

## Анизотропия оптических свойств металлических нанодисков

© А.В. Коротун, Н.И. Павлице

Национальный университет „Запорожская политехника“,  
69063 Запорожье, Украина  
e-mail: andko@zp.edu.ua

Поступила в редакцию 28.07.2021 г.

В окончательной редакции 28.07.2021 г.

Принята к публикации 09.08.2021 г.

В классическом приближении получены выражения для диагональных компонент тензора поляризуемости, сечения поглощения и размерные зависимости частот поверхностного плазмонного резонанса металлических нанодисков. Представлены расчеты частотных и размерных зависимостей указанных характеристик для дисков разных металлов и с различным аспектным отношением. Проанализировано влияние аспектного отношения на эволюцию частотных зависимостей компонент тензора поляризуемости и сечений поглощения. Определены наиболее существенные факторы, влияющие на расщепления поверхностного плазмонного резонанса в металлических нанодисках с малым аспектным отношением.

**Ключевые слова:** металлический нанодиск, поляризуемость, факторы деполяризации, эффективная скорость релаксации, сечение поглощения, поверхностный плазмонный резонанс.

DOI: 10.21883/OS.2021.11.51646.2593-21

### 1. Введение

Повышенный интерес к оптическим свойствам металлических наночастиц связан с большим количеством практических приложений, таких как химическое и биологическое зондирование [1–4], сенсорика [5–7], поверхностная спектроскопия [8] и сканирующая оптическая микроскопия ближнего поля [9]. Коллективное возбуждение электронов проводимости в металлических наночастицах под действием падающей электромагнитной волны может привести к локализованному поверхностному плазмонному резонансу [10–12], что значительно меняет спектр поглощения материала. Частоты локализованных поверхностных плазмонов сильно зависят от размера частицы, ее формы и диэлектрической проницаемости окружающей среды [13–20]. Это, в свою очередь, позволяет манипулировать светом вплоть до наномасштабов, вызывая гигантское увеличение интенсивности оптического поля [11,12].

В теоретических работах при описании оптических свойств металлических наночастиц, как правило, используют модель Друде–Лоренца–Зоммерфельда с размерно-скорректированной диэлектрической функцией

$$\begin{aligned} \epsilon_m(\omega) &= \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega) \\ &= \epsilon^\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \gamma_{\text{eff}}^2} + i \frac{\omega_p^2 \gamma_{\text{eff}}}{\omega(\omega^2 + \gamma_{\text{eff}}^2)}, \end{aligned} \quad (1)$$

где  $\omega_p = \sqrt{e^2 n_e / \epsilon_0 m^*}$  — плазменная частота,  $e$  и  $n_e$  — заряд и концентрация электронов соответственно ( $n_e = 3/4\pi r_s^3$ ,  $r_s$  — среднее расстояние между электронами),  $\epsilon_0$  — электрическая постоянная,  $m^*$  — эффективная масса электронов;  $\epsilon^\infty$  — вклад ионного остова

в диэлектрическую проницаемость;  $\gamma_{\text{eff}}$  — эффективная скорость релаксации.

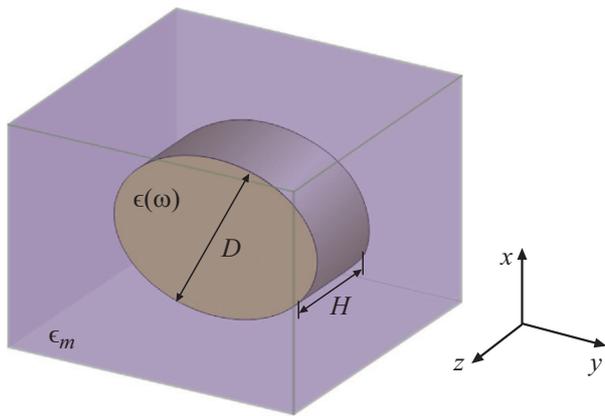
Для частиц, размеры которых больше длины свободного пробега, справедливо соотношение [21]

$$\epsilon_2(\omega) = \frac{\sigma(\omega)}{\epsilon_0 \omega}, \quad (2)$$

где  $\sigma(\omega)$  — оптическая проводимость.

В работе [22] показано, что в случае асимметричной частицы, размеры которой хотя бы в одном из направлений меньше длины свободного пробега электронов, ее оптическая проводимость, а следовательно, и поляризуемость приобретают тензорный характер. Диагональные компоненты тензора оптической проводимости определяют полуширины плазмонных резонансов. А поскольку полуширины, в свою очередь, определяют высоту плазмонных пиков, то форма наночастиц может существенным образом влиять на частотные зависимости сечений поглощения и рассеяния света несферическими металлическими наночастицами [23].

Отметим, что в нанодисках пространственные структуры плазмонных мод существенно сложнее, чем в сферических или стержневых наночастицах [24–28]. Кроме того, поскольку эффекты объемного рассеяния для таких систем более существенны, чем для наностержней, спектральные линии имеют большую ширину, что делает возможным перекрытие плазмонных резонансов. Следует отметить, что исследование оптических свойств систем нанодисков представляет большой практический интерес. Так, в работе [29] показано, что квадратная решетка серебряных нанодисков высотой 70 нм на слое кремния толщиной 80 нм, используемая в качестве светоулавливающего покрытия для солнечных батарей, позволяет получить интегральный



**Рис. 1.** Металлический нанодиск в среде с проницаемостью  $\epsilon_m$ .

прирост полезного поглощения примерно на 45%, а в работе [30] описывается низкотемпературный датчик водорода, состоящий из массива золотых нанодисков, который работает в ближней инфракрасной области спектра.

Однако поверхностные плазмоны в нанодисках до сих пор остаются слабо изученными, а теоретические исследования не проводились. Поэтому исследование частотных зависимостей диагональных компонент тензора поляризуемости металлических нанодисков и размерных зависимостей частот поверхностных плазмонных резонансов в таких системах является актуальным.

## 2. Тензор поляризуемости

Рассмотрим металлический диск высотой  $H$  и диаметром основания  $D$  ( $H/D \ll 1$ ), находящийся в среде с диэлектрической проницаемостью  $\epsilon_m$  (рис. 1).

Свойства дисков будем приближенно описывать с помощью формул, близких к ним по форме сплюснутых эллипсоидов вращения. Этот подход справедлив в случае, когда краевыми эффектами можно пренебречь, что выполняется при малом аспектном отношении ( $H/D \ll 1$ ). Поскольку данная система является анизотропной, то вследствие несовпадения направлений векторов дипольного момента и напряженности внешнего электрического поля ее поляризуемость представляет собой тензор второго ранга, диагональные элементы которого задаются соотношением [31]

$$\alpha_i = V \frac{\epsilon^{(i)}(\omega) - \epsilon_m}{\epsilon_m + \mathcal{L}_i(\epsilon^{(i)}(\omega) - \epsilon_m)}, \quad (3)$$

где  $V$  — объем наночастицы;  $\epsilon^{(i)}(\omega)$  — диагональные компоненты диэлектрического тензора материала наночастицы;  $\mathcal{L}_i$  — факторы деполяризации ( $i = x, y, z$ ).

Для факторов деполяризации справедливо соотношение

$$\mathcal{L}_x + \mathcal{L}_y + \mathcal{L}_z = 1. \quad (4)$$

Факторы деполяризации для сплюснутого эллипсоида вращения, для которого  $a = b > c$ ,  $\mathcal{L}_x = \mathcal{L}_y = \mathcal{L}_\perp$ ,  $\mathcal{L}_z = \mathcal{L}_\parallel$ , имеют вид

$$\mathcal{L}_\perp = \frac{a^2 c}{2} \int_0^\infty \frac{du}{(u + a^2)R_u}; \mathcal{L}_\parallel = \frac{a^2 c}{2} \int_0^\infty \frac{du}{(u + c^2)R_u}, \quad (5)$$

где  $a, b, c$  — полуоси эллипсоида;  $R_u = \sqrt{(u + a^2)(u + b^2)(u + c^2)}$ ;  $u$  — переменная интегрирования.

В результате формула (3) принимает вид

$$\alpha_{\perp(\parallel)} = V \frac{\epsilon^{\perp(\parallel)} - \epsilon_m}{\epsilon_m + \mathcal{L}_{\perp(\parallel)}(\epsilon^{\perp(\parallel)} - \epsilon_m)}. \quad (6)$$

Вычисляя интегралы в (5), получим

$$\mathcal{L}_\parallel = \frac{1 + e_p^2}{e_p^3} \left( e_p - \arctg \frac{1}{e_p} - \frac{\pi}{2} \right); \mathcal{L}_\perp = \frac{1}{2}(1 - \mathcal{L}_\parallel), \quad (7)$$

где эксцентриситет  $e_p = \sqrt{a^2/c^2 - 1}$ .

Для сплюснутого эллипсоида вращения, наилучшим образом приближенного к дискам  $a = b = D/2$ ,  $c = H/2$ ,  $a/c = b/c = D/H \gg 1$ . Поэтому эксцентриситет будет равен

$$e_p = \sqrt{\frac{D^2}{H^2} - 1} \cong \frac{D}{H}, \quad (8)$$

а

$$\arctg e_p = \arctg \frac{D}{H} \cong \frac{\pi}{2}. \quad (9)$$

Подставляя (8) и (9) в (7), получим

$$\mathcal{L}_\parallel \cong 1 - \frac{\pi}{2} \frac{H}{D}; \mathcal{L}_\perp \cong \frac{\pi}{4} \frac{H}{D}. \quad (10)$$

Таким образом, с учетом выражений (10) формула (6) принимает вид

$$\alpha_\perp = V \frac{\epsilon^\perp - \epsilon_m}{\epsilon_m + \frac{\pi}{4} \frac{H}{D}(\epsilon^\perp - \epsilon_m)}, \quad (11)$$

$$\alpha_\parallel = V \frac{\epsilon^\parallel - \epsilon_m}{\epsilon_m + (1 - \frac{\pi}{2} \frac{H}{D})(\epsilon^\parallel - \epsilon_m)}. \quad (12)$$

Модифицируя выражение (1) для случая анизотропных металлических наночастиц, запишем

$$\epsilon_1^{\perp(\parallel)}(\omega) = \epsilon^\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + (\gamma_{\text{eff}}^{\perp(\parallel)})^2},$$

$$\epsilon_2^{\perp(\parallel)}(\omega) = \frac{\omega_p^2 \gamma_{\text{eff}}^{\perp(\parallel)}}{\omega(\omega^2 + (\gamma_{\text{eff}}^{\perp(\parallel)})^2)}, \quad (13)$$

где  $\gamma_{\text{eff}}^{\perp(\parallel)}$  — радиальная (аксиальная) эффективная скорость релаксации.

### 3. Эффективная скорость релаксации

В наночастицах разной геометрии, в том числе и в нанодисках, кроме объемной релаксации нужно учитывать и другие каналы диссипации энергии, в частности, рассеяние на поверхности и радиационное затухание. Поэтому в соотношении для диэлектрического тензора используется эффективная скорость релаксации, в которой вышеперечисленные механизмы учитываются аддитивно [31]

$$\gamma_{\text{eff}}^{\perp(\parallel)} = \gamma_{\text{bulk}} + \gamma_{\text{surf}}^{\perp(\parallel)} + \gamma_{\text{rad}}^{\perp(\parallel)}. \quad (14)$$

В формуле (14)  $\gamma_{\text{bulk}}$  и  $\gamma_{\text{surf}}^{\perp(\parallel)}$  — скорости объемной и поверхностной релаксации, а  $\gamma_{\text{rad}}^{\perp(\parallel)}$  — скорость радиационного затухания.

Скорость объемной релаксации для конкретного металла можно считать постоянной величиной, в то время как скорости поверхностной релаксации и радиационного затухания определяются соотношениями (см. Приложение):

$$\gamma_{\text{surf}}^{\parallel} = \frac{9}{8} \left( \frac{\omega_p}{\omega} \right)^2 \left( \frac{H}{D} \right)^{-1} \frac{v_F}{H} \left( 1 + (\epsilon_m - 2) \frac{\pi H}{2D} \right), \quad (15)$$

$$\gamma_{\text{surf}}^{\perp} = \frac{9\pi}{64} \left( \frac{\omega_p}{\omega} \right)^2 \frac{H}{D} \frac{v_F}{H} \left( 1 + (\epsilon_m - 1) \frac{\pi H}{4D} \right), \quad (16)$$

$$\gamma_{\text{rad}}^{\parallel} = \frac{V}{2\sqrt{\epsilon^\infty \epsilon_m}} \left( \frac{\omega_p}{c} \right)^3 \left( \frac{\omega_p}{\omega} \right)^2 \left( \frac{H}{D} \right)^{-1} \times \frac{v_F}{H} \left( 1 + \left( \frac{\epsilon_m}{2\epsilon^\infty} - 1 \right) \frac{\pi H}{2D} \right), \quad (17)$$

$$\gamma_{\text{rad}}^{\perp} = \frac{\pi^{3/2} V}{32\epsilon_m} \left( \frac{\omega_p}{c} \right)^3 \left( \frac{\omega_p}{\omega} \right)^2 \left( \frac{H}{D} \right)^{3/2} \times \frac{v_F}{H} \left( 1 - \frac{\pi}{8} \frac{\epsilon^\infty H}{\epsilon_m D} \right), \quad (18)$$

где  $v_F$  — фермиевская скорость электронов;  $c$  — скорость света;  $V$  — объем нанодиска.

Следует отметить, что скорости поверхностной релаксации и радиационного затухания электронов, двигающихся в радиальном направлении, намного меньше аналогичных величин для электронов, двигающихся в аксиальном направлении

$$\frac{\gamma_{\text{surf}}^{\perp}}{\gamma_{\text{surf}}^{\parallel}} \cong \left( \frac{H}{D} \right)^2 \ll 1; \quad \frac{\gamma_{\text{rad}}^{\perp}}{\gamma_{\text{rad}}^{\parallel}} \cong \left( \frac{H}{D} \right)^{5/2} \ll 1, \quad (19)$$

поэтому можно считать, что  $\gamma_{\text{eff}}^{\perp} \cong \gamma_{\text{bulk}}$ .

Зная поляризуемость, можно определить сечение поглощения  $C_{\text{abs}}$  световой волны частицей [31]:

$$C_{\text{abs}} = \frac{\omega}{c} \sqrt{\epsilon_m} \text{Im} \left( \frac{2}{3} \alpha_{\perp} + \frac{1}{3} \alpha_{\parallel} \right). \quad (20)$$

Эту величину можно измерить экспериментально. Так, в измерениях пропускания определяется сечение экстинкции  $C_{\text{ext}} = C_{\text{abs}} + C_{\text{sca}}$ . Поскольку, как правило,  $C_{\text{sca}} \ll C_{\text{abs}}$ , то можно считать, что  $C_{\text{ext}} \approx C_{\text{abs}}$ .

### 4. Размерные зависимости частот поверхностных плазмонных резонансов

Частоты поверхностных плазмонных резонансов найдем из условия равенства нулю действительной части знаменателя выражения (3) при выполнении условия  $\omega = \omega_{sp}^{\perp(\parallel)}$ :

$$\text{Re} \epsilon^{\perp(\parallel)}(\omega_{sp}^{\perp(\parallel)}) = - \frac{1 - \mathcal{L}_{\perp(\parallel)}}{\mathcal{L}_{\perp(\parallel)}} \epsilon_m,$$

или

$$\epsilon^\infty - \frac{\omega_p^2}{(\omega_{sp}^{\perp(\parallel)})^2 + (\gamma_{\text{eff}}^{\perp(\parallel)})^2} = - \frac{1 - \mathcal{L}_{\perp(\parallel)}}{\mathcal{L}_{\perp(\parallel)}} \epsilon_m, \quad (21)$$

где эффективная скорость релаксации определяется выражением (14).

Вследствие того, что  $\gamma_{\text{surf}}^{\perp}$ ,  $\gamma_{\text{rad}}^{\perp} \ll \gamma_{\text{bulk}}$  (см. соотношения (19)), в области частот, где находятся частоты объемных и поверхностных плазмонов, получим

$$\omega_{sp}^{\perp} = \sqrt{\frac{\omega_p^2}{\frac{1 - \mathcal{L}_{\perp}}{\mathcal{L}_{\perp}} \epsilon_m + \epsilon^\infty}} - \gamma_{\text{bulk}}^2. \quad (22)$$

Подставляя в (22) выражения (10), будем иметь следующую размерную зависимость частоты поперечного поверхностного плазмонного резонанса

$$\omega_{sp}^{\perp} \left( \frac{H}{D} \right) = \sqrt{\frac{\omega_p^2 \frac{\pi H}{4D}}{\left( 1 - \frac{\pi H}{4D} \right) \epsilon_m + \frac{\pi H}{4D} \epsilon^\infty}} - \gamma_{\text{bulk}}^2. \quad (23)$$

Выражение для аксиальной эффективной скорости релаксации запишем в виде

$$\gamma_{\text{eff}}^{\parallel} = \gamma_{\text{bulk}} + \frac{\mathcal{K}_{\parallel}}{(\omega_{sp}^{\parallel})^2}, \quad (24)$$

где введено обозначение

$$\mathcal{K}_{\parallel} = \frac{1}{2} \omega_p^2 \frac{v_F}{H} \left( \frac{H}{D} \right)^{-1} \left\{ \frac{9}{4} \left( 1 + (\epsilon_m - 2) \frac{\pi H}{2D} \right) + \frac{V}{2\sqrt{\epsilon^\infty \epsilon_m}} \left( \frac{\omega_p}{c} \right)^3 \left( 1 + \left( \frac{\epsilon_m}{2\epsilon^\infty} - 1 \right) \frac{\pi H}{2D} \right) \right\}. \quad (25)$$

Подставляя (24) в (21), получим выражение для определения частоты продольного поверхностного плазмонного резонанса

$$(\omega_{sp}^{\parallel})^2 + \left( \gamma_{\text{bulk}} + \frac{\mathcal{K}_{\parallel}}{(\omega_{sp}^{\parallel})^2} \right)^2 = \frac{\omega_p^2}{\frac{1 - \mathcal{L}_{\parallel}}{\mathcal{L}_{\parallel}} \epsilon_m + \epsilon^\infty}. \quad (26)$$

Соотношение (26) после некоторых преобразований можно представить в виде

$$(\omega_{sp}^{\parallel})^6 - \left( \frac{\omega_p^2}{\frac{1-\mathcal{K}_{\parallel}}{\mathcal{E}_{\parallel}} \epsilon_m + \epsilon^{\infty}} - \gamma_{\text{bulk}}^2 \right) (\omega_{sp}^{\parallel})^4 + 2\mathcal{K}_{\parallel} \gamma_{\text{bulk}} (\omega_{sp}^{\parallel})^2 + \mathcal{K}_{\parallel}^2 = 0. \quad (27)$$

Уравнение (27) можно решать методом последовательных приближений, вследствие того, что третье и четвертое слагаемые намного меньше первых двух:

$$\omega_{sp}^{\parallel} = \omega_{sp}^{\parallel(0)} + \omega_{sp}^{\parallel(1)} + \dots \quad (28)$$

В нулевом приближении будем иметь

$$\omega_{sp}^{\parallel(0)} = \sqrt{\frac{\omega_p^2}{\frac{1-\mathcal{K}_{\parallel}}{\mathcal{E}_{\parallel}} \epsilon_m + \epsilon^{\infty}} - \gamma_{\text{bulk}}^2}, \quad (29)$$

или с учетом первого из соотношений (10)

$$\omega_{sp}^{\parallel(0)} \left( \frac{H}{D} \right) = \sqrt{\frac{\omega_p^2 \left( 1 - \frac{\pi H}{2D} \right)}{\frac{\pi H}{2D} \epsilon_m + \left( 1 - \frac{\pi H}{2D} \right) \epsilon^{\infty}} - \gamma_{\text{bulk}}^2}. \quad (30)$$

Поправка первого порядка будет иметь вид

$$\omega_{sp}^{\parallel(1)} = - \frac{\mathcal{K}_{\parallel} (2\gamma_{\text{bulk}} \omega_{sp}^{\parallel(0)2} + \mathcal{K}_{\parallel})}{2\omega_{sp}^{\parallel(0)} (\omega_{sp}^{\parallel(0)4} + 2\mathcal{K}_{\parallel} \gamma_{\text{bulk}})}, \quad (31)$$

или вследствие того, что  $\mathcal{K}_{\parallel} \ll 2\gamma_{\text{bulk}} \omega_{sp}^{\parallel(0)2}$  и  $2\mathcal{K}_{\parallel} \gamma_{\text{bulk}} \ll \omega_{sp}^{\parallel(0)4}$

$$\omega_{sp}^{\parallel(1)} = - \frac{\gamma_{\text{bulk}} \mathcal{K}_{\parallel}}{\omega_{sp}^{\parallel(0)3}}. \quad (32)$$

Таким образом,

$$\omega_{sp}^{\parallel} = \omega_{sp}^{\parallel(0)} \left( 1 - \frac{\gamma_{\text{bulk}} \mathcal{K}_{\parallel}}{\omega_{sp}^{\parallel(0)4}} \right), \quad (33)$$

где  $\omega_{sp}^{\parallel(0)}$  определяется выражением (30).

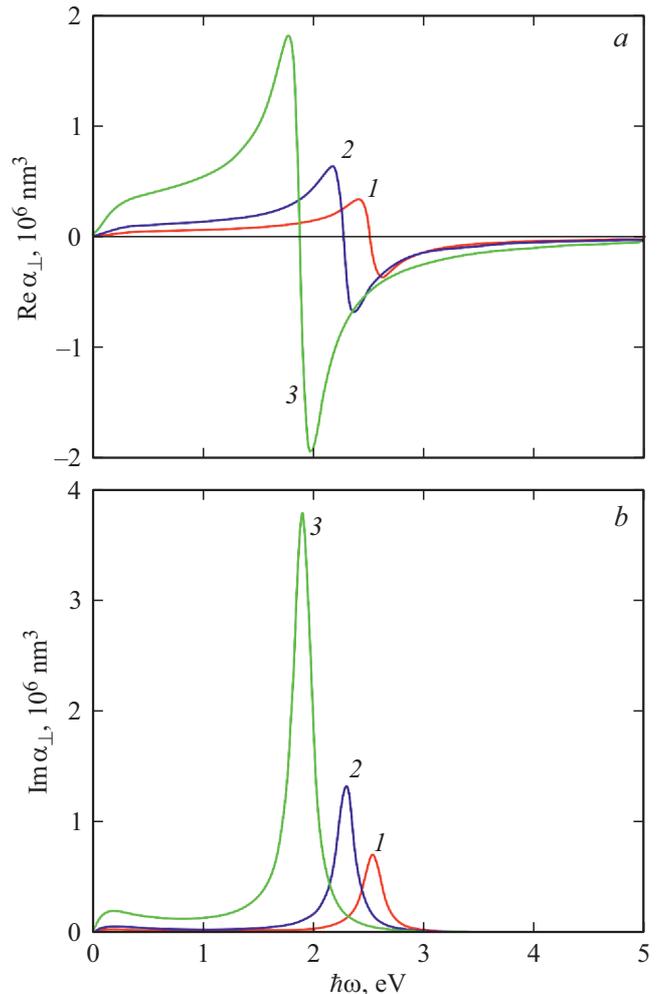
### 5. Результаты вычислений и их обсуждение

Расчеты были проведены для нанодисков Ag, Au, Cu, Al и Pt, находящихся в тефлоне ( $\epsilon_m = 2.3$ ). Параметры металлов приведены в таблице.

Результаты расчетов частотных зависимостей действительной и мнимой частей перпендикулярной компоненты тензора поляризуемости серебряного нанодиска при разных значениях диаметра изображены на рис. 2. Действительная часть  $\alpha_{\perp}(\omega)$  является знакопеременной функцией частоты, тогда как мнимая часть

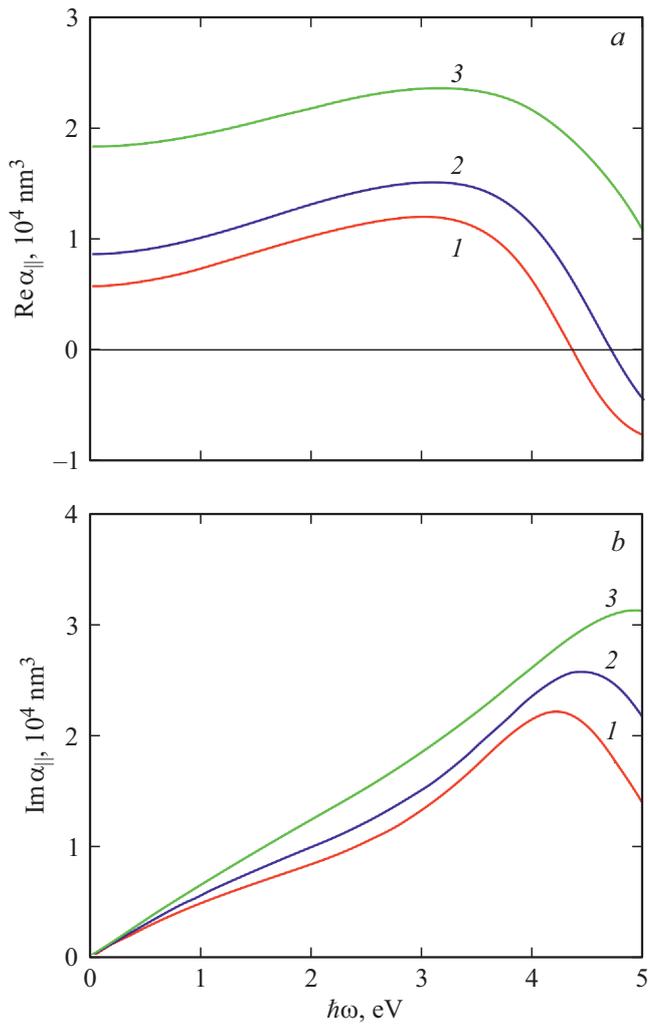
Параметры металлов ( $a_0$  — борковский радиус) [18,32]

Параметр	Металл				
	Al	Cu	Au	Ag	Pt
$r_s/a_0$	2.07	2.11	3.01	3.02	3.27
$m^*/m_e$	1.06	1.49	0.99	0.96	0.54
$\epsilon^{\infty}$	0.7	12.03	9.84	3.7	4.42
$\gamma_{\text{bulk}}, 10^{14} \text{ s}^{-1}$	1.25	0.37	0.35	0.25	1.05



**Рис. 2.** Частотные зависимости действительной (a) и мнимой (b) частей поперечной компоненты тензора поляризуемости серебряного нанодиска высотой  $H = 10 \text{ nm}$ : 1 —  $D = 40 \text{ nm}$ ; 2 —  $D = 50 \text{ nm}$ ; 3 —  $D = 75 \text{ nm}$ .

положительна во всем частотном интервале. Отметим, что с увеличением диаметра диска (уменьшением аспектного отношения  $H/D$ ) имеет место увеличение максимальных значений  $\text{Re} \alpha_{\perp}$  и  $\text{Im} \alpha_{\perp}$ , а также „красное“ смещение максимума. Это свидетельствует о том, что с уменьшением величины  $H/D$  плазмонные резонансы на боковых поверхностях дис-

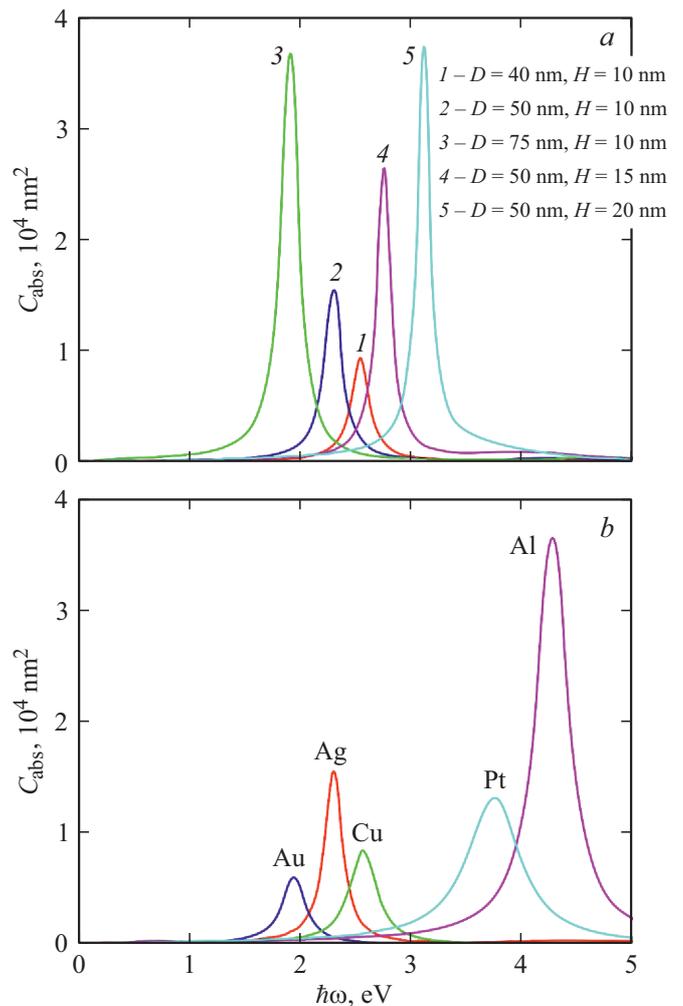


**Рис. 3.** Частотные зависимости действительной (a) и мнимой (b) частей продольной компоненты тензора поляризуемости серебряного нанодиска высотой  $H = 10$  nm: 1 —  $D = 40$  nm; 2 —  $D = 50$  nm; 3 —  $D = 75$  nm.

ка будут смещаться в инфракрасную область спектра.

Аналогичные зависимости для продольной компоненты тензора поляризуемости приведены на рис. 3. Как и в предыдущем случае,  $Re\alpha_{||}$  является знакопеременной функцией частоты, а  $Im\alpha_{||}$  — положительная. Однако в отличие от перпендикулярной компоненты максимальные значения действительной и мнимой частей продольной компоненты меньше (рис. 3), а сами максимальные значения возрастают с уменьшением аспектного отношения и соответствующего латерального размера, что свидетельствует о возможности возбуждения локализованных поверхностных плазмонов и усилении локальных полей у оснований диска. Кроме того, необходимо отметить, что  $Im\alpha_{||}^{max}$  достигаются при больших частотах, чем  $Im\alpha_{\perp}^{max}$  и имеет место „синий“ сдвиг максимумов при уменьшении аспектного отношения.

На рис. 4 показаны результаты расчетов частотных зависимостей сечения поглощения для различных значений аспектного отношения (рис. 4, a) и для дисков разных металлов с фиксированным значением  $H/D$  (рис. 4, b). Как видно из рисунка, с уменьшением аспектного отношения (кривые в последовательности 1 → 2 → 3) имеет место увеличение максимума сечения поглощения и его „красный“ сдвиг. С увеличением же аспектного отношения (кривые в последовательности 2 → 4 → 5) вследствие увеличения высоты дисков имеет место как увеличение  $C_{abs}^{max}$ , так и его „синий“ сдвиг, что объясняется увеличением вклада в сечение поглощения мнимой части перпендикулярной компоненты тензора поляризуемости. Положение максимумов сечения поглощения для дисков различных металлов (рис. 4, b) определяется такими характеристиками металлов, как частота объемных плазмонов и вклад ионного остова в диэлектрическую функцию.



**Рис. 4.** Частотные зависимости сечений поглощения нанодисков Ag при различных аспектных отношениях  $H/D$  (a) и нанодисков разных металлов (b) при  $D = 50$  nm;  $H = 10$  nm.

Известно, что частоты ППР в асимметричных наночастицах могут быть расположены близко друг к другу [33], а значит не проявляться в экспериментальных спектрах, поскольку  $\Delta\omega_{sp} \approx \gamma_{\text{eff}}$ . Поэтому покажем, как можно найти величину расщепления частот ППР в приближении малого аспектного отношения. Выражение для расщепления плазмонного резонанса можно записать в виде

$$\begin{aligned} \Delta\omega_{sp} &= \omega_{sp}^{\parallel} - \omega_{sp}^{\perp} \\ &= \omega_{sp}^{\parallel(0)} \left( 1 - \frac{\gamma_{\text{Pbulk}} \mathcal{K}_{\parallel}}{\omega_{sp}^{\parallel(0)4}} \right) - \omega_{sp}^{\perp}, \end{aligned} \quad (34)$$

или в виде размерной зависимости

$$\begin{aligned} \Delta\omega_{sp} \left( \frac{H}{D} \right) &= \sqrt{\frac{\omega_p^2 \left( 1 - \frac{\pi H}{2D} \right)}{\frac{\pi H}{2D} \epsilon_m + \left( 1 - \frac{\pi H}{2D} \right) \epsilon^{\infty}}} - \gamma_{\text{bulk}}^2 \\ &\times \left( 1 - \frac{\gamma_{\text{bulk}} \mathcal{K}_{\parallel}}{\left( \frac{\omega_p^2 \left( 1 - \frac{\pi H}{2D} \right)}{\frac{\pi H}{2D} \epsilon_m + \left( 1 - \frac{\pi H}{2D} \right) \epsilon^{\infty}} - \gamma_{\text{bulk}}^2 \right)^2} \right) \\ &- \sqrt{\frac{\omega_p^2 \frac{\pi H}{4D}}{\left( 1 - \frac{\pi H}{4D} \right) \epsilon_m + \frac{\pi H}{4D} \epsilon^{\infty}}} - \gamma_{\text{bulk}}^2. \end{aligned} \quad (35)$$

Из условий неотрицательности подкоренных выражений в формуле (35) можно получить интервал аспектных отношений, при которых возможно возбуждение поперечных и продольных поверхностных плазмонов. Минимальное и максимальное значения  $H/D$  с учетом того, что  $\epsilon_m, \epsilon^{\infty} \ll \omega_p^2/\gamma_{\text{bulk}}^2$ , определяются соотношениями

$$\left( \frac{H}{D} \right)_{\perp}^* = \frac{4\epsilon_m \gamma_{\text{bulk}}^2}{\pi \omega_p^2}, \quad (36)$$

$$\left( \frac{H}{D} \right)_{\parallel}^* = \frac{2}{\pi} \left( 1 - \frac{\epsilon_m \gamma_{\text{bulk}}^2}{\omega_p^2} \right). \quad (37)$$

Таким образом, одновременно поперечные и продольные плазмоны могут существовать только в интервале аспектных отношений

$$\left( \frac{H}{D} \right)_{\perp}^* \leq \frac{H}{D} \leq \left( \frac{H}{D} \right)_{\parallel}^*.$$

Например, для Au  $(H/D)_{\perp}^* = 1.8 \cdot 10^{-5}$ , а  $(H/D)_{\parallel}^* = 0.64$ . Поскольку в настоящей работе исследуется случай нанодисков с малым аспектным отношением ( $H/D \ll 1$ ), то заведомо понятно, что следует рассматривать поперечные и продольные поверхностные плазмоны, существующие одновременно.

В этом случае выражение для размерной зависимости расщепления плазмонного резонанса принимает вид

$$\begin{aligned} \Delta\omega_{sp} \left( \frac{H}{D} \right) &\cong - \left( \frac{\omega_p^2 \frac{\pi H}{4D} - \gamma_{\text{bulk}}^2}{\epsilon_m} \right)^{\frac{1}{2}} + \left( \frac{\omega_p^2}{\epsilon^{\infty}} - \gamma_{\text{bulk}}^2 \right)^{\frac{1}{2}} \\ &\times \left( 1 - \frac{\gamma_{\text{bulk}} \mathcal{K}_{\parallel}}{\left( \frac{\omega_p^2}{\epsilon^{\infty}} - \gamma_{\text{bulk}}^2 \right)^2} \right) \left\{ 1 - \frac{\pi \omega_p^2 \epsilon_m}{\epsilon^{\infty 2} \left( \frac{\omega_p^2}{\epsilon^{\infty}} - \gamma_{\text{bulk}}^2 \right)} \right. \\ &\times \left. \left[ \frac{1}{4} + \frac{\gamma_{\text{bulk}} \mathcal{K}_{\parallel}}{\left( \frac{\omega_p^2}{\epsilon^{\infty}} - \gamma_{\text{bulk}}^2 \right)^2 - \gamma_{\text{bulk}} \mathcal{K}_{\parallel}} \right] \frac{H}{D} \right\}. \end{aligned} \quad (38)$$

Соотношение (38) является достаточно громоздким, поэтому рассмотрим некоторые интересные предельные случаи.

Случай, когда процессы релаксации можно не учитывать ( $\gamma_{\text{eff}}^{\perp(\parallel)} = 0$ , затухание отсутствует). При этом

$$\omega_{sp}^{\perp(\parallel)} = \frac{\omega_p \mathcal{L}_{\perp(\parallel)}}{\sqrt{(1 - \mathcal{L}_{\perp(\parallel)}) \epsilon_m + \mathcal{L}_{\perp(\parallel)} \epsilon^{\infty}}} \quad (39)$$

и для дисков, у которых  $H/D \ll 1$ ,  $\mathcal{L}_{\perp} \rightarrow 0$ , а  $\mathcal{L}_{\parallel} \rightarrow 1$ , будем иметь

$$\Delta\omega_{sp} = \omega_p \left( \sqrt{\frac{1}{\epsilon^{\infty}}} - \sqrt{\frac{\pi H}{4\epsilon_m D}} \right). \quad (40)$$

Если  $\epsilon^{\infty} = \epsilon_m = 1$ , то

$$\Delta\omega_{sp} = \omega_p \left( 1 - \sqrt{\frac{\pi H}{4D}} \right) \quad (41)$$

и расщепление плазмонных резонансов является существенным.

В случае, когда  $\epsilon^{\infty} = \epsilon_m = 1$  и  $\gamma^{\perp(\parallel)} = \gamma_{\text{bulk}} = \text{const}$ , т.е. когда существенной является лишь объемная релаксация, будем иметь

$$\omega_{sp}^{\perp(\parallel)} = \sqrt{\omega_p^2 \mathcal{L}_{\perp(\parallel)} - \gamma_{\text{bulk}}^2}, \quad (42)$$

поэтому

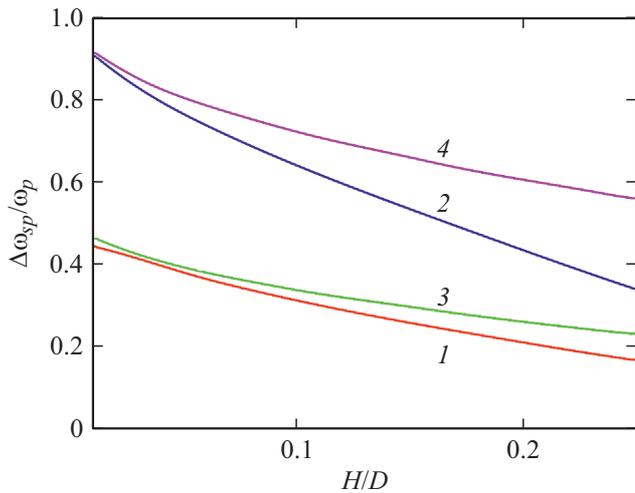
$$\Delta\omega_{sp} = \sqrt{\omega_p^2 \mathcal{L}_{\parallel} - \gamma_{\text{bulk}}^2} - \sqrt{\omega_p^2 \mathcal{L}_{\perp} - \gamma_{\text{bulk}}^2}, \quad (43)$$

или в виде размерной зависимости

$$\Delta\omega_{sp} = \sqrt{\omega_p^2 \left( 1 - \frac{\pi H}{2D} \right) - \gamma_{\text{bulk}}^2} - \sqrt{\omega_p^2 \frac{\pi H}{4D} - \gamma_{\text{bulk}}^2}. \quad (44)$$

Пользуясь тем, что  $\gamma_{\text{bulk}}^2/\omega_p^2 \ll 1$ , из соотношения (38) можно получить формулу для определения относительного расщепления поверхностных плазмонных резонансов

$$\begin{aligned} \frac{\Delta\omega_{sp}}{\omega_p} &= - \sqrt{\frac{\pi}{4} \frac{1}{\epsilon_m} \frac{H}{D}} + \frac{1}{\sqrt{\epsilon^{\infty}}} \\ &\times \left\{ 1 - \pi \frac{\epsilon_m}{\epsilon^{\infty}} \left[ \frac{1}{4} + \frac{\mathcal{F}_{\parallel}}{\frac{1}{\epsilon^{\infty 2}} - \frac{\gamma_{\text{bulk}} \mathcal{F}_{\parallel}}{\omega_p}} \right] \frac{H}{D} \right\}, \end{aligned} \quad (45)$$



**Рис. 5.** Размерная зависимость расщепления поверхностного плазмонного резонанса для серебряных нанодисков при  $H = 10 \text{ nm}$ : 1 —  $\gamma_{\text{eff}}^{\perp(\parallel)} = f(\omega, H/D)$ ,  $\epsilon_m = 2.3$ ,  $\epsilon^\infty = 3.7$ ; 2 —  $\gamma_{\text{eff}}^{\perp(\parallel)} = \gamma_{\text{bulk}}$ ,  $\epsilon_m = \epsilon^\infty = 1$ ; 3 —  $\gamma_{\text{eff}}^{\perp(\parallel)} = 0$ ,  $\epsilon_m = 2.3$ ,  $\epsilon^\infty = 3.7$ ; 4 —  $\gamma_{\text{eff}}^{\perp(\parallel)} = 0$ ,  $\epsilon_m = \epsilon^\infty = 1$ .

где

$$\mathcal{F}_{\parallel} = \frac{\mathcal{K}_{\parallel}}{\omega_p^3} = \frac{1}{2} \frac{v_F}{\omega_p H} \left(\frac{H}{D}\right)^{-1} \left\{ \frac{9}{4} \left(1 + (\epsilon_m - 2) \frac{\pi H}{2D}\right) + \frac{V}{2\sqrt{\epsilon^\infty \epsilon_m}} \left(\frac{\omega_p}{c}\right)^3 \left(1 + \left(\frac{\epsilon_m}{2\epsilon^\infty} - 1\right) \frac{\pi H}{2D}\right) \right\}. \quad (46)$$

Для рассматриваемых нанообъектов

$$\epsilon^\infty \mathcal{F}_{\parallel} \frac{\gamma_{\text{bulk}}}{\omega_p} \ll 1,$$

поэтому из формулы (45) можно получить достаточно простую зависимость относительного расщепления поверхностного плазмонного резонанса от аспектного отношения

$$\frac{\Delta\omega_{sp}}{\omega_p} = -\sqrt{\frac{\pi}{4} \frac{1}{\epsilon_m} \frac{H}{D}} + \frac{1}{\sqrt{\epsilon^\infty}} \left\{ 1 - \pi \frac{\epsilon_m}{\epsilon^\infty} \left[ \frac{1}{4} + \epsilon^\infty \mathcal{F}_{\parallel} \frac{\gamma_{\text{bulk}}}{\omega_p} \right] \frac{H}{D} \right\}. \quad (47)$$

На рис. 5 приведены размерные зависимости расщепления поверхностного плазмонного резонанса для нанодисков Ag в общем случае (кривая 1) и различных предельных случаях (кривые 2–4). Результаты расчетов демонстрируют, что при малых аспектных отношениях ( $H/D < 0.1$ ) можно пренебречь вкладами поверхностного и радиационного затухания (кривая 2). При  $H/D > 0.1$  расщепление частот поверхностного плазмонного резонанса нужно рассчитывать по общей формуле, поскольку все другие подходы дают завышенный результат (кривые 2–4). Таким образом, наиболее

существенное влияние на расщепление поверхностных плазмонных резонансов при  $H/D < 0.1$  оказывают диэлектрические свойства среды, вклад ионного остова и механизмы объемного рассеяния.

## 6. Заключение

Получены частотные зависимости диагональных компонент тензора поляризуемости и сечения поглощения и размерные зависимости частот продольного и поперечного поверхностного плазмонного резонанса для металлических нанодисков.

Действительные части продольной и поперечной компонент тензора поляризуемости являются знакопеременными функциями частоты, тогда как мнимые части — положительны во всем исследуемом частотном диапазоне.

Показано, что с уменьшением высоты диска (или увеличением его диаметра) увеличиваются максимальные значения мнимых частей перпендикулярной и параллельной компонент тензора поляризуемости, однако в первом случае в отличие от второго имеет место „красное“ смещение максимумов. Таким образом, чем меньше высота нанодиска, тем легче происходит возбуждение поверхностных плазмонов и тем больше расстояние между поперечным и продольным плазмонными резонансами.

Установлено, что положение максимума сечения поглощения для нанодиска конкретного металла определяется частотой объемных плазмонов и вкладом ионного остова в диэлектрическую функцию.

Определен интервал аспектных отношений для дисков, в которых могут одновременно возбуждаться как продольный, так и поперечный поверхностный плазмонный резонанс.

Продемонстрировано, что при определении расщепления поверхностного плазмонного резонанса для нанодисков с малым аспектным отношением ( $H/D < 0.1$ ) влиянием поверхностного рассеяния и радиационного затухания можно пренебречь.

## Приложение Скорости поверхностной релаксации и радиационного затухания

Выражения для скоростей поверхностной релаксации и радиационного затухания в случае эллипсоидов вращения имеют вид [34,35]

$$\gamma_{\text{surf}}^{\perp(\parallel)} = \frac{\mathcal{L}_{\perp(\parallel)} \sigma_{\perp(\parallel)}(\omega)}{\epsilon_0 [\epsilon_m + \mathcal{L}_{\perp(\parallel)} (1 - \epsilon_m)]}, \quad (\text{П1})$$

$$\gamma_{\text{rad}}^{\perp(\parallel)} = \frac{4V}{9\sqrt{\epsilon_m}} \left(\frac{\omega_p}{c}\right)^3 \frac{\mathcal{L}_{\perp(\parallel)} \sigma_{\perp(\parallel)}(\omega)}{\sqrt{\epsilon^\infty + \left(\frac{1}{\mathcal{L}_{\perp(\parallel)}} - 1\right)}}, \quad (\text{П2})$$

где диагональные элементы тензора проводимости [34]:

$$\sigma_{\parallel}(\omega) = \frac{9ne^2}{2m\omega} \left( \frac{\omega}{v_{s,\perp}} \right)^2 \frac{1}{e_p^2} \int_{\frac{\omega}{v_{s,\perp}}}^{\frac{\omega}{v_{s,\parallel}}} \frac{dx}{x^4} \left( 1 - \left( \frac{\omega}{v_{s,\perp}x} \right)^2 \right) \times \left[ 1 - \frac{2}{x} \sin x + \frac{2}{x^2} (1 - \cos x) \right], \quad (\text{П3})$$

$$\sigma_{\perp}(\omega) = \frac{9ne^2}{4m\omega} \left( \frac{\omega}{v_{s,\perp}} \right)^2 \frac{e_p^2 - 1}{e_p^3} \int_{\frac{\omega}{v_{s,\perp}}}^{\frac{\omega}{v_{s,\parallel}}} \frac{dx}{x^4} \left( 1 - \left( \frac{\omega}{v_{s,\perp}x} \right)^2 \right) \times \left[ \left( 1 - \left( \frac{\omega}{v_{s,\perp}x} \right)^2 \right) \right]^{-\frac{1}{2}} \times \left[ 1 - \frac{2}{x} \sin x + \frac{2}{x^2} (1 - \cos x) \right], \quad (\text{П4})$$

где  $v_{s,\perp}$  и  $v_{s,\parallel}$  — частоты столкновений электронов с поверхностями нанодисков, которые определяются формулами:

$$v_{s,\parallel} = \frac{v_F}{H}; \quad v_{s,\perp} = \frac{v_F}{D}. \quad (\text{П5})$$

Пренебрегая в выражениях (П3) и (П4) осциллирующими слагаемыми по сравнению с единицей и учитывая, что, согласно  $(8)e_p \cong D/H \gg 1$ , получим окончательные выражения для диагональных компонентов тензора проводимости металлического нанодиска

$$\sigma_{\parallel}(\omega) = \frac{9}{8} \epsilon_0 \left( \frac{\omega_p}{\omega} \right)^2 \frac{D}{H} \frac{v_F}{H}; \quad (\text{П6})$$

$$\sigma_{\perp}(\omega) = \frac{9}{16} \epsilon_0 \left( \frac{\omega_p}{\omega} \right)^2 \frac{v_F}{H}. \quad (\text{П7})$$

Подставляя соотношения (П6), (П7) и (10) в формулы (П1) и (П2), получаем для скоростей поверхностной и радиационной релаксации выражения (15)–(18).

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] Lal S., Link S., Halas N.J. // Nat. Photon. 2007. V. 1. P. 641. doi 10.1038/nphoton.2007.223
- [2] Manisekaran R., Jiménez-Cervantes A.E., Valdemar-Aguilar C.M., López-Martín L.M. // Gold Bulletin. 2020. V. 53. N 3–4. P. 135. doi 10.1007/s13404-020-00283-0
- [3] Csete M., Szenes A., Vass D., Bánhelyi B., Dombi P. // Scient. Rep. 2020. V. 10. N 1. id. 12986. doi 10.1038/s41598-020-69761-x
- [4] Švecová M., Volochanskyi O., Dendisová M., Palounek D., Matějka P. // Spectrochim. Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 2021. V. 247. id. 119142. doi 10.1016/j.saa.2020.119142
- [5] Mayer K.M., Hafner J.H. // Chem. Rev. 2011. V. 111. N 6. P. 3828. doi 10.1021/cr100313v
- [6] Nanoplasmonic Sensors: Integrated Analytical Systems / Ed. by A. Dmitriev. NY–Heidelberg–Dordrecht–London: Springer, 2012. 394 p.
- [7] Chen L., Zhang G., Liu L., Li Z. // Talanta. 2021. V. 225. id. 121986. doi 10.1016/j.talanta.2020.121986
- [8] Moskovits M. // Rev. Mod. Phys. 1985. V. 57. P. 783.
- [9] Paesler M.A., Moyer P.J. Near-field Optics: Theory Instrumentation, and Applications. NY.: Wiley, 1996. 368 p.
- [10] Kreibig U., Vollmer M. Optical Properties of Metal Clusters. Berlin: Springer, 1995. 532 p.
- [11] Maier S.A. Plasmonics: Fundamentals and Applications. NY.: Springer, 2007. 224 p.
- [12] Klimov V.V. Nanoplasmonics. Boca Raton, FL: CRC Press, Taylor and Francis Group, 2014. 581 p.
- [13] Kelly K.L., Coronado E., Zhao L.L., Schatz G.C. // J. Phys. Chem. B. 2003. V. 107. N 3. P. 668. doi 10.1021/jp026731y
- [14] Miller M.M., Lazarides A.A. // J. Phys. Chem. B. 2005. V. 109. N 46. P. 21556. doi 10.1021/jp054227y
- [15] Chan G.H., Zhao J., Schatz G.C., Van Duyne R.P. // J. Phys. Chem. C. 2008. V. 112. N 36. P. 13958. doi 10.1021/jp804088z
- [16] Albella P., Moreno F., Saiz J.M., González F. // Opt. Expr. 2008. V. 16. N 17. P. 12872. doi 10.1364/OE.16.012872
- [17] Toropov N., Vartanyan T. // Compreh. Nanosc. Nanotechn. 2019. V. 1–5. P. 61. doi 10.1016/B978-0-12-803581-8.00585-3
- [18] Коротун А.В., Коваль А.А. // Опт. и спектроск. 2019. Т. 127. № 12. С. 1032.
- [19] Krishchenko I.M., Manoilov É.G., Kravchenko S.A., Snopok B.A. // Theor. Experim. Chem. 2020. V. 56. N 2. P. 67. doi 10.1007/s11237-020-09642-6
- [20] Jiménez-Sánchez M.D., Romero-Muñiz C., Pou P., Pérez R., Gómez-Rodríguez J.M. // Carbon. 2021. V. 173. P. 1073. doi 10.1016/j.carbon.2020.11.086
- [21] Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Электродинамика сплошных сред. М.: Физматлит, 2001. 656 с.
- [22] Tomchuk P.M., Grigorchuk N.I. // Phys. Rev. B. 2006. V. 73. N 15. id. 155423. doi 10.1103/PhysRevB.73.155423
- [23] Григорчук Н.И., Томчук П.М. // ФНТ. 2007. Т. 33. № 10. С. 1119.
- [24] Sönnichsen C., Franzl T., Wilk T., von Plessen G., Feldmann J., Wilson O., Mulvaney P. // Phys. Rev. Lett. 2002. V. 88. N 7. id. 077402. doi 10.1103/PhysRevLett.88.077402
- [25] Hanarp P., Käll M., Sutherland D.S. // J. Phys. Chem. B. 2003. V. 107. N 24. P. 5768. doi 10.1021/jp027562k
- [26] Langhammer C., Kasemo B., Zorić I. // J. Chem. Phys. 2007. V. 126. N 19. id. 194702. doi 10.1063/1.2734550
- [27] Imura K., Ueno K., Misawa H., Okamoto H., McArthur D., Hourahine B., Papoff F. // Opt. Expr. 2014. V. 22. N 10. P. 12189. doi 10.1364/OE.22.012189
- [28] Wang H., Wang X., Yan C., Zhao H., Zhang J., Santschi C., Martin O.J.F. // ACS Nano. 2017. V. 11. N 5. P. 4419. doi. 10.1021/acsnano.6b08465
- [29] Rockstuhl C., Lederer F. // Appl. Phys. Lett. 2009. V. 94. N 21. id. 213102. doi. 10.1063/1.3141402

- [30] *Sturaro M., Zacco G., Zilio P., Surpi A., Bazzan M., Martucci A.* // *Sensors*. 2019. V. 19. N 3. id. 647. doi 10.3390/s19030647
- [31] *Bohren C.F., Huffman D.R.* Absorption and scattering of light by small particles. John Wiley & Sons, 1998. 545 p.
- [32] *Коротун А.В., Погосов В.В.* // *ФТТ*. 2021. Т. 63. № 1. С. 120.
- [33] *Лерман Л.Б.* // *Поверхность*. 2008. В. 14. С. 91.
- [34] *Grigorichuk N.I., Tomchuk P.M.* // *Phys. Rev. B*. 2011. V. 84. N 8. id. 085448. doi 10.1103/PhysRevB.84.085448
- [35] *Grigorichuk N.I.* // *J. Opt. Soc. Am. B*. 2012. V. 29. N 12. P. 3404. doi 10.1364/JOSAB.29.003404