

Роль мультипольного взаимодействия при красном смещении резонанса Ми-Фрелиха пары медных наночастиц, инкапсулированных матрицей аморфного углерода

© И.Е. Истомин, С.Г. Ястребов[✉], Т.Н. Василевская

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия

[✉] E-mail: yastrebov@mail.ioffe.ru

Поступила в Редакцию 21 февраля 2025 г.

В окончательной редакции 22 февраля 2025 г.

Принята к публикации 24 февраля 2025 г.

Предложена модель, учитывающая вклад в поглощение между взаимодействующими нанокластерами меди, образующими димер. Учет дипольных и мультипольных мод локализованного плазменного резонанса объясняет расщепление резонанса Ми-Фрелиха, экспериментально наблюдаемое в слоях аморфного гидрогенизированного углерода, модифицированного медью. Модель также позволяет достаточно точно предсказать абсолютные значения частот резонанса.

Ключевые слова: плазмоника, наночастицы металлов, димеры.

DOI: 10.61011/FTT.2025.02.59998.38-25

1. Введение

Оптические свойства аморфного углерода, иногда называемого алмазоподобным, легко модулируются добавками металлов, что приводит к изменению оптических свойств поверхностными плазменными резонансами, локализованными в наночастицах металлов, например, меди [1–4]. Эти резонансы известны также как резонансы Ми-Фрелиха (МФ) [4]. Добавлять металлы можно различными способами. Так, с помощью совместного магнетронного распыления углеродной и медной мишеней можно получить углерод-медный наноккомпозит [1]. Сравнительно недавно экспериментально было обнаружено расщепление полосы резонанса МФ на два логнормальных контура, низкочастотный и высокочастотный, соответственно [4], с положениями максимумов 1.6 и 1.8 eV.

В работе [4] обсуждалась роль электростатических дипольных взаимодействий на поведение резонанса МФ при сближении медных кластеров. Показано, что сдвиг частот резонанса меняется разнонаправленно в зависимости от ориентации электрического поля относительно оси димера.

Однако, в работе [4] нам не удалось объяснить положения обоих пиков 1.8 eV и 1.6 eV, варьируя расстояние между краями кластеров и направление поля в предположении о независимости диэлектрической функции меди от диаметра кластера. В настоящей работе мы исследуем влияние возбуждения мультипольных моментов от расстояния между кластерами меди сферической формы, формирующих димеры. Будет показано, что учет вклада в поглощение возбуждения мультипольной и дипольной мод, взаимодействующих наночастиц меди, объединенных в димер, объясняет природу и положение обоих пиков, ~ 1.6 и ~ 1.8 eV. Прикладное значение

результатов этой работы весьма важно, так как ее результаты могут найти применение при конструировании наноккомпозитов, поглощающих электромагнитное излучение ИК и радио — диапазонов спектра. Также результаты анализа могут быть использованы для интерпретации оптических свойств гибридов новых аллотропных форм углерода таких как слои графена, модифицированные наночастицами меди, таких, как, полученные в работе [5].

2. Эксперимент

Экспериментальные детали приведены в работе [4]. Здесь отметим, что в [4] проводился анализ изображения структуры наноккомпозита на основе аморфного углерода, модифицированного медью. Выяснено, что частицы имеют форму, близкую к сферической. Выполнен статистический анализ распределения частиц по диаметрам и расстояниям между краями наночастиц.

Оказалось, что диаметр наночастиц с медианным значением $D = 2$ nm, а медианное расстояние между краями ближайших частиц тоже равно 2 nm. Методом оптической спектроскопии и последующей обработки спектров выяснено, что спектр поглощения наноккомпозита, полученного при отношении площадей медной и графитовой мишени 0.12, может быть разложен на две логарифмически нормальных кривых с максимумами ~ 1.6 и ~ 1.8 eV

3. Модель и результаты

Рассмотрим пару медных наночастиц в матрице аморфного углерода. Диэлектрическую проницаемость

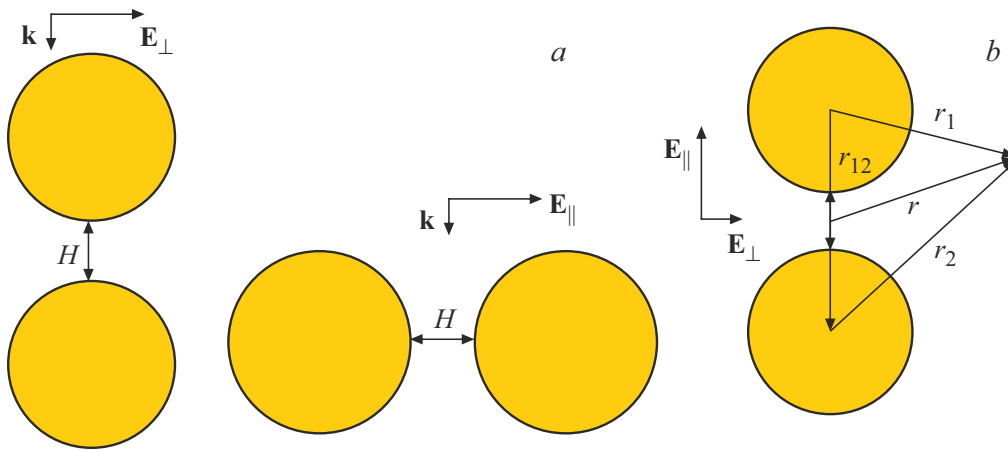


Рис. 1. *a)* Схематичное изображение кластера, состоящего из двух сферических наночастиц. Первая схема — электрическое поле электромагнитной волны падающей на частицы параллельно прямой, соединяющей центры сфер. Вторая схема — электрическое поле электромагнитной волны падающей на частицы перпендикулярно прямой, соединяющей центры сфер. *b)* Схема с обозначениями величин, использованных при расчете.

аморфного углерода имеющую слабую дисперсию в рассматриваемом диапазоне частот считаем постоянной и равной 5.02 (по данным работы [4]). Диэлектрическая функция меди считалась как это описано в работе [4]. Как ранее обсуждалось, форму поверхности частиц будем считать сферической. Схематическое изображение системы из двух сфер продемонстрировано на рис. 1, *a*.

Две наночастицы связаны между собой наводимыми друг на друга электрическими полями. Рассмотрим, сечение экстинкции пары частиц, изображенных на рис. 1. Так как размер пары частиц мал по сравнению с длиной электромагнитной волны, для расчетов можно воспользоваться электростатическим приближением. На рис. 1, *b* изображена схема, поясняющая значение использованных при расчете параметров. Для нахождения электрических полей, создаваемых наночастицами в произвольной точке, отмеченной на рис. 1, *b* жирной точкой, рассмотрим уравнение Лапласа для потенциала (ψ) [6,7]:

$$\Delta\psi = 0. \quad (1a)$$

Для получения решения данного уравнения поставим граничные условия для каждой сферы [6,7]:

$$\begin{aligned} \psi|_{R_1+0} &= \psi|_{R_1-0}, \\ \psi|_{R_2+0} &= \psi|_{R_2-0}, \\ \epsilon_m \frac{\partial\psi}{\partial r}\bigg|_{R_1+0} &= \epsilon \frac{\partial\psi}{\partial r}\bigg|_{R_1-0}, \\ \epsilon_m \frac{\partial\psi}{\partial r}\bigg|_{R_2+0} &= \epsilon \frac{\partial\psi}{\partial r}\bigg|_{R_2-0}, \end{aligned} \quad (1b)$$

где

$R_1 + 0$ — обозначает внешнюю границу сферы 1;
 $R_2 + 0$ — обозначает внешнюю границу сферы 2;

$R_1 - 0$ — обозначает внутреннюю границу сферы 1;

$R_2 - 0$ — обозначается внутренняя граница сферы 2;

r — модуль радиус вектора; ϵ и ϵ_m — диэлектрическая проницаемость меди и аморфного углерода, соответственно.

Решение уравнения (1a) вне сфер можно представить в виде суммы двух решений для каждой сферы $\psi = \psi_1^{out} + \psi_2^{out}$ (ψ_1 — потенциал, создаваемый сферой 1, ψ_2 — потенциал, создаваемый сферой 2). Для каждого ψ_1^{out} и ψ_2^{out} тоже справедливо уравнение Лапласа:

$$\Delta\psi_1^{out} = 0, \quad \Delta\psi_2^{out} = 0. \quad (1c)$$

Решение уравнения (1a) внутри сфер 1 и 2 в сферической системе координат будет иметь вид соответственно:

$$\psi_1^{in} = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l b_{lm}^{(1)} r_1^l Y_{lm}(\theta_1, \varphi_1),$$

$$\psi_2^{in} = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l b_{lm}^{(2)} r_2^l Y_{lm}(\theta_2, \varphi_2), \quad (2a)$$

где $b_{lm}^{(1)}$, $b_{lm}^{(2)}$ — коэффициенты, соответствующие сфере 1 и 2, $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ — сферические гармоники. Решение уравнений (1c) в сферической системе координат примет вид:

$$\psi_1^{out} = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l a_{lm}^{(1)} r_1^{-l-1} Y_{lm}(\theta_1, \varphi_1),$$

$$\psi_2^{out} = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l a_{lm}^{(2)} r_2^{-l-1} Y_{lm}(\theta_2, \varphi_2), \quad (2b)$$

где $a_{lm}^{(1)}$, $a_{lm}^{(2)}$ — коэффициенты, соответствующие сфере 1 и 2. Тогда граничные условия (1b) примут следующий вид:

$$\begin{aligned} (\psi_1^{\text{out}} + \psi_2^{\text{out}} + \psi_0)|_{R_1} &= \psi_1^{\text{in}}|_{R_1}, \\ (\psi_1^{\text{out}} + \psi_2^{\text{out}} + \psi_0)|_{R_2} &= \psi_2^{\text{in}}|_{R_2}, \\ \epsilon_m \frac{\partial(\psi_1^{\text{out}} + \psi_2^{\text{out}} + \psi_0)}{\partial r} \Big|_{R_1} &= \epsilon \frac{\partial\psi_1^{\text{in}}}{\partial r} \Big|_{R_1}, \\ \epsilon_m \frac{\partial(\psi_1^{\text{out}} + \psi_2^{\text{out}} + \psi_0)}{\partial r} \Big|_{R_2} &= \epsilon \frac{\partial\psi_2^{\text{in}}}{\partial r} \Big|_{R_2}, \end{aligned} \quad (2c)$$

где $\psi_0 = a_{10}^{(0)} Y_{10}(\theta, \varphi)$ — потенциал внешнего поля. Подставляем решения (2a) и (2b) в граничные условия (2c) и получаем систему уравнений для коэффициентов $a_{lm}^{(1)}$, $a_{lm}^{(2)}$, $b_{lm}^{(1)}$, $b_{lm}^{(2)}$ [6,7]:

$$\begin{cases} a_{lm}^{(1)} + \sum_{l'=0}^{\infty} \sum_{m'=-l'}^{l'} \alpha_l C_{l',l}^{m',m} T_{l'+l}^{m'-m}(\mathbf{r}_{12}) a_{l'm'}^{(2)} = -\alpha_l a_{lm}^{(0)}, \\ a_{lm}^{(2)} + \sum_{l'=0}^{\infty} \sum_{m'=-l'}^{l'} \alpha_l C_{l',l}^{m',m} T_{l'+l}^{m'-m}(\mathbf{r}_{21}) a_{l'm'}^{(1)} = -\alpha_l a_{lm}^{(0)}, \\ b_{lm}^{(1)} + \frac{a_{lm}^{(1)}}{R^{2l+1}} \sum_{l'=0}^{\infty} \sum_{m'=-l'}^{l'} C_{l',l}^{m',m} T_{l'+l}^{m'-m}(\mathbf{r}_{12}) a_{l'm'}^{(2)} + a_{lm}^{(0)}, \\ b_{lm}^{(2)} + \frac{a_{lm}^{(2)}}{R^{2l+1}} \sum_{l'=0}^{\infty} \sum_{m'=-l'}^{l'} C_{l',l}^{m',m} T_{l'+l}^{m'-m}(\mathbf{r}_{21}) a_{l'm'}^{(1)} + a_{lm}^{(0)}, \end{cases} \quad (3a)$$

где R — радиус сферы,

$$\alpha_l = R^{2l+1} \frac{(\epsilon - \epsilon_m)}{\left(\epsilon + \frac{l+1}{l} \epsilon_m\right)},$$

$$\begin{aligned} C_{l',l}^{m',m} &= \\ &= \sqrt{\frac{4\pi}{2(l+l')+2} \frac{(l+l'+m-m')!}{(l+l'-m+m')!} \frac{2l+1}{2l'+1} \frac{(l'+m')!}{(l+m)!} \frac{(l-m)!}{(l'-m')!}} \\ &\times \frac{(-1)^{\left(l+\frac{|m|+|m'|}{2}-|m-m'|/2\right)}}{(l-|m|)!(l'-|m'|)!}, \\ T_l^m(\mathbf{r}) &= \frac{Y_l^m(\theta, \varphi)}{r^{l+1}}, \quad a_{lm}^{(0)} = -\sqrt{\frac{4\pi}{3}} E_0 \delta_{l1} \delta_{m0}, \end{aligned}$$

δ_{ij} — символ Кронекера. E_0 — напряженность электрического поля падающей электромагнитной волны, считаем, что $E_0 = 1$.

Для поиска сечения рассеяния в геометрии „рассеяния вперед“ требуется связать мультипольные моменты с коэффициентами $a_{lm}^{(1)}$ и $a_{lm}^{(2)}$ [6]:

$$\begin{aligned} Q_{lm}^{(1,2)} &= a_{lm}^{(1,2)} \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}}, \\ Q_{lm} &= Q_{lm}^{(1)} + Q_{lm}^{(2)}. \end{aligned} \quad (4)$$

Сечения рассеяния C_{sca} и экстинкции C_{ext} вычисляются через мультиполи (4) следующим образом соответственно [6,7]:

$$\begin{aligned} C_{sca} &= 4\pi \sum_0^\infty \sum_{m=-l}^l k^{2l+2} \frac{(l+1)(2l+1)}{l((2l+1)!!)^2} |Q_{lm}|^2, \\ C_{ext} &= 4\pi \sum_0^\infty \sum_{m=-l}^l \text{Re} \left(\frac{(-i)^{l+1} k^l}{(2l+1)!! l} \sqrt{\frac{(l+1)(2l+1)}{(l+1)}} \right. \\ &\quad \left. \times Q_{lm} \frac{\partial Y_{lm}(\theta, \varphi)}{\partial \theta} \Big|_{\substack{\theta=\pi/2, \\ \varphi=0}} \right), \end{aligned} \quad (5)$$

где k — волновое число, соответствующие углы равны таковым для сферической системы координат.

Для расчета в формулах (3a) и (5) заменим бесконечные суммы на конечные суммы с числом элементов $l = 16$ (число мультиполей). Заметим, что число 16 выбрано из соображения малости изменения положения максимума коэффициента экстинкции при увеличении числа мультиполей на единицу.

Результаты расчетов по формуле (5) представлены на рис. 2. На этом же рисунке показан расчет взаимодействующих диполей, возбужденных в соседних наночастицах, что соответствует случаю $l = 1$ (дипольное взаимодействие). Расчет показал, что значение сечения рассеяния намного меньше сечения экстинкции. Поэтому на рис. 2 приведена спектральная зависимость сечения экстинкции. Коэффициенты экстинкции и рассеяния невзаимодействующих частиц рассчитаны с помощью выражения [7]:

$$\begin{aligned} C_{ext} &= 4\pi k \epsilon_m^{1/2} \text{Re}(i\alpha), \\ C_{scat} &= 8/3\pi (\epsilon_m^{1/2} k)^4 |\alpha|^2, \\ \alpha &= \frac{\epsilon - \epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m} R^3. \end{aligned} \quad (6)$$

Синим цветом на рис. 2 (кривая 1) приведено сечение экстинкции, т.к. сечение рассеяния в рассматриваемом случае оказалось пренебрежимо-малым во всем диапазоне частот. Из рис. 2 видно, что единичным невзаимодействующим частицам соответствует резонанс МФ с частотой ~ 2 eV. Для учета взаимодействия необходимо использовать такой параметр как расстояние между краями наночастиц, H . Расчетным путем определено, что наилучшее соответствие с экспериментом достигается при значении $H = 0.15$ nm. Из хода зависимости от частоты зеленой кривой (кривая 2) следует, что учет дипольного взаимодействия между частицами приводит к красному сдвигу резонанса от ~ 2 до ~ 1.84 eV. Это значение близко к наблюдаемому в эксперименте пику 1.8 eV [4]. В свою очередь, ход красной (кривая 3) зависимости от частоты показывает, что при учете мультиполей происходит расщепление частоты резонанса МФ на две, низкочастотный резонанс сдвигается до значения ~ 1.6 eV, а высокочастотный, как

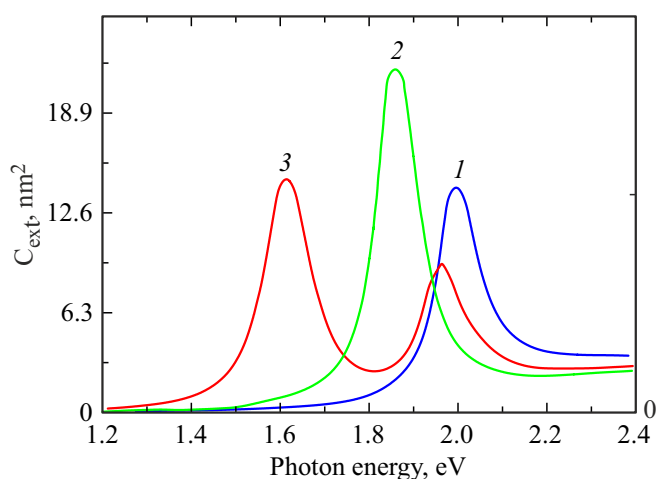


Рис. 2. Сечение экстинкции для параллельной ориентации поля и расстояния между частицами $H = 1.5 \text{ \AA}$, $D = 2 \text{ nm}$. Синяя кривая (помечена цифрой 1) представляет сечение экстинкции пары невзаимодействующих частиц, зеленая кривая (помечена цифрой 2) — для пары частиц с диполь-дипольным взаимодействием, красная кривая (помечена цифрой 3) — пара частиц с мультипольным взаимодействием.

и в случае невзаимодействующих частиц, проявляется при частоте $\sim 2 \text{ eV}$.

Заметим, что в аналогичном расчете, выполненном для случая ориентации электрического поля в направлении перпендикулярном оси нам не удалось наблюдать сдвига резонанса в низкочастотную часть спектра.

Таким образом, при описании спектра поглощения нанокompозита на основе аморфного углерода и меди в модели сферических частиц, необходимо принять во внимание присутствие в образце димеров, составные части которых охвачены дипольным взаимодействием, которое позволяет объяснить пик поглощения с максимумом порядка 1.84 eV . Для объяснения пика с максимумом 1.6 eV необходимо учесть вклад в поглощение расположенные рядом друг с другом пар нанокластеров меди, охваченных мультипольным взаимодействием.

4. Заключение

Учет дипольного и мультипольного взаимодействий между сферическими частицами, погруженными в аморфный углерод, объединенными в димеры, позволяет объяснить возникновение МФ резонанса с частотой ~ 1.8 и $\sim 1.6 \text{ eV}$.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Т.Н. Василевская, С.Г. Ястребов, Н.С. Андреев, И.А. Дроздова, Т.К. Звонарева, В.Н. Филиппович. ФТТ **41**, 11, 2088 (1999).
- [2] I. Yaremchuk, Š. Meškinis, T. Bulavinets, A. Vasiliauskas, M. Andrulėvičius, V. Fitio, Ya. Bobitski, S. Tamulevičius. Diam. Relat. Mater., **99**, 107538 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2019.107538>.
- [3] S. Tamulevičius, Š. Meškinis, T. Tamulevičius, H.G. Rubahn. Rep. Prog. Phys. **81**, 2, 024501 (2018). <https://doi.org/10.1088/1361-6633/aa966f>.
- [4] I. Istomin, S. Yastrebov, M.R. Singh. Diam. Relat. Mater. **136**, 109962 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2023.109962>.
- [5] I.D. Bernardo, J. Bradford, Z. Fusco, J. Mendoza, T. Tran-Phu, R. Bo, N. Motta, A. Tricolia. J. Mater. Chem. C, **8**, 11896 (2020). <https://doi.org/10.1039/D0TC02848G>.
- [6] J.D. Jackson. *Classical Electrodynamics* (New York, Wiley, 1999).
- [7] C.F. Bohren, D.R. Huffman. *Absorption and Scattering of Light by Small Particles* (New York, Wiley, 1983).

Редактор К.В. Емцев