

PACS numbers: 52.25.Mq, 68.49.Jk, 71.45.Gm, 73.20.Mf, 73.23.-b, 78.67.Bf

Поведінка лінії поверхневого плазмонного резонансу в металевих наночастинках

М. І. Григорчук

*Институт теоретичної фізики ім. М. М. Боголюбова НАН України,
вул. Метрологічна, 14^а,
03680, МСП, Київ-143, Україна*

Передбачаються осциляції ширини лінії поверхневого плазмона та спектральної добротності в металевих наночастинках зі зміною діелектричної сталої середовища, в якому вони розміщені. Обчислення проводилися на основі методу кінетичних рівнянь, який уможливорює врахувати ефекти розсіяння електронів на внутрішній поверхні частинки у випадку, коли середня довжина вільного пробігу електрона перевищує розмір частинки. Головну увагу приділено внеску поверхневого розсіяння у згасання плазмона. Всі обчислення ширини лінії та її добротності проілюстровано на прикладі наночастинок Au і Na різних радіусів.

Ключові слова: плазмонні коливання, поверхневий плазмонний резонанс, ширина спектральної лінії, металеві наночастинки, діелектричне середовище.

We predict both the surface plasmon line width and the figure of merit oscillations in metal nanoparticles with varying the dielectric constant of an embedding medium. The calculations are based on the kinetic equation approach, which allows one to account for the effects of electrons' collisions with the nanoparticle surface in the case when the electron mean free path is much greater than the particle size. Main attention is paid to the electron-surface scattering contribution to the plasmon decay. All calculations of both the line width and the figure of merit are illustrated by the example of the Au

Corresponding author: Mykola Ivanovych Grygorchuk
E-mail: ngrigor@bitp.kiev.ua

*Bogolyubov Institute for Theoretical Physics, N.A.S. of Ukraine,
14-b Metrologichna Str., UA-03143 Kyiv, Ukraine*

Please cite this article as: N. I. Grygorchuk, Behaviour of a Line of the Surface Plasmon Resonance in Metal Nanoparticles, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **38**, No. 6: 717–735 (2016) (in Ukrainian), DOI: 10.15407/mfint.38.06.0717.

and Na nanoparticles with different radii.

Key words: plasmon vibrations, surface plasmon resonance (SPR), spectral linewidth, metal nanoparticles, dielectric environment.

Предвидяться осциляції ширини лінії поверхнового плазмона і спектральної добротності в металічних наночастицях при зміні діелектричної постійної середовища, в якій вони розміщені. Вибчислення виконувалися на основі методу кінетичних рівнянь, який дозволяє урахувати ефекти розсіяння електронів на внутрішній поверхності частинки в тому випадку, коли середня довжина вільного пробігу електрона перевищує розмір частинки. Головна увага приділена вкладу поверхнового розсіяння в затухання плазмона. Всі розрахунки ширини лінії і її добротності проілюстровані на прикладі наночастиць Au і Na різних радіусів.

Ключевые слова: плазмонні коливання, поверхновий плазмонний резонанс, ширина спектральної лінії, металічні наночастиці, діелектричне середовище.

(Отримано 27 квітня 2016 р.)

1. ВСТУП

Поверхневий плазмонний резонанс (ППР) металевих наночастинок (МН) є дуже чутливим до показника заломлення оточуючого середовища. Можливість вимірювати оптичні ефекти зі зміною показника заломлення часто використовують для визначення хімічної чутливості (щоб зафіксувати зміни в оточуючому середовищі) та при зондуванні динаміки біологічних молекул [1–3]. Останнім часом досліджувалися спектральні особливості впливу оточення на наночастинок Ag і Au, наприклад, в роботах [4–7]. Вивчення ППР у МН дає велику фундаментальну цікавість, оскільки його положенням, формою та інтенсивністю можна керувати у широкому спектральному інтервалі змінюючи розмір чи форму МН [8–10], або змінюючи оточуюче середовище [11].

Плазмонне збудження може розпадатися через різні механізми релаксації [8–10], що спричиняє природну ширину лінії Γ (повна ширина на половині максимуму). Параметр Γ розглядається як головний параметр у таких застосуваннях як сенсори [12, 13], підвищене поверхнє Раманове розсіяння [14], концентрація поля для наноформувань з нанодротоми [15], плазмонна нанолітографія [16], нанооптика [17] і т.д.

У роботах [18, 19] вперше були знайдені осциляції часу життя ППР, як функції розміру наночастинок. Для оцінок фізичних параметрів використовувалася напівкласична теорія. Донедавна в експериментальних [3–5, 20–25] і теоретичних [26–33] роботах вва-

жали, що ширина лінії ППР у металевих наночастинках гладко змінюється зі зміною показника заломлення оточуючого частинку середовища і детально її поведінка не вивчалася.

Нижче представимо обчислення ширини лінії ППР сферічної металевої наночастинки, яка може знаходитися в середовищах з різними діелектричними константами. У нашому підході використовується метод кінетичних рівнянь. Розглядається випадок, коли середня довжина вільного пробігу (СДВП) електрона стає порівняною з розмірами частинки. Тоді розсіювання електронів на внутрішній поверхні частинки набуває вагомого значення [8] і, таким чином, поверхня починає виступати як додатковий розсіювач. У рамках такого підходу ми вперше знайшли, що ширина лінії ППР осцилює як функція діелектричної проникності оточуючого середовища.

Далі статтю побудовано так: теоретичні основи проблеми описані у другому розділі. Розділ 3 присвячений осциляціям ширини плазмонної лінії. У 4-му розділі проведено обчислення спектральної добротності лінії ППР. І останній розділ містить висновки.

2. ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ

Взаємодію електромагнетної (ЕМ) хвилі з окремою МН, оточеною певним середовищем вивчатимемо у рамках класичної оптики. Вважається, що частинка і середовище є неперервними, гомогенними і характеризуються своїми діелектричними проникностями. Спектроскопія розсіювання на окремих наночастинці, яка основана на спектрі локалізованого ППР, на даний час є добре розвинутою [22].

У класичному випадку вільних електронів в об'ємі металу, згасання ($\gamma_b \equiv \nu$, де ν — частота електронних зіткнень) є зумовленим розсіюванням електронів на фононах, дефектах ґратниці, чи на домішках, які, загалом, скорочують СДВП електрона. У цьому випадку часто подають об'ємне згасання як $\gamma_b = \nu_F / l_\infty$, де ν_F — швидкість Фермі, а l_∞ — СДВП електрона провідності в нескінченному об'ємі.

Об'ємне розсіювання не спричиняє значного згасання у високо-частотному випадку, коли $\omega\tau \gg 1$. Тут ω — кутова частота світла, а τ — час життя плазмона (або час релаксації), який можна оцінити як $1/\tau = \Gamma$. З іншого боку, внесок поверхневого розсіювання у згасання є незначним, лише коли

$$\frac{l_\infty}{d} \ll \sqrt{1 + \omega^2\tau^2}, \quad (1)$$

де d — розмір частинки. Таким чином, внесок поверхневого розсіювання є важливим, якщо

$$\omega t \gg \max(1, \frac{l_\infty}{d}). \quad (2)$$

Подібним чином, аби оцінити вплив електронного розсіяння на поверхні, часто використовують таке емпіричне відношення [9, 30]:

$$\gamma_s = A \frac{v_F}{l_{\text{eff}}}, \quad (3)$$

де l_{eff} — ефективна СДВП електрона і A — деякий феноменологічний фактор. Однак ця формула може бути застосована лише до МН сферичної форми у випадку, коли СДВП електрона l є меншою від розміру частинки d . Якщо форма частинки відрізняється від сферичної і $l \gg d$, вираз (3) не можна більше використовувати.

Розглядатимемо розсіювання ЕМ-хвиль на металевій наночастинці, розміри якої d є набагато меншими від довжини хвилі падаючого світла $\lambda = c/\omega$, або $kd \ll 1$, де c — швидкість світла у вакуумі і k — хвильовий вектор світла. Тоді ЕМ-поле довкола МН можна розглядати як гомогенне, а всередині частинки — однорідне, так що всі електрони провідності рухаються у фазі, створюючи лише коливання дипольного типу.

Додатковим обмеженням на розміри частинки є СДВП електрона. Ми вибираємо розміри МН набагато меншими від l_∞ . Тоді зіткнення електронів провідності з поверхнею частинки стають найбільш впливовим релаксаційним процесом. У цьому випадку дифузне розсіювання електронів на поверхні частинки є прийнятним наближенням [29, 32].

Щоб врахувати вплив поверхні, часто використовують комплексну діелектричну проникність матеріалу [5, 8, 25, 31] $\varepsilon = \varepsilon' + i\varepsilon''$, з

$$\begin{aligned} \varepsilon'(\omega, l_{\text{eff}}) &= \varepsilon_{\text{inter}}(\omega) + \left(1 - \frac{\omega_{pl}^2}{\omega^2 + (\gamma_b + \gamma_s)^2} \right), \\ \varepsilon''(\omega, l_{\text{eff}}) &= \frac{\omega_{pl}^2}{\omega} \frac{\gamma_b + \gamma_s}{\omega^2 + (\gamma_b + \gamma_s)^2}, \end{aligned} \quad (4)$$

де $\varepsilon_{\text{inter}}$ — враховує міжзонні електронні переходи, а вираз у великих круглих дужках стосується внутрішньо-зонних електронних переходів; $\omega_{pl}^2 = 4\pi n e^2 / m$, де e і m є, відповідно, заряд і маса електронів, а n — описує концентрацію електронів. Вплив поверхні у цьому випадку зводиться просто до появи додаткового члена $\gamma_s \equiv \gamma_s(l_{\text{eff}})$ у знаменнику виразів (4) у вигляді, який задається формулою (3).

У нашій моделі будемо шукати вирази для суми $\Gamma_b + \Gamma_s$, користуючись методом кінетичних рівнянь. Обмежимося випадком частот, близьких до частоти коливань електронної плазми в об'ємі ме-

талу. Тоді обома доданками Γ_b і Γ_s можна нехтувати у знаменнику формули (4), а діелектричну функцію для газу вільних електронів в рамках моделі Друде–Зоммерфельда можна виразити як [8, 9, 32]

$$\varepsilon'_{jj}(\omega) = 1 - \left(\frac{\omega_{pl}}{\omega} \right)^2, \quad \varepsilon''_{jj}(\omega) = 4\pi \frac{\sigma'_{jj}(\omega)}{\omega}, \quad (5)$$

де σ_{jj} — реальна частина тензора електропровідності МН. Впливом поляризації оболонки (міжзонним внеском, або, іншими словами, внеском зв'язаних електронів) у цих формулах знехтувано. Для звичайних металів (наприклад, К, Na, Be, Al, Mg тощо) це є добрим наближенням в області частот, яка нас цікавить. Але для інших металів, таких, наприклад, як Ag, необхідно брати до уваги міжзонні переходи, або поляризацію оболонки [5, 25]. Тоді доданок $\varepsilon_{\text{inter}}$ треба враховувати у правій частині рівняння (4) для ε' . Для простоти, вважатимемо, що діелектрична матриця не має впливу на МН і може бути описана як

$$\varepsilon'_m(\omega) = \text{const} \approx \varepsilon'_m, \quad \varepsilon''_m = 0, \quad (6)$$

тобто реальна частина діелектричної сталої оточуючого середовища є незалежною від частоти, а її уявна частина дорівнює нулю. Однак, може виявитись у деяких випадках, що діелектричне середовище є сильно поглинальним на частотах, менших від ω_{pl} . Тоді ε''_m стає залежним від частоти і також дає внесок у згасання осциляцій.

Якщо МН помістити в діелектричне середовище з $\varepsilon_m > 1$, тоді вплив зовнішнього електричного поля на МН слабшає і починає залежати від його показника заломлення. Це змінює плазмонні властивості наночастинки, зокрема, впливає на положення піка ППР.

Введемо швидкість згасання подібно як у [33]

$$\Gamma(\omega, \varepsilon'_m) = \frac{4\pi L_j}{\varepsilon'_m + L_j(1 - \varepsilon'_m)} \sigma'_{jj}(\omega). \quad (7)$$

Вираз (7) визначає також ширину лінії ППР або, відповідно, час розпаду плазмонного резонансу, зумовленого розсіюванням електронів як в об'ємі, так і на поверхні частинки. Коефіцієнти L_j задають головні значення j -ї компоненти тензора деполяризації, відомі також як геометричні фактори. Явний вигляд L_j для МН якоїсь певної форми можна знайти будь-де (див., наприклад, [34], [8]). Знання часу розпаду (або швидкості згасання) є важливим для розуміння механізмів згасання коливань електронної плазми. У випадку середовищ з $\varepsilon'_m \rightarrow 1$, вираз (7) скорочується до простого вигляду

$$\Gamma_j(\omega) = 4\pi L_j \sigma'_{jj}(\omega). \quad (8)$$

Таким чином, швидкість згасання плазмонного резонансу можна визначити, помноживши електропровідність МН на частоті світла (оптична провідність) на геометричний фактор.

Аби знайти $\Gamma_j(\omega)$, необхідно встановити залежність від частоти дійсної частини тензора провідності. Для різних частотних інтервалів існують різні способи обчислення $\sigma_{ij}(\omega)$. Далі ми розглянемо один, де застосовується метод кінетичних рівнянь. Перевагою цього методу є те, що він дозволяє досліджувати частинки, розміри яких є настільки малими, що їх поверхня починає відігравати важливу роль. До того ж, він дозволяє вивчати вплив поверхні наночастинки на вимірювані фізичні величини.

Однією з найпростіших форм несферичних частинок, зручною для описання є сфероїдна форма. Тому ми обмежимося нижче розглядом лише частинок такої форми. Для цього випадку раніше ми знайшли [32], що компоненти тензора провідності для світла поляризованого вздовж (\parallel) та впоперек (\perp) осі обертання сфероїдної МН мають вигляд:

$$\sigma'_{\left(\begin{smallmatrix} \parallel \\ \perp \end{smallmatrix}\right)}(\omega) = \frac{9}{16} \frac{\omega_{pl}^2}{\pi} \operatorname{Re} \left[\frac{1}{\nu - i\omega} \int_0^{\pi/2} \begin{pmatrix} \sin \theta \cos^2 \theta \\ \frac{1}{2} \sin^3 \theta \end{pmatrix} \Psi(\theta) d\theta \right]_{\nu=\nu_F}, \quad (9)$$

ν — частота електронних зіткнень, а θ — кут між віссю обертання сфероїда і напрямком швидкості електрона. Тут і далі верхньому (нижньому) символам у круглих дужках у лівій частині рівняння (9) відповідає верхній (нижній) вирази в круглих дужках у правій частині цього рівняння. Індекс $\nu = \nu_F$ означає, що у кінцевих виразах електронну швидкість слід покласти рівною швидкості електрона на поверхні Фермі. Комплексна функція Ψ , яка входить у вираз (9), є такою

$$\Psi(q) = \Phi(q) - \frac{4}{q^2} \left(1 + \frac{1}{q} \right) e^{-q}, \quad (10)$$

де

$$\Phi(q) = \frac{4}{3} - \frac{2}{q} + \frac{4}{q^3}, \quad q = \frac{2R}{\nu'} (\nu - i\omega) \quad (11)$$

і ν' — «деформована швидкість» електрона

$$\nu' = \nu R \sqrt{\left(\frac{\sin \theta}{R_{\perp}} \right)^2 + \left(\frac{\cos \theta}{R_{\parallel}} \right)^2} \equiv \nu'(\theta), \quad (12)$$

ν — швидкість електрона в сферичній частинці з радіусом R , R_{\perp} та

R_{\perp} — півосі сфероїда, направлені вздовж і впоперек осі обертання сфероїда відповідно¹. Півосі пов'язані з радіусом сфери еквівалентного об'єму R за допомогою співвідношення $R^3 = R_{\parallel}R_{\perp}^2$. У випадку МН сферичної форми $R_{\parallel} = R_{\perp} = R$, і функція Ψ перестає залежати від кута θ .

Останній доданок в (10) представляє осциляційну частину функції Ψ , а перший — її гладку частину. Функція Ψ у виразі (10) змінюється зі зміною кута θ , оскільки параметр q для сфероїдної частинки стає залежати від кута θ , а саме

$$q(\theta) = \frac{2}{v_F} \frac{v - i\omega}{\sqrt{\frac{\cos^2 \theta}{R_{\parallel}^2} + \frac{\sin^2 \theta}{R_{\perp}^2}}}. \quad (13)$$

3. ОСЦИЛЯЦІЙ ШИРИНИ ПЛАЗМОННОЇ ЛІНІЇ

У загальному випадку, аби вивчити поведінку лінії ППР, необхідно провести чисельні обчислення у виразі (7) з використанням загального виразу для тензора провідності, що задається рівністю (9). Формулу (7) з $\sigma'_{jj}(\omega)$, що описується виразом (9), можна розділити на дві складові, які описують гладку та осцилюючу частини ширини лінії ППР: $\Gamma_0 + \Gamma_{osc}$. Для одержання гладкої частини, обмежимося лише першим доданком у виразі (10). А для одержання осциляційної частини, досить зберегти лише останній доданок в (10).

Поблизу резонансу поверхневого плазмона, світло може взаємодіяти з частинкою через площу перерізу, більшу, ніж геометричний переріз частинки, оскільки поляризованість частинки у цій області частот стає дуже великою.

Представимо тепер результати чисельних розрахунків ширини лінії ППР для сферичної та сфероїдної наночастинок Na, розміщених у діелектричних середовищах з різними значеннями ϵ_m . Обчислення було виконано на частоті плазмонного резонансу $\omega = \omega_{pl} / \{1 + \epsilon'_m [(1/L_j) - 1]\}^{1/2}$ з використанням виразів (7), (8), і (9) та наступних значень параметрів (для Na [35]): $n_e \cong 2,65 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$, $v_F = 1,07 \cdot 10^8 \text{ см/с}$. Для частинки сферичної форми множник L_j треба покласти рівним $1/3$.

На рисунку 1 подано залежність ширини лінії ППР від ϵ_m для сферичної наночастинок Na трьох різних розмірів. Діелектричну сталу ϵ_m можна змінювати, для прикладу, використовуючи розчинники з різними коефіцієнтами заломлення.

Як можна бачити з рис. 1, при збільшенні ϵ_m повна ширина лінії

¹ Для витягнутого сфероїда ($a > b = c$) $R_{\parallel} = a$ і $R_{\perp} = b$; однак для сплющеного сфероїда ($a = b > c$) $R_{\parallel} = b$ і $R_{\perp} = a$.

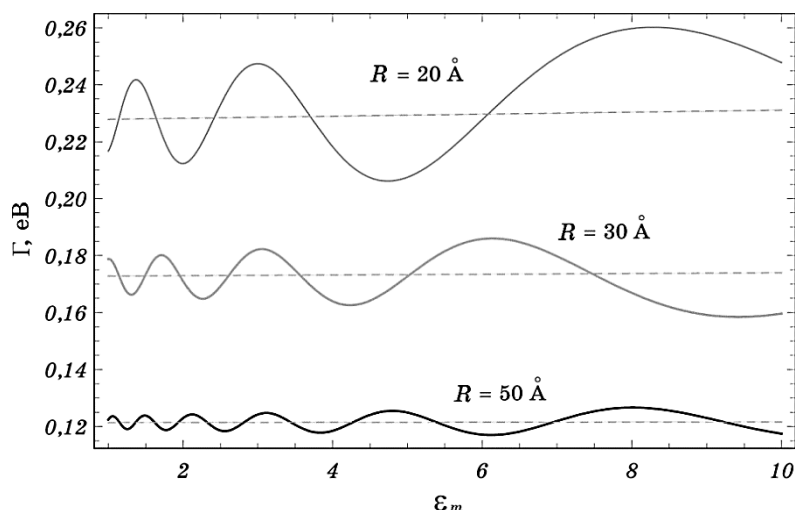


Рис. 1. Залежність повної (суцільні лінії) та гладкої (штриховані лінії) компонент ширини лінії поверхневого плазмонного резонансу від діелектричної проникності оточуючого середовища для сферичних наночастинок Na з радіусами 20, 30 та 50 Å.

Fig. 1. The total (solid lines) and smooth (dashed lines) line width of the surface plasmon resonance vs dielectric constant of an environment media for spherical Na nanoparticles with the radii of 20, 30, and 50 Å.

ППР поступово зростає й осцилює довкола своєї гладкої частини. Осцилюючий доданок є важливою поправкою до $\Gamma_0(R)$, особливо за малих радіусів частинки: осциляції добре виражені для наночастинок Na малих радіусів і зникають для наночастинок великих радіусів.

Найменший допустимий радіус МН, який може тут розглядатись, обмежений деяким значенням R_{\min} . Це зумовлено тим, що ми не можемо застосовувати кінетичний метод в області значень R , де важливу роль відіграють квантові ефекти (такі, наприклад, як згасання Ландау). Для кінетики наступна нерівність переважно повинна мати місце:

$$R \gg R_{dB} = \frac{2\pi\hbar}{m v_F}. \quad (14)$$

Для наночастинок Na, наприклад, $R_{dB} \cong 7$ Å.

В експериментах для МН малих радіусів (де внесок об'ємного розсіювання в Γ стає незначним) [25], з ростом ϵ_m було помічено лише зменшення ширини лінії ППР.

Інші результати такі. Зі зростанням радіуса частинки ширина лінії ППР суттєво зменшується і осцилює довкола певної сталої ве-

личини в середовищах з більшим значенням діелектричної сталої. Величина цих осциляцій є тим більшою, чим менший розмір частинки і значно виростає зі збільшенням ϵ_m .

Положення резонансного піка може зміщуватися зі зміною ϵ_m . Напрямок спектрального зміщення залежить від багатьох чинників, які всебічно вивчалися у більш ранніх публікаціях, наприклад, [6–9, 25].

Розглянемо наночастинку несферичної форми, наприклад, сфероїдну. Морфологію сфероїдної частинки можна описати за допомогою відношення $R_{\perp}/R_{\parallel} \equiv x$. Сплюснутому сфероїду (дископодібному) відповідатиме випадок $x > 1$, сферичним частинкам — $x = 1$, а витягнутому сфероїду (сигароподібному) — $x < 1$.

Як вже зазначалось [8, 9, 33], будь-яке відхилення форми наночастинки від сферичної, а разом з тим і поява анізотропії, приводить до розщеплення лінії поверхневого плазмона в спектрах на кілька мод. Якщо трансформація відбулася у бік сфероїдної форми, то таких мод — дві: поперечна (перпендикулярна до осі обертання сфероїда) і поздовжня (паралельно до цієї осі). Таким чином, ми будемо мати дві компоненти ширини лінії — поздовжню і поперечну відповідно.

У загальному випадку, згасання лінії ППР у сплюснутих наночастинках N_a виявилось сильнішим вздовж осі обертання сфероїда, ніж впоперек цієї осі. Для витягнутої наночастинки N_a , навпаки, згасання вздовж осі обертання є слабкішим, ніж впоперек цієї осі. Такий результат утримується, незалежно від того, чи фотозбудження відбувається поблизу ППР, чи далеко від нього.

На рисунку 2 зображено результати чисельних обчислень обох компонент ширини лінії ППР для витягнутої наночастинки N_a залежно від величини ϵ_m . Як можна бачити з цього рисунка, обидві компоненти ширини лінії ППР мають осциляційну поведінку довкола їх гладких частин зі збільшенням ϵ_m . Поперечна ширина плазмонної лінії перевищує поздовжню за будь-яких значень ϵ_m .

Ми не враховували тут внесок згасання Ландау [27] в ширину лінії ППР, оскільки цей внесок є істотним лише для частинок з малими радіусами R , порядку 5–20 Å [19], для яких квантові ефекти відіграють важливу роль.

Нижче, розглянемо простий випадок сферичних МН, що дає можливість одержати явні аналітичні вирази для $\Gamma(\omega)$.

3.1. Випадок сферичної МН

Електропровідність для частинок сферичної форми стає скалярною величиною і можна у формулі (12) покласти $R_{\parallel} = R_{\perp} \equiv R$; тоді значення q та Ψ -функції у виразах (13) і (10) перестають залежати від кута θ . Інтегрування за кутом θ у виразі (9) зводиться до

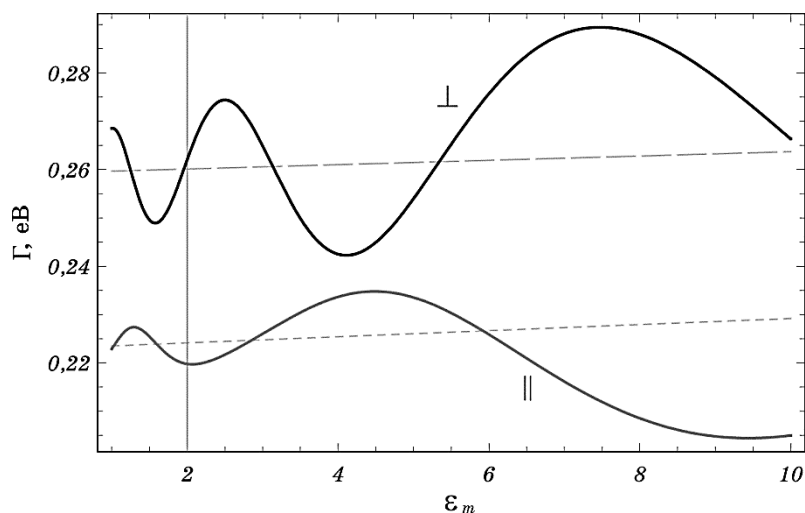


Рис. 2. Залежність компонент ширини лінії поверхневого плазмонного резонансу (поздовжньої (нижня суцільна лінія) і поперечної (верхня суцільна лінія)) від діелектричної константи оточуючого частинку середовища для сфероїдної частинки з відношенням півосей $R_{\perp}/R_{\parallel} = 0,618$ та об'ємом, еквівалентним об'єму сфери з радіусом 25 Å. Гладка частина компонент ширини лінії зображена штриховими лініями.

Fig. 2. Dependence of the SPR line width components (longitudinal (lower solid line) and transverse (upper solid line)) *vs* dielectric constant of an environment media for spheroidal Na nanoparticle with semi-axes' ratio $R_{\perp}/R_{\parallel} = 0.618$ and the volume equal to an equivalent sphere volume with the radius of 25 Å. The smooth part of line width components are presented by dashed lines.

$$\int_0^{\frac{\pi}{2}} \left(\frac{\sin \theta \cos^2 \theta}{\frac{1}{2} \sin^3 \theta} \right) d\theta = \frac{1}{3}, \quad (15)$$

і для σ' ми одержуємо вираз

$$\sigma'_{\text{sph}} = \frac{3\omega_{pl}^2}{16\pi} \operatorname{Re} \left(\frac{\Psi(q)}{\nu - i\omega} \right) \quad (16)$$

з $q = 2R(\nu - i\omega)/\nu$, взятим при $\nu = \nu_F$. Введемо частоту електронних осциляцій між стінками частинки як

$$\nu_s = \nu_F/(2R). \quad (17)$$

Залежно від розміру МН, її форми і температури, може існувати

багато різних співвідношень між частотами ν_s , ν та ω_{pl} . Наприклад, для наночастинок Na з радіусом $R < 2 \text{ \AA}$, $\nu_s \approx \omega_{pl}$. З другого боку, для наночастинки Na з $R > 126 \text{ \AA}$, частота електронних осциляцій стає $\nu_s < \nu$, де $\nu \cong 4,24 \cdot 10^{13} \text{ c}^{-1}$ оцінено для Na при 300 К. Обмежимося далі лише випадком, коли $\nu \ll \nu_s$. У цьому граничному випадку, у першому наближенні, покладемо $\nu \rightarrow 0$. Тоді, після простих алгебричних дій, із допомогою виразу (16), для реальної частини σ одержуємо наступний вираз

$$\sigma'_{\text{sph}} \approx \frac{3}{8\pi} \nu \frac{\omega_{pl}^2}{\omega^2} \left[1 - \frac{2\nu_s}{\omega} \sin \frac{\omega}{\nu_s} + \frac{2\nu_s^2}{\omega^2} \left(1 - \cos \frac{\omega}{\nu_s} \right) \right] \quad (18)$$

за умови, що $\nu \ll \nu_s$.

Якщо покласти осциляційні члени у виразі (18) рівними нулю, знехтувати доданком $2(\nu_s/\omega)^2$ та скористатись другою рівністю у виразі (5), то дістанемо вираз для уявної частини діелектричної функції, який буде лише тоді збігатися з виразом (4), якщо зробити заміну $\gamma_b + \gamma_s \rightarrow 3\nu_s/2$ у знаменнику цього виразу. Ця заміна є подібною до представленої виразом (3), і дотепер використовуються на практиці [23, 26].

Для МН сферичної форми фактор деполяризації $L_{\parallel} = L_{\perp} = 1/3$, тоді формула (7) скоротиться до вигляду

$$\Gamma_{\text{sph}}(\omega, \epsilon'_m) = \frac{4\pi}{2\epsilon'_m + 1} \sigma'_{\text{sph}}(\omega). \quad (19)$$

Підставляючи (18) у (19), одержимо

$$\Gamma(\omega, \epsilon'_m) \approx \frac{3}{2\epsilon'_m + 1} \left(\frac{\omega_{pl}}{\omega} \right)^2 \frac{\nu_s}{2} \left[1 - \frac{2\nu_s}{\omega} \sin \frac{\omega}{\nu_s} + \frac{2\nu_s^2}{\omega^2} \left(1 - \cos \frac{\omega}{\nu_s} \right) \right]. \quad (20)$$

Взявши до уваги лише перший доданок у виразі (20), ми відтворимо (при $\epsilon'_m = 1$) добре відому [9, 19, 27] $(1/R)$ -залежність Γ

$$\Gamma_0(\omega, R) = \frac{3}{2(2\epsilon'_m + 1)} \left(\frac{\omega_{pl}}{\omega} \right)^2 \frac{\nu_F}{2R}. \quad (21)$$

Як можна бачити з формул (20) і (21), час життя ($1/\tau = \Gamma$) збудження в МН залежить не лише від радіуса частинки, але також від частоти ЕМ-поля.

Для частоти, що відповідає збудженню поверхневого плазмона в МН, розміщеної в діелектричній матриці з $\epsilon'_m > 1$

$$\omega_{\text{res}} = \frac{\omega_{pl}}{\sqrt{2\epsilon'_m + 1}}, \quad (22)$$

з формули (21) можна одержати в енергетичних одиницях таке співвідношення:

$$\Gamma_0^{\text{res}}(R) = \frac{3}{4} \frac{\hbar v_F}{R}. \quad (23)$$

Необхідно звернути увагу на те, що це співвідношення виконується для МН, поміщених в матрицю з довільним значенням ϵ_m . Осциляційні доданки в (20) забезпечують зростання осциляцій Γ довкола Γ_0 , як функції радіуса частинки та частоти. На частоті ППР їх можна репрезентувати таким чином:

$$\Gamma_{\text{res}}^{\text{osc}}(R, \epsilon'_m) \approx \frac{3}{4} \frac{\hbar}{\omega_{pl}} \left(\frac{v_F}{R} \right)^2 \sqrt{2\epsilon'_m + 1} \times \\ \times \left[-\sin \frac{2R\omega_{pl}}{v_F \sqrt{2\epsilon'_m + 1}} + \frac{v_F \sqrt{2\epsilon'_m + 1}}{2R\omega_{pl}} \left(1 - \cos \frac{2R\omega_{pl}}{v_F \sqrt{2\epsilon'_m + 1}} \right) \right], \quad (24)$$

за умови, що $v \ll v_F/(2R)$. Аналітична формула (24) задає у явному вигляді осциляційну залежність ширини лінії ППР (чи часу життя плазмона) від радіуса наночастинки та діелектричної константи оточення частинки.

Амплітуду і період цих осциляцій можна оцінити за допомогою виразів

$$\Gamma_{\text{res}}^{\text{osc}} = \frac{3}{4} \frac{\hbar}{\omega_{pl}} \left(\frac{v_F}{R} \right)^2 \sqrt{2\epsilon'_m + 1}, \quad (25)$$

$$T = \frac{\pi}{\omega_{pl}} \sqrt{2\epsilon'_m + 1} \quad (26)$$

відповідно. Як можна побачити з останніх рівнянь, як амплітуда, так і період осциляцій плазмона зростають для МН, розміщених у матриці з більшими діелектричними константами. Проте, амплітуда плазмонних осциляцій спадає квадратично зі зростанням радіуса частинки. Такий висновок підтверджується також чисельними розрахунками (рис. 1).

4. СПЕКТРАЛЬНА ДОБРОТНІСТЬ ЛІНІЇ ППР

Аби уможливити порівняння загальної поведінки будь-яких МН у якості сенсорів, необхідно обчислити спектральну добротність (figure of merit—FOM). Оскільки простіше виявити зсув ППР для вузьких ліній, то резонансний зсув відносно ширини лінії є більш вагомою мірою якості її чутливості. Тому спектральну добротність

визначають як безрозмірне відношення між чутливістю до показника заломлення середовища S та резонансною шириною лінії Γ [3, 4, 9, 24].

$$\text{FOM} = S / \Gamma. \quad (27)$$

В частотних одиницях чутливість до показника заломлення можна представити як [25]:

$$S(\omega) = \frac{\partial \omega_{\text{res}}}{\partial n}, \quad (28)$$

з

$$\omega_{\text{res}} = \frac{\omega_{pl}}{\sqrt{\varepsilon_{\infty} + (1/L_j - 1)n^2}}. \quad (29)$$

Спектральну добротність відносно просто визначають експериментальним шляхом. Вона уможливує порівнювати плазмонні властивості різних структур з єдиним гострим плазмонним резонансом.

Вираз для швидкості розпаду плазмона, представлено вище формулою (7), де реальна частина провідності у випадку МН сферичної форми задається формулою (18) з частотою зіткнень (17).

У загальному випадку формула (28) в енергетичних одиницях набуває вигляду

$$S_{\omega} = \frac{n\hbar\omega_{pl}(1/L_j - 1)}{[\varepsilon_{\infty} + (1/L_j - 1)n^2]^{3/2}}. \quad (30)$$

Взявши суму виразів (23) і (24) для гладкої й осциляційної частин Γ , та вираз (27) з S , заданим формулою (30) при $L_j = 1/3$ (випадок сфери), можна одержати для $\text{FOM}(\omega)$ наступні вирази:

$$\text{FOM}(\omega) = \frac{4n\xi}{3(\varepsilon_{\infty} + 2n^2) \left[1 - \frac{2}{\xi} \sin \xi + \frac{2}{\xi^2} (1 - \cos \xi) \right]}, \quad (31)$$

з

$$\xi \equiv \xi(n, R) = \frac{2R\omega_{pl}}{v_F \sqrt{2n^2 + \varepsilon_{\infty}}}. \quad (32)$$

Формулу (31) можна застосовувати лише для МН сферичної форми. У випадку частинок сфероїдної форми, у відповідності з виразами (7), (27) та (30), одержуємо

$$\text{FOM}_{\parallel/\perp} = \frac{n\omega_{pl} (1/L_{\parallel/\perp} - 1)(\sigma'_{\parallel/\perp})^{-1}}{4\pi\sqrt{\epsilon_{\infty} + (1/L_{\parallel/\perp} - 1)n^2}}, \quad (33)$$

де $\sigma'_{\parallel/\perp}$ задається виразом (9). З виразів (33) та (9), (10), так само як з (31) та (32) для МН сферичної форми, можна бачити, що спектральна добротність осцилює зі зміною як радіуса частинки, так і показника заломлення n оточуючого частинку середовища.

Рисунок 3 демонструє поведінку спектральної добротності ППР як функції показника заломлення n для наночастинок Au з деякими фіксованими радіусами. Штрихові (гладкі) криві (рис. 3) відповідають простому випадку, коли обома, другим та третім, доданками знехтувано у квадратних дужках знаменника виразу (31). Спектральна добротність (FOM) для частинок Au зростає при малих значеннях n , досягає максимального значення при $n \cong 1,6$, а потім спадає зі зростанням n . Як можна бачити з рис. 3, осциляції добротності довкола гладких кривих вносять значні зміни в цю залежність, особливо за малих n . Осциляції добротності помітно згаса-

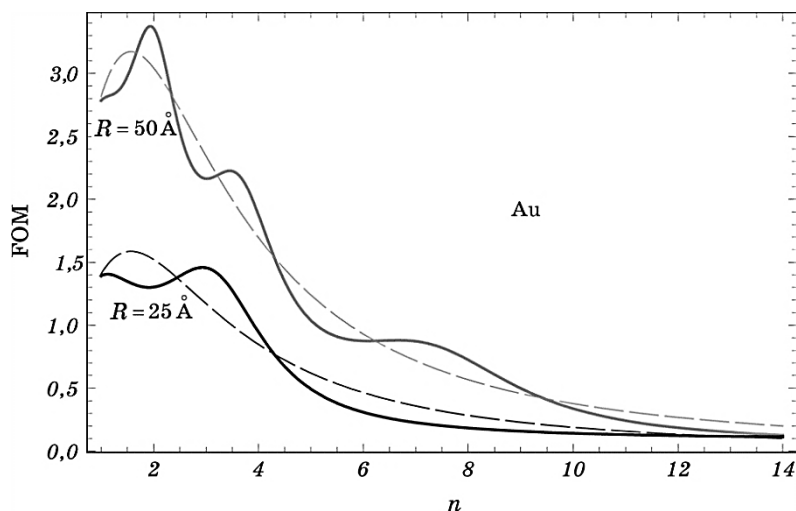


Рис. 3. Спектральна добротність (FOM) поверхневого плазмонного резонансу як функція показника заломлення n оточуючого сферичну наночастинку Au середовища з ($\epsilon_{\infty} = 9,84$) з радіусами 50 та 25 Å (суцільні лінії). Штрихові лінії подають залежність FOM(n) у випадку, коли знехтувано осциляційними доданками в знаменнику виразу (31).

Fig. 3. The FOM of the surface plasmon resonance as a function of refractive index n of an environment media for spherical Au nanoparticles ($\epsilon_{\infty} = 9.84$) with the radii of 50 and 25 Å (solid lines). The dashed lines represent the FOM(n), when the oscillation terms in the denominator of Eq. (31) are neglected.

ють з ростом n і практично зникають при $n > 14$. Це згасання збільшується зі зменшенням радіуса МН.

Чим більшим є радіус МН і чим меншим є показник заломлення, тим більшою є обчислена добротність. На рисунку 4 проілюстровано поведінку добротності для наночастинок Au ($\epsilon_\infty = 9,84$) залежно від радіуса МН для певних фіксованих значень показника заломлення середовища. У цьому випадку також проявляються осциляції добротності. Величина цих осциляцій зростає для МН, розміщених у середовищі з меншим показником заломлення. Як видно (рис. 4, штрихові лінії) та з формули (31), добротність (у цілому) лінійно зростає зі збільшенням R . Однак осциляції добротності суттєво впливають на цю залежність, і ми маємо періодично ситуації, за яких, наприклад, для наночастинок Na з більшими радіусами добротність стає навіть меншою, ніж для наночастинок з меншими радіусами, або іншу, коли дві частинки з різними радіусами мають однакові значення добротності. Поведінка спектральної добротності при малих радіусах частинки $R/a_B < 15 \text{ \AA}$ суттєво відрізняється

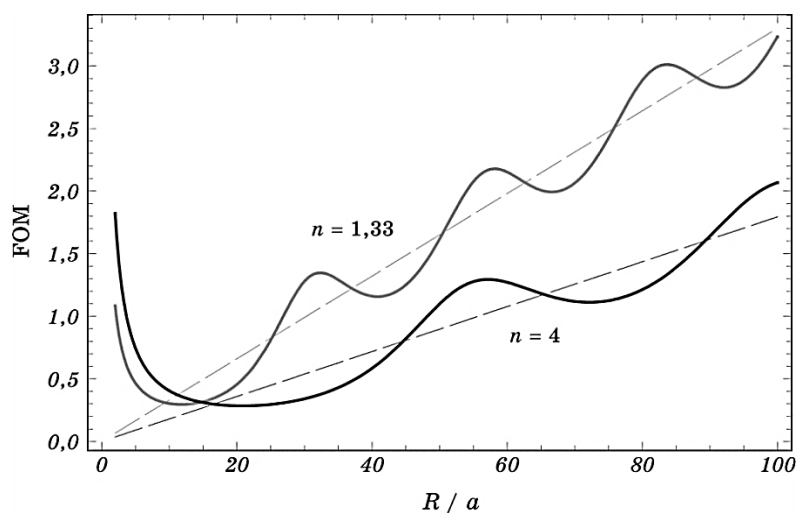


Рис. 4. Спектральна добротність (FOM) поверхневого плазмонного резонансу в залежності від радіуса МН (в одиницях радіусів Бора $a_B = 0,53 \text{ \AA}$) для сферичної наночастинок Au, розміщеної у воді з показником заломлення $n \cong 1,33$ або в середовищі з $n = 4$ (суцільні лінії). Штрихові лінії відповідають випадку, коли знехтувано осциляційними доданками у знаменнику виразу (31).

Fig. 4. The FOM of the surface plasmon resonance *vs* radius of MN (in units of the Bohr radius, $a_B = 0.53 \text{ \AA}$) for spherical Au nanoparticles embedded in the water with refractive index $n \cong 1.33$ or in the medium with $n = 4$ (solid lines). The dashed lines correspond to the case when the oscillation terms in the denominator of Eq. (31) are neglected.

від лінійної тенденції і може бути описана більш точно в рамках квантової теорії.

5. ВИСНОВКИ

У рамках методу кінетичних рівнянь, який дозволяє врахувати роль поверхні частинки, обчислена ширина лінії плазмонного резонансу у металевих несферичних наночастинках, розміщених у будь-якій діелектричній матриці. Одержано загальну формулу для швидкості згасання (чи часу розпаду), зумовленого розсіянням електронів в об'ємі та на поверхнях частинки. Вона уможливорює оцінити ширину лінії безпосередньо через тензор поляризації металевої частинки.

Ясно показано, що ширина лінії плазмонного резонансу осцилює не лише зі зростанням радіуса частинки. Вперше виявлено, що осциляції резонансу поверхневого плазмону можуть відбуватися також із зростанням діелектричної сталої оточуючого частинку середовища. Осциляції добре виражені для наночастинок з меншими радіусами і зникають для частинок великих радіусів. Величина цих осциляцій є тим більшою, чим меншим є радіус частинки, і помітно зростає зі збільшенням ϵ_m . Наше дослідження продемонструвало, що для сфероїдних МН зі зміною діелектричної сталої осцилюють також поздовжня та поперечна компоненти лінії ППР. Період цих осциляцій залежить від об'єму частинки і збільшується зі зростанням співвідношення осей сфероїда. Амплітуда осциляцій збільшується також зі зменшенням об'єму частинки. Ці результати мають важливе значення для розуміння результатів експериментальних мірянь у випадку, коли мають справу зі сфероїдними МН, об'єм яких відповідає об'єму сфери з радіусом, що перевищує 1,6 нм.

Встановлено, що резонансне плазмонне згасання в сплюснутій наночастинці N_a є сильнішим для лінії ППР, поляризованої вздовж осі обертання сфероїда, ніж упоперек цієї осі. Для витягнутих наночастинок N_a , навпаки, згасання лінії ППР, поляризованої вздовж осі обертання, є слабкішим ніж упоперек цієї осі.

Уперше передбачається осциляційна поведінка спектральної добротності як функції радіуса частинки та показника заломлення середовища, в якому розміщена частинка.

Наші теоретичні передбачення і результати можуть бути важливими для аналізу транспортних та оптичних властивостей МН у довільних діелектричних середовищах.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. A. J. Haes, S. Zou, G. C. Schatz, and R. P. Van Duyne, *J. Phys. Chem.*, **108**: 109 (2003).

2. J. Becker, A. Trügler, A. Jakab, U. Hohenester, and C. Sönnichsen, *Plasmonics*, **5**: 161 (2010).
3. K. M. Mayer and J. H. Hafner, *Chem. Rev.*, **111**: 3828 (2011).
4. A. Alabastri, S. Tuccio, A. Giugni, A. Toma, C. Liberale, G. Das, F. De Angelis, E. Di Fabrizio, and R. P. Zaccaria, *Materials*, **6**: 4879 (2013).
5. C. Noguez, *J. Phys. Chem. C*, **111**: 3806 (2007).
6. M. M. Miller and A. A. Lazarides, *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.*, **8**: S239 (2006).
7. K. A. Tetz, L. Pang, and Y. Fainman, *Opt. Lett.*, **31**: 1528 (2006).
8. К. Борен, Д. Хафмен, *Поглощение и рассеяние света малыми частицами* (Москва: Мир: 1986).
9. U. Kreibig and M. Vollmer, *Optical Properties of Metal Clusters* (Berlin: Springer-Verlag: 1995).
10. H. C. van de Hulst, *Light Scattering by Small Particles* (New York: Dover Publication: 2000).
11. T. K. Sau, A. L. Rogach, F. Jäckel, T. A. Klar, and J. Feldmann, *Adv. Mater.*, **22**: 1805 (2010).
12. K. A. Willets and R. P. Van Duyne, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **58**: 267 (2007).
13. C.-D. Chen, S.-F. Cheng, L.-K. Chau, and C. R. C. Wang, *Biosens. Bioelectron.*, **22**: 926 (2007).
14. S. Nie and S. R. Emory, *Science*, **275**: 1102 (1997).
15. D. Li and Y. Xia, *Nat. Mater.*, **3**: 753 (2004).
16. W. Srituravanich, N. Fang, C. Sun, Q. Luo, and X. Zhang, *Nano Lett.*, **4**: 1085 (2004).
17. S. Lal, S. Link, and N. J. Halas, *Nature Photonics*, **1**: 641 (2007).
18. A. C. Templeton, J. J. Pietron, R. W. Murray, and P. Mulvaney, *J. Phys. Chem. B*, **104**: 564 (2000).
19. G. Weick, R. A. Molina, D. Weinmann, and R. A. Jalabert, *Phys. Rev. B*, **72**: 115410 (2005).
20. V. M. Lenart, R. F. Turchiello, G. F. Goya, and S. L. Gómez, *Braz. J. Phys.*, **45**: 213 (2015).
21. C. Minnai and P. Milani, *Appl. Phys. Lett.*, **107**: 073106 (2015).
22. A. Crut, P. Maioli, N. Del Fatti, and F. Vallée, *Chem. Soc. Rev.*, **43**: 3921 (2014).
23. A. Monti, A. Alù, A. Toscano, and F. Bilotti, *J. Appl. Phys.*, **117**: 123103 (2015).
24. C. A. Thibodeaux, V. Kulkarni, W.-S. Chang, O. Neumann, Y. Cao, B. Brinson, C. Ayala-Orozco, C.-W. Chen, E. Morosan, S. Link, P. Nordlander, and N. J. Halas, *J. Phys. Chem. B*, **118**: 14056 (2014).
25. M. Hu, C. Novo, A. Funston, H. Wang, H. Staleva, S. Zou, P. Mulvaney, Y. Xia, and G. V. Hartland, *J. Mater. Chem.*, **18**: 1949 (2008).
26. P. Tuersun, *Optik*, **127**: 250 (2016).
27. A. Kawabata and R. Kubo, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **21**: 1765 (1966).
28. Y.-H. Tian, H.-Y. Gao, Z.-W. Wu, and M. Li, *Optoelectronics. Lett.*, **11**: 0191 (2015).
29. П. М. Томчук, М. І. Григорчук, *Металлофиз. новейшие технол.*, **29**, № 5: 623 (2007).
30. B. N. J. Persson, *Surf. Sci.*, **281**: 153 (1993).
31. E. A. Coronado and G. C. Schatz, *J. Chem. Phys.*, **119**: 3926 (2003).
32. N. I. Grigorchuk and P. M. Tomchuk, *Phys. Rev. B*, **84**: 085448 (2011).
33. N. I. Grigorchuk, *Eur. Phys. Lett.*, **97**: 45001 (2012).
34. J. A. Osborn, *Phys. Rev.*, **67**: 351 (1945).

35. Ч. Киттель, *Введение в физику твёрдого тела* (Москва: Наука: 1978).

REFERENCES

1. A. J. Haes, S. Zou, G. C. Schatz, and R. P. Van Duyne, *J. Phys. Chem.*, **108**: 109 (2003).
2. J. Becker, A. Trügler, A. Jakab, U. Hohenester, and C. Sönnichsen, *Plasmonics*, **5**: 161 (2010).
3. K. M. Mayer and J. H. Hafner, *Chem. Rev.*, **111**: 3828 (2011).
4. A. Alabastri, S. Tuccio, A. Giugni, A. Toma, C. Liberale, G. Das, F. De Angelis, E. Di Fabrizio, and R. P. Zaccaria, *Materials*, **6**: 4879 (2013).
5. C. Noguez, *J. Phys. Chem. C*, **111**: 3806 (2007).
6. M. M. Miller and A. A. Lazarides, *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.*, **8**: S239 (2006).
7. K. A. Tetz, L. Pang, and Y. Fainman, *Opt. Lett.*, **31**: 1528 (2006).
8. C. F. Bohren and D. R. Huffman, *Pogloshchenie i Rasseyanie Sveta Malymi Chastitsami* [Absorption and Scattering of Light by Small Particles] (Moscow: Mir: 1986) (Russian translation).
9. U. Kreibig and M. Vollmer, *Optical Properties of Metal Clusters* (Berlin: Springer-Verlag: 1995).
10. H. C. van de Hulst, *Light Scattering by Small Particles* (New York: Dover Publication: 2000).
11. T. K. Sau, A. L. Rogach, F. Jäckel, T. A. Klar, and J. Feldmann, *Adv. Mater.*, **22**: 1805 (2010).
12. K. A. Willems and R. P. Van Duyne, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **58**: 267 (2007).
13. C.-D. Chen, S.-F. Cheng, L.-K. Chau, and C. R. C. Wang, *Biosens. Bioelectron.*, **22**: 926 (2007).
14. S. Nie and S. R. Emory, *Science*, **275**: 1102 (1997).
15. D. Li and Y. Xia, *Nat. Mater.*, **3**: 753 (2004).
16. W. Srituravanich, N. Fang, C. Sun, Q. Luo, and X. Zhang, *Nano Lett.*, **4**: 1085 (2004).
17. S. Lal, S. Link, and N. J. Halas, *Nature Photonics*, **1**: 641 (2007).
18. A. C. Templeton, J. J. Pietron, R. W. Murray, and P. Mulvaney, *J. Phys. Chem. B*, **104**: 564 (2000).
19. G. Weick, R. A. Molina, D. Weinmann, and R. A. Jalabert, *Phys. Rev. B*, **72**: 115410 (2005).
20. V. M. Lenart, R. F. Turchiello, G. F. Goya, and S. L. Gómez, *Braz. J. Phys.*, **45**: 213 (2015).
21. C. Minnai and P. Milani, *Appl. Phys. Lett.*, **107**: 073106 (2015).
22. A. Crut, P. Maioli, N. Del Fatti, and F. Vallée, *Chem. Soc. Rev.*, **43**: 3921 (2014).
23. A. Monti, A. Alù, A. Toscano, and F. Bilotti, *J. Appl. Phys.*, **117**: 123103 (2015).
24. C. A. Thibodeaux, V. Kulkarni, W.-S. Chang, O. Neumann, Y. Cao, B. Brinson, C. Ayala-Orozco, C.-W. Chen, E. Morosan, S. Link, P. Nordlander, and N. J. Halas, *J. Phys. Chem. B*, **118**: 14056 (2014).
25. M. Hu, C. Novo, A. Funston, H. Wang, H. Staleva, S. Zou, P. Mulvaney, Y. Xia, and G. V. Hartland, *J. Mater. Chem.*, **18**: 1949 (2008).
26. P. Tuersun, *Optik*, **127**: 250 (2016).
27. A. Kawabata and R. Kubo, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **21**: 1765 (1966).
28. Y.-H. Tian, H.-Y. Gao, Z.-W. Wu, and M. Li, *Optoelectronics. Lett.*, **11**: 0191 (2015).

29. P. M. Tomchuk and M. I. Grigorchuk, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **29**, No. 5: 623 (2007) (in Ukrainian).
30. B. N. J. Persson, *Surf. Sci.*, **281**: 153 (1993).
31. E. A. Coronado and G. C. Schatz, *J. Chem. Phys.*, **119**: 3926 (2003).
32. N. I. Grigorchuk and P. M. Tomchuk, *Phys. Rev. B*, **84**: 085448 (2011).
33. N. I. Grigorchuk, *Eur. Phys. Lett.*, **97**: 45001 (2012).
34. J. A. Osborn, *Phys. Rev.*, **67**: 351 (1945).
35. Ch. Kittel, *Vvedenie v Fiziku Tverdogo Tela* [Introduction to Solid State Physics] (Moscow: Nauka: 1978) (Russian translation).