## РАСЧЕТ ХАРАКТЕРИСТИК ПОЛЯ В РЕГУЛЯРНЫХ РЕШЕТКАХ ИЗ КОМПОЗИТНЫХ НАНОЭЛЕМЕНТОВ С АКТИВИРОВАННЫМИ ПЛАЗМОННЫМИ МОДАМИ

## Кучеренко М.Г., д-р физ.-мат.наук, профессор, Русинов А.П., канд.физ.-мат.наук, доцент, Кислов Д.А., канд. физ.-мат.наук Оренбургский государственный университет

### Введение

Нанорешетки обладают целым рядом свойств, которые делают их перспективными для применения в качестве элементов миниатюрных биосенсоров нового поколения и компактных элементов управления оптическим излучением. В литературе описаны аномальное пропускание [1], аномальная непрозрачность [2], искусственная оптическая и магнитооптическая [3] активность, а также реализация плазмонной фокусировки [4]. Возможные их практические приложения тесно связаны с необходимостью получения воспроизводимых резонансных характеристик в интересующей части спектра.

В данной работе проведено моделирование поля в периодических структурах, составленных из параллельных проводящих наностержней, а также композитных сферических наночастиц с экситоногенной оболочкой в гексагональных 2D-решетках – в квазистатическом приближении и FDTD методом. Показано качественное согласие этих подходов при расчете характеристик поля в решетках из цилиндрических элементов.

## 1. Регулярные решетки, составленные из длинных проводящих наностержней(квазистическое приближение)

Рассмотрим трехмерную регулярную решетку, составленную из бесконечно длинных проводящих наностержней. Аналогично подходу, подробно изложенному в [5], эффективный дипольный момент единицы длины каждого стержня может быть представлен как  $\mathbf{P}_2(\omega) = \ddot{\alpha}_{eff} \mathbf{E}_0$ . Здесь  $\ddot{\alpha}_{eff}$  эффективная поляризуемость единицы длины стержня, которая учитывает как влияние внешнего поля, так и взаимное влияние стержней друг на друга

$$\vec{\alpha}_{eff} = \left[ \vec{\mathbf{I}} - \alpha_0 \sum_{i} \sum_{j} \vec{G}(\mathbf{r}_{ij}) \right]^{-1} \alpha_0.$$
(1)

Диадическая квазистатическая функция Грина  $\ddot{G}(\mathbf{r})$ , представляет собой тензор второго ранга

$$\ddot{G}(\mathbf{r}) = \frac{1}{r^2} \left[ 2 \frac{\mathbf{r} \otimes \mathbf{r}}{r^2} - \ddot{\mathbf{I}} \right], \qquad (2)$$

где  $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r} + i\mathbf{e}_1 + j\mathbf{e}_2$  – радиус-вектор стержня с индексами *i* и *j*,  $\mathbf{e}_1$  и  $\mathbf{e}_2$  – элементарные векторы двумерной периодической решетки из наностержней. Потенциал поля в такой решетке определяется выражением



**Рис. 1.** Структура поля  $E(\mathbf{r})$  и его относительная амплитуда  $|E(\mathbf{r})|/E_0$  в квазидвумерной матрице бесконечных наностержней при их квадратной (а) и гексагональной (b) упаковке



**Рис. 2.** Интенсивность поля в квадратной решетке из наностержней вдоль линий проходящих через их оси и со-

направленных с векторами  $e_1$  (линия 1) и  $e_2$  (линия2) решетки (см. рис. 1а)

Из соотношений (1) и (3) видно, что более удаленные проводники дают меньший вклад как в эффективную поляризуемость каждого стержня, так и в суммарный потенциал поля в данной точке. Поэтому в практических расчетах достаточно учитывать влияние нескольких ближайших соседей.

В квазидвумерной геометрии расчеты проведены для решеток с квадратной  $|\mathbf{e}_1| = |\mathbf{e}_2|$ ,  $\angle (\mathbf{e}_1 \mathbf{e}_2) = \pi/2$  и

гексагональной

 $|\mathbf{e}_1| = |\mathbf{e}_2|, \ \angle (\mathbf{e}_1 \mathbf{e}_2) = \pi/3$  упаковкой стержней (Рис. 1)

В силу известной симметрии данных решеток результирующее поле в них периодично зависит от ориентации вектора  $E_0$ . Для случая прямоугольной упаковки эта зависимость повторяется через угол  $\pi/4$ , а для гексагональной упаковки – через  $\pi/6$ . Максимальные локальные искажения поля имеют место при ориентации вектора  $E_0$  вдоль векторов  $e_1$  и  $e_2$  структуры.

Моделирование также показывает, что с увеличением размера системы из наностержней амплитудные значения локального искажения поля уменьшаются, а пространственные размеры таких областей – увеличиваются. При этом плотность энергии поля концентрируется вблизи поверхности наностержней (Рис. 2).

# 2. Поляризуемость композитной частицы с экситоногенной оболочкой в плоской нанорешетке в приближении двух первых координационных сфер

Рассмотрим совокупность наночастиц, образующих бесконечную плоскую решетку гексагональной симметрии. Расчет взаимодействия поляризованных наночастиц будем производить в приближении двух первых координационных сфер, как представлено на рисунке 3. Влияние частиц, находящихся в других координационных сферах не учитывается, потому что их вклад в поляризуемость рассматриваемой частицы будет пренебрежимо малым.

В силу симметрии системы наведенная поляризация будет одинаковой для всех частиц бесконечной решетки. Тогда учет шести ближайших соседей первой координационной сферы и двенадцати диполей второй координационной сферы в решетке дает для вектора дипольного момента выделенной наночастицы следующее выражение

$$\mathbf{P}_{2}(\omega) = \alpha_{0} \Big[ \mathbf{E}_{0} + \ddot{\mathbf{G}}_{1}(a) \mathbf{P}_{2}(\omega) + \ddot{\mathbf{G}}_{2}(a) \mathbf{P}_{2}(\omega) + \dots + \ddot{\mathbf{G}}_{6}(a) \mathbf{P}_{2}(\omega) \Big] + + \alpha_{0} \Big[ \ddot{\mathbf{G}}_{7}(2a) \mathbf{P}_{2}(\omega) + \ddot{\mathbf{G}}_{9}(2a) \mathbf{P}_{2}(\omega) + \dots + \ddot{\mathbf{G}}_{17}(2a) \mathbf{P}_{2}(\omega) \Big] + + \alpha_{0} \Big[ \ddot{\mathbf{G}}_{8}(2h) \mathbf{P}_{2}(\omega) + \ddot{\mathbf{G}}_{10}(2h) \mathbf{P}_{2}(\omega) + \dots + \ddot{\mathbf{G}}_{18}(2h) \mathbf{P}_{2}(\omega) \Big],$$

$$(4)$$



где  $\alpha_0$  - поляризуемость отдельной наночастицы;  $h = a\sqrt{3}/2, a$  - расстояние между соседними частицами;  $\ddot{\mathbf{G}}_{j}(\mathbf{r})$  – трехмерный тензор Грина, в отличие от (2) определяемый соотношением

$$\ddot{\mathbf{G}}_{\mathbf{j}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{r^3} \Big( 3\mathbf{n} \otimes \mathbf{n} - \ddot{\mathbf{I}} \Big).$$
 (5)

**Рис. 3** – Первые две координационные сферы плоской решетки из слоистых сферических нанокомпозитов

К расчету а) поперечной, б) продольной поляризуемости

Тогда тензор эффективной поляризуемости сферического нанокомпозита в решетке в приближении двух

$$\vec{\alpha}_{eff}(\omega) = \left[\mathbf{I} - \alpha_0(\omega) \left(\sum_{j=1}^6 \ddot{\mathbf{G}}_j(a) + \sum_{j=3}^8 \ddot{\mathbf{G}}_{2j+1}(2a) + \sum_{j=4}^9 \ddot{\mathbf{G}}_{2j}(2h)\right)\right]^{-1} \alpha_0(\omega). \quad (6)$$

Для тензора  $\ddot{\alpha}_0$  дипольной поляризуемости сферического слоистого композита с анизотропной сердцевиной, вследствие наложения внешнего магнитного поля индукции **B**, ранее было получено следующее выражение [6]

$$\ddot{\mathbf{A}}\left(\ddot{\varepsilon}_{1}(\boldsymbol{\omega}|\mathbf{B}),\varepsilon_{2},\varepsilon_{3}\right) = \left[\left(\ddot{\varepsilon}_{1}(\boldsymbol{\omega}|\mathbf{B})+2\varepsilon_{2}\right)\left(\varepsilon_{2}-\varepsilon_{3}\right)+\left(\ddot{\varepsilon}_{1}(\boldsymbol{\omega}|\mathbf{B})-\varepsilon_{2}\right)\left(2\varepsilon_{2}+\varepsilon_{3}\right)\xi^{3}\right]\times \\\times \left[\left(\ddot{\varepsilon}_{1}(\boldsymbol{\omega}|\mathbf{B})+2\varepsilon_{2}\right)\left(\varepsilon_{2}+2\varepsilon_{3}\right)+2\left(\ddot{\varepsilon}_{1}(\boldsymbol{\omega}|\mathbf{B})-\varepsilon_{2}\right)\left(\varepsilon_{2}-\varepsilon_{3}\right)\xi^{3}\right]^{-1}R_{2}^{3},$$
(7)

где  $\xi = R_1 / R_2$  – отношение радиуса сердцевины к внешнему радиусу шарового композита.  $\varepsilon(\omega), \varepsilon_2, \varepsilon_3$  – диэлектрические проницаемости металлического ядра, экситоногенной оболочки и внешней среды, соответственно. При выключении магнитного поля все тензорные величины, входящие в (7), редуцируются к известному скалярному выражению [7, 8] для поляризуемости изотропного композита.

Компоненты полученного тензора  $\alpha_{eff}^{1.1}(\omega) = \alpha_{eff}^{2.2}(\omega)$  будут соответствовать поперечной поляризуемости (рис. 3a), а компонента  $\alpha_{eff}^{3.3}(\omega)$  – продольной поляризуемости (рис. 3б).



**Рис. 4** – Сравнение экситонных полос спектров мнимых частей поляризуемости отдельной слоистой сферической наночастицы  $\text{Im}\alpha_0$ , поперечной  $\text{Im}\alpha_{eff}^{1.1}$  и продольной  $\text{Im}\alpha_{eff}^{3.3}$  поляризуемостей слоистой наночастицы в плоской решетке

а)низкочастотные и b) высокочастотные экситонные резонансы.  $R_1 = 60$  нм,  $R_2 = 80$  нм, B = 0 Тл,  $\gamma = 6 \cdot 10^{12} c^{-1}$ , a = 180 нм,  $\Gamma = 3 \cdot 10^{12}$  c<sup>-1</sup>,  $\omega_p = 13,87 \cdot 10^{15} c^{-1}$ ,  $\omega_{exc} = 4 \cdot 10^{15} c^{-1}$ 

На рисунках 4 и 5, представлены спектры мнимых и реальных частей поляризуемостей уединенной слоистой наночастицы и слоистой наночастицы, входящей в состав плоской решетки. Из приведенных графиков видно, что для поперечной поляризуемости наночастицы, находящейся в решетке, резонансы будут смещаться в низкочастотную область, а для продольной – в высокочастотную область спектра относительно резонансов поляризуемости изолированного нанокомпозита. При этом амплитуды экситонных резонансов поперечной поляризуемости  $\alpha_{eff}^{3,3}(\omega)$  – меньше. Амплитуды плазмонных резонансов практически одинаковы для всех трех типов рассматриваемых поляризуемостей.

В магнитном поле амплитуды всех трех резонансов поляризуемости слоистой наночастицы в плоской решетке уменьшаются, а плазмонный резонанс, к тому же, расщепляется на две разбегающиеся по частоте с ростом магнитной индукции *B* спектральные компоненты, так же, как и в случае отдельного нанокомпозита.



**Рис. 5** – Сравнение спектров поляризуемости  $\alpha_0$  отдельной слоистой сферической наночастицы, поперечной  $\alpha_{eff}^{1,1}$  и продольной  $\alpha_{eff}^{3,3}$  поляризуемостей наночастица в плоской решетке из слоистых нанокомпозитов a), b) экситонные резонансы, c), d) плазмонные резонансы (Re and Im)

Таким образом, для слоистой наночастицы с экситоногенной оболочкой и металлической сердцевиной, находящейся в плоской решетке из таких же частиц, экситонные и плазмонные резонансы смещаются, а влияние внешнего магнитного поля аналогично случаю уединенной слоистой наночастицы.

Сравнение спектров поляризуемостей отдельного слоистого нанокомпозита  $\alpha_0(\omega)$  и слоистых композитов, входящих в состав плоской  $\alpha_{2-d}(\omega)$  и объемной  $\alpha_{3-d}(\omega)$  решеток показывает, что резонансы поперечной поляризуемости  $\alpha_{2-d}^{1.1}(\omega)$  слоистого нанокомпозита в плоской решетке смещаются в низкочастотную область, увеличиваясь по амплитуде, а резонансы поперечной поляризуемости  $\alpha_{3-d}^{1.1}(\omega)$  нанокомпозита в объемной решетке – в высокочастотную область спектра, уменьшаясь по амплитуде. Однако, можно заметить, что смещение резонансов поляризуемости наночастицы в плоской решетке будет более выраженным. Очевидно это обусловлено симметрией и рамерностью плоской и объемной решеток.

#### 3. Моделирование методом FDTD электромагнитного поля в квадратной решетке из наноцилиндров

Альтернативным способом расчета электромагнитного поля может служить прямое численное решение уравнений Максвелла методом FDTD [14]. Одним из преимуществ данного метода является автоматический учет эффекта запаздывания. В данном разделе методом FDTD было рассчитано пространственное распределение электромагнитного поля в периодических наноструктурах, составленных из металлических наностержней с активированными плазмонными модами. Моделирование выполнялось с помощью программного пакета MEEP [9].

Для численного эксперимента была построена двумерная счетная область, в которой находился фрагмент квадратной решетки из наностержней. При моделировании рассматривались наноцилиндры двух типов: из серебра и из диоксида кремния. Оптические свойства используемых при моделировании материалов задавались при помощи диэлектрической проницаемости  $\varepsilon_1(\omega)$ . При этом для серебра это частотно-зависящая функция (частотная дисперсия), а для диоксида кремния – константа. Следует обратить внимание на то, что при реализации метода FDTD невозможно использовать частотно-зависящую диэлектрическую проницаемость, заданную в виде таблицы чисел. Поэтому диэлектрические свойства серебра были аппроксимированы моделью Друде-Лоренца с использованием экспериментальных данных [10,11].

Расчеты были проделаны для двух различных внешних сред с диэлектрической проницаемостью  $\varepsilon_2$ : вакуум ( $\varepsilon_2 = 1$ ) и вода ( $\varepsilon_2 = 1.77$ ). В качестве инициирующего поля была смоделирована плоская линейно поляризованная монохроматическая волна с длиной волны  $\lambda=390$  нм (максимум плазмонного резонанса в наноцилиндре из серебра в вакууме). Плоскость поляризации электромагнитной волны совпадала с плоскостью расчетной области.

На рисунке 9 представлены двумерные карты пространственного распределения средней интенсивности электрического поля при взаимодействии электромагнитной волны с наноцилиндрами, включенными в квадратную решетку. Из рисунка 9а видно, что структура поля в среде с металлическими наностержнями сильно неоднородна. Видно множество «горячих точек», где поле локально усилено. С другой стороны, на рисунке 9b для сравнения представлено распределение поля в случае, когда решетка составлена из наноцилиндров без плазмонных свойств (SiO<sub>2</sub>). Видно, что в этом случае поле практически однородно.

Таким образом, можно констатировать, что сильная неоднородность поля в случае металлической решетки является проявлением плазмонных свойств составляющих ее элементов.



**Рис. 9.** Усредненное по времени распределение интенсивности электрического поля в прямоугольной решетке из наноцилиндров в вакууме: a) Ag, b) SiO<sub>2</sub>.

На рисунке 10 представлена зависимость интенсивности электрического поля в прямоугольной решетке из наноцилиндров в сечении вдоль вектора **E**<sub>0</sub>. Из графиков видно, что в вакууме и в воде взаимодействие электромагнитной волны с решеткой происходит по-разному.

Это отражается на структуре поля. Следует отметить, что поле сосредотачивается вблизи поверхности металлического наноцилиндра и усиливается по сравнению со случаем, когда решетка состоит из диэлектрических наностержней. В нашем случае интенсивность поля вблизи поверхности металлического цилиндра приблизительно в 5 раз больше интенсивности поля вблизи поверхности диэлектрического цилиндра.



Рис. 10. Зависимость интенсивности электрического поля в прямоугольной

решетке из наноцилиндров в сечении вдоль вектора  $E_0$  (а – вакуум, b – вода): 1 - Ag, 2 - SiO<sub>2</sub>.

Результаты, представленные на рисунках 2 и 10, позволяют сделать вывод о том, что структура локального поля в системе регулярных проводящих наноцилиндров рассчитанная разными методами качественно совпадает.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках Госзадания № 3.7758.2017/БЧ, РФФИ в рамках научного проекта № 15-08-04132\17\_а и Совета по грантам Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых (стипендия Президента Российской Федерации, № СП-1340.2015.1)

#### Список литературы

1. Ghaemi H.F. Thio Tineke, Grupp D.E., Ebbesen T.W., Lezec H.J. // Phys. Rev. B 58,6779 - 6782 (1998).

2. Julia Braun, Bruno Gompf, Georg Kobiela, and Martin Dressel // Phys. Rev. Lett. 103, 203901 (2009).

*3. Ctistis G., Papaioannou E., Patoka P. et. al.* // *Nano Lett., v. 9, № 1,* 2009.

*4. Gilad M. Lerman, Avner Yanai, Uriel Levy* // Nano Lett., v. 9, № 5, 2009.

5. Кучеренко М.Г., Русинов А.П.Индуцированные переходы в молекулах вблизи наноантенн из параллельных цилиндров Университетский комплекс как региональный центр образования, науки и культуры [Электронный ресурс]: материалы Всероссийской научно-методической конференции Оренбург ОГУ С. 1803-1811.

6. Kucherenko, M.G. Absorption and spontaneous emission of light by molecules near metal nanoparticles in external magnetic field / M.G. Kucherenko, V.M. Nalbandyan // Physics Procedia 73 (2015) 136 – 142. doi: 10.1016/j.phpro.2015.09.134 © 2015 The Authors. Published by Elsevier B.V.

**7.** Климов, В.В. Наноплазмоника /В.В. Климов //Москва, изд. Физматлит. - 2009. С. 62-64.

8. Ландау, Л.Д. Электродинамика сплошных сред. Т. 8 / Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц // Москва, изд. Физматлит . 2003. - 656 с.

*9. http://ab-initio.mit.edu/wiki/index.php/Meep.* 

10. A.D. Rakic, A.B. Djurisis, J.M. Elazar, M.L. Majewski, Optical properties of metallic films for vertical-cavity optoelectronic devices, Applied Optics. 37 (22) (1998) 5271-528.

11. P. B. Johnson, R. W. Christy, Optical Constants of the Noble Metals, Phys. Rev. B. 6 (1972) 4370-4379.