

ОГЛЯДОВА СТАТТЯ

УДК 530.1, 539, 535.015

ОБЧИСЛЮВАЛЬНІ МЕТОДИ У ПЛАЗМОНІЦІ. 1. ТЕОРІЯ МІ ТА КВАЗІСТАТИЧНЕ НАБЛИЖЕННЯ

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*

Наведено частину огляду обчислюваних методів, які активно використовують у задачах плазмоніки. Описано спосіб урахування за допомогою моделі Друде під час обчислень розмірного ефекту, який впливає на діелектричну проникність металів за надмалих розмірів. Для металевих частинок, близьких за формою до сферичних та взаємодією між якими можна знехтувати, запропоновано використовувати теорію Мі. З метою демонстрації можливостей таких розрахунків відображено спосіб визначення розподілу за розмірами металевих частинок у золях за їхніми оптичними спектрами. Для частинок металів, розміри яких є меншими від довжини хвилі світла, оптичні спектри можна розраховувати з використанням квазістатичного наближення. Це наближення не обмежується лише сферичною формою, однак найбільш застосовними є наведені формули для частинок еліптичної форми. Залежно від форми частинок змінюються оптичні спектри. З'ясовано, як з вигляду оптичних спектрів можна оцінити параметри форми частинок металів. Виконано порівняння результатів розрахунків з даними, отриманими атомно-силовою мікроскопією.

Ключові слова: моделювання, плазмоніка, теорія Мі, квазістатичне наближення, модель Друде.

Останнім десятиріччям інтенсивно розвивається новий напрям електроніки – нано-плазмоніка, який ґрунтується на ефектах, пов'язаних з коливанням вільних електронів у металевих наноструктурах та на межі між металом і діелектриком. Особливість нано-плазмоніки полягає у тому, що вона суміщає нанометрові розміри елементів з оптичними частотами їхнього функціонування. Схематично місце плазмоніки у структурі сучасної електроніки відображено на рис. 1.

Актуальність дослідження фізичних закономірностей формування нанорозмірних метал-діелектричних композитів та плазмонних і електронних ефектів, що простежуються під час їхньої взаємодії з електромагнітним випромінюванням, зумовлена широким використанням таких структур і неповнотою даних про плазмонні та електронні процеси в цих матеріалах. Уже нині на плазмонних структурах створюються плазмонні та фотонні кристали, просторові фільтри, логічні елементи, хвилеводні та випромінювальні структури, нанoантиени, супер- та гіперлінзи на основі метаматеріалів, які дають змогу реалізувати нанорозмірну оптичну літографію [1].

Особливо перспективними та важливими є застосування плазмонних ефектів у наночастинках (НЧ) для лікування раку [2–4], для створення пристроїв перетворення сонячної енергії в електричну та плазмонних процесорів [5, 6].

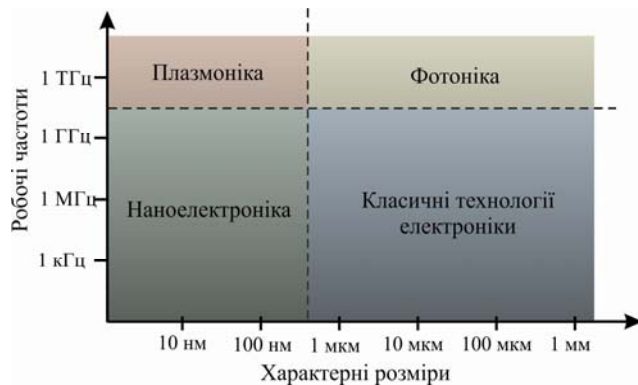


Рис. 1. Місце плазмоніки у структурі сучасної електроніки в координатах робоча частота–розміри елементів схеми.

Розроблена у 80-х роках ХХ ст. технологія отримання вільних металевих кластерів ґрунтується на адіабатичному розширенні газу з парами металу під час проходження ним вузького сопла: різке охолодження в разі адіабатичного розширення газу зумовлює “конденсацію” атомів металу в “краплі”, тобто утворення кластерів з різною кількістю атомів [7].

У сучасній технології виготовлення плазмонних матеріалів розглядають два основні підходи – знизу–уверх (bottom-up) та зверху–вниз (top-down). Перший з них ґрунтується на синтезі наночастинок додаванням до зародка одиничних атомів, тоді як другий – на екстракції (виділенні) наночастинок з макроскопічного зразка. Також використовують методи, які є комбінацією цих двох.

Найбільше поширені методи, що належать до класу знизу–уверх, ґрунтуються на хімічних реакціях у твердому тілі: термічному розкладі солей металів та фотохімічних реакціях з участю халькогенідів срібла, які супроводжуються утворенням зародків металічної фази.

Подальше формування наночастинок відбувається приєднанням атомів до зародків та/або спіканням (злипанням) окремих зародків. Розмір наночастинок залежить від умов термічного відпалу і може змінюватись у діапазоні від 1 до 100 нм.

Інший метод формування наночастинок полягає в осадженні з колоїдних розчинів [8]. Він ґрунтується на хімічній реакції між компонентами розчину, яка переривається в певний момент часу. Цим методом можна отримати кластери розміром від 1 до 100 нм. Вони можуть довго існувати в рідкій фазі (тобто не осаджуватись та не коагулювати) завдяки слабким міжкластерним взаємодіям, зарядовому відштовхуванню та пасивації поверхні.

Для отримання металевих наночастинок відновленням з солей останніми роками використовують мікроемulsії вода–олія, які формують так звані зворотні міцели [9]. У цьому випадку краплини води (розчинника) нанометрових розмірів, які є дисоційованими в олійній (органічній) фазі й стабілізовані поверхнево-активними речовинами, відіграють роль мікрореакторів для синтезу наночастинок. Отже, розмір крапель є природним мірилом для розміру наночастинок. Зазначимо, що залежно від концентрації

поверхнево-активних речовин, рН та інших чинників міцели можуть змінювати свою форму від сферичної до форми наноциліндра певної довжини, що дає змогу отримувати частинки різної форми.

Ізольовані наночастинки металів отримують також випаровуванням металу за контрольованої температури з подальшою його конденсацією на холодній поверхні [8]. Такі процеси є в основі газового синтезу наночастинок. Газофазовий синтез дає змогу отримувати частинки з діаметром від двох до кількох сотень нанометрів. Для отримання кластерів з меншою кількістю атомів (від декількох до сотні атомів) використовують час-простотну мас-спектрометрію [8].

Типовий приклад технології зверху–вниз ґрунтується на тривимірному обробленні металів за допомогою сфокусованих іонних пучків [10]. Його суть полягає у тому, що сфокусований іонний пучок модифікує властивості матеріалу (унаслідок порушення хімічних зв'язків та структури) з просторовим розділенням, яке не перевищує 5 нм, і глибиною до ~10 мкм. Після цього модифіковані ділянки мішені виводять з поверхні, відповідно, на ній залишаються наночастинки та/або наноструктури довільної форми й складності.

Розроблено методи отримання наночастинок з використанням електронно-променевої та іонно-променевої літографії.

Одними з найбільш перспективних матеріалів плазмоніки є нанорозмірні метал-діелектричні композити, які мають фрактальну структуру. До них належать, зокрема, доперколяційні ультратонкі плівки коштовних металів (Ag, Au), які містять провідну (кластери металу) та діелектричну (порожнини) фази. Оскільки плазмонний відгук матеріалу визначений, передусім, розмірами та формою металевих частинок, а також структурою інтерфейсу між наночастиною та матрицею, то для його ефективного керування необхідно встановити взаємозв'язок між ними. Узгодження розрахованих спектрів з експериментальними дає змогу визначати параметри нанокompозитів. Проте величезна кількість параметрів, які впливають на властивості плазмонних матеріалів, та структурні розміри елементів суттєво ускладнюють експериментальне дослідження. Тому на перший план виходять методи комп'ютерного моделювання, які дають змогу за порівняно короткий термін дослідити матеріали з різними властивостями, пояснити та часто передбачити експериментальні результати. Є низка перевірених моделей, які дають правильні результати для матеріалів плазмоніки. Саме їх і розглянемо далі.

Модель Друде–Зоммерфельда. В оптичному діапазоні частот властивості металів можна зрозуміти на основі плазменної моделі, або моделі вільних електронів [11–13], у якій уважають, що електрони металу – це газ вільних електронів з концентрацією n , що рухаються відносно нерухомих іонних остовів кристалічної ґратки. Ділянка застосування цієї моделі для лужних металів досягає ультрафіолетового діапазону, тоді як для коштовних металів (золото, срібло) міжзонні переходи проходять уже у видимій ділянці, що обмежує застосування простої плазменної моделі. Неоднорідності потенціалу ґратки та електрон-електронні взаємодії у межах цього підходу не враховують, натомість замість маси вільних електронів уводять ефективну масу електрона m^* (модель квазівільних електронів).

Вираз для відносної діелектричної проникності газу вільних електронів має вигляд [13]

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_{pl}^2}{(\omega^2 + i\gamma\omega)}, \quad (1)$$

де $\omega_{pl}^2 = 4\pi n e^2 / m^*$ – плазмонна частота газу вільних електронів.

Дійсна та уявна частини відносної комплексної діелектричної проникності $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$ визначені співвідношеннями

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 - \frac{\omega_{pl}^2 \tau^2}{(1 + \omega^2 \tau^2)}, \quad (2)$$

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{\omega_{pl}^2 \tau^2}{\omega(1 + \omega^2 \tau^2)}, \quad (3)$$

де враховано, що $\gamma = 1/\tau$. За частот $\omega < \omega_{pl}$ метали зберігають свої властивості поглинання. Для близьких до ω_{pl} частот добуток $\omega\tau \gg 1$, що призводить до малого поглинання. У цьому частотному діапазоні $\varepsilon(\omega)$ є дійсною величиною:

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_{pl}^2}{\omega^2}, \quad (4)$$

яка може характеризувати діелектричну проникність газу вільних електронів.

Зазначимо, що поведінка кошовних металів у частотному діапазоні $\omega < \omega_{pl}$ повністю змінюється через міжзонні переходи, що призводить до збільшення уявної частини діелектричної проникності ε_2 . Для них необхідне ускладнення цієї моделі в ділянці $\omega > \omega_{pl}$ (де відгук, зумовлений вільними s -електронами), бо близька до поверхні Фермі заповнена d -зона зумовлює високу поляризацію навколишнього середовища [14].

Цю залишкову поляризацію, зумовлену додатним фоном іонних остовів, можна описати додаванням доданка, що відображає поляризацію, зумовлену вільними електронами. Цей ефект описує, очевидно, діелектрична стала (зазвичай $1 \leq \varepsilon_\infty \leq 10$), тому можна записати

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty - \frac{\omega_{pl}^2}{\omega^2 + i\gamma\omega}. \quad (5)$$

Порівнянням діелектричної проникності за формулою (5) з експериментально визначеними даними для золота та срібла [15] можна визначити діапазон її застосування. Для золота цей спектральний діапазон становить до 2 еВ, для срібла ж модель задовільно описує діелектричну проникність до енергій $\sim 3,5$ еВ. Відхилення експериментальних значень діелектричної проникності виникає завдяки міжзонним переходам [14, 16], що призводить до зростання ε_2 . Застосування моделі вільних електронів у цьому діапазоні стає неможливим без додаткових поправок.

У випадку малих металевих НЧ простежується залежність діелектричної проникності від розмірів НЧ. Це зумовлено зменшенням середньої довжини вільного пробігу електрона внаслідок його зіткнення з поверхнею частинки. Відповідно, стала загасання теорії Друде, яка обернено пропорційна до часу між зіткненнями електронів провідності, збільшується [17].

Під час розгляду розмірних ефектів розрізняють внутрішні й зовнішні [18]. Внутрішні ефекти пов'язані з загасанням коливань електронів: під час збудження поверхне-

вих плазмонів рух електронів загасає через розсіювання на йонних остовах та на межі з поверхнею. Загасання для електронних коливань виражає формула [19]

$$\gamma = \gamma_0 + Av_F / R. \tag{6}$$

Перший доданок (γ_0) описує загасання внаслідок розсіювання на йонних остовах. Він не залежить від розміру та за порядком $\gamma_0 = v_F/l_\infty$, де v_F – Фермі швидкість електронів; l_∞ – середня довжина вільного пробігу електронів. Цей доданок залежить тільки від природи металу та його кристалічної ґратки. Для срібла $v_F = 1,39 \times 10^6$ м/с, $l_\infty = 52$ нм, тому $\gamma_0 = 2,6 \times 10^{13}$ с⁻¹ [20].

Другий доданок у формулі (6) описує розмірний ефект $\epsilon(\omega)$. Кількість електронів, що розсіюються у приповерхневій ділянці НЧ, залежить від швидкості: чим більша швидкість осцилювальних електронів (що близька до швидкості Фермі), тим більше розсіювання електронів об поверхню під час їхнього руху (тобто більша товщина приповерхневої ділянки). Одночасно зі збільшенням розмірів НЧ частка електронів у приповерхневій ділянці зменшується, а отже, зменшується загальне загасання. Як бачимо, поверхневе загасання є пропорційним до швидкості Фермі в металі й обернено пропорційним до радіуса НЧ. Константа A – це залежна від матеріалу НЧ стала, яка враховує особливості поверхні розсіювання: дефектності граней, покриття поверхні, деформації тощо [17, 21]. Її, зазвичай, розглядають як феноменологічний параметр. Значення параметра A є в межах від 0,25 (для вільних частинок у вакуумі) до 3,6, коли частинки перебувають у діелектричному середовищі [22].

Відомо, що зі збільшенням сталої загасання γ зменшується інтенсивність і зростає ширина смуги резонансу лінійного осцилятора [18, 21]. Одночасно вплив γ на резонансну частоту є незначним: простежується невеликий зсув частоти у довгохвильову ділянку.

На рис. 2 показано розраховані за формулою (6) внески в загальний коефіцієнт γ доданка Av_F/R для срібла для різних значень A . Значення $\gamma_0 = 2,6 \cdot 10^{13}$ с⁻¹ вважають однаковим для НЧ різних радіусів.

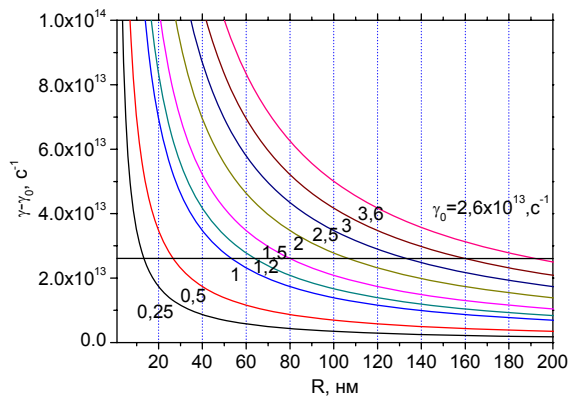


Рис. 2. Порівняння внеску γ_0 та Av_F/R у діелектричну проникність ϵ срібла для різних значень A , які позначені цифрами біля відповідних кривих.

З порівняння кривих рис. 2 випливає, що у випадку малих радіусів НЧ ($R < 10$ нм) внесок доданка Av_F/R є важливим навіть для малих значень A . Зі збільшенням A його внесок доданка Av_F/R є суттєвим і для частинок більших розмірів.

Теорія Мі. Найбільш поширені матеріали плазмоніки складаються з сукупності металевих наночастинок у діелектричному середовищі. Для розрахунку спектрів екстинк-

ції сферичних наночастинок металу в діелектричному середовищі широко використовують теорію Мі [16, 23]. У ній уважають, що положення частинок у середовищі є випадковим. Відповідно, фази хвиль, розсіяних окремими частинками, є некорельованими, тобто відбувається некогерентне розсіяння. Використання цієї теорії можливе у випадку частинок, що не взаємодіють, тобто якщо відстані між частинками є суттєво більшими, ніж їхній розмір. У цьому разі вважають, що всі частинки мають однаковий склад та розміри. За таких наближень повна інтенсивність світла, розсіяного скупченням (ансамблем) частинок, дорівнює сумі інтенсивностей світла, розсіяного окремими частинками.

Розрахунок спектрів у межах теорії Мі полягає в обчисленні екстинкції (поглинання + розсіяння) плоскої лінійно поляризованої монохроматичної хвилі, описуваної часо-вою залежністю вигляду $\exp(-i\omega t)$, на сфері радіусом r , яка розміщена в однорідному, ізотропному і непоглинальному середовищі. Підхід, який використовують у теорії Мі, ґрунтується на розкладі внутрішнього поля сфери та розсіяного нею поля в ряди з нормальних мод [16, 23].

К. Борен і Д. Хафмен уперше отримали вирази для ефективного перерізу екстинкції $C_{ext}(\lambda, r)$, розсіяння $C_{sca}(\lambda, r)$ та поглинання $C_{abs}(\lambda, r)$ в теорії Мі для кульки радіусом r , які визначають зі співвідношень [16]

$$C_{ext}(\lambda, r) = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) \operatorname{Re}(a_n + b_n), \quad (7)$$

$$C_{sca}(\lambda, r) = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) (|a_n|^2 + |b_n|^2), \quad (8)$$

$$C_{abs}(\lambda, r) = C_{ext}(\lambda, r) - C_{sca}(\lambda, r), \quad (9)$$

де $k = 2\pi/\lambda$. Коефіцієнти a_n та b_n задані рівняннями

$$a_n = \frac{m^2 j_n(x) [x j_n'(x)]' - j_n(x) [m x j_n'(mx)]'}{m^2 j_n(mx) [x h_n^{(1)}(x)]' - h_n^{(1)}(x) [m x j_n'(mx)]'}, \quad (10)$$

$$b_n = \frac{j_n(x) [x j_n'(x)]' - j_n(x) [m x j_n'(mx)]'}{j_n(mx) [x h_n^{(1)}(x)]' - h_n^{(1)}(x) [m x j_n'(mx)]'}, \quad (11)$$

де штрих означає похідну за аргументом; $j_n(x)$ та $h_n^{(1)}(x)$ – сферичні функції Бесселя та Ганкеля, відповідно; $x = kr$ – дифракційний параметр, який є добутком модуля хвильового вектора на радіус НЧ; $m^2 = \varepsilon / \varepsilon_m$ – відносна комплексна діелектрична проникність матеріалу частинки; ε_m – діелектрична проникність навколишнього середовища.

Коефіцієнти екстинкції, розсіяння та поглинання отримують з відповідних ефективних перерізів зі співвідношень

$$Q_{ext} = C_{ext} / S, \quad Q_{sca} = C_{sca} / S, \quad Q_{abs} = C_{abs} / S, \quad (12)$$

де S – площа перерізу НЧ у напрямі падіння світла. Для кулі радіусом r $S = \pi r^2$.

Коефіцієнти a_n і b_n у співвідношеннях (4)–(5) розраховують за допомогою використання рекурентних співвідношень функцій Бесселя

$$\psi_n'(x) = \psi_{n-1}(x) - \frac{n\psi_n(x)}{x}, \quad \xi_n'(x) = \xi_{n-1}(x) - \frac{n\xi_n(x)}{x}. \quad (13)$$

Знаходження ефективного перерізу екстинкції (7) з найменшою похибкою зводиться до підсумовування скінченної, проте достатньої великої кількості членів ряду N . З

іншого боку, за великої кількості членів ряду N нагромаджується значна похибка округлень, що спотворює результат. Отже, виникає проблема вибору оптимального значення N . Для вирішення цієї проблеми використано критерій, запропонований Кхаром [16], згідно з яким кількість членів N суми ряду визначають з виразу

$$N = x + 4x^{1/3} + 2, \tag{14}$$

де x – дифракційний параметр, використаний у формулах (10), (11).

На рис. 3 показано спектри екстинкції малих (2–8 нм) НЧ срібла, які розраховані без урахування та з урахуванням розмірного ефекту відносної діелектричної проникності металу. Приймали, що розмірний параметр для наведених спектрів $A = 0,75$ [16].

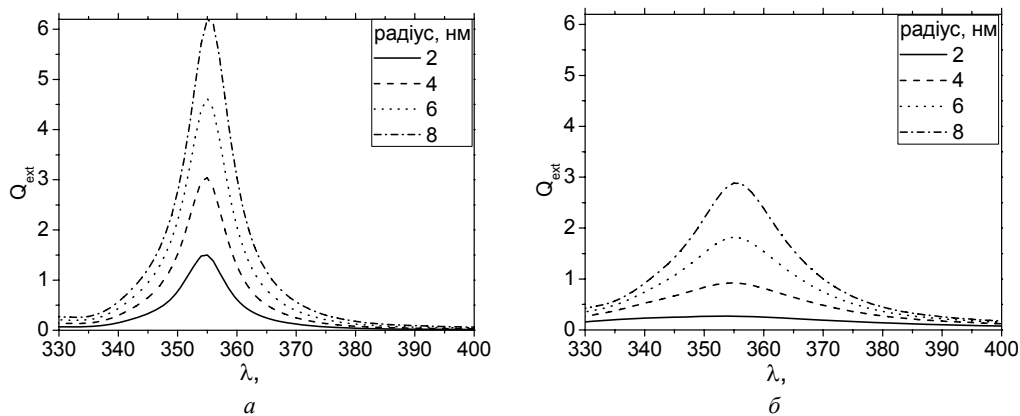


Рис. 3. Спектри екстинкції НЧ Ag малих розмірів, розраховані без урахування (а) та з урахуванням (б) розмірного ефекту відносної діелектричної проникності срібла.

З рис. 3 бачимо, що в цьому діапазоні радіусів спектри екстинкції – це симетричні смуги з максимумом при 355 нм, положення якого не залежить від розмірів НЧ і є однаковим у разі розрахунків з урахуванням та без урахування розмірної залежності ϵ . Урахування розмірного ефекту впливає на значення максимуму коефіцієнта екстинкції та півширину смуги.

З’ясовано, що півширина смуги екстинкції, розрахованої з урахуванням розмірного ефекту ϵ , є значно більшою і зменшується зі збільшенням радіуса НЧ. У цьому діапазоні радіусів півширина смуги екстинкції, розрахованої без урахування розмірної залежності ϵ , практично не залежить від радіуса НЧ.

Урахування розмірного ефекту зумовлює зменшення значення екстинкції в максимумі смуги, що узгоджується з літературними даними [16]. Для обох способів розрахунку значення екстинкції лінійно зростає зі збільшенням радіуса НЧ, однак швидкість зростання є різною (див. рис. 3, б).

Отже, з отриманих результатів випливає, що у випадку розрахунку спектрів екстинкції необхідно враховувати розмірний ефект коректним заданням розмірного параметра A .

На рис. 4 відображено розраховані спектри екстинкції для срібних та золотих НЧ різних радіусів з урахуванням розмірного ефекту (розмірний параметр $A = 0,75$ [16]).

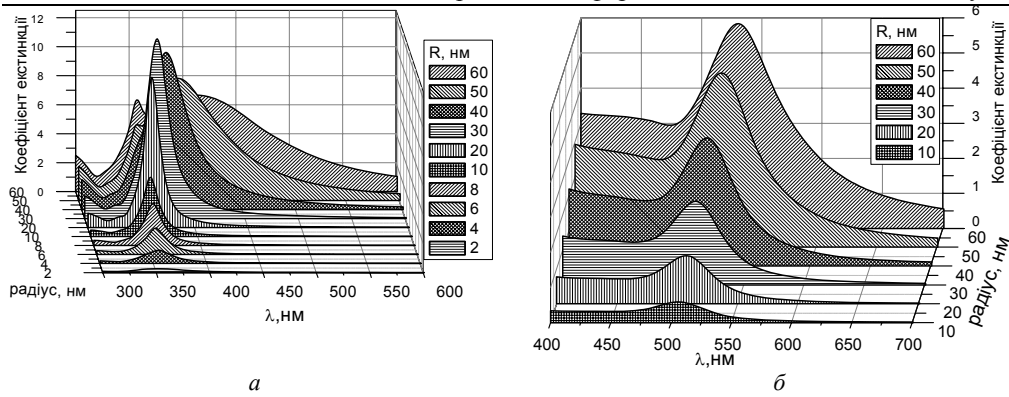


Рис. 4. Розраховані в рамках теорії Мі спектри екстинкції срібних (а) та золотих (б) НЧ з урахуванням розмірного ефекту $A = 0,75$.

З аналізу розрахованих спектрів випливає, що зі збільшенням розмірів НЧ простежується збільшення коефіцієнта екстинкції смуги поверхневого плазмонного резонансу (ППР), довгохвильове зміщення максимуму спектра з 355 до 414 нм та розширення смуги. У разі великих радіусів НЧ ($R > 50$ нм) у спектрах екстинкції срібних НЧ з'являється короткохвильова смуга з максимумом у ділянці 355–360 нм, яка пов'язана зі збудженням квадрупольних мод.

Для срібних НЧ зміщення максимуму смуги в довгохвильову ділянку виникає за радіусів $R > 8$ нм, а залежність $\lambda(R)$ є нелінійною. Коефіцієнт екстинкції нелінійно зростає зі збільшенням R , досягаючи максимуму за радіуса частинки ~ 30 нм (див. рис. 4, а).

Максимум смуги плазмонного резонансу для золотих НЧ, згідно з умовою Фр'юліха, реєструють у діапазоні 505–540 нм [24]. Зі збільшенням радіуса золотих НЧ максимум смуги ППР зміщується від 506 до 530 нм [24]. Як і у випадку НЧ срібла, фіксують нелінійне зміщення максимуму спектра екстинкції золотих НЧ у довгохвильову ділянку зі збільшенням їхнього розміру. Амплітуда максимуму спектра екстинкції зростає зі збільшенням радіуса і, на відміну від срібних НЧ, не має екстремуму (див. рис. 4, б).

Порівняння з експериментальними даними. Типовим прикладом системи НЧ, що не взаємодіють, можуть слугувати золі металів. На рис. 5 зображено спектр екстинкції гідрозолів срібла двох видів: з малим і великим радіусом НЧ. Критерій належності НЧ до певного класу визначали, порівнюючи їхні розміри $2R$ та довжину вільного пробігу l носіїв заряду: якщо $R < l$, то частинки вважають малими, у разі $R \approx l$ – великими. Довжина вільного пробігу вільних носіїв у сріблі, за даними різних авторів, становить $l \approx 60$ – 100 нм [25].

В експериментальному спектрі екстинкції гідрозолу срібла з НЧ радіусом $R = 2$ нм максимум смуги простежується при 410 нм (див. рис. 5), а розрахований – при 365 нм (див. рис. 3). Тому узгодження спектрального положення максимуму смуги досягали зменшенням концентрації вільних носіїв зарядів. Справді, у теорії Мі залежність максимуму смуги плазмонного резонансу від концентрації вільних носіїв описує вираз [22]

$$\hbar\omega = \sqrt{\frac{n}{\varepsilon_0 m^*} (2\varepsilon_m + 1 + \chi_1)}, \quad (15)$$

де ϵ_m та χ_1 – діелектрична функція матеріалу середовища та дійсна частина внеску сприйнятливості оптичного міжзонного переходу, відповідно; ϵ_0 та m^* – діелектрична стала та ефективна маса електронів провідності.

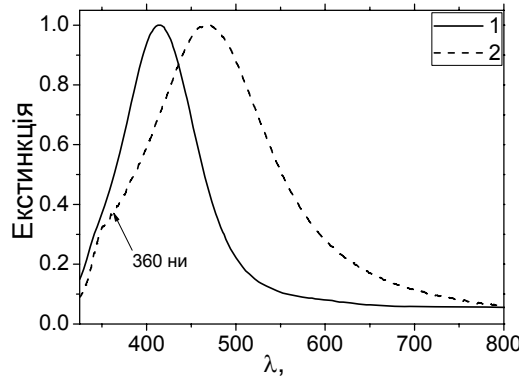


Рис. 5. Нормований до максимуму спектр екстинкції гідрозолів срібла з малими ($R \approx 2$ нм) (крива 1) та великими ($R \approx 45$ нм) (крива 2) радіусами НЧ.

Збіг спектрального положення смуг ППР експериментального та розрахованого спектрів досягнуто за умови зменшення концентрації вільних носіїв $n_1 = 0,8 \cdot n$ (рис. 6).

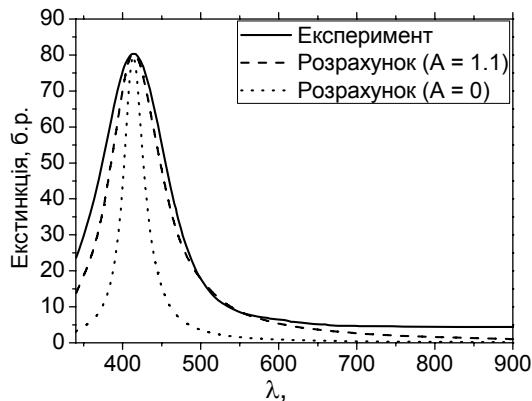


Рис. 6. Порівняння експериментального та розрахованих спектрів екстинкції гідрозолу срібла з НЧ радіусом $R = 2$ нм; розрахунок виконано з відносною концентрацією вільних носіїв заряду $n_1 = 0,8 \cdot n$ та різними значеннями коефіцієнтів розмірного ефекту: $A = 0$ та 1.1.

Фізична причина такого зменшення концентрації вільних носіїв може бути пов'язана з формуванням поверхневими атомами НЧ разом з молекулами навколишнього середовища акцепторних рівнів, на яких локалізуються вільні носії.

Оцінімо ймовірну густину акцепторних рівнів. Кількість атомів у НЧ з радіусом R $N = (R / r_{ws})^3$, де $r_{ws} = 0,16$ нм – радіус Вігнера–Зейтца для срібла [13]. Для $R = 2$ нм отримуємо, що $N = 1,9 \cdot 10^3$. При великих N частку поверхневих атомів можна оцінити зі співвідношення $f = 4N^{-1/3}$ [26], для розглядуваного випадку $f = 0,32$. Отже, для срібної НЧ радіусом 2 нм приблизно 32 % атомів є поверхневими. З іншого боку, збіг спектрального положення смуг ППР досягається у разі зменшення концентрації носіїв на 20 %. Із зіставлення кількості поверхневих атомів та кількості локалізованих носіїв ви-

пливає, що приблизно три поверхневі атоми срібла формують два акцепторні рівні, на які відбувається захоплення вільних носіїв.

Півширина експериментального спектра $\Delta\omega = 0,74$ еВ і є більшою від розрахованої $\Delta\omega = 0,63$ еВ (для значення $A = 1,1$). Така відмінність півширин може бути пов'язана з тим, що під час синтезу формуються частинки різних радіусів, які й зумовлюють неоднорідне розширення спектра.

На рис. 7, а зображено спектр екстинкції гідрозолу срібла з “великими” частинками та розрахований спектр екстинкції НЧ радіусом 46 нм у рамках теорії Мі. За великих радіусів НЧ відбувається “розщеплення” смуги екстинкції, тобто виникає більш короткохвильова компонента, яка пов'язана з екстинкцією квадрупольних мод (див. рис. 4, а). Максимум квадрупольних мод при 386 нм, як і у випадку дипольних мод, зміщується у довгохвильову ділянку зі збільшенням розміру НЧ.

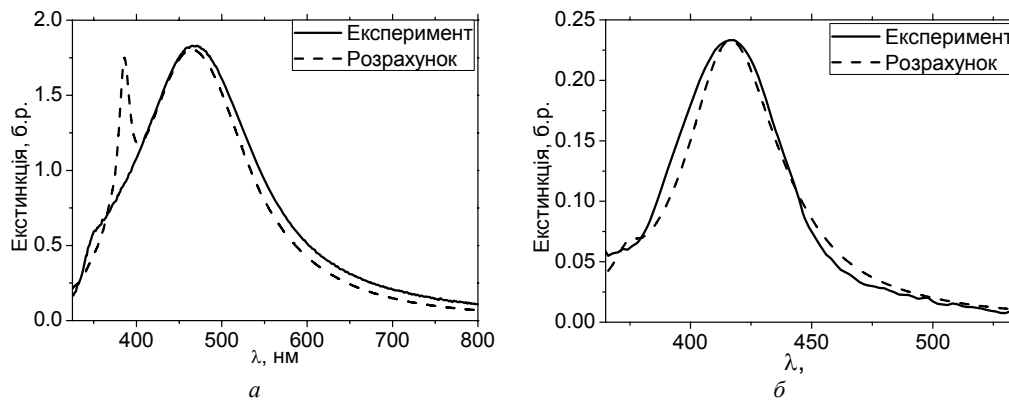


Рис. 7. Порівняння експериментальних спектрів екстинкції (суцільні криві) з розрахованими спектрами (пунктирні) для гідрозолу з “великими” НЧ радіусом 46 нм у воді (а) та гідрозолу з НЧ радіусом 28 нм у спирті (б).

На рис. 7, б показано спектр екстинкції срібних НЧ, що формуються у спиртовому розчині AgNO_3 під дією УФ-опромінення. Для отримання НЧ формували насичений розчин AgNO_3 у спирті $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, який опромінювали впродовж ~ 15 хв ртутною лампою, найінтенсивніша лінія якої міститься в ділянці 365 нм. У процесі УФ-опромінення в розчині формуються кластери та НЧ срібла, розміри яких залежать від умов отримання. Добрий збіг експериментального спектра з розрахованим виникає за радіуса НЧ $R = 28$ нм, $A = 0,75$. Отримане значення R майже вдвічі більше, ніж оцінене з півширини смуги ($R = 15$ нм). Це може бути пов'язано з тим, що значення експериментальної півширини $\Delta\omega$ завищене внаслідок неоднорідного розширення смуги через існування частинок різних розмірів. Відповідно, значення радіуса, оціненого зі співвідношення $R = v_p / \Delta\omega$, є меншим від реального.

З наведених результатів випливає, що теорія Мі (див. рис. 7, б) задовільно описує спектри реальних гідрозолів. Незбіжності між експериментальними та розрахованими спектрами можуть бути зумовлені низкою чинників, найголовніші з яких пов'язані з існуванням у реальних золях НЧ з різними розмірами та відмінною від сферичної формою.

Розрахунок спектрів на підставі теорії Мі, в основі якої розглядають ізольовані частинки однакового розміру, є лише частковим випадком моделі частинок різного радіуса, що не взаємодіють, в діелектричному середовищі. Отже, необхідно розглядати характеристики спектрів екстинкції частинок різного розміру та форми.

Визначення розподілу за розмірами частинок із їхніх оптичних спектрів. Розміри та розподіли за розмірами НЧ металу в гідрозолях суттєво впливають на їхні властивості, тому визначення розподілів за розмірами є актуальним завданням нанотехнологій [27]. Зазвичай, для вирішення цього завдання використовують атомно-силову та трансмісійну електронну мікроскопію [28]. Ці методи, які за суттю є локальними, потребують спеціальної процедури попередньої підготовки зразків, а отже, їх неможливо безпосередньо застосовувати для визначення розподілу частинок за розмірами в золях. Серед можливих методів визначення розмірів частинок у розчинах та золях останніми роками використовують метод динамічного світлового розсіяння [29], для реалізації якого необхідно мати відповідне складне обладнання [30].

Оптичні спектри золів з низькою концентрацією НЧ зумовлені сумарним впливом частинок різних розмірів, що не взаємодіють. Унаслідок цього можливе знаходження розподілу частинок за радіусами з оптичних спектрів [31, 32].

Суть методу полягає у визначенні сукупності вагових коефіцієнтів [32], що відповідають внеску частинок певного радіуса в сумарний експериментальний спектр екстинкції золю. Коефіцієнти визначають мінімізацією середньоквадратичного відхилення між експериментальним і розрахованим спектрами екстинкції досліджуваної системи НЧ.

Для реалізації запропонованого методу вибирають прогнозований набір з n радіусів частинок, наприклад, від 1 до 20 нм з кроком в 1 нм. Для всіх частинок з вибраними радіусами на основі теорії Мі розраховують спектри екстинкції в діапазоні довжин хвиль, де вимірювали експериментальні спектри.

Експериментальний спектр E_i у “просторі” довжин хвиль можна зобразити вектором, що містить m “компонент” для різних довжин хвиль λ_i ($i = 1, \dots, m$). Розраховані спектри C_{ji} ($j = 1, \dots, n; i = 1, \dots, m$) у цьому ж “просторі” формують матрицю C з n стовпцями та m рядками, кожен елемент C_{ji} якої задає значення екстинкції кульки з радіусом r_j на довжині хвилі λ_j . За такого зображення кожену точку експериментальної кривої E_i можна апроксимувати лінійною комбінацією розрахованих значень екстинкції C_{ji} ($j = 1, \dots, n$) на вибраній довжині хвилі λ_j :

$$E_i = \sum_{j=1}^n C_{ji} \omega_j, \quad (16)$$

де ω_j – вага внеску j -ї частинки в сумарний спектр. Тоді апроксимацію експериментального спектра E досягають мінімізацією середньоквадратичного відхилення (СКВ)

$$S = \sum_{i=1}^m \left(E_i - \sum_{j=1}^n C_{ji} \omega_j \right)^2. \quad (17)$$

Таку мінімізацію виконували двома способами: методом найшвидшого спуску та методом Монте-Карло. Точність апроксимації визначали з середньоквадратичного відхилення за формулою

$$\delta = \frac{\sqrt{S}}{\sum_{i=1}^m |E_i|}. \quad (18)$$

Рівняння для мінімізації середньоквадратичного відхилення (17) зводиться до матричного рівняння [33]

$$C^T (CW - E) = 0, \quad (19)$$

де E – вектор-стовпець “компонент” експериментального спектра; W – вектор-стовпець ваг для розрахованих спектрів екстинкції; C – матриця розрахованих екстинкцій для різних довжин хвиль і розмірів НЧ; T – операція транспонування.

Останнє рівняння можна переписати у вигляді

$$FW = T, \quad (20)$$

де введено такі позначення: $F = C^T * C$; $T = C^T * E$.

Для розв’язку матричного рівняння (20) необхідно задати початкові значення вектора $W = W_0$, які повинні бути невід’ємні ($W \geq 0$).

Цикл починається з обчислення похибки для вибраного W_0 :

$$R = T - FW_0. \quad (21)$$

Далі обчислюють скалярну величину

$$a = \frac{R^T R}{R^T (FR)}, \quad (22)$$

за допомогою якої отримують таке наближення для розв’язку матричного рівняння:

$$W = R + aW_0. \quad (23)$$

Після завершення циклу розраховують точність розв’язку (18) і в разі недостатньої точності відбувається повернення до початку циклу.

Для розв’язування рівняння (17) задають початкові значення вектора W , наприклад, $W = W_0 = 1$, для яких розраховують спектр і середньоквадратичне відхилення для експериментальної та розрахованої кривих.

Першим кроком циклу є зміна всіх вагових коефіцієнтів на випадкову величину в діапазоні $(0, 2w_i]$. Тобто ваги можуть зростати вдвічі або прямувати до нуля. Для нових ваг розраховують спектр та нове СКВ.

У запропонованому методі СКВ відіграє роль енергії в класичному методі Монте-Карло [34]. Тому якщо СКВ для нового набору ваг зменшується, то його приймають. У протилежному випадку, тобто коли СКВ зростає, змінений набір ваг відкидають. Цей підхід не приводить до застрягання в локальному розв’язку внаслідок можливості значних змін ваг у разі випадкових корекцій.

Запропонований метод дає змогу визначити розподіл частинок за радіусами з експериментального спектра екстинкції. Щоб його реалізувати, необхідно розрахувати в рамках теорії Мі спектри екстинкції НЧ різних радіусів з урахуванням розмірного ефекту. Для цього треба знати оптичні константи середовища та матеріалу частинок. Також у разі моделювання потрібно врахувати розмірну залежність відносної діелектричної про-

никності металу. Під час розрахунків спектрів екстинкції гідрозолу срібла використовували значення розмірного параметра $A = 1,1$.

На рис. 8 зображено експериментальний спектр екстинкції золю срібла з радіусом НЧ $R = 2$ нм, розрахований за формулою (16), а також отриманий зі спектра розподіл НЧ за розмірами та його апроксимацію нормальним (гаусовим) розподілом. Як бачимо, максимум розподілу є при 2,5–3,0 нм.

Коректність запропонованого підходу знаходження розподілів частинок за розмірами підтверджено його порівнянням з мікроскопічними даними осушеного гідрозолу.

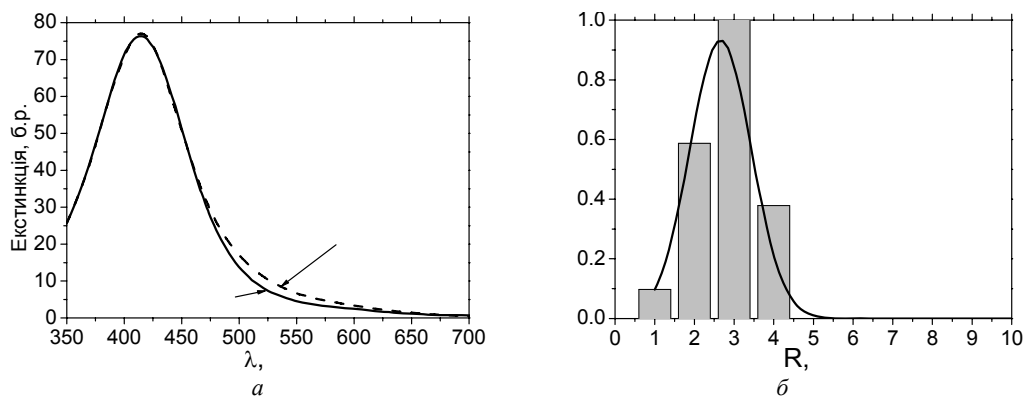


Рис. 8. Експериментальний і розрахований за формулою (16) спектри екстинкції гідрозолу срібла ($R \approx 2$ нм) (а). Розрахований зі спектра розподіл НЧ за розмірами (стовпці) та його апроксимація гаусовим розподілом (суцільна крива) (б).

На рис. 9, а показано ТЕМ зображення осушеного гідрозолу срібла, спектри екстинкції якого є на рис. 6 та 9. Опрацюванням цифрових зображень визначено, що розміри НЧ срібла становлять 1,5–2,0 нм, відстані між частинками – 5–7 нм, а форму розподілу також задовільно описує крива розподілу Гауса (рис. 9, б).

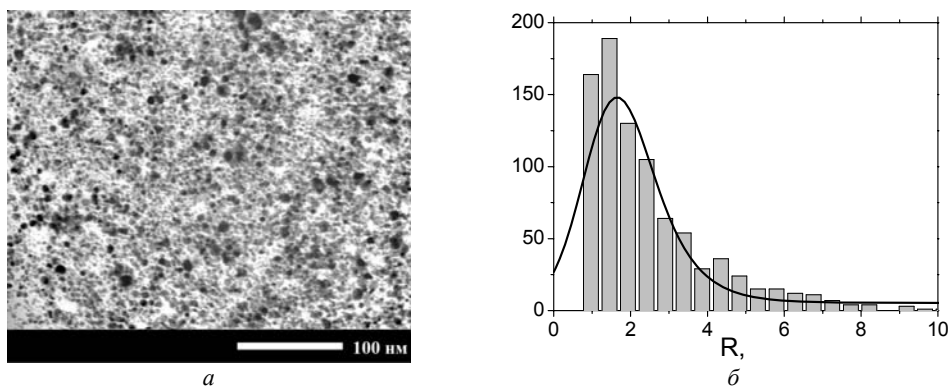


Рис. 9. ТЕМ зображення (а) та отриманий з нього розподіл (з нормальною апроксимацією) частинок за радіусом (б) гідрозолу срібла.

Порівнюємо розподіли, показані на рис. 8, б та 9, б. Перш за все, у розрахованому розподілі (див. рис. 8, б) не фіксуються НЧ з радіусами $R > 5$ нм (на відміну від розподілів, отриманих з мікроскопічних даних). Це може бути зумовлено “злиттям” НЧ осушеного гідрозолу на зображенні. Іншими словами, сукупність декількох частинок під час опрацювання зображення розглядають як частинки великого розміру, яких насправді нема у золі.

Інша причина незбіжності може бути пов’язана з локальністю мікроскопічного методу – досліджують тільки окрему частину зразка, показану на рис. 9. Не виключено, що розподіл та розміри НЧ на іншій ділянці зображення можуть бути іншими.

На рис. 10, а зображено експериментальний (див. також рис. 7) і розрахований за формулою (16) спектри екстинкції НЧ срібла, отриманих з насиченого спиртового розчину AgNO_3 . Розрахований зі спектра екстинкції розподіл НЧ срібла за розмірами показано на рис. 10, б.

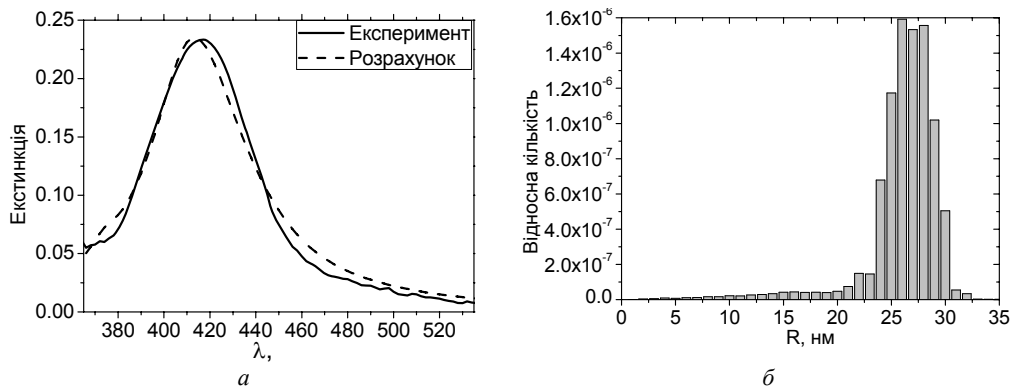


Рис. 10. Експериментальний і розрахований за формулою (16) спектри екстинкції НЧ срібла, отриманих з насиченого спиртового розчину AgNO_3 (а), та розрахований зі спектра розподіл НЧ за розмірами (б).

Задовільна збіжність експериментального та розрахованого спектрів екстинкції (рис. 10, а) свідчить про те, що визначений зі спектрів розподіл НЧ за розмірами (рис. 10, б) добре відтворює реальний розподіл. З цього випливає, що в разі УФ-опромінення насиченого спиртового розчину AgNO_3 упродовж ~ 15 хв формуються, головню, НЧ срібла з радіусами від 22 до 30 нм. За таких умов формуються також НЧ менших розмірів (5–20 нм), однак їхня кількість є, принаймні, на порядок меншою.

Квазістатичне наближення. Якщо провідні частинки є меншими, ніж довжина хвилі світла, то фазу гармонічно осцилювального електромагнітного поля в об’ємі частинки можна вважати сталою, а просторовий розподіл поля можна знайти зі спрощеної задачі про частинку в однорідному полі. Розв’язавши задачу про просторовий розподіл амплітуд поля, можна вважати часові фази гармонік однаковими для будь-яких точок у частинці. Така апроксимація достатньо точно описує оптичні властивості частинок, розміри яких не перевищують ~ 100 нм.

Найпростіший випадок та найбільш зручний для аналітичного розгляду – однорідна ізотропна діелектрична куля радіусом a , що перебуває в однорідному електричному полі

з напруженістю $\vec{E} = E_0 \vec{z}$. Уважатимемо навколишнє середовище ізотропним та непоглинальним з діелектричною проникністю ϵ_m , а силові лінії електричного поля на достатньо великій відстані від кулі паралельними до осі z . Діелектрична проникність металеві частинки $\epsilon(\omega)$ є комплексною.

Поляризованість α для кулі в діелектричному середовищі визначають зі співвідношення

$$\alpha_j^0 = a^3 \frac{\epsilon - \epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m}. \quad (24)$$

Оскільки куля в електричному полі поводить як диполь, то поле, створене таким диполем, розглядають тільки у ближній зоні ($kr \ll 1$), а його напруженість визначають зі співвідношення

$$\vec{E} = \frac{3\vec{n}(\vec{n} \cdot \vec{p}) - \vec{p}}{\epsilon_m} \frac{1}{r^3}. \quad (25)$$

З урахуванням поляризованості кулі (24) [23] ефективний переріз екстинкції (суперпозиції поглинання та розсіяння) C_{ext} у квазістатичному наближенні задають співвідношенням

$$C_{ext} = 4\pi k \operatorname{Im}[\alpha] = 4\pi k a^3 \operatorname{Im} \left[\frac{\epsilon - \epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m} \right]. \quad (26)$$

На рис. 11 показаний поперечний переріз екстинкції срібної кулі в квазістатичній апроксимації, розрахований з використанням формули (26) для двох різних середовищ.

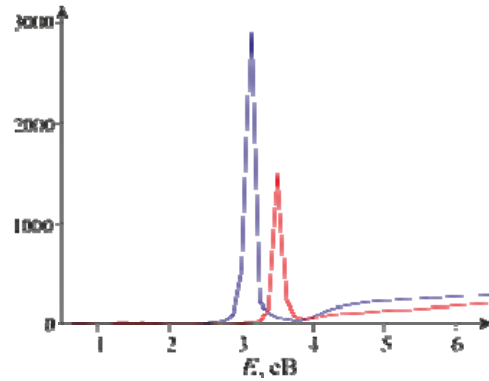


Рис. 11. Переріз екстинкції, розрахований за формулою (26) для срібної кулі в повітрі (менший максимум) та в кремнії (більший максимум) зі значеннями діелектричної проникності [17].

Значно цікавішим випадком у квазістатичному наближенні є розрахунок спектрів екстинкції сфероїда (еліпсоїда обертання) з різними довжинами осей. Переріз екстинкції металевого сфероїда в рамках квазістатичного наближення описує формула [16, 23]

$$C_{ext} = 4\pi k \operatorname{Im} \left(\frac{2}{3} \alpha_x + \frac{1}{3} \alpha_z \right), \quad (27)$$

де α_x та α_z – поляризованості, що відповідають модам коливань удовж осей a та c сфероїда. У формулі (27) враховано, що для однакових осей ($a = b$) поляризованості є однаковими $\alpha_x = \alpha_y$. Значення поляризованостей задають співвідношеннями [16, 23]

$$\alpha_x = \frac{ca^2}{3} \frac{\varepsilon(\omega) - \varepsilon_m}{\varepsilon_m + L_1(\varepsilon(\omega) - \varepsilon_m)}, \quad \alpha_z = \frac{ca^2}{3} \frac{\varepsilon(\omega) - \varepsilon_m}{\varepsilon_m + L_0(\varepsilon(\omega) - \varepsilon_m)}, \quad (28)$$

де ε_m – діелектрична проникність середовища; $\varepsilon(\omega)$ – діелектрична проникність металу частинки. У вирази для α_x та α_z входять також головні коефіцієнти деполаризації L_1 та L_0 , загальний вираз для яких має різний вигляд залежно від форми сфероїда [16, 23]. Для витягнутого сфероїда

$$L_0 = (\xi_0^2 - 1) \left(\frac{\xi_0}{2} \ln \left(\frac{\xi_0 + 1}{\xi_0 - 1} \right) - 1 \right), \quad L_1 = \frac{1}{2}(1 - L_0), \quad (29)$$

де величину $\xi_0 = \sqrt{c^2 / (c^2 - a^2)}$ називають геометричним коефіцієнтом.

Для сплюсненого сфероїда

$$L_0 = (1 + \xi_0^2)(1 - \xi_0 \operatorname{arccotg} \xi_0), \quad L_1 = \frac{1}{2}(1 - L_0), \quad (30)$$

а геометричний коефіцієнт $\xi_0 = \sqrt{c^2 / (a^2 - c^2)}$.

Ці формули дають змогу розрахувати частотну залежність перерізу екстинкції C_{ext} сфероїда, якщо використати спектральну залежність комплексної діелектричної проникності металу $\varepsilon(\omega)$ сфероїда, діелектричну проникність навколишнього середовища ε_m і співвідношення між головними осями a та c .

Зазначимо, що залежності σ/S , де S – площа частинки, від розміру у наведених формулах нема, а розмір обмежений лише рамками квазістатичного наближення $R \ll \lambda$.

Розрахований спектр поглинання сфероїдальної частинки срібла в діелектричному середовищі з $\varepsilon_d = 1$ містить дві яскраво виражені смуги, що відповідають двом основним плазмонним модам сфероїда (рис. 12). Ці смуги достатньо вузькі, і їхні півширини $\Delta E \approx 0,25-0,32$ еВ. Отримані значення ΔE є значно меншими від експериментальних, які становлять $\Delta E \approx 0,8-1,2$ еВ. Невідповідність між півширинами розрахованих та експериментальних смуг може бути пов'язана з неоднорідністю розподілу геометричної форми частинок у реальних структурах, що призводить до розширення смуги поглинання.

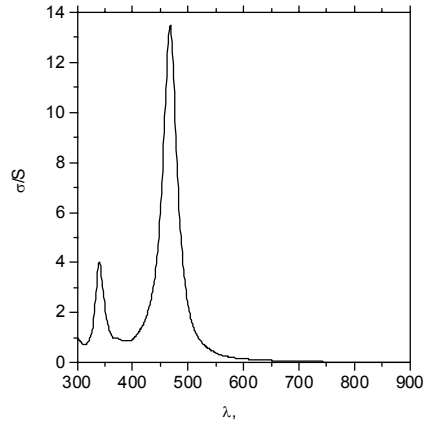


Рис. 12. Розрахований спектр перерізу поглинання сфероїдальної металевої частинки срібла в діелектричному середовищі.

На рис. 13 показано залежність положення максимумів спектра поглинання сфероїдальної частинки Ag від співвідношення між головними осями. Точка $c = a$, або $c/a = 1$, відповідає випадку сферичної частинки. При $c/a < 1$ сфероїд має сплюснуту форму, яка при $c/a \rightarrow 0$ наближається за формою до диска. При $c/a > 1$ сфероїд є видовженим, зі збільшенням c/a його форма наближається до форми стрижня.

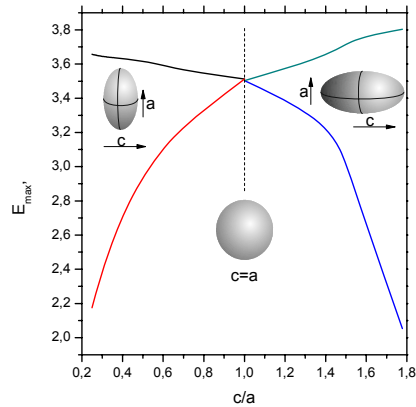


Рис. 13. Розрахована у квазістатичному наближенні залежність положення максимумів перерізу поглинання від співвідношення між головними осями металевого сфероїда з еквівалентним діаметром 40 нм.

Кожному співвідношенню осей сфероїда c/a відповідає деяке енергетичне розщеплення ΔE . Експериментальна ширина смуг поглинання може суттєво відрізнитись від розрахованої (див. рис. 12), бо насправді частинки можуть мати деякий розподіл за розмірами та формою. Однак з порівняння енергетичного розщеплення експериментальних спектрів та даних рис. 13 можна оцінити усереднене співвідношення осей сфероїда. Ми дослідили набір ультратонких острівцевих плівок срібла різної масової товщини [35]. Енергетичне розщеплення визначали з апроксимації експериментальних спектрів парою гаусівських функцій (рис. 14) у координатах енергії.

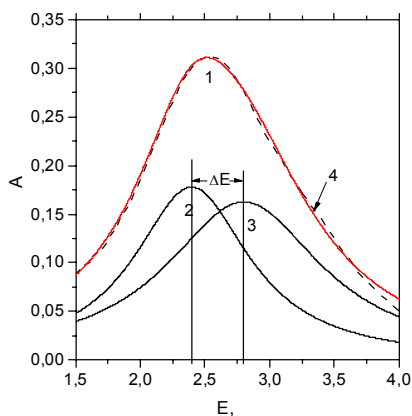


Рис. 14. Визначення енергетичного розщеплення спектра поглинання з його покриття двома пік-функціями Гауса.

Крива 1 – експериментальний спектр (пунктирна лінія); криві 2, 3 – функції Гауса; крива 4 – суперпозиція кривих 2 та 3.

Отримані значення з порівняння експериментального енергетичного розщеплення та розрахованого у моделі наведені в таблиці. У ній також для порівняння зазначено усереднені параметри співвідношення c/a , отримані методом атомно-силової мікроскопії (АСМ) [35].

Співвідношення між головними осями сфероїда c/a ,
отримані з опрацювання експериментальних спектрів та даних АСМ

d_m , нм	c/a (Оптика)	c/a (АСМ)
1,0	1,40	1,39
1,1	1,41	1,42
1,2	1,43	1,44
1,5	1,45	1,43
1,8	1,51	1,55

На підставі цих результатів можна запропонувати експрес-метод оцінки відношення c/a сфероїдів зі спектрів плазмонного поглинання. Для цього зі спектрів поглинання необхідно визначити розщеплення ΔE . Це виконують за допомогою апроксимації експериментальних спектрів суперпозицією двох гаусіанів, відстань між центрами яких відповідатиме розщепленню ΔE . Отримані значення ΔE порівнюють зі значеннями енергетичного розщеплення рис. 13, звідки визначають відповідне йому значення c/a .

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Barnes W. L. Surface plasmon subwavelength optics / W. L. Barnes, A. Dereux, T. Ebbesen // Nature. – 2003. – Vol. 424. – P. 824–830.
2. Yezhelyev M. V. Emerging use of nanoparticles in diagnosis and treatment of breast cancer / M. V. Yezhelyev, X. Gao, A. Al-Haji [et al.] // The Lancet Oncol. – 2006. – Vol. 7. – P. 657–667.
3. Li J. L. In vitro cancer cell imaging and photothermal therapy using transferrin-

- conjugated gold nanoparticles / J. L. Li, L. Wang, X. Y. Liu [et al.] // *Cancer Lett.* – 2009. – Vol. 274. – P. 319–326.
4. *Cai W.* Applications of gold nanoparticles in cancer nanotechnology / W. Cai, T. Gao, H. Hong, J. Sun // *Nanotechnol. Sci. Appl.* – 2008. – Vol. 1. – P. 17–32.
 5. *Marti A.* Next Generation Photovoltaics / A. Marti, A. Luque. – Bristol: Institute of Physics Publishing, 2004. – 392 p.
 6. *Green M. A.* The path to 25 % silicon solar cell efficiency: history of silicon cell evolution / M. A. Green // *Prog. Photovolt.: Res. Appl.* – 2009. – Vol. 17. – P. 183–189.
 7. *Bjorsnholm S.* Clusters, condensed matter in embryonic form / S. Bjorsnholm // *Contemp. Phys.* – 1990. – Vol. 31. N 5. – P. 309–324.
 8. *Гусев А. И.* Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии / А. И. Гусев. – М. : Физматлит, 2005. – 416 с.
 9. *Petit C.* In situ synthesis of silver nanocluster in AOT reverse micelles / C. Petit, P. Lixon, M. P. Pileni. // *J. Phys. Chem.* – 1993. – Vol. 97. – P. 12974–12983.
 10. *Manoharan V. N.* Dense Packing and Symmetry in Small Clusters of Microspheres / V. N. Manoharan, M. T. Elsesser, D. J. Pine // *Science.* – 2003. – Vol. 301, N 5632 – P. 483–487.
 11. *Drude P.* Zur Elektronentheorie der Metalle / P. Drude // *Annalen der Physik.* – 1900. – Bd. 1. – S. 566–572.
 12. *Sommerfeld A.* Elektronentheorie der Metalle / A. Sommerfeld, H. Bethe // *Handbuch der Physik.* – 1933. – Bd. 24-2. – S. 333–622.
 13. *Ашкрофт Н.* Физика твердого тела. Т. 1 / Н. Ашкрофт, Н. Мермин. – М. : Мир, 1975. – 399 с.
 14. *Maier S. A.* Plasmonics: Fundamentals and Applications / S. A. Maier. – New York : Springer, 2007. – 286 p.
 15. *Johnson P. B.* Optical constants of the noble metals / P. B. Johnson, R. W. Christy // *Phys. Rev. B.* – 1972. – Vol. 6. – P. 4370–4379.
 16. *Борен К.* Поглощение и рассеяние света малыми частицами / К. Борен, Д. Хафмен / Пер. с англ. – М. : Мир, 1986. – 664 с.
 17. *Kreibig U.* Separation of plasmon-polariton modes of small metal particles / U. Kreibig, B. Schmitz, H. D. Breuer // *Phys. Rev. B.* – 1987. – Vol. 36. – P. 5027–5030.
 18. *Hovel H.* Width of cluster plasmon resonances: Bulk dielectric functions and chemical interface damping / H. Hovel, D. Fritz, A. Holger [et al.] // *Phys. Rev. B.* – 1993. – Vol. 48. – P. 18178–18188.
 19. *Genzel L.* Dielectric function and infrared absorption of small metal particles / L. Genzel, U. Kreibig // *Z. Phys. B.* – 1980. – Vol. 37. – P. 93–107.
 20. *Garcia M. A.* Surface plasmons in metallic nanoparticles: fundamentals and applications / M. A. Garcia // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2011. – Vol. 44. – 283001 (20 p.).
 21. *Kreibig U.* Optical properties of metal clusters / U. Kreibig, M. Vollmer. – Berlin : Springer-Verlag, 1995. – 532 p.
 22. *Kreibig U.* Interfaces in nanostructures: optical investigations on cluster-matter / U. Kreibig, M. Gartz, A. Hilger, R. Neuendorf // *Nanostr. Mat.* – 1999. – Vol. 11. – P. 1335–1342.
 23. *Венгер Є. Ф.* Оптика малих частинок і дисперсних середовищ / Є. Ф. Венгер, А. В. Гончаренко, Л. М. Дмитрук. – Київ : Наук. думка, 1999. – 348 с.
 24. *Карпов С. В.* Оптические и фотофизические свойства фрактально-структурированных

- золей металлов / С. В. Карпов, В. В. Слабко. – Новосибирск : СО РАН, 2003. – 265 с.
25. *Pinchuk A.* Optical properties of metallic nanoparticles: influence of interfaces effects and interband transition / A. Pinchuk, U. Kreibing, A. Hilger // *Surface science*. – 2004. – Vol. 557. – P. 269–280.
 26. *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 J.* – 2006. – Vol. 68, N. 4. – P. 441–450.
 27. *Berne B. J.* *Dynamic Light Scattering* / B. J. Berne, R. Pecora. – New York : Wiley, 1976. – 376 p.
 28. *Schrand A. M.* Nanodiamond Particles: Properties and Perspectives for Bioapplications / A. M. Schrand, S. A. C. Hens, O. A. Shenderova // *Crit. Rev. Solid State & Mat. Sci.* 2009. – Vol. 34. – P. 18–74.
 29. *Алексенский А. Е.* Применимость метода динамического светового рассеяния для определения размеров наночастиц в золях / А. Е. Алексенский, А. В. Швидченко, Е. Д. Эйдельман // *Письма в ЖТФ.* – 2012. – Т. 38, 1. – С. 1–10.
 30. *Zaichenko A.* Oligoperoxide Based Physically Detectable Nanocomposites for Cell Targeting, Visualization and Treatment / A. Zaichenko, N. Mitina, O. Shevchuk, O. Shapoval // *AIP Conference Proceedings*. – 2010. – Vol. 1275. – P. 178–182.
 31. *Болеста І. М.* Визначення розподілу за розмірами металічних наночастинок золота в гідрозолях зі спектрів плазмонного поглинання / І. М. Болеста, Р. В. Гамерник, О. М. Шевчук, [та ін.] // *Журн. нано- та електронної фізики.* – 2012. – Т. 4, № 4. – С. 4025–4030.
 32. Пат. №86830 Україна. МПК G01N 15/02 Спосіб визначення розподілу за розмірами частинок металу у дисперсійних системах / Кушнір О. О., Болеста І. М., Колич І. І., Ковальчук М. Г.; Заявник і власник патенту Львівський національний університет імені Івана Франка. Заявка № u201309260 від 23.07.2013. Опубл. 10.01.2014, Бюл. №1.
 33. *Турчак Л. И.* Основы численных методов / Л. И. Турчак, П. В. Плотников. – Москва : Физматлит, 2002, – 304 с.
 34. *Гулд Х.* Компьютерное моделирование в физике: в 2 ч. / Х. Гулд, Я. Тобочник. – Москва : Мир, 1990. – Ч. 1. – 349 с., Ч. 2. – 400 с.
 35. *Bolesta I. M.* AFM microscopy and optical studies for the shape of particles in ultrathin silver films / I. M. Bolesta, O. O. Kushnir // *Ukr. J. Phys. Opt.* – 2012. – Vol. 13. – P. 165–170.

Стаття: надійшла до редакції 13.04.2018,
доопрацьована 17.04.2018,
прийнята до друку 18.04.2018.

CALCULATION METHODS AT THE PLASMONIC. 1 THE MI THEORY AND QUASI-STATIC APPROXIMATION

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

*Ivan Franko National University of Lviv,
Tarnavsky Str. 107, UA – 79017 Lviv, Ukraine
bolesta@lnu.edu.ua*

Plasmonics is a new direction of electronics. It operates with nanoscale objects and an optical frequency range. Therefore, direct research in the field of plasmonics is associated with complex expensive experiments. It is more advantageous to conduct a computational experiment first.

The article presents a part of the review of computational calculation methods, which are actively used in the tasks of plasmonics. The dimensional effect affects the dielectric permittivity of metals in excessive particle sizes. In order to take into account this influence of dimensional effect in the calculations, the authors use the Drude model.

The paper proposes to use the Mi theory for metallic particles close to the spherical form and the interaction between which can be neglected. To demonstrate the possibilities of such calculations, a method for determining the size distribution of metal particles in ashes over optical spectra of nanoparticles is presented. The method involves counting the spectra of a set of particles of different sizes. Each spectrum from the set has its influence on the overall spectrum. To determine the effect of particles of each size on the overall spectrum, Monte-Carlo methods were used. This method is patented by the authors. The efficiency of the method is confirmed by microscopic research.

For metal particles whose dimensions are smaller than the wavelength of light, optical spectra can be calculated using quasi-static approximation. This approximation is not limited to a spherical form, but the most applicable are the formulas presented in the article for elliptical particles. Depending on the shape of the particles, the optical spectra change. There are two maximums of plasmonic absorption for one particle. Energy splitting of spectra allows us to estimate the parameters of the form of metal particles. Such a conclusion is obtained from the comparison of the results of calculations with the data obtained by atomic force microscopy.

Key words: plasmonic, modeling, quasi-static approximation, the Mi theory, the Drude model.