

## ОГЛЯДОВА СТАТТЯ

УДК 530.1, 539, 535.015

### ОБЧИСЛЮВАЛЬНІ МЕТОДИ У ПЛАЗМОНІЦІ. 2. МЕТОД ДИСКРЕТНО-ДИПОЛЬНОЇ АПРОКСИМАЦІЇ

І. Болеста, А. Демчук, О. Кушнір, І. Колич

*Львівський національний університет імені Івана Франка,  
вул. Ген. Тарнавського, 107, 79017 м. Львів, Україна  
[bolesta@lnu.edu.ua](mailto:bolesta@lnu.edu.ua)*

У статті представлена друга частина огляду обчислюваних методів, які активно використовуються у задачах плазмоніки. Цього разу увагу приділено методу дискретно-дипольної апроксимації. Він дозволяє обраховувати оптичні відгуки плазмонних структур будь-якої складності, що складаються з частинок довільної форми. Однак, універсальність методу накладає високі вимоги до обчислювальної техніки, тому для реального моделювання необхідно проводити оптимізацію для підвищення ефективності обчислення.

*Ключові слова:* моделювання, плазмоніка, метод дискретних диполів, локальні поля, гарячі точки, фрактальні кластери, наночастинки.

У роботі [1] розглядалися обчислювальні моделі, які ґрунтуються на теорії Мі та квазістатичному наближенні і застосовуються тільки для наночастинок (НЧ) з формою, близькою до сфери чи еліпсоїда. У цій роботі буде розглянуто метод дискретно-дипольної апроксимації (ДДА), за допомогою якого можна змодельовати набагато більший клас плазмонних структур.

**Основні поняття методу дискретних диполів.** МДД у загальному випадку, використовується для розрахунку дипольних моментів системи диполів, розміщених у електричному полі. В основному, цей метод використовується для розрахунку оптичних властивостей металевих НЧ довільної форми [2], об'єм яких можна апроксимувати диполями. Цей метод також можна використовувати у випадку, коли кожна НЧ розглядається як окремих диполь.

У випадку апроксимації досліджуваного об'єкта диполями, його необхідно розбити на  $N$  комірок кубічної ґратки, елементи якої зображуються взаємодіючими диполями, що поляризуються під дією зовнішнього поля. Даний метод використовують для розрахунків оптичних властивостей при виконанні наступних умов [3]:

- оскільки розглядається лише електрична складова поля, що спричиняє взаємодію диполів, то розсіювач повинен бути немагнітним діелектриком ( $\mu = 1$ ) (в іншому випадку, необхідно розглядати магнітну взаємодію між частинками);
- усі поля мають гармонічну часову залежність:  $E(r, t) = E(r)e^{-i\omega t}$ , або є розкладеними на такі складові за допомогою перетворення Фур'є;
- середовище, в яке поміщений розсіювач – не поглинає;

• падаюча гармонічна електромагнітна хвиля має визначену поляризацію, або є сумою хвиль з різною поляризацією.

Для розрахунку спектрів екстинкції взаємодіючих НЧ у діелектричному середовищі (наприклад, фрактальних кластерів, сформованих НЧ, тощо), реалізація МДД є дещо відмінною від описаної вище. Це пов'язано з тим, що взаємодіючі НЧ, які розглядаються як диполі у діелектричному матеріалі, розміщуються у неперервному просторі. Також вважається, що між частинками досліджуваного об'єкту немає омичного контакту. При розрахунку взаємодії системи НЧ, кожна з яких зображується диполем, накладаються наступні додаткові умови [4]:

• діаметр НЧ має бути значно меншим від довжини падаючої хвилі (ця умова визначає однорідність поля навколо НЧ і служить критерієм для визначення розміру кроку ґратки);

• необхідно врахувати зміну діелектричної проникності НЧ внаслідок розсіяння електронів на поверхні.

У МДД вважається, що для кожного  $j$ -го диполя ( $j=1, \dots, N$ ) є відомими його координати  $r_j$  та тензор поляризованості  $\hat{\alpha}_j$ , який в загальному випадку може бути комплексним. Тоді дипольний момент  $p_j$   $j$ -го диполя виражається співвідношенням:

$$p_j = \epsilon_m \hat{\alpha}_j E_{j, \text{лок}}, \quad (1)$$

де  $E_{j, \text{лок}}$  – локальне поле у точці локалізації відповідного диполя,  $\epsilon_m$  – діелектрична проникність середовища, у яке поміщений диполь. У випадку ізотропного матеріалу діагональні компоненти тензора  $\alpha_j$  є однаковими і рівняння (1) набуває вигляду:

$$p_j = \epsilon_m \alpha_j E_{j, \text{лок}}.$$

Поляризованість диполя є його характеристикою, яка залежить від форми диполя та комплексної діелектричної проникності матеріалу  $\epsilon$ . У випадку кулі з радіусом  $a$ , поміщеної у статичне однорідне поле, поляризованість задається співвідношенням Клаузіуса-Мосотті [5]:

$$\alpha_j^0 = a^3 \frac{\epsilon + \epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m}. \quad (2)$$

Після початкової роботи Парселл і Пенніпекера [6] було запропоновано багато покращень МДД. Їх перший період (1988-1993 рр.) описаний Дрейн і Флатоу [7].

Важливо зазначити, що у випадку апроксимації об'єму комітками, що формують кубічну ґратку, кожен елемент ґратки розглядається як кулька з ефективним радіусом  $a$ , об'єм якої рівний об'єму елемента кубічної ґратки. У електричному полі світлової хвилі диполі коливаються з частотою світла, що є причиною виникнення додаткового електричного поля радіації [8]:

$$E_{j, \text{лок}} = i \frac{2}{3} k^3 p_j, \quad (3)$$

де  $k = 2\pi n_m / \lambda$  - хвильове число, а  $n_m$  - показник заломлення середовища. Тоді, з врахуванням поля реакції, дипольний момент задається виразом:

$$p_j = \epsilon_m \alpha_j^0 (E_{j, \text{лок}} + E_{j, \text{рад}}). \quad (4)$$

З врахуванням (3) та (4) поляризованість  $j$ -го диполя набуде вигляду:

$$\alpha_j = \frac{\alpha_j^0}{1 - i(2/3)k^3\alpha_j^0}. \quad (5)$$

Таким чином, враховується поправка до поляризованості диполя, внаслідок його коливання у змінному полі.

З отриманого виразу видно, що для розрахунку спектрів екстинції необхідно поразувати дипольні моменти системи диполів  $p_j$ . Для цього необхідно розв'язати рівняння (1), у якому локальне поле  $E_{j,лок}$  складається з падаючого поля  $E_{j,над} = E_0 \exp(ikr_j - i\omega t)$  та поля, створеного рештою  $N-1$  диполів  $E_{j,дун}$  в місці  $j$ -го, тобто:

$$E_{j,лок} = E_{j,над} + E_{j,дун}. \quad (6)$$

Електричне поле, створене  $k$ -им диполем в місці  $j$ -го описується лінійним рівнянням стосовно дипольного моменту  $p_k$  [8]:

$$E_{jk,дун} = \frac{e^{ikr_{jk}}}{\epsilon_m r_{jk}^3} \left[ k^2 (r_{jk} \times p_k) \times r_{jk} + (3r_{jk} (r_{jk} \cdot p_k) - r_{jk}^2 p_k) \frac{1 - ikr_{jk}}{r_{jk}^2} \right], (j \neq k). \quad (7)$$

Перший доданок у правій частині рівняння описує електричне поле в дальній (хвильовій) області. Як видно, поле на великих відстанях від диполя має вигляд поля випромінювання. Другий доданок характеризує ближнє поле, яке має вигляд електростатичного поля диполя. Оскільки рівняння (4) є лінійним відносно  $p$ , то поляризація  $j$ -го диполя (1), з врахуванням виразу (6), запишеться у вигляді:

$$p_j = \alpha_j \left( \epsilon_m E_{j,над} - \sum_{k \neq j} A_{jk} p_k \right), \quad (8)$$

де  $A_{jk} p_k = E_{j(k,дун)}$  – поле, створене  $k$ -тим диполем у місці  $k$ -го,  $A_{jk}$  – матриця розміром  $3 \times 3$ .

З рівняння (8) отримується система лінійних рівнянь:

$$\sum_k A_{jk} p_k = \epsilon_m E_{j,над} (j = 1, 2, \dots, N). \quad (9)$$

Систему рівнянь (9) можна записати у матричному вигляді:

$$Ap = \epsilon_m E_{над}, \quad (10)$$

де  $A$  – симетрична матриця з комплексними елементами, розмір якої становить  $3N \times 3N$ , а  $p$  та  $E_{над}$  – вектор-стовпці дипольного моменту та напруженості поля падаючого світла, відповідно.

Для ізольованої кулі у діелектричному середовищі, екстинція кожного диполя виражається співвідношенням:

$$C_{ext,j} = 4\pi k \operatorname{Im}(\alpha_j) = 4\pi k a^2 \operatorname{Im} \left( \frac{\epsilon - \epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m} \right).$$

Переріз екстинції для металевої кулі можна виразити через поляризацію, і для системи диполів отримується наступне співвідношення:

$$C_{ext} = \frac{4\pi k}{\epsilon_m |E_{над}|^2} \sum_j \operatorname{Im}(E_{над,j}^* \cdot p_j),$$

де  $j$  – номер кубічного елементарного диполя, з яких складається куля,  $E_{nad,j}$  – падаюче електричне поле у точці розміщення  $j$ -го диполя, дипольний момент  $p_j$  якого визначається локальним полем, створеним рештою диполів.

Переріз поглинання з урахуванням радіаційного випромінювання обчислюється за формулою [9]:

$$C_{abs} = 4\pi k \sum_i \left[ \text{Im} \left( P_i \cdot E_i^{ext*} \right) - (2/3) k^3 P_i \cdot P_i^* \right]. \quad (11)$$

**Вплив форми частинок на спектри екстинкції.** Вище зазначалося, що МДД дозволяє проаналізувати вплив розміру та форми на поглинання та розсіювання (екстинкцію) НЧ. Для цього необхідно об'єкт (НЧ неправильної форми) перетворити в набір диполів, для кожного з яких проблема розсіювання вирішується окремо.

Для розбиття тривимірної моделі частинки вводять поняття вокселя – тривимірного пікселя, яке прийшло з тривимірної графіки [10]. Відповідно, розбиття моделі на елементарні кубики однакового розміру називають вокселізацією, або генерацією розмірної сітки. Кожен такий кубик можна наближено замінити диполем у МДД. Таким чином можна дослідити вплив форми НЧ на поверхневі резонанси плазмонів, що виявляється у спектрах екстинкції.

Генерування сітки [11] відноситься до процесу розбиття простору на набір менших елементів. Простір, як правило, визначається як поверхня деякого об'єкту, який може бути заповнений суцільними елементами, в найпростішому випадку, пікселями для двовимірного простору або вокселями, коли простір є тривимірним. Воксель - це найменша одиниця об'єму в обчислювальній області, що характеризується числовими значеннями, такими як тип матеріалу, оптичні константи, порожній простір (вакуум) і т. п. Зв'язаний набір вокселів однакового типу являє собою фізичний об'єкт.

Незважаючи на наявність значного числа методів дискретизації, мало які з них призначені для обробки геометричних об'єктів на основі вокселів. Інструменти формування сітки повинні відповідати вимогам щодо моделювання складних геометрій [12], серед яких відмітимо наявність графічного інтерфейсу для створення 3D об'єктів складної форми, імпорт готових 3D об'єктів, створених у інших 3D редакторах, дискретизація об'єктів, заданих описом їх поверхні, можливість задати властивості матеріалу для об'єкта, зміна роздільної здатності сітки (розмір вокселів, візуалізація обчислювальної сітки та об'єктів, експорт об'єктів і обчислювальної сітки у файл

Тому нами розроблений програмний комплекс який відповідає попереднім вимогам і використовується для створення та дискретизації НЧ різної форми та розмірів. Програмний комплекс заснований на вільно поширюваному графічному 3D редакторі Blender. До нього розроблено набір спеціальних надбудов, які реалізують алгоритми для виконання генерації та дискретизації моделей НЧ. Комплекс дозволяє створювати 3D моделі НЧ довільної форми і підтримує імпорт моделей різноманітних 3D форматів, які користуються популярністю серед інших 3D редакторів. Таким чином Blender надає можливість використовувати вже існуючі 3D моделі, які могли бути створені в результаті експерименту та аналізу існуючих нанокомпозитів чи наноструктур. Програма дозволяє також створювати моделі об'єктів з отворами та покриті оболонками.

Важливою перевагою програми є можливість візуалізації дискретизованих об'єктів і, як результат, валідації коефіцієнту дискретизації. Так як ми маємо справу з частинками неправильної форми, важливо знати, чи всі значущі нерівності частинки зберігаються

після процесу дискретизації. При неправильному коефіцієнті дискретизації може спотворюватися сама форма частинки, наприклад, еліпсоїдальна форма може деформуватися у паралелепіпед.

Залежно від розміру частинки і кроку дискретизації може виникати сходинковий ефект (рис. 1), який при обчисленнях може сильно впливати на результат. Тому візуалізація цього сходинкового ефекту дає можливість скоректувати параметри моделювання, і як наслідок, покращити точність результатів.

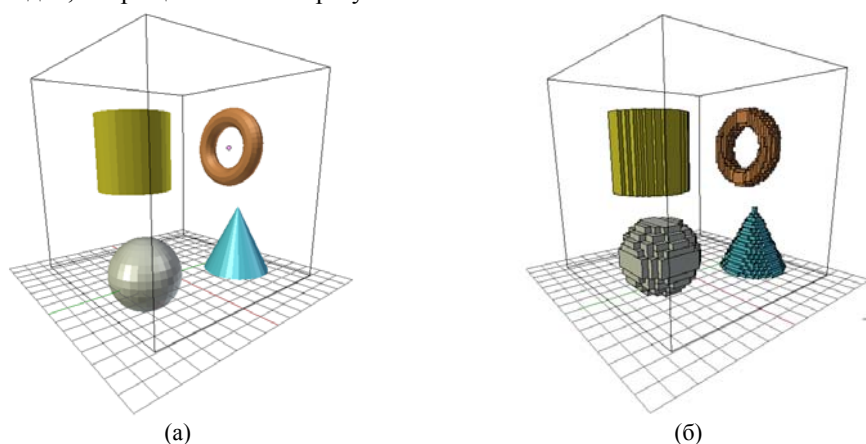


Рис. 1. (а) - вигляд обчислювальної області і об'єктів до дискретизації; (б) - після дискретизації за допомогою пакету Blender.

Для дослідження впливу сходинкового ефекту розраховано ефективний переріз екстинкції методом дискретних диполів об'єкта суцільної сфери, яка складається лише з один диполя з радіусом 6 нм (рис. 2), і результат порівнюється зі спектрами дискретизованої сфери, що складається з декількох диполів із радіусом 0,5 нм, які розташовані у вузлах дискретної сітки (рис. 3).

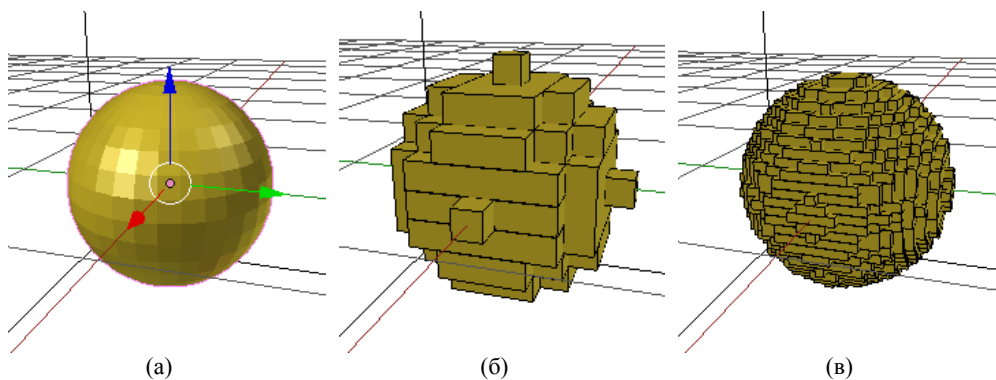


Рис. 2. Воксельна сітка, сформована для сфери радіуса 6 нм (а) з розміром сторони вокселя 0,7 нм (б) та 0,3 нм (в).

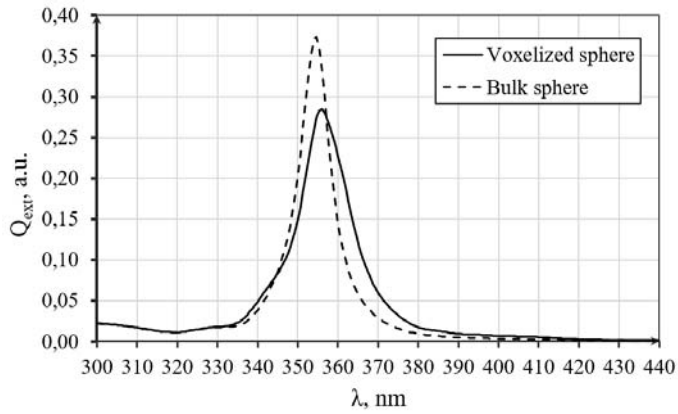


Рис. 3. Порівняння ефективних спектрів перерізу екстинкції для вокселізованої та об'ємної сфери.

Спектри показують довгохвильовий зсув дискретизованої сфери, але інтенсивність екстинкції суцільної сфери більша. Ця поведінка може бути пояснена явищем молекулярної гібридизації, що з'являється в електромагнітному з'єднанні плазмонного резонансу між кількома диполями всередині НЧ. Також спектр дискретизованої сфери має додаткові піки, які можуть відповідати резонансам мод високого порядку.

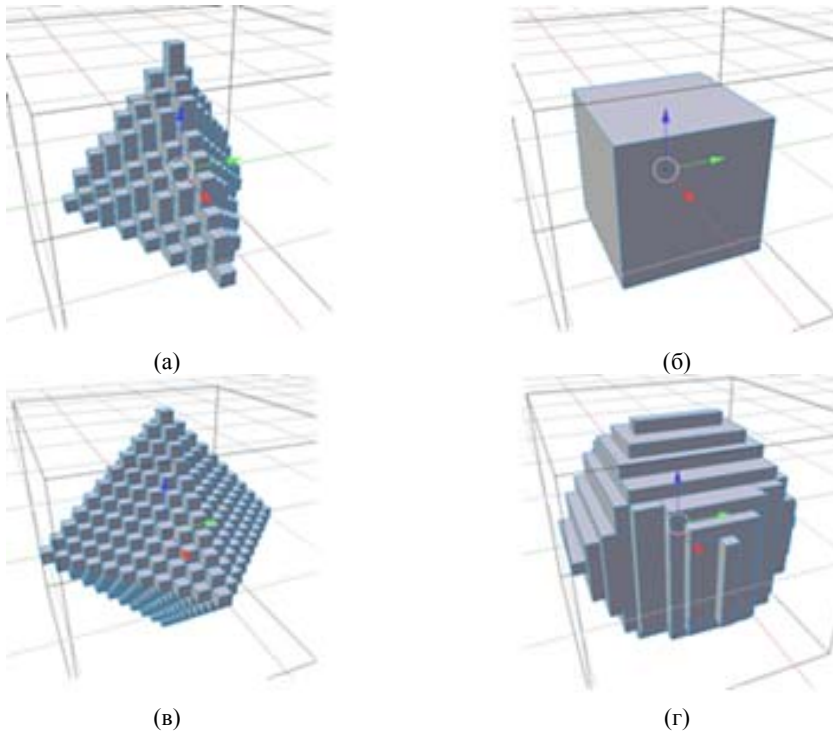


Рис. 4. Дискретизоване зображення правильних багатогранників: (а) тетраедр, (б) куб, (в) октаедр, (г) додекаедр.

Також було дискретизовано (рис. 4) та обчислено ефективний переріз екстинкції для звичайних багатогранних об'єктів: чотиригранника, куба, октаедра та додекаедра, і порівняно спектри зі спектрами сферичної частинки. Всі багатогранники мають однаковий об'єм, що відповідає об'єму сфери з радіусом 6 нм.

На рис. 5 показані ефективні перерізи екстинкції фігур у порівнянні із сферою. Можна спостерігати додаткові піки в тетраедрі та кубі, ці піки показують резонанси мод плазмонів. Крім того, пік розпушується на кілька режимних смуг, і ці смуги зсуваються у довгохвильову та короткохвильову області навколо максимуму спектру сфери відповідно, оскільки об'єкт має менше граней.

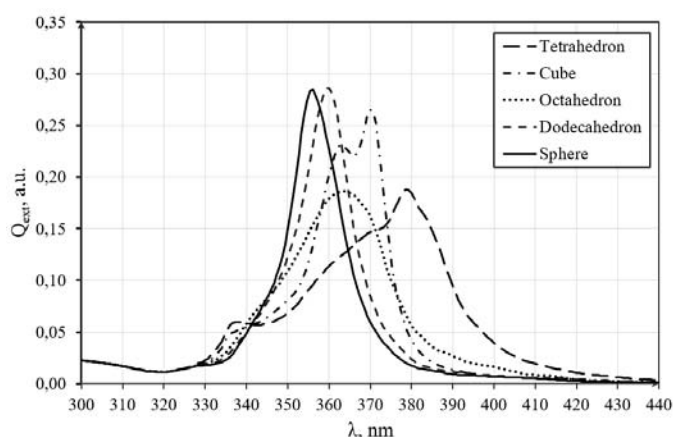


Рис. 5. Ефективний переріз екстинкції правильних багатогранників і сфери одного і того ж об'єму.

Збільшуючи кількість граней, об'єкти стають більш схожі на сферу. Незважаючи на похибку наближення та сходинковий ефект, який з'являється після вокселізації, ми можемо спостерігати короткохвильовий зсув піків при збільшенні кількості граней в багатограннику. Цей ефект спостерігається при порівнянні додекаедрових та сферичних об'єктів, де відсутнє розпушування смуги, інтенсивність екстинкції однакова, але зсув смуги все ще спостерігається.

**Взаємодія між НЧ. Розрахунок спектрів екстинкції димерів.** Важлива перевага методу ДДА полягає у тому, що він дозволяє вивчати взаємодію між НЧ та її прояв у спектрах екстинкції. Найпростішим прикладом таких взаємодій – це пара НЧ, яку називають "димерами", є найпростішими системами для вивчення, бо лише два напрямки поляризації падаючої хвилі необхідні для повного вивчення взаємодії частинок. Показано [13], що димери з відстанню між частинками, що менша за діаметр НЧ, можуть генерувати високі плазмонні підсилення.

У [14] досліджено оптичні спектри окремих частинок, димерів та ланцюгів, що складаються з частинок такого ж розміру, залежність від середовища, розділення міжчастинками та напрямку поляризації падаючої хвилі. Автори [15] досліджували спектри екстинкції та схеми гібридизації плазмонів димерів НЧ різного розміру та матеріалу. У [16] спектри поля досліджувалися як функція різниці розмірів частинок та міжчастинкових відстаней, а також проводився аналіз локалізованих поверхневих плазмонних резонансів

у ланцюгах різних розмірів частинок в залежності від розміру частинок і розділення між частками [17].

Розрахунок спектрів екстинкції диполей показує, що взаємодія між НЧ, яка залежить від відстані між ними, проявляється у виникненні двох компонент (рис. 6). Спектральна відстань  $\Delta\lambda$  між компонентами залежить від відстані ( $D$ ) між НЧ (для фіксованого радіуса  $r$ ), розміру НЧ (для фіксованих відстаней) і проникності середовища.

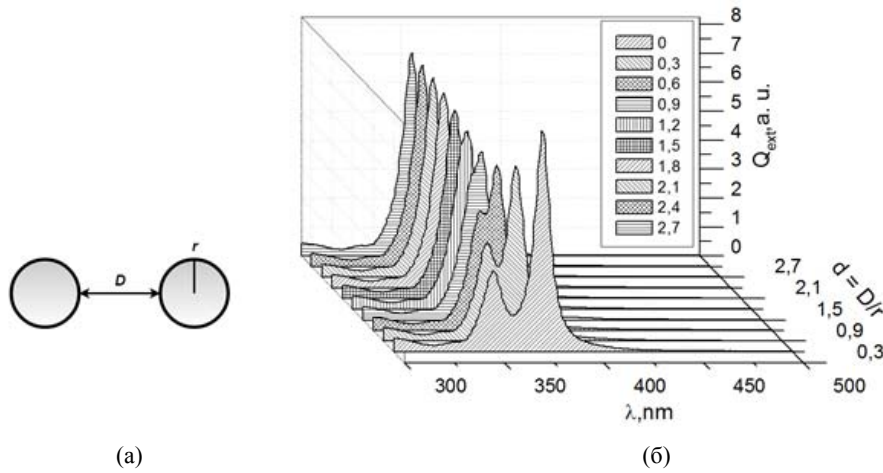


Рис. 6. (а) - димер з радіусом наночастинки  $r$  та відстанню між частинками  $D$ ; (б) - ефективні спектри екстинкції димеру залежно від співвідношення  $d=D/r$ .

У випадку діелектричного середовища, крім вакууму, поведінка спектрів залишається якісно однаковою, але смуга зміщується у довгохвильову область (для ізольованих частинок і димерів) і розщеплення між смугами збільшується.

Аналіз результатів показує, що співвідношення  $d = D/r$  є більш універсальним, оскільки воно мінімізує залежність від радіуса НЧ  $r$ .

Рис. 6 показує ефективні перерізи екстинкції димера у вакуумі з однаковими розмірами частинок з радіусом  $r = 10$  нм як залежність від розділення між частинками  $d$ , де  $d = D/r$  залежить від радіуса НЧ  $r$  і міжчастинкова відстань  $D$  (рис. 6,а). Переріз екстинкції розраховується для подовжньої, поперечної та косої поляризації падаючого поля. Як поздовжні, так і поперечні зони плазмонних з'єднань для гомодимера можна визначити з спектрів для косої поляризації.

Результати розрахунків показують, що при розділенні між частками  $d > 2$  можна спостерігати лише одну сильну смугу поглинання плазмонного зв'язування. Після зменшення міжчастинкової відстані одиничний плазмонний резонансний діапазон розщеплюється на дві плазмонні смуги, що утворюють два різних піки (рис. 6,б).

Коли розділення між НЧ досить велике, кожна металева НЧ існує незалежно, тому взаємодія між НЧ дуже слабка. Коли розрив досить малий, система НЧ розглядається як ціле. Отже, в обох випадках неможливо викликати розщеплення енергії та зміщення положення піку положення резонансу.

Більше того, плазмоне з'єднання димерів показує великий зсув в довгохвильову область, оскільки міжчастинкова відстань зменшується для поляризації падаючої хвилі, що



паралельна осі димера, внаслідок прикладених та індукованих електричних полів, які додаються один до одного. Для поляризації падаючої хвилі, яка перпендикулярна осі, передбачається деструктивна взаємодія між прикладеними та індукованими електричними полями, що призводить до малого спектрального зсуву у короткохвильову область [18].

Спектр екстинкції симетричного димера відображає дві різні моди (рис. 7,а), нижня енергія якої на 374,2нм, отримана внаслідок подовжнього зв'язування частинок плазмонів і вищої енергії на 349,7нм від поперечного зв'язування.

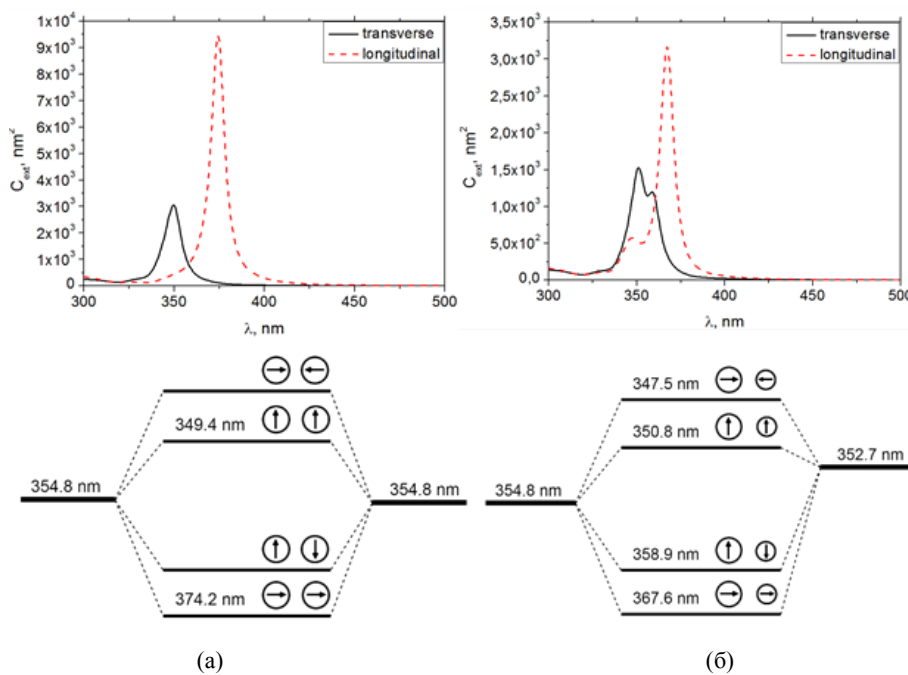


Рис. 7. Спектри екстинкції димеру під дією падаючого поперечно та подовжньо поляризованого поля та схеми гібридизації: (а) - для димеру з тим самим розміром наночастинок  $r = 10$  нм (гомодимер); (б) - для димеру з різними розмірами наночастинок:  $r_1 = 10$  нм і  $r_2 = 4$  нм(гетеродимер).

Спектри екстинкції асиметричного димеру, що складається з частинок срібла радіусами 4 нм та 10 нм (рис. 7,б) для двох ортогональних поляризацій асиметричного димера, кожна з яких містить дві моди при 350.8 та 358.9 нм для поперечної і на 347.5 і 367.6 нм для подовжньої поляризації відповідно. Це спостереження прямо протилежне гомодимерному випадку (рис. 7, а) і може бути пояснене введенням асиметрії в модель плазмонної гібридизації, як це зображено в схемі гібридизації.

Коли розміри НЧ в системі відрізняються, електричне поле більше не може вважатися рівномірним всередині частинок, а плазмонні моди високого порядку (квадрупольні, октупольні та ін.) можуть безпосередньо з'єднуватися з електричним полем світла завдяки ефекту затримки фази. Збудження мультіпольних плазмових резонансів є результатом асиметричного розподілу поверхневих плазмонів, викликаних електромагніт-

ними взаємодіями між локалізованими модами. Цей ефект може бути використаний для посилення нелінійної оптичної відповіді ефективного середовища, що складається з частинок з спеціально заданою різницею розмірів та розміщенням частинок [17].

Ця поведінка в електромагнітному з'єднанні плазмонного резонансу між двома НЧ може бути пояснено явищем молекулярної гібридизації. Це означає, що при дуже сильному збільшенні плазмоніку в димері два плаزمони гібридизуються, щоб утворити спосіб зв'язаного плазмону з низьким енергією та більш високоенергетичний антиблондінговий режим плазмону [19].

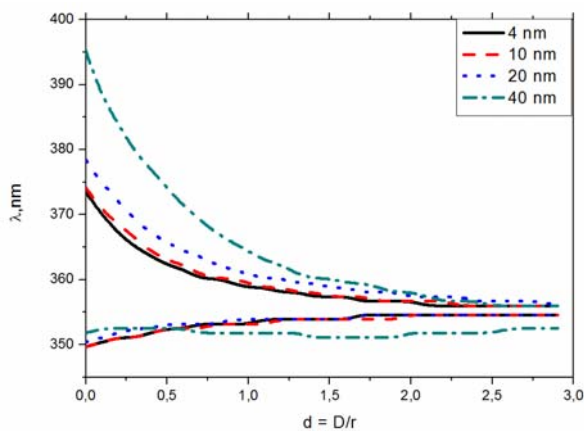


Рис. 8. Залежність положення максимумів підсилення поля при проходженні подовжнього та поперечного поля від відстані між частинками для димерів з радіусами  $r = 4$  нм,  $r = 10$  нм,  $r = 20$  нм і  $r = 40$  нм

Рис. 8 показує відношення піків спектрів для подовжнього і поперечного поля до розділення між частинками для різних радіусів НЧ в гомодимері. На рисунку показано експоненціальне співвідношення між положенням максимумів та міжчастинковою відстані димера з асимптотичним наближенням до довжини хвилі 354,8 нм, що відповідає піку для ізольованої сфери.

Спектральна відстань  $\Delta\lambda$  між піками слідує універсальному закону як функція безрозмірного параметра  $d = D/r$  (квазіекспоненціальна поведінка) і породжує поняття "плазмонної лінійки", що може бути використаний для знаходження довжини молекулярного ланцюга, що зв'язує НЧ.

Рис. 9,а показує результати розрахунку спектрів екстинкції для димеру з різними співвідношенням радіусів частинок. Радіус малої НЧ змінюється, а великої НЧ зберігається постійною на рівні 20 нм. Спектр поля показує два резонансних піка для меншого відношення між радіусами. При збільшенні об'ємного відношення піки спектру збільшуються. Зі збільшення міжчастинкових відстаней максимум спектру зміщується до нижчих довжин хвиль і показує менш виражене розщеплення. Більш дрібне розділення призводить до збільшення посилення поля через збільшення ближнього поля, яке забезпечується більшими розмірами частинки на цій відстані.

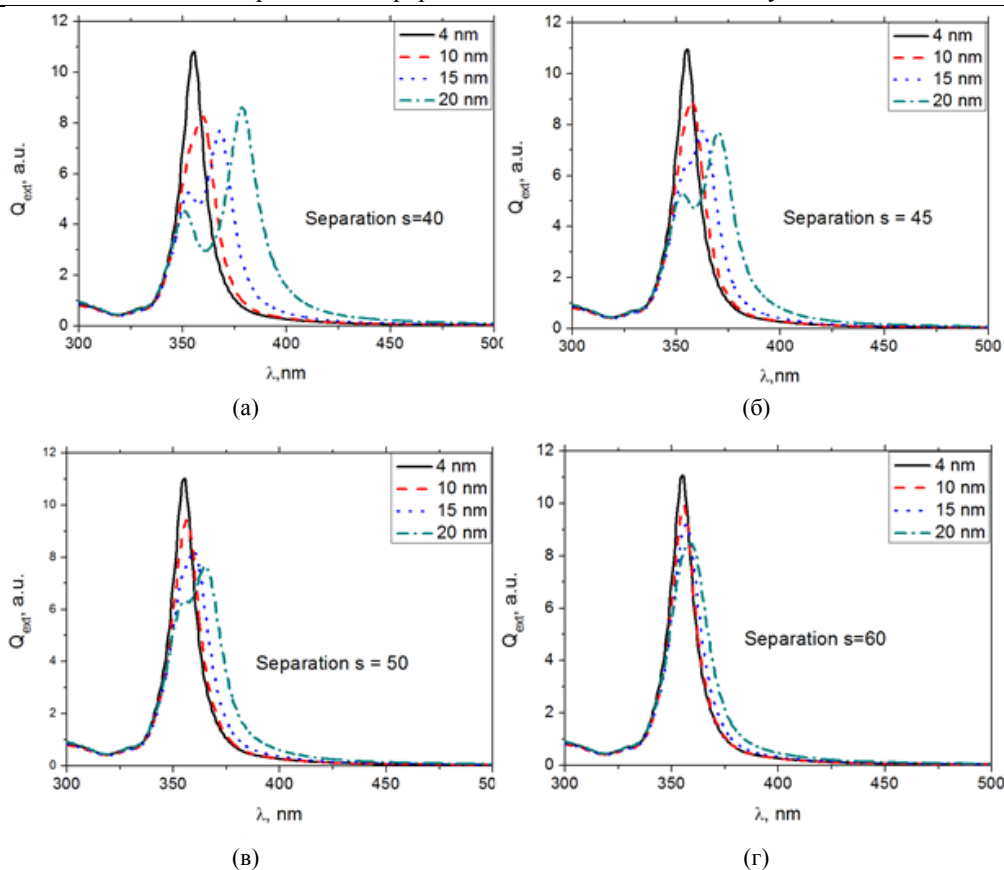


Рис. 9. Спектри підсилення внутрішнього поля для чотирьох срібних наночастинок з різними співвідношеннями радіусу при фіксованому відцентровому центрі: (а) -  $s = 40$  нм, (б) -  $s = 45$  нм, (в) -  $s = 50$  нм, (г) -  $s = 60$  нм. Радіус меншої наночастинки змінюється, а розбір більшої наночастинки зберігається постійним на рівні 20 нм.

Для малої різниці розмірів або великих міжчастинкових відстаней спостерігаються максимуми підвищеного інтенсивності поля. Для більшості геометричних полів максимум підсилення поля перевищує значення для ізольованої НЧ срібла, за винятком димерів із малим співвідношенням радіусу або великим інтервалом між частинками. Найбільші максимуми підсилення поля спостерігаються при малих інтервалах та великих розмірах.

#### Рохрахунок спектрів екстинкції фрактальних кластерів.

Загальний випадок сферичної взаємодії НЧ - фрактальні кластери. Оскільки фрактальні кластери характеризуються локальною анізотропією кожної частинки середовища, компенсація доповнень до локального поля (включаючи домінуючий вклад у навколишнє середовище) не відбувається. Це призводить до виникнення сильних локальних електромагнітних полів, які можуть змінюватися в різних частинах фрактального кластера (поле флуктуації) [20]. Локальні поля, в свою чергу, покращують оптичну чутли-

вість частинок, що відображаються в лінійних та нелінійних оптичних характеристиках фрактальних кластерів [21]. У результаті спектр екстинкції фрактальних кластерів істотно відрізняється від спектрів окремих не взаємодіючих НЧ.

*Механізми росту фрактальних кластерів*

Існують дві найпоширеніші моделі росту фрактальних кластерів: частинка–кластер [22, 23] та кластер–кластер [24, 25]. Моделювання росту агрегату може відбуватись у двох- або тривимірному просторі та, залежно від вибраного методу росту, на дискретній ґратці або у неперервному просторі. Ці механізми утворення фракталів дозволяють генерувати як моно-, так і полідисперсні кластери.

Найбільш широко використовують метод агрегації, обмеженої дифузією (АОД) [22, 26] (модель росту частинка–кластер). Він полягає у тому, що ріст фракталу відбувається приєднанням до зародка частинки, що випадково блукає у просторі, до зародка. Зародком виступає нерухома частинка та приєднані до неї інші частинки. Блукаюча частинка генерується у деякому околі від зародку, і випадковим чином здійснює свій рух. Якщо частинка віддаляється на значну відстань, то вона виключається з розрахунку і генерується нова. Така процедура дозволяє позбутись сильно віддалених частинок, ймовірність повернення яких до зародка є малою. У випадку контакту частинки зі зародком, частинка нерухомо приєднується до нього, і після цього генерується нова частинка.

Інша модель агрегації кластера, яка називається кластер–кластер агрегація [22, 24], допускає рух усіх частинок. Ця модель дозволяє досягти меншої фрактальної розмірності ніж АОД. Механізм росту полягає у наступному. На початковій стадії утворення фракталу, об'єм простору випадково заповнюється кульками. Після цього відбувається випадкове блукання. При контакті цих частин фракталу, як і в попередній моделі, жорстко об'єднуються та продовжують свій рух. Агрегація відбувається до утворення єдиного кластера. Оскільки простір є обмежений, то на його краях накладаються граничні умови: при виході частинки за межі визначеного простору з протилежної сторони з'являється тотожна частинка. Для моделі кластер–кластер встановлено, що фрактальна розмірність кластерів залежить від початкової концентрації частинок і не залежить від їхнього розміру та швидкості [22].

*Спектри фрактальних кластерів.*

На рис. 10,а показано змодельований фрактальний кластер із 1000 полідисперсних НЧ. Моделювання проводилось в моделі "кластер-кластер", що відповідає природному росту фрактальних агрегатів в золях. Радіус НЧ розподілений за нормальним розподілом з середнім значенням 5 нм та дисперсією 1 нм. Розрахований спектр екстинкції НЧ, які утворюють фрактальний кластер зображений на рис. 10,б.

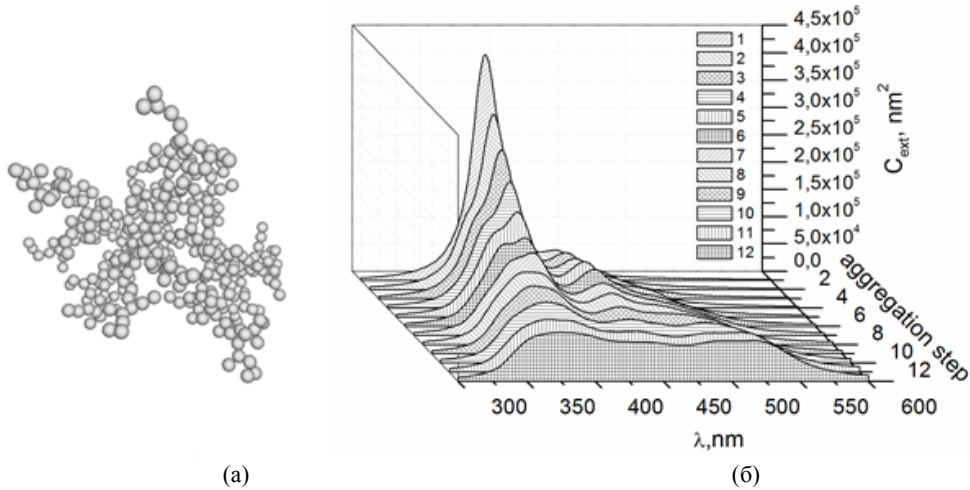


Рис. 10. фрактальний кластер, симульований у моделю "кластер-кластер"(а) та спектри екстинкції наночастинок на різних стадіях (крива 1-12) формування фрактального кластеру (б).

Рис. 10,б представляє собою зміну (динаміку) спектрів перерізу екстинкції на етапах росту фракталів. Крива 1 показує спектр незваємодіючих часток, крива 2-11 – спектри кластерів з збільшенням кількості частинок відповідно, крива 12 показує спектр фрактальних кластерів з усіма об'єднаними НЧ.

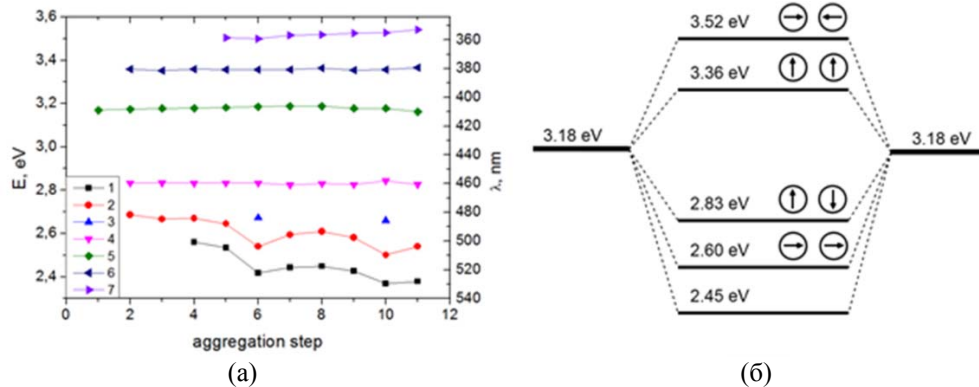


Рис. 11. Спектральне положення компонентів на різних стадіях формування кластерів (а). Цифри на горизонтальній осі відповідають номерам кривих на рис. 5. Схема гібридизації плазмових мод у фрактальному кластері (б).

Аналіз спектрів методом похідної спектроскопії виявив число спектральних компонентів (пікових функцій) в кластері (рис. 11, а). Показано, що кількість спектральних компонентів зростає зі збільшенням числа НЧ в фрактальному кластері на різних етапах формування кластерів.

На спектрі незваємодіючих НЧ (етап агрегації 1) можна спостерігати одну смугу з максимумом 3,18 еВ (крива 5 на рис. 11 ,а). Спектри початкових етапів формування кластерів (етапи агрегації 2 і 3) показують додаткові три смуги з максимумом при 2,60, 2,83

та 3,36 еВ (криві 2, 4, 6 на рис. 11,а)) На пізніх стадіях агрегації присутні додаткові смуги на рівні 2,45 і 3,52 еВ (криві 1, 7 на рис. 11,а).

Рис. 11,а показує, що спектральне положення компонента в спектрах не залежить від ступеня агрегації. Для більшості компонентів енергія смуги істотно не змінюється на різних етапах формування кластерів. Для компонентів низької енергії (крива 1, 2 на рис. 6,а) спостерігається великий зсув в довгохвильову область зі зростанням кластера, а для компонентів високої енергії (крива 6, 7 на рис. 11,а) є маленький зсув в короткохвильову область. Це явище пояснюється взаємодією великої кількості НЧ в кластері та відповідає раніше отриманим результатам для простої системи димерів НЧ.

Різниця спектрів екстинкції фрактальних кластерів та невзаємодіючих спектрів показана на схемі гібридизації на рис. 11,б.

Низькі енергетичні смуги при 2.60 і 2.83еВ можуть бути пов'язані з обмежувачими орбіталями, що відповідають різним орієнтаціям взаємодіючих диполей. Високі енергетичні смуги на рівні 3,36 та 3,52еВ пов'язані з розпуском режимів плазмонів. Більше того, найбільш типовий енергетичний режим з'являється в кластерах з досить великою кількістю частинок (крива 7 на рис. 11,а). НЧ може спричинити розщеплення в енергетичних режимах, як показано схемою гібридизації (рис. 11,б). Діапазон низьких енергій при 2,45еВ не відповідає взаємодії дипольних режимів і може з'являтися при більш високих рівнях агрегації в результаті взаємодії високих порядків (квадрупольні, октупольні та ін.).

**Розрахунок гарячих точок у фрактальних структурах.** Доперколяційні плівки срібла з фрактальною структурою складаються з окремих НЧ металу, які з деяким наближенням можна апроксимувати сферою. Тому у полі хвилі світла такі НЧ ведуть себе як диполі. Фрактальний характер структури зумовлюватиме появу окремих областей, де напруженість поля, створюваного різними диполями, буде суттєво переважати поле у інших областях. Такі області називають гарячими точками.

Нами використано метод ДДА для розрахунку гарячих точок у доперколяційних плівках. На рис. 12,а показано АСМ-зображення топології поверхні доперколяційної плівки срібла з  $d_m = 5,7$  нм, на якій виділені окремі металічні НЧ різної величини та форми.

Для отримання моделі із зображення реальної плівки (рис. 12,а) здійснено апроксимацію реальної структури плівки сферичними НЧ. Для цього визначались координати центру НЧ (тобто її положення) та еквівалентний радіус.

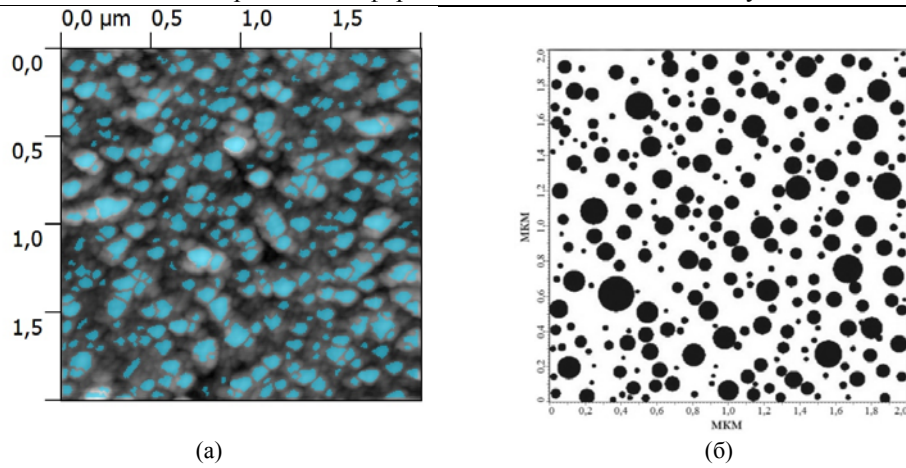


Рис. 12. АСМ-зображення плівки срібла  $d_m = 5,7$  нм (а), та апроксимація НЧ, що використана для розрахунку локального поля (б).

В результаті, отримувалась модельна структура (рис. 7,б), для якої розраховувалось електромагнітне поле, зумовлене дією зовнішнього поля, для точок за межами НЧ.

Оскільки кожна металева НЧ на рис. 7,б розглядається як кулька, то дипольний момент [27], який наводиться у ній зовнішнім локальним полем  $E_{j, \text{лок}}$  [28]:

$$p_j = \varepsilon_{m, \text{eff}} a^3 \frac{\varepsilon - \varepsilon_{m, \text{eff}}}{\varepsilon + 2\varepsilon_{m, \text{eff}}} E_{j, \text{лок}}, \quad (12)$$

де  $a$  – радіус НЧ,  $\varepsilon$  і  $\varepsilon_{m, \text{eff}}$  – діелектрична проникність срібла та ефективна проникність середовища, яка залежить від проникності підкладки та контактної площі з нею.

Локальне поле  $E_{j, \text{лок}}$  для  $j$ -го диполя складається з падаючого поля  $E_{j, \text{над}}$  та поля, створеного рештою  $N - 1$  диполів в місці  $j$ -го, тобто

$$E_{j, \text{лок}} = E_{j, \text{над}} + \sum_{k \neq j} E_{jk, \text{дип}}. \quad (13)$$

Співвідношення (13) дозволяє розрахувати поле за межами НЧ у будь-якій точці простору, зображеного на рис. 12,б.

Розраховані амплітуди електричного поля  $E$ , нормовані на модуль амплітуди зовнішнього поля ( $|E| / |E_{\text{над}}|$ ), для структури з рис. 12,б, показано на рис. 13.

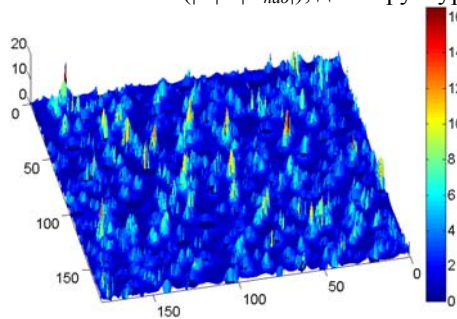


Рис. 13. Розраховані локальні поля за АСМ даними для плівки срібла  $d_m = 5,7$ .

З аналізу отриманих результатів випливає, що існують точки, у яких реєструється значне (у 10–16 разів) підсилення локального поля. Важливо зауважити, що частота збуджуючої хвилі відповідає частоті ППП  $\omega = \omega_p$ , що й приводить до локального підсилення поля [29].

Для детектування локальних полів у фрактальних метал-діелектричних наноструктурах необхідно трансформувати локальні поля у околі НЧ у ділянці далекого хвильового поля. Такою ж властивістю володіють нанорозмірні металічні частинки, які розглядають як оптичні антени [30].

Існування флуктуації поля приводить до зміни лінійних та нелінійних сприйнятливостей матеріалу, локалізованих в околі гарячих точок. Тому для їхнього детектування на металічну плівку наносився шар люмогену: вплив локальних полів на ймовірності випромінювальних та безвипромінювальних переходів люмогену зумовлюватиме зміну інтенсивності свічення, яку можна детектувати у дальньому полі методами люмінесцентної спектроскопії, люмінесцентної мікроскопії та КРС.

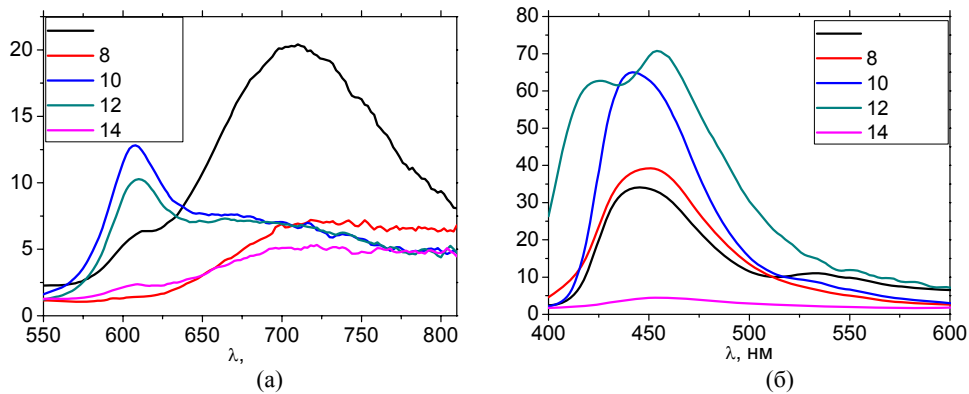


Рис. 14. Спектри люмінесценції помаранчево-червоного (а) та синьо-зеленого (б) люмогенів, нанесених на плівки срібла різних масових товщин.

Наявність плівок срібла приводить до зміни інтенсивності випромінювання максимумів (рис.14): суттєво зростає максимум при 608 нм для плівок срібла з масовою товщиною  $d_m = 10$  нм та 12 нм, решта змін не є систематичними. Ця ж тенденція зростання короткохвильового максимуму для плівок срібла з масовою товщиною  $d_m = 10$  нм та 12 нм спостерігається і для спектрів люмінесценції синьо-зеленого люмогену, які представлені на рис. 14.б. Спектр цього люмогену містить два максимуми при 446 та 710 нм.

Підсилення смуги для синьо-зеленого люмогену при 446 нм більш як у два рази пояснюють близькістю до частоти плазмонного резонансу для срібла [31-33]. Відсутність підсилення для довгохвильових максимумів обох люмогенів пояснено суттєвим поглинанням плівки у цій області спектра.

Зміна спектрів люмінесценції при нанесенні їх на доперколяційні плівки срібла пов'язано з впливом локальних полів на ймовірності випромінювальних та безвипромінювальних переходів у молекулах люмінофорів, локалізованих в околі гарячих точок. Зростання ймовірності випромінювальних переходів під дією локального поля, що виникає у фрактальній структурі, зумовлює більш інтенсивне свічення молекул люмінофору.



Подібні результати отримані при вивченні КРС світла [34]. Встановлено, що сигнал КРС зростає від  $\sim 10$  фотовідліків з фотопомножувача за секунду до  $\sim 10^5$  відліків (рис. 15). Отже, наявність срібної плівки зумовлює суттєве зростання вібраційних максимумів люмогену, що пов'язано з впливом локальних полів на ефективний перетин комбінаційного розсіяння.

Методом люмінесцентної мікроскопії встановлено просторовий розподіл локальних полів. На рис. 15,б представлено мікроскопічне зображення плівки Ag масовою товщиною  $d_m = 12$  нм з нанесеним помаранчево-червоним люмогеном.

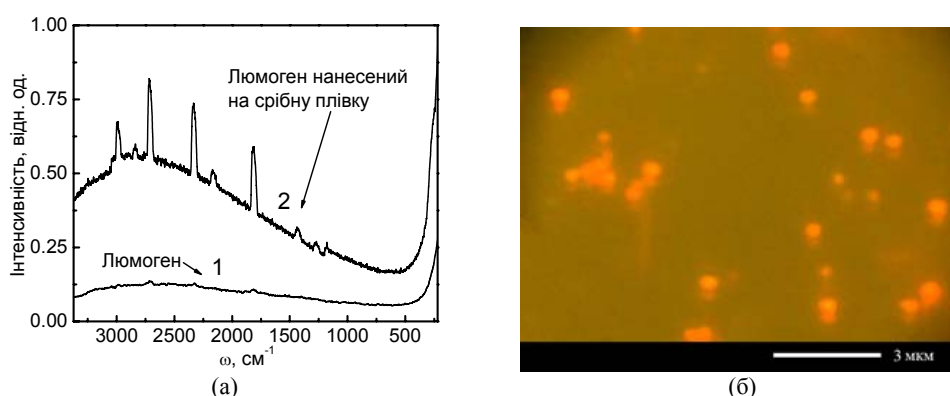


Рис. 15. Спектри КРС помаранчево-червоного люмогену, нанесеного на підкладку (крива 1) та на срібну плівку (крива 2) (а). Люмінесцентне зображення плівки срібла  $d_m = 12$  нм з нанесеним помаранчево-червоним люмогеном (б).

З аналізу зображення видно, що на фоні незначного свічення реєструються яскраві області розміром 600–800 нм, які відсутні у випадку люмогену без срібної плівки. Спектральний склад свічення яскравих ділянок відрізняється від свічення фону. Зауважимо, що яскраві ділянки простежуються візуально в разі опромінення люмогену на срібній плівці під час вимірювання спектрів КРС.

#### СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Болеста І. Обчислювальні методи у плазмоніці. 1. Теорія Мі та квазістатичне наближення / І. Болеста, А. Демчук, О. Кушнір, І. Колич // Електроніка та інформаційні технології. – 2018. – Вип. 9. – С. 3-23.
2. Lal S. Nanoshell-enabled photothermal cancer therapy: Impending clinical impact / S. Lal, S. E. Clare, N. J. Halas // Accounts Chem. Res. – 2008. – V. 41. – p. 1842–1851.
3. Hage J. I. Scattering from arbitrarily shaped particles - theory and experiment / J. I. Hage, J. M. Greenberg, R. T. Wang // Appl. Opt. – 1991. – V. 30. – pp. 1141-1152.
4. Purcell P. C. Scattering and adsorption of light by nonspherical dielectric grains / P. C. Purcell // Astrophys. J. – 1973. – V. 186. – pp. 705-714.
5. Liao H. Biomedical applications of plasmon resonant metal nanoparticles / H. Liao, C. L. Nehl, J. H. Hafner // Nanomedicine. – 2006. – V. 1. – pp. 201-208.

6. *Atwater P. A.* Plasmonics for improved photovoltaic devices / P. A. Atwater // *Nat. Mater.* – 2010. – V. 9. – p. 205–213.
7. *Венгер Є.Ф.* Оптика малих частинок і дисперсних середовищ / Є.Ф. Венгер, А.В. Гончаренко, Л.М. Дмитрук. – Київ: Наукова думка, 1999. – 348 с.
8. *Liz-Marzan L. M.* Nanometals: formation and color / L. M. Liz-Marzan // *Materials today.* – 2004. – V. 7. – pp. 26-31.
9. *Мейкляр П. В.* Скрытое фотографическое изображений / П. В. Мейкляр // *Успехи Физических Наук.* – 1949. – Т. 38. – С. 43-76.
10. *Kaufman A.* Volume graphics /A. Kaufman, D. Cohen, R. Yagel // *IEEE Computer.* – 1993. – V. 26. – p. 51-64.
11. *Zhang H.* Mesh generation for voxel-based objects / H. Zhang. – West Virginia: University Morgantown Press, 2005. – 122 с.
12. *Демчук А.* Поверхневий плазмонний резонанс у наночастинках довільної форми / А. Демчук // *Електроніка та інформаційні технології.* 2017. В. 7. – С. 13-19.
13. *Глауберман А. Е.* Об одной модели образования X-центров в щелочно-галогидных кристаллах / А. Е. Глауберман // *Физ. тв. тела.* – 1968. – Т. 10. – С. 935-937.
14. *Непийко С. А.* Физические свойства малых металлических частиц/ С. А. Непийко. – Київ: Наукова думка, 1985. – 246 с.
15. *Нагаев Э. Л.* Малые металлические частицы / Э. Л. Нагаев // *Успехи физических наук.* –1992. –Т. 162. – С. 50-124.
16. *Atwater H. A.* Plasmonics for improved photovoltaic devices / H. A. Atwater // *Nat. Mater.* – 2010. – V. 9. – pp. 205-213,
17. *Климов В.В.* Наноплазмоника / В.В. Климов. – Москва: Физматлит, 2010. – 480 с.
18. *Майер С.А.* Плазмоника: теория и приложения / С.А. Майер. – Москва-Ижевск: НИЦ "Регулярная и хаотическая динамика", 2011. – 296 с.
19. *Stockman M. I.* Nanoplasmonics: past, present, and glimpse into future / M. I. Stockman // *Opt. Exp.* – 2011. – V. 19. – pp. 22029-22106.
20. *Yezhelyev M. V.* Emerging use of nanoparticles in diagnosis and treatment of breast cancer / M. V. Yezhelyev, X. Gao, A. Al-Haji, S. Nie та S. M. O'Regan // *The Lancet Oncol.* – 2006. – V. 7. – pp. 657-667.
21. *Brigger I.* Nanoparticles in cancer therapy and diagnosis / I. Brigger, C. Dubernet та P. Couvreur // *Adv. Drug Deliv. Rev.* – 2002. – V. 54. – pp. 631-651.
22. *Witten T.A.* Diffusion-limited aggregation, a kinetic critical phenomenon / T.A. Witten, L.M. Sander // *Phys. Rev. Lett.* – 1981. – Vol. 47, N. 19. – P. 1400–1403.
23. *Karpov S.V.* Simulation of the growth of nanoparticle aggregates reproducing their natural structure in disperse systems / S.V. Karpov, V.S. Gerasimov, I.L. Isaev, A.V. Obushchenko // *Colloid Journal.* – 2006. – Vol. 68, N. 4. – P.441–450.
24. *Жульен Р.* Фрактальные агрегаты / Р. Жульен // *УФН.* – 1989. – Т. 157, №2. – с. 339–357.
25. *Гулд Х.* Компьютерное моделирование в физике: в 2-х частях. / Х. Гулд, Я. Тобочник – Москва: Мир, 1990. – Ч. 1 – 349 с., Ч. 2 – 400 с.
26. *Meakin P.* Formation of fractal clusters and networks by irreversible diffusion-limited aggregation / P. Meakin // *Phys. Rev. Lett.* – 1983. – Vol. 51, N. 13. – P. 1119–1122.

27. *Карпов С.В.* Оптические и фотофизические свойства фрактально-структурированных золей металлов / С.В. Карпов, В.В. Слабко. – Новосибирск: СО РАН, 2003, – 265 с.
28. *Борен К.* Поглощение и рассеяние света малыми частицами / К. Борен, Д. Хафмен // М.: Мир, 1986, – 664 с.
29. *Дмитрук Н.Л.* Поверхностные поляритоны в полупроводниках и диэлектриках / Н.Л. Дмитрук, В.Г. Литовченко, В.Л. Стрижевский. – Киев: Наукова думка, 1989, – 375 с.
30. *Barnes W.L.* Surface plasmon subwavelength optics / W.L. Barnes, A. Dereux T.W. Ebbesen // Nature. – 2003. – Vol. 424. – P. 824–830.
31. *Ландау Л. Д.* Электродинамика сплошных сред / Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. – Москва: Наука, 1982, – 621 с.
32. *Fendler J. H.* Photochemical solar energy conversion. An assessment of scientific accomplishments / J. H. Fendler // J. Phys. Chem. – 1985. – V. 89. – pp. 2730-2740.
33. *Карпов С.В.* Оптические и фотофизические свойства фрактально-структурированных золей металлов / С.В. Карпов, В.В. Слабко. – Новосибирск: СО РАН, 2003, – 265 с.
34. *Bolesta I. M.* Local fields in nanostructured silver films / I. M. Bolesta, I. I. Kolych, A. A. Kushnir, I. D. Karbovnyk, J. M. Collins, R. V. Gamernyk, A. P. Luchechko, S. V. Ryk-hlyuk // J. of Nanophotonics. – 2014. – Vol. 8. – P. 083087 (8).

## CALCULATION METHODS AT THE PLASMONIC. 2. DISCRETE-DIPOLE APPROXIMATION METHOD

**I. Bolesta, A. Demchuk, O. Kushnir, I. Kolych**

*Ivan Franko National University of Lviv,  
Tarnavskogo Str. 107, UA – 79017 Lviv, Ukraine.  
[bolesta@lnu.edu.ua](mailto:bolesta@lnu.edu.ua)*

In this section we consider a method by which one can simulate a much larger class of plasmonic structures. The method of discrete-dipole approximation, or simply a method of discrete dipoles, as is clear from the title, represents any structure in the form of a collection of small particles that behave like dipoles. It is a direct consequence of the quasi-static approximation, that is, if the structure is larger than the wavelength of light, you can always break it into elements, each of which will be smaller. These elements will behave like dipoles, and to determine the properties of the structure, it is necessary to calculate the interaction of each dipole with the inverse field and with the field of all the dipoles of the structure. This allows to simulate the flow of any complexity, to calculate the interaction of the structure with the elements of the structure and with the external field, which is not available for other models.

This method has essential features that often interfere with the practice of modeling any structures. First, this is the complexity and ambiguity of breaking the volume of the structure into dipole elements. Secondly, it requires a large number of computations. Therefore, for the effective simulation, some optimizations, such as, for example, the parallelization of computations must be implemented. The review shows solutions to these problems and examples of numerous experiments.

Also, here are presented options for using the method tested by the authors. By means of the discrete-dipole approximation method, optical responses of particles of various shapes are modelled. The particles of a spherical shape show an error in the method, which depends on the partition of the figure on the dipole. The method allows you to calculate the effect on the optical feedback of the interaction between the timing. The review shows the results of such calculations, both for a pair of particles, and for the clusters of which they are composed. Also, with the aid of the discrete-dipole approximation method, a field in the vicinity of nanoparticles for a real structure is calculated. The calculation showed the existence of a local amplification of the field – “hot spots”. Their existence is confirmed by the experiment.

*Key words:* plasmonic, modeling, the method of discrete dipoles, local fields, hot spots, fractal clusters, nanoparticles.

*Стаття: надійшла до редакції* 01.10.2018,

*доопрацьована* 08.10.2018,

*прийнята до друку* 10.10.2018.