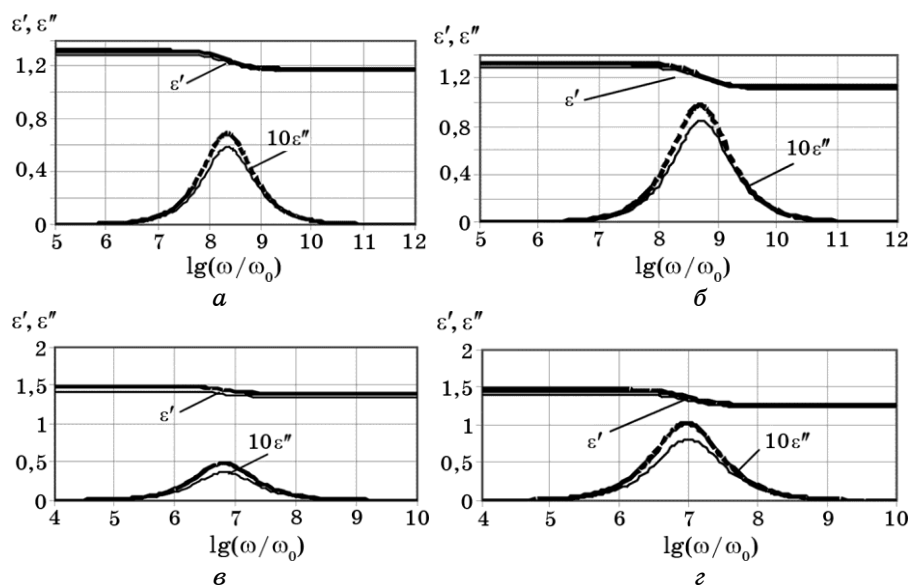
ної залежності діелектричної функції МДС з напівпровідниковими включеннями та діелектричними включеннями з напівпровідниковою оболонкою. Як і в наведених вище випадках, після знаходження поляризованості, відносну ефективну діелектричну проникність  $\tilde{\epsilon}$  МДС можна знайти за Максвелловою формулою (для малих концентрацій) або за формулою Максвелл-Гарнетта.

Деякі результати розрахунків частотної залежності дійсної  $\epsilon'$  і уявної  $\epsilon''$  частин ефективної діелектричної проникності МДС з напівпровідниковими суцільними кулями наведено на рис. 15. При розрахунках приймалося, що радіус включень  $a = 50$  нм, коефіцієнт дифузії  $D = 25 \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ , концентрація носіїв  $n = 10^{14} \text{ м}^{-3}$ , об'ємна доля включень  $f = 0,1$  (рис. 15, а, б) і  $f = 0,2$  (рис. 15, в, г). Розрахунки було виконано за Максвелловою формулою і формулою Максвелл-Гарнетта для різних значень діелектричної проникності кулі, значення яких вказано у підписах до рисунку.

З наведених даних випливає, що обидві формули визначають резонансну частоту однаково, але формула Максвелл-Гарнетта дає на 16–18% більше значення уявної частини діелектричної проникності в максимумі у порівнянні з Максвелловою формулою. Розрахунки показали, що збільшення об'ємної долі включень приводить до зсуву максимуму уявної частини в область більш низьких частот.

Результати розрахунків частотної залежності дійсної  $\epsilon'$  і уявної  $\epsilon''$  частин ефективної діелектричної проникності МДС для куль з напівпровідниковою оболонкою наведено на рис. 16.

Розрахунки було виконано за Максвелловою формулою і формулою Максвелл-Гарнетта для двох значень відносної діелектричної проникності оболонки  $\epsilon_2 = 20$  і  $\epsilon_2 = 10$  та для трьох значень радіуса ядра частинок. Як і для суцільних частинок, при розрахунках приймалося, що коефіцієнт дифузії  $D = 25 \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ , концентрація носіїв  $n = 10^{14} \text{ м}^{-3}$ . При цьому діелектрична проникність ядра  $\epsilon_1 = 3$  і



**Рис. 15.** Залежності дійсної й уявної частин ефективної діелектричної проникності від частоти: (*a*) —  $\epsilon_1 = 5, \epsilon_m = 1, f = 0,1, \omega_0 = 10^6$  Гц; (*б*) —  $\epsilon_1 = 3, \epsilon_m = 1, f = 0,1, \omega_0 = 10^6$  Гц; (*в*) —  $\epsilon_1 = 5, \epsilon_m = 1, f = 0,2, \omega_0 = 10^6$  Гц; (*г*) —  $\epsilon_1 = 3, \epsilon_m = 1, f = 0,2, \omega_0 = 10^6$  Гц; «—» — Максвеллове наближення; «- - -» — наближення МГ.

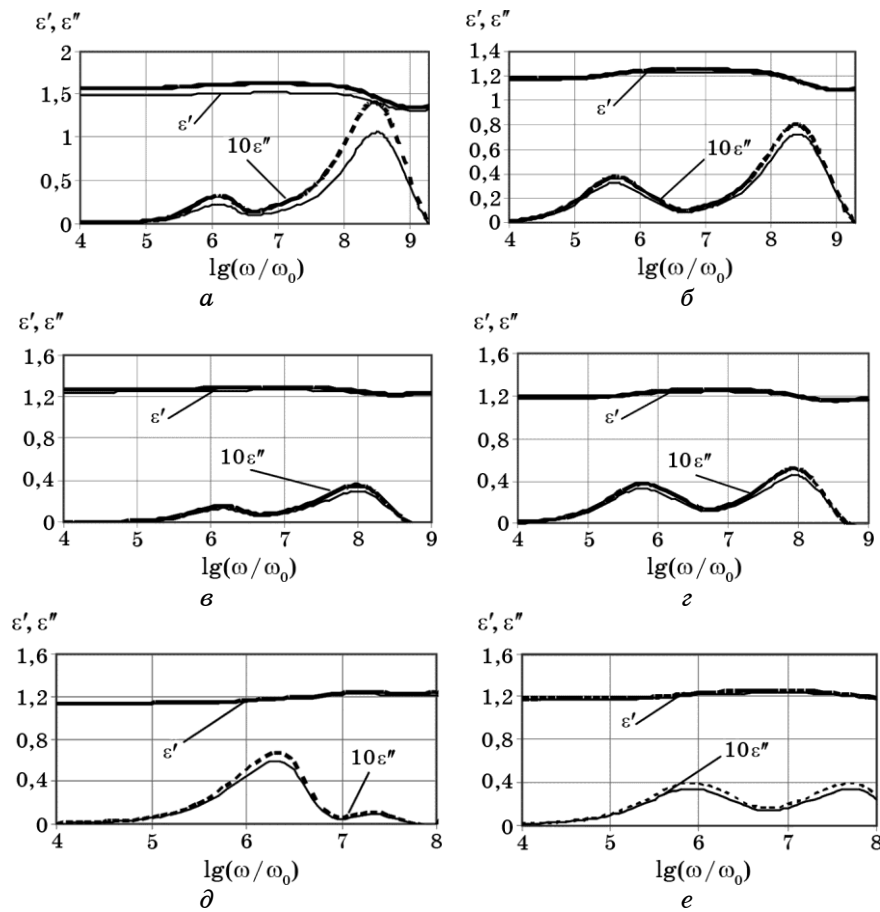
зовнішній радіус кульових включень  $r_2 = 0,5$  нм у всіх випадках. Значення радіуса ядра  $r_1$  і об'ємної долі включень  $f$  вказано в підписах до рисунків.

Наведені результати свідчать, що в МДС з кульовими частинками з напівпровідниковою оболонкою, на відміну від суцільних частинок, виникає дві резонансні частоти  $\omega_1 < \omega_2$ , які відповідають максимальним значенням уявної частини ефективної діелектричної проникності, і на графіках спостерігаються два максимуми. Ці частоти визначають максимуми вбирання. На відміну від діелектричних куль з чисто діелектричною оболонкою, розглянутих нами вище, де наближення Максвелла дає лише один максимум, в даному випадку на ці максимуми вказують обидва моделі, і при цьому Максвеллове наближення дає нижчі значення  $\epsilon''$  у порівнянні з наближенням Максвелл-Гарнетта.

Абсолютні значення екстремумів залежать від концентрації включень, і їх максимальні значення суттєво зростають зі зростанням  $f$ . Із збільшенням діелектричної проникності оболонки для тонких оболонок значення другого максимуму збільшуються.

Зміна товщини оболонки частинки призводить до зсуву резонансних частот, які обидва моделі визначають приблизно однаково.





**Рис. 16.** Залежності дійсної й уявної частин ефективної діелектричної проникності від частоти МДС з включеннями у вигляді кульових частинок з напівпровідниковою оболонкою: (а) —  $r_1 = 0,45$  нм,  $r_2 = 0,50$  нм,  $\varepsilon_1 = 3$ ,  $\varepsilon_2 = 20$ ,  $\varepsilon_m = 1$ ,  $f = 0,2$ ,  $\omega_0 = 10^6$  Гц; (б) —  $r_1 = 0,45$  нм,  $r_2 = 0,50$  нм,  $\varepsilon_1 = 3$ ,  $\varepsilon_2 = 10$ ,  $\varepsilon_m = 1$ ,  $f = 0,1$ ,  $\omega_0 = 10^6$  Гц; (в) —  $r_1 = 0,40$  нм,  $r_2 = 0,50$  нм,  $\varepsilon_1 = 3$ ,  $\varepsilon_2 = 20$ ,  $\varepsilon_m = 1$ ,  $f = 0,1$ ,  $\omega_0 = 10^6$  Гц; (г) —  $r_1 = 0,40$  нм,  $r_2 = 0,50$  нм,  $\varepsilon_1 = 3$ ,  $\varepsilon_2 = 10$ ,  $\varepsilon_m = 1$ ,  $f = 0,1$ ,  $\omega_0 = 10^6$  Гц; (д) —  $r_1 = 0,36$  нм,  $r_2 = 0,50$  нм,  $\varepsilon_1 = 3$ ,  $\varepsilon_2 = 20$ ,  $\varepsilon_m = 1$ ,  $f = 0,1$ ,  $\omega_0 = 10^6$  Гц; (е) —  $r_1 = 0,36$  нм,  $r_2 = 0,50$  нм,  $\varepsilon_1 = 3$ ,  $\varepsilon_2 = 10$ ,  $\varepsilon_m = 1$ ,  $f = 0,1$ ,  $\omega_0 = 10^6$  Гц; «—» — Максвеллове наближення; «- - -» — наближення МГ.

Зауважимо, що ці частоти суттєво рознесені у частотному діапазоні. Наприклад, для частинок з відношенням радіусів  $r_1/r_2 = 0,9$  відношення резонансних частот становить  $\omega_2/\omega_1 = 630$  при  $\varepsilon_2 = 20$  та  $\omega_2/\omega_1 = 500$  при  $\varepsilon_2 = 10$ .

Значення резонансних частот, які відповідають різним значенням радіусів ядра при незмінному значення зовнішнього радіуса

**ТАБЛИЦЯ 2.** Резонансні частоти (в Гц) в МДС з двошаровими кульовими включеннями з напівпровідниковою оболонкою.

$r_1/r_2$	$\varepsilon_2 = 20$		$\varepsilon_2 = 10$	
	$\omega_1$	$\omega_2$	$\omega_1$	$\omega_2$
0,90	$3,98 \cdot 10^{11}$	$2,51 \cdot 10^{14}$	$3,98 \cdot 10^{11}$	$2,00 \cdot 10^{14}$
0,80	$1,58 \cdot 10^{12}$	$1,00 \cdot 10^{14}$	$6,31 \cdot 10^{11}$	$7,94 \cdot 10^{13}$
0,72	$2,00 \cdot 10^{12}$	$2,00 \cdot 10^{13}$	$7,94 \cdot 10^{11}$	$5,01 \cdot 10^{13}$

при вказаних вище значеннях параметрів задачі, знайдені за наближенням МГ, наведено в табл. 2. З них випливає, що збільшення товщини оболонки збільшує меншу частоту  $\omega_1$ , зменшує більшу частоту  $\omega_2$  і одночасно звужує інтервал  $(\omega_1, \omega_2)$ . При цьому змінюються як самі екстремальні значення, так і співвідношення між максимальними значеннями комплексної частини ефективної діелектричної проникності. Для частинки з відношенням радіусів  $r_1/r_2 = 0,9$  максимальне значення відповідає більшій частоті  $\omega_2$ , а для відношення  $r_1/r_2 = 0,7$  навпаки, меншій частоті  $\omega_1$ . При відношенні радіусів  $r_1/r_2 = 0,8$  максимуми стають приблизно рівними. З наведених даних також випливає, що різниця між екстремумами більш помітна при більшому значенні діелектричної проникності оболонки  $\varepsilon_2$ .

Розрахунки показали, що аналогічний ефект спостерігається і при інших значеннях фізичних параметрів МДС. Таким чином, штучною зміною товщини оболонки виявляється можливим керувати як розміщенням резонансних частот, так і відносною величиною екстремумів.

## ВИСНОВКИ

Проведений аналіз обґрунтовано показує, що теорія знаходження ефективної діелектричної проникності МДС розроблена достатньо повно. Разом з тим універсальної теорії не існує, тому для різних типів матеріалів потрібно вибирати різні моделі, а можливість застосування останніх можна обґрунтувати тільки порівнянням з експериментальними результатами.

Виконані чисельні експерименти на основі розроблених нами метод показують, що врахування диполь–дипольної взаємодії між включеннями призводить до того, що в МДС в області існування поверхневого плазмону при збільшенні концентрації включень з'являються два піки вбирання, які відповідають частотам вбирання в системах двох частинок, що розміщені в електричному полі. Це розщеплення обумовлено симетрією задачі. Є два виділені на-

прямки поля у просторі: напрямок поля вздовж осі, що з'єднує центри двох частинок, і напрямок, перпендикулярний цій осі. За значимо, що як положення, так і висота піків залежать від діелектричних характеристик оточення та об'ємного наповнення.

Встановлено, що ефективна діелектрична проникність МДС з кульовими включеннями з напівпровідниковими оболонками має релаксацію Дебайового типу з двома екстремумами уявної частини, які для тонких оболонок суттєво рознесені в частотному діапазоні. Така релаксація існує в МДС незважаючи на те, що діелектричні проникності і ядра, і оболонки при розрахунках прийнято дійсними. Релаксація обумовлена наявністю в системі процесів дифузії носіїв зарядів (електронів і дірок).

В МДС з кульовими частинками з напівпровідниковою оболонкою, на відміну від суцільних частинок, виникає дві резонансні частоти  $\omega_1 < \omega_2$ , які відповідають максимальним значенням уявної частини ефективної діелектричної проникності, і на графіках спостерігаються два максимуми. Ці частоти визначають максимуми вбирання. На відміну від діелектричних куль з чисто діелектричною оболонкою, де наближення Максвелла дає лише один максимум, у даному випадку на ці максимуми вказують обидва моделі, і при цьому Максвеллове наближення дає нижчі значення  $\epsilon''$  у порівнянні з наближенням Максвелл-Гарнетта.

Абсолютні значення екстремумів залежать від концентрації включень, і, як із зростанням об'ємної долі включень  $f$ , максимальні значення суттєво зростають. Із збільшенням діелектричної проникності оболонки для тонких оболонок значення другого максимуму збільшуються. Зміна товщини оболонки частинки приводить до зсуву резонансних частот.

## ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. R. P. Feynman, *Engineering and Science*, **23**, No. 5: 22 (1960).
2. N. Taniguchi, *Proc. Int. Conf. Prod. Eng.* (Tokyo: 1974), part 2, p. 18.
3. K. E. Drexler, *Engines of Creation: The Coming Era of Nanotechnology* (New York: Anchor Books: 1986).
4. K. E. Drexler, *Nanosystems. Molecular Machinery, Manufacturing, and Computation* (New York: Wiley: 1992).
5. *Springer Series in Optical Sciences* (Eds. M. L. Brongersma and P. G. Kik) (Springer: 2007), vol. **131**, p. 169.
6. V. G. Udovitskii, *FIP PSE*, **6**, No. 3–4: 193 (2008) (in Russian).
7. G. G. Krushenko, *Nanotechnology*, No. 1 (13): 9 (2008) (in Russian).
8. S. V. Gaponenko, N. N. Rozanov, E. L. Ivchenko et al., *Optica Nanostructur* (Optics of Nanostructures) (Saint Petersburg: Nedra: 2005) (in Russian).
9. U. Kreibig and M. Volmer, *Springer Series in Material Science* (Springer: 1995), vol. **25**, p. 527.
10. C. F. Boren and D. R. Huffman, *Absorption and Scattering of Light by Small*

- Particles* (New York: Wiley: 1983).
11. J. Stretton, *Teoriya Ehlektromagnetizma* (Theory of Electromagnetism) (Moscow–Leningrad: Gostekhizdat: 1948) (Russian translation).
  12. V. N. Lopatin and F. Ya. Sid'ko, *Vvedenie v Optiku Vzvesei Kletok* (Introduction to Optics of Cell Suspensions) (Novosibirsk: Nauka: 1988) (in Russian).
  13. P. W. Barber, *Light Scattering by Particles: Computational Methods* (Singapore–New Jersey–London–Hong Kong: World Scientific: 1990), vol. 2.
  14. M. I. Mischenko, J. W. Hovenier, and L. D. Travis, *Light Scattering by Non-spherical Particles* (San Diego: Academic Press: 2000).
  15. M. I. Mischenko, *Ehlektromagnitnoe Rasseyanie v Sluchainykh Dispersnykh Sredakh: Fundamental'naya Teoriya i Prilozheniya* (Electromagnetic Scattering in Random Dispersed Media: Fundamental Theory and Applications) (Thesis of Disser. for Dr. Phys.-Math. Sci.) (Kyiv–New York: 2007).
  16. C. G. Bohren and A. J. Hunt, *Can. J. Phys.*, **55**: 1930 (1977).
  17. M. Scharfe, R. Porath, T. Ohms et al., *Appl. Phys. B*, **73**, No. 4: 305 (2001).
  18. A. Moussiaux, A. Ronveaux, and A. Lucas, *Can. J. Phys.*, **55**: 1423 (1977).
  19. S. Link and M. A. El-Sayed, *J. Phys. Chem. B*, **103**: 1423 (1999).
  20. L. G. Grechko, O. A. Davidova, V. M. Ogenko, and N. G. Shkoda, *Radiophysics and Radioastronomy*, **6**, No. 4: 143 (2001).
  21. J. Roth and M. J. Digman, *J. Opt. Soc. Amer.*, **63**, No. 3: 308 (1973).
  22. R. Sergio and S. Aragón, *J. Chem. Phys.*, **77**, No. 7: 3406 (1982).
  23. B. Lange and S. R. Aragón, *J. Chem. Phys.*, **92**, No. 15: 4643 (1990).
  24. Z. S. Wu and Y. P. Wang, *Radio. Sci.*, **26**: 1393 (1991).
  25. A. P. Prishival'ko, V. A. Babenko, and V. N. Kuz'min, *Rasseyanie i Pogloshchenie Sveta Neodnorodnymi i Anizotropnymi Sfericheskimi Chastitsami* (Scattering and Absorption of Light by Nonuniform and Anisotropic Spherical Particles) (Minsk: Nauka i Tekhnika: 1984) (in Russian).
  26. M. Kerker, *The Scattering of Light and Other Electromagnetic Radiation* (New York–London: Academic Press: 1969).
  27. L. G. Grechko, V. N. Pustovit, and K. W. Whites, *Appl. Phys. Lett.*, **76**, No. 14: 1854 (2000).
  28. L. G. Grechko, V. V. Gozhenko, and K. W. Whites, *Interdepartmental Digest of Scientific Paper* (Ed. O. O. Chuiko) (Kyiv: 2002), Iss. 4–6, p. 179.
  29. J. C. Maxwell-Garnett, *Philos. Trans. Roy. Soc.*, **203**: 385 (1904).
  30. L. G. Grechko, V. V. Motrych, V. M. Pustovit, and S. V. Shostak, *Proc. of Confer. 'Physical Chemistry of Condensed Structural Nonuniform Systems'* (Kyiv: 1998), p. 20 (in Ukrainian).
  31. E. F. Venger, A. V. Goncharenko, and M. L. Dmytruk, *Optyka Malykh Chastynok i Dyspersnykh Sredovysch* (Optics of Small Particles and Dispersed Media) (Kyiv: Naukova Dumka: 1999) (in Ukrainian).
  32. W. T. Doyle, *J. Appl. Phys.*, **49**, No. 2: 795 (1978).
  33. B. U. Felderhof, *Physica A*, **207**, No. 1: 13 (1994).
  34. R. G. Barrera, G. Monsivais, and W. L. Mochan, *Phys. Rev. B*, **38**, No. 8: 5371 (1988).
  35. L. G. Grechko, V. G. Levandovskii, V. M. Ogenko, and A. N. Pinchuk, *Proc. SPIE 'International Conference on Optical Storage, Imaging, and Transmission of Information' (May 14–16, Kiev, 1996)* (Bellingham: SPIE Press: 1997), vol. **3055**, p. 111.
  36. R. G. Barrera, G. Monsivais, W. L. Mochan, and E. Anda, *Phys. Rev. B*, **39**, No.

- 14: 9998 (1989).
37. R. Rojas and F. Claro, *Phys. Rev. B*, **34**, No. 6: 3730 (1989).
  38. A. M. Jayannavar and N. Kumar, *Phys. Rev. B*, **44**, No. 21: 12014 (1991).
  39. D. A. G. Bruggeman, *P. J. Ann. Phys.*, **24**, No. 7: 636 (1935) (in German).
  40. D. Stroud, *Phys. Rev. B*, **12**, No. 8: 3368 (1975).
  41. K. Lichtenecker, *Physik Z.*, **B27**: 115 (1926) (in German).
  42. H. Looyenga, *Physica*, **31**, No. 3: 401 (1965).
  43. J. R. Birchak, C. G. Gardner, J. E. Hipp, and J. M. Victor, *Proc. IEEE*, **62**: 93 (1974).
  44. D. J. Bergman, *Les Méthodes de l'homogénéisation: Théorie et Application en Physique* (Paris: Ecole d'Eté d'Analyse Numérique, Edition Eyrolles: 1985).
  45. L. G. Grechko, N. G. Shkoda, and S. V. Shostak, *Ukr. Fiz. Zhurnal*, **47**, No. 7: 694 (2002) (in Ukrainian).
  46. *Spravochnik po Spetsialnym Funktsiyam* (Handbook of Special Functions) (Eds. M. Abramowitz and I. A. Stegun) (Moscow: Nauka: 1979) (in Russian).
  47. K. S. Shifrin, *Rasseyanie Sveta v Mutnoi Srede* (Light Scattering in Muddy Media) (Moscow–Leningrad: Gostechteorizdat: 1951) (in Russian).
  48. L. G. Grechko, L. B. Lerman, and N. G. Shkoda, *Visnyk of Kyiv University. Ser. Physics and Mathematics*, No. 1: 386 (2004) (in Ukrainian).
  49. L. G. Grechko, L. B. Lerman, and N. G. Shkoda, *Visnyk of Kyiv University. Ser. Physics and Mathematics*, No. 2: 474 (2004) (in Ukrainian).
  50. L. G. Grechko, L. B. Lerman, and N. G. Shkoda, *Visnyk of Kyiv University. Ser. Physics and Mathematics*, No. 3: 376 (2004) (in Ukrainian).
  51. L. G. Grechko, G. A. Eremenko, G. V. Krylova et al., *Visnyk of Kyiv University. Ser. Physics and Mathematics*, No. 4: 450 (2004) (in Ukrainian).
  52. L. G. Grechko, L. B. Lerman, O. Ya. Pokotylo, and N. G. Shkoda, *Visnyk of Kyiv University. Ser. Physics and Mathematics*, No. 3: 490 (2005) (in Ukrainian).
  53. Yu. S. Goncharuk, L. G. Grechko, O. Yu. Gryshchuk et al., *Visnyk of Kyiv University. Ser. Physics and Mathematics*, No. 2: 376 (2006) (in Ukrainian).
  54. L. G. Grechko, L. B. Lerman, Yu. S. Goncharuk et al., *Visnyk of Kyiv University. Ser. Physics and Mathematics*, No. 3: 451 (2006) (in Ukrainian).
  55. L. G. Grechko, L. B. Lerman, L. M. Bilokrynytska, and S. V. Shostak, *Visnyk of Kyiv University. Ser. Physics and Mathematics*, No. 1: 416 (2007) (in Ukrainian).
  56. L. G. Grechko, L. B. Lerman, D. L. Vodop'yanov, and S. V. Shostak, *Visnyk of Kyiv University. Ser. Physics and Mathematics*, No. 1: 416 (2007) (in Ukrainian).
  57. D. L. Vodop'yanov, L. G. Grechko, L. B. Lerman, and L. M. Bilokrynytska, *Visnyk of Kyiv University. Ser. Physics and Mathematics*, No. 3: 345 (2007) (in Ukrainian).
  58. D. L. Vodop'yanov, L. G. Grechko, P. P. Gorbyk et al., *Chemistry Physics and Technology of Surface*, No. 13: 48 (2007) (in Russian).
  59. L. G. Grechko, O. Yu. Gryshchuk, L. Yu. Kynyts'ka et al., *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **30**, No. 6: 789 (2008) (in Russian).
  60. L. B. Lerman, *Chemistry Physics and Technology of Surface*, No. 14: 91 (2008) (in Russian).
  61. L. B. Lerman, M. A. Lyuschenko, Yu. S. Krivoruchko et al., *Chemistry Physics and Technology of Surface*, No. 14: 101 (2008) (in Russian).
  62. L. B. Lerman, *Nanosystems, Nanomaterials, Nanotechnologies*, **7**: 37 (2009) (in

- Ukrainian).
63. L. G. Grechko, L. B. Lerman, S. L. Korech'kii et al., *Visnyk of Kyiv University. Ser. Physics and Mathematics*, No. 4: 260 (2008) (in Ukrainian).
  64. L. B. Lerman, M. A. Lyuschenko, and Yu. S. Krivoruchko, *Chemistry Physics and Technology of Surface*, No. 15: 51 (2009) (in Russian).
  65. L. G. Grechko, O. Yu. Grischuk, L. B. Lerman, and L. D. Shpak, *Nanomaterials and Supramolecular Structures: Physics, Chemistry and Applications* (Eds. A. P. Shpak and P. P. Gorbyk) (Springer: 2009), p. 3.
  66. L. G. Grechko, L. B. Lerman, N. G. Shkoda et al., *Visnyk of Kyiv University. Ser. Physics and Mathematics*, No. 4: 195 (2009) (in Ukrainian).
  67. P. B. Jonson and R. W. Christy, *Phys. Rev. B*, **6**, No. 12: 4370 (1972).