## 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

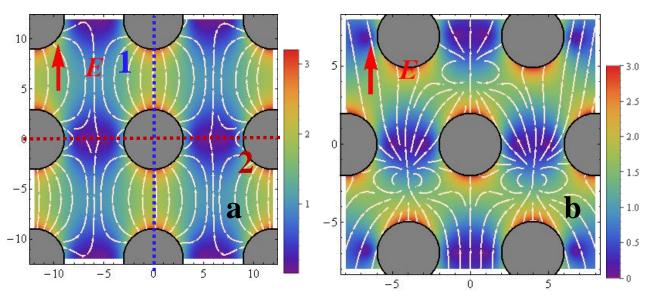
$$\ddot{\alpha}_{eff} = \left[ \ddot{\mathbf{I}} - \alpha_0 \sum_{i} \sum_{j} \ddot{G}(\mathbf{r}_{ij}) \right]^{-1} \alpha_0.$$
 (1)

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

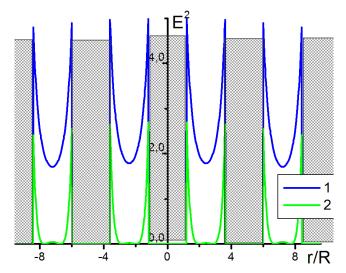
$$\ddot{G}(\mathbf{r}) = \frac{1}{r^2} \left[ 2 \frac{\mathbf{r} \otimes \mathbf{r}}{r^2} - \ddot{\mathbf{I}} \right],\tag{2}$$

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

$$\varphi(\mathbf{r}) = -\mathbf{E}_0 \mathbf{r} + 2\sum_i \sum_j \mathbf{P}_2(\omega) \mathbf{r}_{ij} \frac{1}{r_{ij}^2}.$$
 (3)



**Рис. 1.** Структура поля  $\mathbf{E}(\mathbf{r})$  и его относительная амплитуда  $|\mathbf{E}(\mathbf{r})|/\mathbf{E}_0$  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. 1a)

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  $\mathbf{E_0}$ . 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  $\mathbf{E_0}$  вдоль векторов  $\mathbf{e_1}$  и  $\mathbf{e_2}$  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

$$\mathbf{P}_{2}(\omega) = \alpha_{0} \left[ \mathbf{E}_{0} + \ddot{\mathbf{G}}_{1}(a) \mathbf{P}_{2}(\omega) + \ddot{\mathbf{G}}_{2}(a) \mathbf{P}_{2}(\omega) + \dots + \ddot{\mathbf{G}}_{6}(a) \mathbf{P}_{2}(\omega) \right] + 
+ \alpha_{0} \left[ \ddot{\mathbf{G}}_{7}(2a) \mathbf{P}_{2}(\omega) + \ddot{\mathbf{G}}_{9}(2a) \mathbf{P}_{2}(\omega) + \dots + \ddot{\mathbf{G}}_{17}(2a) \mathbf{P}_{2}(\omega) \right] + 
+ \alpha_{0} \left[ \ddot{\mathbf{G}}_{8}(2h) \mathbf{P}_{2}(\omega) + \ddot{\mathbf{G}}_{10}(2h) \mathbf{P}_{2}(\omega) + \dots + \ddot{\mathbf{G}}_{18}(2h) \mathbf{P}_{2}(\omega) \right],$$
(4)

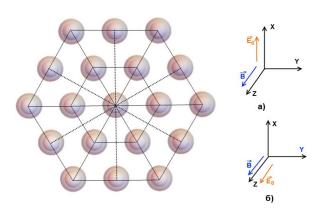


Рис. 3 – Первые две координационные сферы плоской решетки из слоистых сферических нанокомпозитов К расчету а) поперечной, б) продольной поляризуемости

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

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

Тогда тензор эффективной поляризуемости сферического нанокомпозита в решетке в приближении двух первых координационных сфер можно записать в виде

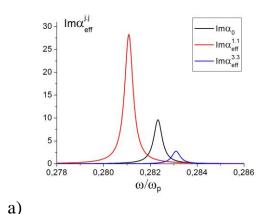
$$\vec{\alpha}_{eff}(\omega) = \left[ \mathbf{I} - \alpha_0(\omega) \left( \sum_{j=1}^6 \ddot{\mathbf{G}}_j(a) + \sum_{j=3}^8 \ddot{\mathbf{G}}_{2j+1}(2a) + \sum_{j=4}^9 \ddot{\mathbf{G}}_{2j}(2h) \right) \right]^{-1} \alpha_0(\omega).$$
 (6)

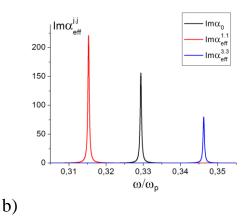
Для тензора  $\ddot{a}_0$  дипольной поляризуемости сферического слоистого композита с анизотропной сердцевиной, вследствие наложения внешнего магнитного поля индукции В, ранее было получено следующее выражение [6]

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

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  $\alpha_{\it eff}^{1.1}(\omega)=\alpha_{\it eff}^{2.2}(\omega)$  будут соответствовать поперечной поляризуемости (рис. 3a), а компонента  $\alpha_{ef}^{3.3}(\omega)$  — продольной поляризуемости (рис. 3б).



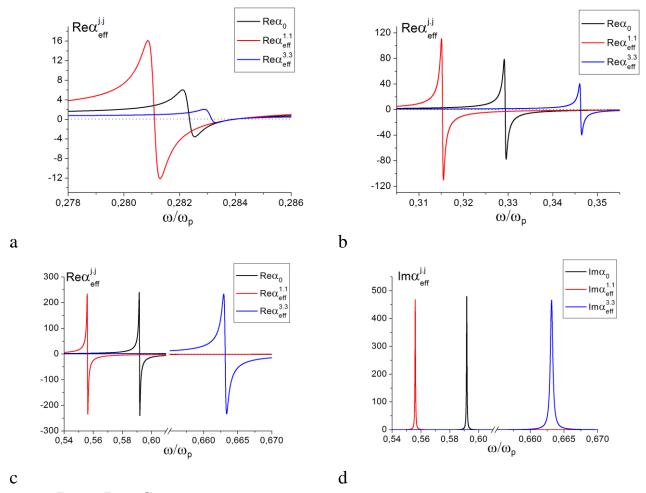


**Рис. 4** — Сравнение экситонных полос спектров мнимых частей поляризуемости отдельной слоистой сферической наночастицы  ${\rm Im}\,\alpha_0$ , поперечной  ${\rm Im}\,\alpha_{\it eff}^{1.1}$  и продольной  ${\rm Im}\,\alpha_{\it eff}^{3.3}$  поляризуемостей слоистой наночастицы в плоской решетке

а)низкочастотные и b) высокочастотные экситонные резонансы.  $R_1=60$  нм,  $R_2=80$  нм, B=0 Тл,  $\gamma=6\cdot10^{12}\,c^{-1}$ , a=180 нм,  $\Gamma=3\cdot10^{12}$   $c^{-1}$ ,  $\omega_p=13.87\cdot10^{15}\,c^{-1}$ ,  $\omega_{exc}=4\cdot10^{15}\,c^{-1}$ 

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  $\alpha_{\it eff}^{1.1}(\omega)$  будут больше, а амплитуды экситонных резонансов продольной поляризуемости  $\alpha_{\it eff}^{3.3}(\omega)$  — 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

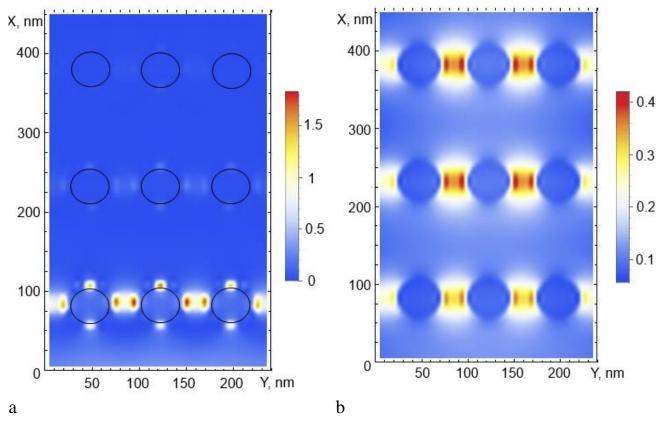
Альтернативным способом расчета электромагнитного поля может служить прямое численное решение уравнений Максвелла методом FDTD [14]. Одним из преимуществ данного метода является автоматический учет эффекта запаздывания. В данном разделе методом FDTD было рассчитано пространственное распределение электромагнитного поля в периодических наноструктурах, составленных из металлических наностержней с активированными плазмонными модами. Моделирование выполнялось с помощью программного пакета МЕЕР [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 ( $SiO_2$ ). 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: а) Ag, b)  $SiO_2$ .

На рисунке 10 представлена зависимость интенсивности электрического поля в прямоугольной решетке из наноцилиндров в сечении вдоль вектора  $\mathbf{E_{0}}$ . 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.

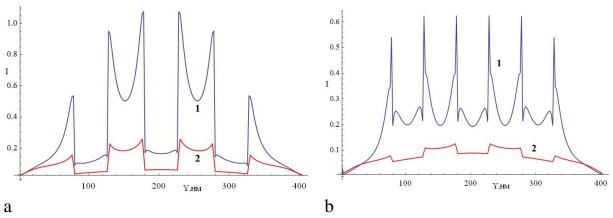


Рис. 10. Зависимость интенсивности электрического поля в прямоугольной

решетке из наноцилиндров в сечении вдоль вектора  $E_0$  (а – вакуум, b – вода): 1-Ag,  $2-SiO_2$ .

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. Лифииц // 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.