

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 539.2

ПОВЕРХНОСТНЫЕ ПЛАЗМОНЫ В НАНОТРУБКЕ СО СТЕНКОЙ КОНЕЧНОЙ ТОЛЩИНЫ

© 2022 г. А. В. Коротун^а, *, Я. В. Карандась^а

^аНациональный университет “Запорожская политехника”, ул. Жуковского, 64, Запорожье, 69063 Украина

*e-mail: andko@zpu.edu.ua

Поступила в редакцию 02.08.2021 г.

После доработки 06.09.2021 г.

Принята к публикации 07.09.2021 г.

Исследуются частотные зависимости поляризуемости, сечений поглощения и рассеяния, а также радиационной оптической эффективности нанотрубок разных металлов и разных размеров. Получены выражения для частот продольных и поперечных поверхностных плазмонных резонансов. Обсуждается связь предложенной теории с моделью плазмонной гибридизации. Прослежена эволюция максимумов поляризуемости, а также сечений поглощения и рассеяния при изменении геометрических параметров и морфологии сердцевин и оболочек.

Ключевые слова: цилиндрическая нанооболочка, поляризуемость, фактор деполяризации, поверхностный плазмонный резонанс, скорость релаксации, гибридизация плазмонных мод

DOI: 10.31857/S0015323022010077

ВВЕДЕНИЕ

Интерес к оптическим свойствам металлических наноструктур вызван особенностями их взаимодействия со светом. В присутствии осциллирующего электромагнитного поля световой волны свободные электроны металла испытывают коллективные когерентные колебания относительно ионной подсистемы кристаллической решетки [1–4]. Этот процесс имеет резонанс на определенной частоте света и называется локализованным поверхностным плазмонным резонансом (ППР). Такие колебания затухают за счет излучения собственной энергии, что приводит к рассеянию света, или безизлучательно затухают в результате превращения поглощенного света в тепло [5].

Возможность настраивать плазмонный резонанс путем изменения размера, формы, состава и окружающей среды [3, 6] стимулирует широкий спектр нанотехнологических применений плазмонных наноструктур. Среди них можно выделить поверхностно-усиленное комбинационное рассеяние (SERS) [7–10], комбинационное рассеяние, усиленное наконечником (TERS) [11–13], оптические явления в метаматериалах [14, 15], фотовольтаику [16], катализ [17], распознавание и идентификацию химических и биологических веществ [18, 19], определение сверхмалых концентраций [20], кислотности [21], визуализацию и спектроскопию [22, 23], фототермическую терапию рака [24–26].

Многочисленные исследования посвящены изучению различных форм металлических наночастиц, включая сферы, наностержни, нанооболочки, нанокубы и нанозвезды, каждая из которых обладает определенной конструктивной свободой для достижения настраиваемых оптических характеристик [1, 2, 27–29]. В наших предыдущих работах проанализировано влияние классических [29] и квантовых [30, 31] размерных эффектов на оптические свойства одиночных металлических наноструктур различной геометрии, а также их ансамблей [32].

Относительно большое аспектное отношение позволяет выделить наностержни и нанотрубки как структуры, обладающие широкими возможностями для управления оптическими свойствами [27]. Вследствие анизотропии плазмонный резонанс в наностержне распадается на две моды – продольную вдоль оси цилиндра и поперечную, перпендикулярную оси. В случае же нанотрубки картина усложняется появлением дополнительной поперечной моды. Подобные особенности в оптических свойствах слоистых структур типа “ядро–оболочка” в бездиссипативном приближении могут быть описаны в рамках модели плазмонной гибридизации [33–36]. С точки зрения данной модели плазмонный отклик одиночной цилиндрической оболочки рассматривается как гибридизация возбуждений поверхностных плазмонов, возникающих вследствие наличия двух границ раздела, внутренней и внешней. Поэтому

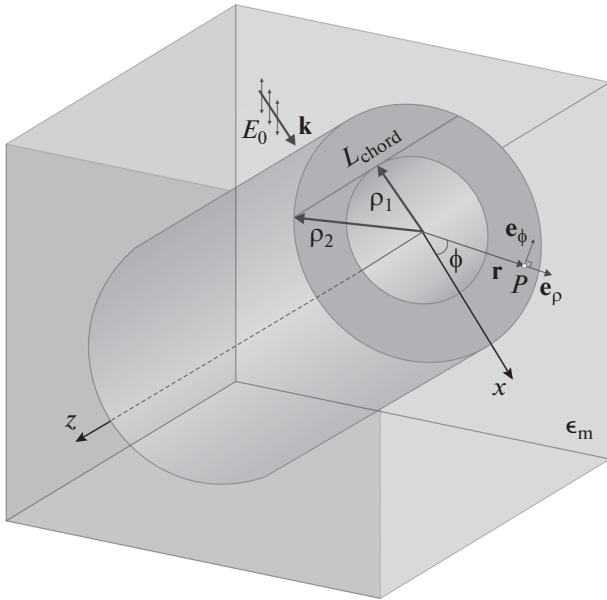


Рис. 1. Цилиндрическая металлическая нанооболочка в среде с проницаемостью ϵ_m .

оболочку рассматривают как композицию двух систем – бесконечной цилиндрической полости в металле и бесконечно длинной сплошной металлической проволоочки.

В связи с этим исследование частотных зависимостей поляризуемости, сечений поглощения и рассеяния, оптической радиационной эффективности металлических нанотрубок, а также нахождение частот поверхностного плазмонного резонанса в таких структурах является актуальной задачей. При этом отдельный интерес представляет разработка общей теории поверхностных плазмонных резонансов в цилиндрических металлических нанооболочках с учетом конечной длины и конкретных механизмов затухания (пределным случаем которой является модель плазмонной гибридизации), что и является целью данной работы.

ОСНОВНЫЕ СООТНОШЕНИЯ

Рассмотрим цилиндрическую металлическую нанооболочку толщиной t ($t = b - a$, где a и b – ее внутренний и внешний радиусы) и проницаемостью ϵ_s , окружающую диэлектрическую сердцевину с проницаемостью ϵ_c и расположенную в среде с проницаемостью ϵ_m .

Будем считать, что оболочка имеет конечную длину L , а аспектные отношения внутреннего и внешнего цилиндров велики ($L/a, L/b \gg 1$). В этом случае краевыми эффектами можно прене-

бречь, а свойства цилиндрической оболочки описать с помощью формул для близкой к ней по форме оболочки в виде сильно вытянутого эллипсоида вращения. Дипольная поляризуемость такой системы представляет собой диагональный тензор второго ранга

$$\alpha_{@} = \begin{pmatrix} \alpha_{@}^{\perp} & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_{@}^{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_{@}^{\parallel} \end{pmatrix}, \quad (1)$$

где выражения для поперечной и продольной компонент имеют вид [37]:

$$\alpha_{@}^{\perp(\parallel)} = V \frac{\Lambda_{\perp(\parallel)}}{Z_{\perp(\parallel)}}, \quad (2)$$

где

$$\Lambda_{\perp(\parallel)} = (\epsilon_s^{\perp(\parallel)} - \epsilon_m) \left[\epsilon_s^{\perp(\parallel)} + (\epsilon_c - \epsilon_s^{\perp(\parallel)}) \times \right. \\ \left. \times (\mathcal{L}_{\perp(\parallel)}^{(1)} - \beta_c \mathcal{L}_{\perp(\parallel)}^{(2)}) \right] + \beta_c \epsilon_s^{\perp(\parallel)} (\epsilon_c - \epsilon_s^{\perp(\parallel)}); \quad (3)$$

$$Z_{\perp(\parallel)} = \left[\epsilon_s^{\perp(\parallel)} + (\epsilon_c - \epsilon_s^{\perp(\parallel)}) (\mathcal{L}_{\perp(\parallel)}^{(1)} - \beta_c \mathcal{L}_{\perp(\parallel)}^{(2)}) \right] \times \\ \times \left[\epsilon_m + (\epsilon_s^{\perp(\parallel)} - \epsilon_m) \mathcal{L}_{\perp(\parallel)}^{(2)} \right] + \beta_c \mathcal{L}_{\perp(\parallel)}^{(2)} \epsilon_s^{\perp(\parallel)} (\epsilon_c - \epsilon_s^{\perp(\parallel)}). \quad (4)$$

Здесь факторы деполяризации:

$$\mathcal{L}_{\parallel}^{(k)} = \frac{1 - e_k^2}{e_k^2} \left(\frac{1}{2e_k} \ln \frac{1 + e_k}{1 - e_k} - 1 \right); \quad (5) \\ \mathcal{L}_{\perp}^{(k)} = \frac{1}{2} (1 - \mathcal{L}_{\parallel}^{(k)}) \quad (k = 1, 2),$$

а эксцентриситеты $e_k = \sqrt{1 - a_k^2/c_k^2}$, V – объем наноструктуры; $\beta_c = V_c/V$, где V_c – объем сердцевины, a_k и c_k – полуоси эллипсов.

Зная поляризуемость, можно определить сечения поглощения $C_{@}^{\text{abs}}$ и рассеяния $C_{@}^{\text{sca}}$ световой волны наноструктурой. Эти величины представляют наибольший интерес, поскольку являются экспериментально измеряемыми. Например, сечение рассеяния измеряется в темнопольных экспериментах, а сечение экстинкции $C_{@}^{\text{ext}} = C_{@}^{\text{abs}} + C_{@}^{\text{sca}}$ – в измерениях пропускания.

Выражения для сечений поглощения $C_{@}^{\text{abs}}$ и рассеяния $C_{@}^{\text{sca}}$ цилиндрической металлической нанооболочки имеют вид [6]:

$$C_{@}^{\text{abs}} = \frac{\omega \sqrt{\epsilon_m}}{c} \text{Im} \left(\frac{2}{3} \alpha_{@}^{\perp} + \frac{1}{3} \alpha_{@}^{\parallel} \right); \quad (6) \\ C_{@}^{\text{sca}} = \frac{\omega^4 \epsilon_m^2}{6\pi c^4} \left(\frac{2}{3} |\alpha_{@}^{\perp}|^2 + \frac{1}{3} |\alpha_{@}^{\parallel}|^2 \right),$$

где c – скорость света.

Величины $C_{\text{@}}^{\text{abs}}$ и $C_{\text{@}}^{\text{sca}}$, в свою очередь, позволяют рассчитать оптическую радиационную эффективность $\xi_{\text{@}}^{\text{rad}}$, которая характеризует "рассеивающую способность" наноструктур. Эта величина определяется выражением [38]:

$$\xi_{\text{@}}^{\text{rad}} = \left(1 + \frac{C_{\text{@}}^{\text{abs}}}{C_{\text{@}}^{\text{sca}}} \right)^{-1} \quad (7)$$

и характеризует отношение энергии электромагнитного поля, рассеиваемой наноструктурой, к энергии падающей электромагнитной волны и является важной для оценки эффективности использования структуры в фотонных приложениях.

Из (4) следует, что $Z_{\perp(\parallel)}$ можно представить в виде:

$$Z_{\perp(\parallel)} = \left(\epsilon_s^{\perp(\parallel)} - \tilde{\epsilon}_{sp}^{\perp(\parallel)(+)} \right) \left(\epsilon_s^{\perp(\parallel)} - \tilde{\epsilon}_{sp}^{\perp(\parallel)(-)} \right), \quad (8)$$

где

$$\begin{aligned} \tilde{\epsilon}_{sp}^{\perp(\parallel)(\pm)} = & \frac{1}{2\mathcal{L}_{\perp(\parallel)}^{(2)} (1 - \beta_c - \mathcal{L}_{\perp(\parallel)}^{(1)} + \beta_c \mathcal{L}_{\perp(\parallel)}^{(2)})} \times \\ & \times \left\{ -\mathcal{L}_{\perp(\parallel)}^{(2)} (\beta_c + \mathcal{L}_{\perp(\parallel)}^{(1)} - \beta_c \mathcal{L}_{\perp(\parallel)}^{(2)}) \epsilon_c - \right. \\ & - \left[(1 - \mathcal{L}_{\perp(\parallel)}^{(1)}) (1 - \mathcal{L}_{\perp(\parallel)}^{(2)}) + \mathcal{L}_{\perp(\parallel)}^{(2)} (\mathcal{L}_{\perp(\parallel)}^{(1)} - \beta_c \mathcal{L}_{\perp(\parallel)}^{(2)}) \right] \epsilon_m \pm \\ & \pm \left\{ (\mathcal{L}_{\perp(\parallel)}^{(2)})^2 (\beta_c + \mathcal{L}_{\perp(\parallel)}^{(1)} - \beta_c \mathcal{L}_{\perp(\parallel)}^{(2)})^2 \epsilon_c^2 + \right. \\ & + \left[(1 - \mathcal{L}_{\perp(\parallel)}^{(1)}) (1 - \mathcal{L}_{\perp(\parallel)}^{(2)}) + \right. \\ & + \left. \mathcal{L}_{\perp(\parallel)}^{(2)} (\mathcal{L}_{\perp(\parallel)}^{(1)} - \beta_c \mathcal{L}_{\perp(\parallel)}^{(2)}) \right] \epsilon_m^2 + 2\mathcal{L}_{\perp(\parallel)}^{(2)} \times \\ & \times \left[\mathcal{L}_{\perp(\parallel)}^{(1)} (\mathcal{L}_{\perp(\parallel)}^{(1)} + \mathcal{L}_{\perp(\parallel)}^{(2)} - 1) + \right. \\ & + \beta_c (1 + \mathcal{L}_{\perp(\parallel)}^{(1)} - 3\mathcal{L}_{\perp(\parallel)}^{(1)} \mathcal{L}_{\perp(\parallel)}^{(2)} - (\mathcal{L}_{\perp(\parallel)}^{(2)})^2 + \\ & + \left. \mathcal{L}_{\perp(\parallel)}^{(1)} (\mathcal{L}_{\perp(\parallel)}^{(2)})^2 \right) + \beta_c (\mathcal{L}_{\perp(\parallel)}^{(2)})^2 \times \\ & \left. \left. \times \left(-2 + 3\mathcal{L}_{\perp(\parallel)}^{(2)} - (\mathcal{L}_{\perp(\parallel)}^{(2)})^2 \right) \right\} \epsilon_c \epsilon_m \right\}^{\frac{1}{2}}. \end{aligned} \quad (9)$$

Для сильно вытянутых эллипсоидальных оболочек $\mathcal{L}_{\parallel}^{(k)} = q^{(k)}$, $\mathcal{L}_{\perp}^{(k)} = \frac{1}{2}(1 - q^{(k)})$, где

$$q^{(1)} \approx q^{(2)} = \frac{1 - e_k^2}{e_k^2} \left(\frac{1}{2e_k} \ln \frac{1 + e_k}{1 - e_k} - 1 \right) \rightarrow 0. \quad (10)$$

Условием плазмонного резонанса является равенство нулю действительной части знаменателя поляризуемости (см. выражение (2))

$$\text{Re } Z_{\perp(\parallel)} = 0, \quad (11)$$

откуда следует

$$\left(\epsilon_1^{\perp(\parallel)} - \tilde{\epsilon}_{sp}^{\perp(\parallel)(+)} \right) \left(\epsilon_1^{\perp(\parallel)} - \tilde{\epsilon}_{sp}^{\perp(\parallel)(-)} \right) - \left(\epsilon_2^{\perp(\parallel)} \right)^2 = 0, \quad (12)$$

где комплексная диэлектрическая функция оболочки $\epsilon_s^{\perp(\parallel)}(\omega) = \epsilon_1^{\perp(\parallel)}(\omega) + i\epsilon_2^{\perp(\parallel)}(\omega)$ в рамках модели Друде определяется выражениями:

$$\begin{aligned} \epsilon_1^{\perp(\parallel)}(\omega) &= \epsilon^\infty - \frac{\omega_p^2}{\left(\omega_{sp}^{\perp(\parallel)(+)} \right)^2 + \left(\gamma_{\text{eff}}^{\perp(\parallel)(+)} \right)^2}; \\ \epsilon_2^{\perp(\parallel)}(\omega) &= \frac{\omega_p^2 \gamma_{\text{eff}}^{\perp(\parallel)(+)}}{\omega_{sp}^{\perp(\parallel)} \left(\left(\omega_{sp}^{\perp(\parallel)} \right)^2 + \left(\gamma_{\text{eff}}^{\perp(\parallel)} \right)^2 \right)}. \end{aligned} \quad (13)$$

Здесь ϵ^∞ – вклад ионного остова; $\omega_p^2 = e^2 n_e / \epsilon_0 m^*$, e и n_e – заряд и концентрация электронов, соответственно ($n_e = 3/4\pi r_s^3$, r_s – среднее расстояние между электронами), ϵ_0 – электрическая постоянная, m^* – эффективная масса электронов; $\gamma_{\text{eff}}^{\perp(\parallel)}$ – поперечная (продольная) эффективная скорость релаксации.

В случае, когда процессы релаксации несущественны ($\gamma_{\text{eff}}^{\perp(\parallel)} \ll \omega_{sp}^{\perp(\parallel)}$, $\epsilon_2^{\perp(\parallel)} \ll \epsilon_1^{\perp(\parallel)}$), можно получить уравнения для определения частот продольного и поперечного поверхностного плазмонного резонанса

$$\begin{aligned} & \left(\epsilon^\infty - \frac{\omega_p^2}{\left(\omega_{sp}^{\perp(\parallel)(+)} \right)^2} - \epsilon_{sp}^{\perp(\parallel)(+)} \right) \times \\ & \times \left(\epsilon^\infty - \frac{\omega_p^2}{\left(\omega_{sp}^{\perp(\parallel)(-)} \right)^2} - \epsilon_{sp}^{\perp(\parallel)(-)} \right) = 0, \end{aligned}$$

откуда получаем

$$\omega_{sp}^{\perp(\parallel)(\pm)} = \frac{\omega_p}{\sqrt{\epsilon^\infty - \tilde{\epsilon}_{sp}^{\perp(\parallel)(\pm)}}}, \quad (14)$$

где $\tilde{\epsilon}_{sp}^{\perp(\parallel)(\pm)}$ определяются выражениями (9).

Следует отметить, что рассмотренное бездиссипативное приближение хорошо описывает продольный поверхностный плазмонный резонанс, так как $\gamma_{\text{eff}}^{\parallel} \ll \omega_{sp}^{\parallel}$, а для описания поперечного поверхностного плазмонного резонанса нужно кроме объемного рассеяния электронов учитывать также поверхностное и радиационное рассеяние, по аналогии с работой [32]. Таким образом, для $\gamma_{\text{eff}}^{\perp}$ можно записать:

$$\gamma_{\text{eff}}^{\perp} = \gamma_{\text{bulk}} + \gamma_s^{\perp} + \gamma_{\text{rad}}^{\perp} = \gamma_{\text{bulk}} + \frac{\mathcal{H}_{\perp}}{\omega^2}, \quad (15)$$

где

$$\mathcal{H}_\perp = \frac{9\pi}{128} \omega_p^2 \frac{v_F}{\ell_{\text{eff}}} \left[\frac{3}{\epsilon_m + 1} + \frac{\pi V}{\sqrt{\epsilon_m (\epsilon^\infty + \epsilon_m)}} \left(\frac{\omega_p}{c} \right)^3 \right], \quad (16)$$

объем металлической оболочки $V = \pi t(2a + t)L$, ℓ_{eff} — эффективная длина пробега электронов.

В случае поперечного поверхностного плазмонного резонанса $\gamma_{\text{eff}}^\perp \sim \omega_{sp}^\perp$, а значит, бездиссипативное приближение перестает работать и поэтому следует учитывать мнимую часть диэлектрической функции. Пользуясь соотношением (12), для поперечного ППР с учетом (13) получим:

$$\chi(\omega_{sp}^\perp)^6 + [2(\gamma_{\text{eff}}^\perp)^2 \chi + \omega_p^2 \delta](\omega_{sp}^\perp)^4 + [\gamma_{\text{eff}}^\perp]^4 \chi + \omega_p^2 (\gamma_{\text{eff}}^\perp)^2 \delta + \omega_p^4 (\omega_{sp}^\perp)^2 + \omega_p^4 (\gamma_{\text{eff}}^\perp)^2 = 0, \quad (17)$$

где введены обозначения:

$$\chi \equiv \epsilon^\infty - \epsilon^\perp \left(\epsilon_{sp}^{\perp(+)} + \epsilon_{sp}^{\perp(-)} \right) + \epsilon_{sp}^{\perp(+)} \epsilon_{sp}^{\perp(-)}; \quad (18)$$

$$\delta \equiv \epsilon_{sp}^{\perp(+)} + \epsilon_{sp}^{\perp(-)} - 2\epsilon^\infty.$$

Учитывая, что поверхностное и радиационное затухание доминируют над объемным ($\mathcal{H}_\perp / (\omega_{sp}^\perp)^2 \gg \gg \gamma_{\text{bulk}}$), и подставляя в (17) соотношение (15), получаем уравнение двенадцатой степени для частот поперечного поверхностного плазмонного резонанса

$$\chi(\omega_{sp}^\perp)^{12} + \omega_p^2 \delta (\omega_{sp}^\perp)^{10} + \omega_p^4 (\omega_{sp}^\perp)^8 + 2\chi \mathcal{H}_\perp^2 (\omega_{sp}^\perp)^6 + \mathcal{H}_\perp^2 \delta \omega_p^2 (\omega_{sp}^\perp)^4 - \mathcal{H}_\perp^2 \omega_p^4 (\omega_{sp}^\perp)^2 + \mathcal{H}_\perp^4 \chi = 0. \quad (19)$$

Численные эксперименты показывают, что уравнение (19) имеет 12 корней, из которых пять пар являются комплексно сопряженными (и поэтому не имеют физического смысла), а два действительных корня соответствуют поперечному ППР. В свою очередь, частоты поперечного ППР соответствуют максимумам мнимой части поперечной компоненты тензора поляризуемости.

Покажем, что в предельном случае отсутствия затухания ($\gamma_{\text{eff}}^\perp = 0$) частоты поперечного ППР можно найти в рамках модели “плазмонной гибридизации”, предложенной в [33, 34]. В соответствии с этой моделью плазмонные резонансы слоистых структур можно объяснить как результат смещения и гибридизации плазмонных резонансов элементарных наноструктур, подобно тому, как возникают молекулярные орбитали из атомных.

Для рассматриваемой в данной работе наноструктуры перестраиваемые резонансы возникают вследствие взаимодействия плазмонов внешней

поверхности цилиндрической металлической оболочки и полости в металле. Гибридизация этих плазмонов приводит к появлению двух новых плазмонных мод, называемых связывающими и антисвязывающими плазмонами. Если металлическая оболочка является тонкой ($t \ll a, b$), то плазмоны сильно перемешиваются, в то время как толстая оболочка ($t \sim a, b$) эффективно изолирует плазмоны сплошного цилиндра и цилиндрической полости в металле.

Указанный подход справедлив в отсутствие затухания ($\gamma_{\text{eff}}^\perp = 0$). Считая нанотрубку бесконечно длинной ($q = 0$), из формулы (9) можно получить:

$$\tilde{\epsilon}_{sp}^{\perp(\pm)} = \epsilon^\infty - \frac{\omega_p^2}{(\omega_{sp}^{\perp(\pm)})^2} = \frac{1}{2(1 - \beta_c)} \left\{ -(1 + \beta_c)(\epsilon_c + \epsilon_m) \pm \sqrt{(1 + \beta_c)^2 (\epsilon_c + \epsilon_m)^2 - 4\epsilon_c \epsilon_m (1 - \beta_c)^2} \right\}, \quad (20)$$

откуда имеем

$$(\omega_{sp}^{\perp(\pm)})^2 = \omega_p^2 \left\{ \epsilon^\infty + \frac{1}{2(1 - \beta_c)} \left\{ (1 + \beta_c)(\epsilon_c + \epsilon_m) \mp \left[(1 + \beta_c)^2 (\epsilon_c - \epsilon_m)^2 + 2\beta_c (\epsilon_c^2 + \epsilon_m^2 + 6\epsilon_c \epsilon_m) \right]^{1/2} \right\} \right\}^{-1}. \quad (21)$$

При $\epsilon^\infty = \epsilon_c = \epsilon_m = 1$ из (21) получаем:

$$(\omega_{sp}^{\perp(\pm)})^2 = \frac{\omega_p^2}{1 + \frac{1 + \beta_c \mp 2\sqrt{\beta_c}}{1 - \beta_c}} = \frac{\omega_p^2}{2} (1 \pm \sqrt{\beta_c}). \quad (22)$$

Поскольку $\beta_c = (a/b)^2$, то

$$(\omega_{sp}^{\perp(\pm)})^2 = \frac{\omega_p^2}{2} \left(1 \pm \frac{a}{b} \right), \quad (23)$$

что совпадает с результатом работы [35] для дипольного плазмонного резонанса (при $m = 1$).

РЕЗУЛЬТАТЫ ВЫЧИСЛЕНИЙ И ОБСУЖДЕНИЕ

Расчеты проведены для оболочек разных металлов с различной диэлектрической сердцевиной, находящиеся в тефлоне. Параметры металлов и диэлектриков приведены в табл. 1 и 2 соответственно.

На рис. 2 представлены частотные зависимости мнимой части поперечной компоненты поляризуемости для двух подходов к определению эффективной длины свободного пробега электронов (рис. 2а), а также с учетом и без учета радиационного затухания (рис. 2б). Поскольку более реалистичным в качестве ℓ_{eff} является выбор длины хорды, то далее все расчеты будем вы-

Таблица 1. Параметры металлов (см., например, [29], [32] и ссылки к ним)

Металл	Al	Cu	Au	Ag	Pt	Pd
r_s/a_0	2.07	2.11	3.01	3.02	3.27	4.00
m^*/m_e	1.06	1.49	0.99	0.96	0.54	0.37
ϵ^∞	0.7	12.03	9.84	3.70	4.42	2.52
$\gamma_{\text{bulk}}, 10^{13} \text{ c}^{-1}$	1.25	3.70	3.45	2.50	10.52	13.9

полнять для случая $\ell_{\text{eff}} = 2\sqrt{b^2 - a^2}$. Следует также отметить, что подход I ($\ell_{\text{eff}} = t$) дает несколько завышенное значение $\text{Im} \alpha_{\text{@}}^\perp$. Так как при увеличении объема нанообъекта растет вклад радиационного затухания, то сравним результаты расчетов $\text{Im} \alpha_{\text{@}}^\perp$ с учетом и без учета $\gamma_{\text{rad}}^\perp$ (рис. 2б). Результаты расчетов свидетельствуют о том, что происходит сглаживание максимумов $\text{Im} \alpha_{\text{@}}^\perp(\omega)$ и их уширение за счет увеличения $\gamma_{\text{eff}}^\perp$. Таким образом, в рассматриваемом случае учет радиационного затухания представляется необходимым.

Частотные зависимости действительной и мнимой частей, а также модуля поперечной компоненты поляризуемости при различных радиусах диэлектрической сердцевины и толщины металлической оболочки приведены на рис. 3. Увеличение радиуса сердцевины (последовательность кривых 4 \rightarrow 2 \rightarrow 5) имеет следствием “красный” сдвиг максимумов и минимумов $\text{Re} \alpha_{\text{@}}^\perp(\omega)$ (рис. 3а) и максимумов $\text{Im} \alpha_{\text{@}}^\perp(\omega)$ (рис. 3б) и $|\alpha_{\text{@}}^\perp(\omega)|$ (рис. 3в). Такой спектральный сдвиг экстремумов можно объяснить увеличением содержания диэлектрика в рассматриваемом двухслойном наноцилиндре. С увеличением толщины металлической оболочки (последовательность кривых 1 \rightarrow 2 \rightarrow 3), напротив, имеет место “синий” сдвиг указанных экстремумов, связанный с увеличением содержания металла. Следует отметить, что графики $\text{Im} \alpha_{\text{@}}^\perp(\omega)$ и $|\alpha_{\text{@}}^\perp(\omega)|$ качественно и количественно близки, так как $\text{Re} \alpha_{\text{@}}^\perp(\omega) \approx \text{Im} \alpha_{\text{@}}^\perp(\omega)$ только вблизи экстремумов этих величин, а при других частотах $\text{Re} \alpha_{\text{@}}^\perp(\omega) \ll \text{Im} \alpha_{\text{@}}^\perp(\omega)$.

На рис. 4 изображены частотные зависимости сечений поглощения и рассеяния для наноцилиндров $\text{SiO}_2@\text{Ag}$ таких же размеров. Спектральные сдвиги максимумов сечений поглощения и рассеяния при увеличении радиуса диэлектрической сердцевины (кривые в последовательности

Таблица 2. Диэлектрические проницаемости ядра (ϵ_c) и матрицы (ϵ_m) [39]

Ядро			Матрица
KCl	TiO ₂	SiO ₂	тефлон
2.25	2.59	2.79	2.3

4 \rightarrow 2 \rightarrow 5) и толщины оболочки (кривые в последовательности 1 \rightarrow 2 \rightarrow 3) аналогичны сдвигам на кривых $\text{Re} \alpha_{\text{@}}^\perp(\omega)$, $\text{Im} \alpha_{\text{@}}^\perp(\omega)$ и $|\alpha_{\text{@}}^\perp(\omega)|$ на рис. 4. Отметим, что порядки величин $C_{\text{@}}^{\text{abs}}$ и $C_{\text{@}}^{\text{sca}}$ одинаковы, поэтому для рассматриваемых в работе композитных наноструктур важным является учет как поглощения, так и рассеяния.

Частотные зависимости сечения поглощения для рассматриваемых наноструктур, изготовленных

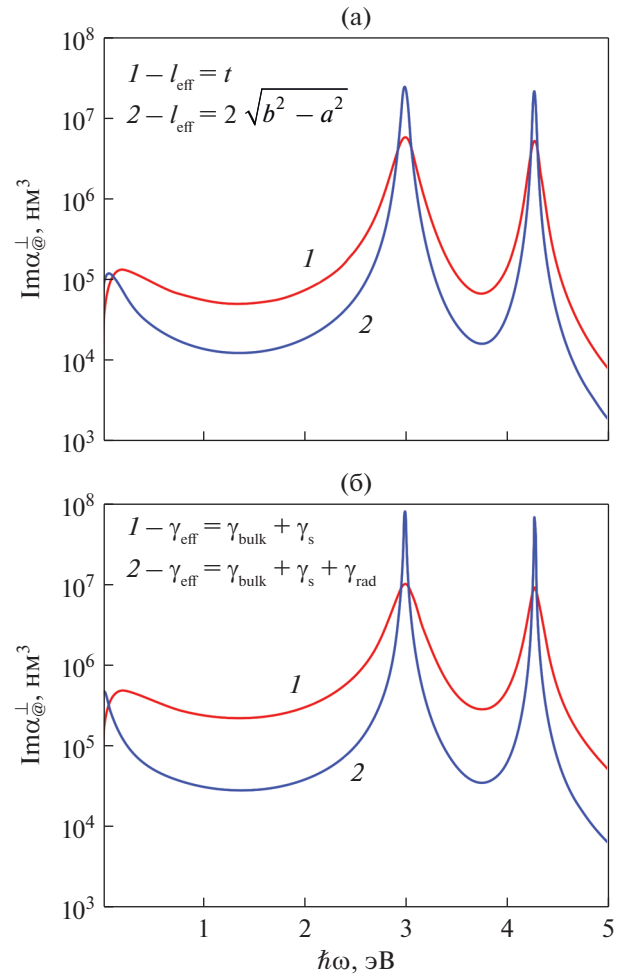


Рис. 2. Частотные зависимости мнимой части поперечной компоненты поляризуемости двухслойных наноцилиндров $\text{SiO}_2@\text{Ag}$ ($a = 15 \text{ нм}$, $t = 10 \text{ нм}$) при различных подходах к определению ℓ_{eff} (а) и γ_{eff} (б).

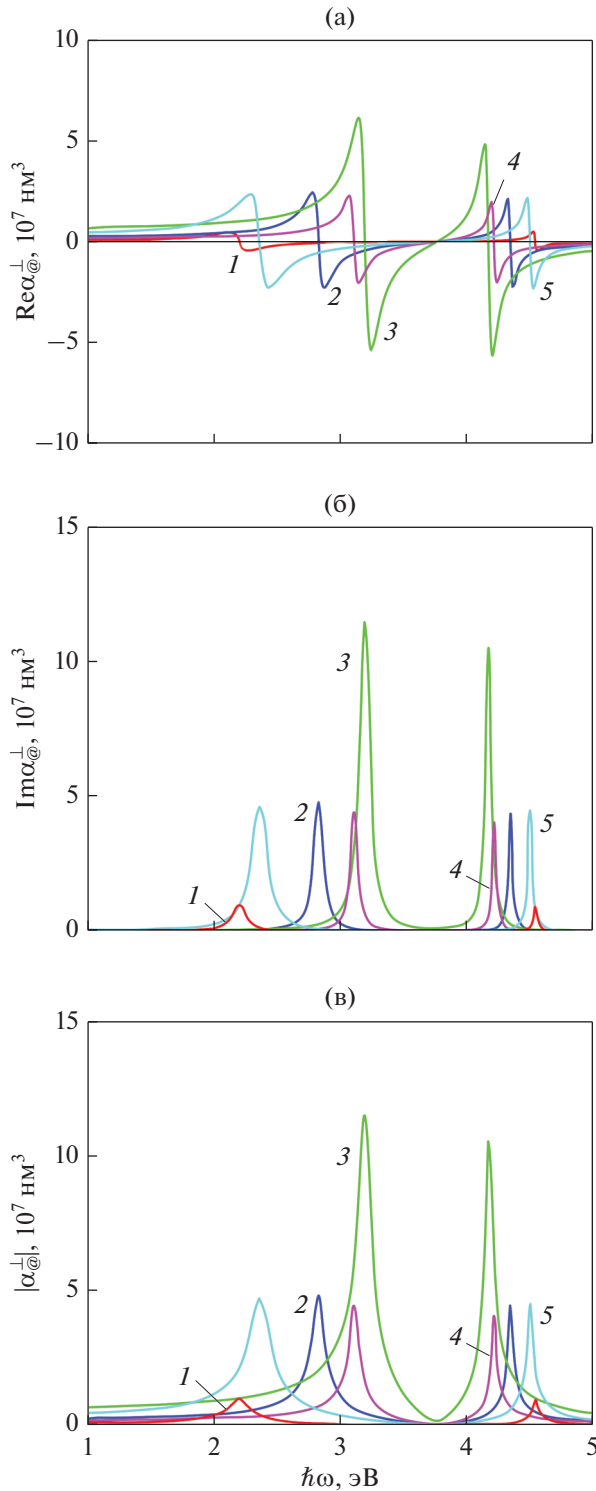


Рис. 3. Частотные зависимости действительной (а) и мнимой частей (б), а также модуля (в) поперечной компоненты поляризуемости двухслойных наночилиндров $\text{SiO}_2@Ag$ при различных геометрических параметрах: 1 – $a = 25$ нм, $t = 10$ нм; 2 – $a = 25$ нм, $t = 25$ нм; 3 – $a = 25$ нм, $t = 50$ нм; 4 – $a = 15$ нм, $t = 25$ нм; 5 – $a = 50$ нм, $t = 25$ нм.

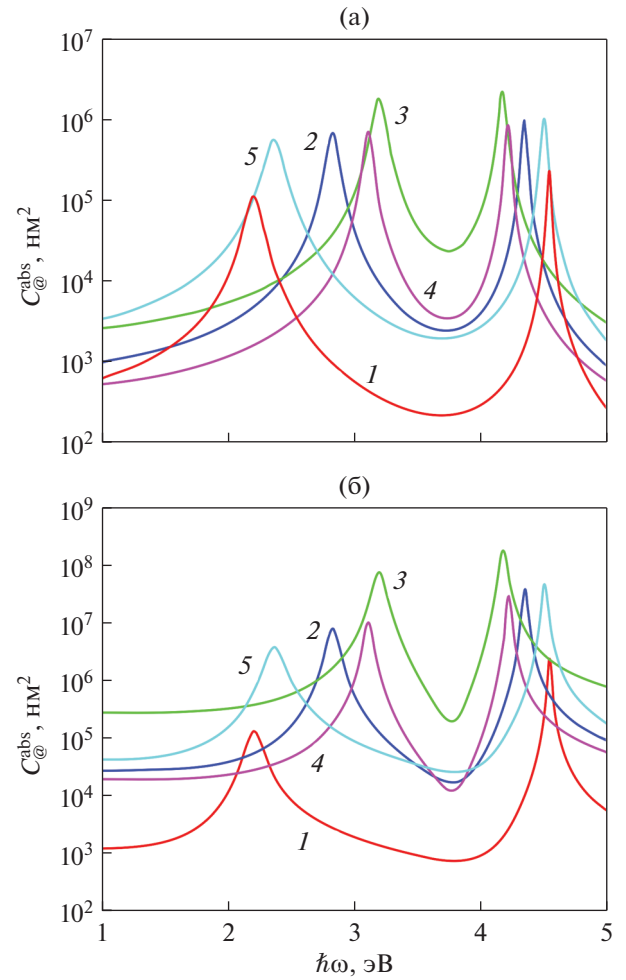


Рис. 4. Частотные зависимости сечений поглощения (а) и рассеяния (б) двухслойных наночилиндров $\text{SiO}_2@Ag$ при тех же параметрах, что и на рис. 3.

из различных материалов, представлены на рис. 5. Расположение максимумов сечений поглощения соответствует увеличению частот ППР в ряду металлов $Au \rightarrow Ag \rightarrow Pd \rightarrow Cu \rightarrow Pt \rightarrow Al$ и определяется частотой объемных плазмонов в этих металлах и вкладом кристаллической решетки в диэлектрическую функцию (рис. 5а). Отметим, что материал диэлектрической сердцевины слабо влияет на положение максимума сечения поглощения. Небольшой “синий” сдвиг имеет место для сердцевины с наименьшей диэлектрической проницаемостью (рис. 5б).

На рис. 5в приведены частотные зависимости сечения поглощения двухслойного наночилиндра $\text{SiO}_2@Al$ при различных значениях эффективной массы электронов в Al. Видно, что с увеличением m^* имеет место “красный” сдвиг максимумов $C_{\perp}^{\text{abs}}(\omega)$, связанный с уменьшением ω_p

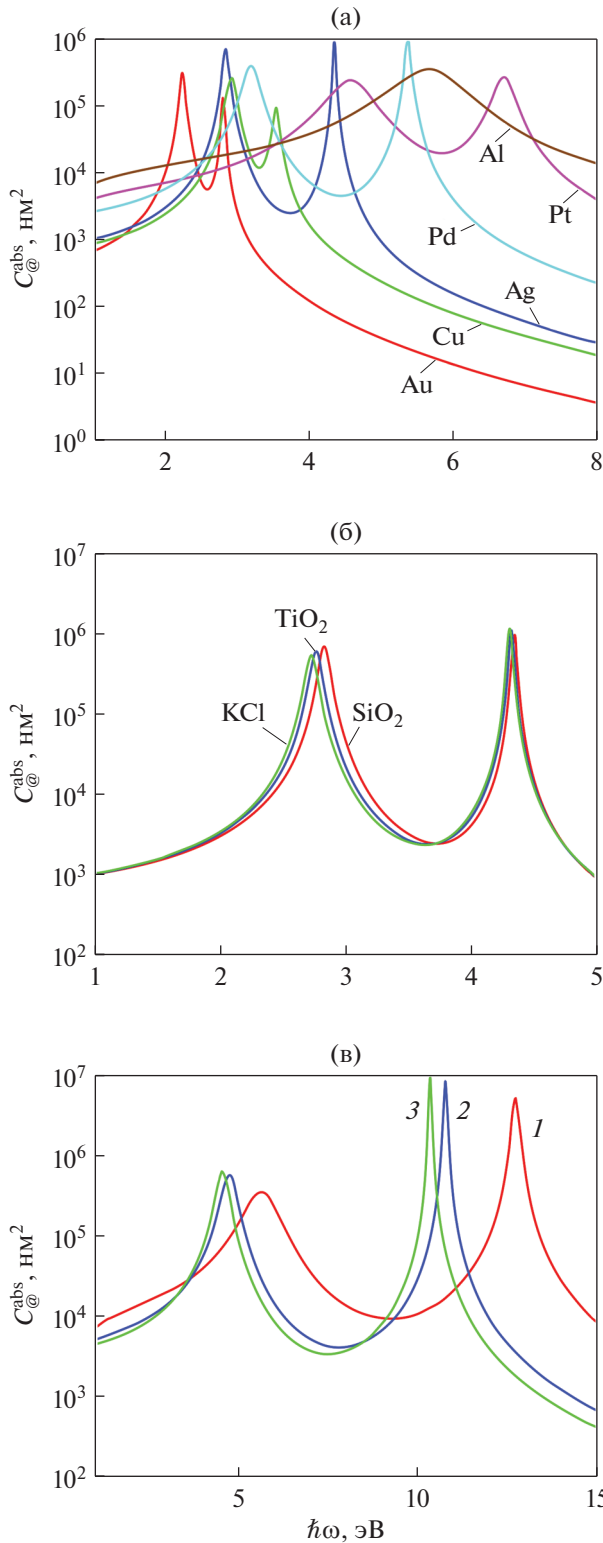


Рис. 5. Частотные зависимости сечений поглощения двухслойных нанотрубок с оболочкой из разных металлов (а), серебряных оболочек с различной сердцевиной (б), нанотрубок $\text{SiO}_2@Al$ при различных значениях эффективной массы электронов (в).

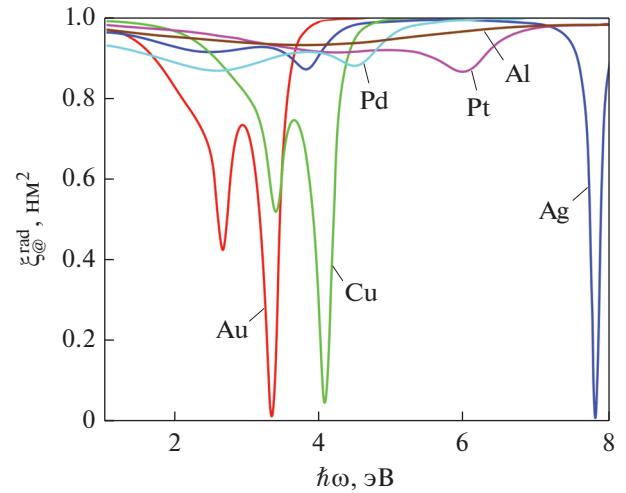


Рис. 6. Частотные зависимости оптической радиационной эффективности наноболочек различных металлов ($a = 25 \text{ nm}$, $t = 25 \text{ nm}$).

(а, соответственно, и ω_{sp}) при увеличении эффективной массы.

Частотные зависимости радиационной эффективности слоистых цилиндров $\text{SiO}_2@Me$ для оболочек разных металлов изображены на рис. 6. Существенное уменьшение $\xi_{@}^{\text{rad}}$ в видимой области спектра имеет место только в случае оболочек Au, а для оболочек всех остальных металлов в этой области спектра $\xi_{@}^{\text{rad}}$ близка к единице.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены соотношения для частотных зависимостей диагональных компонент тензора поляризуемости цилиндрических металл-диэлектрических наноструктур и частот продольного и поперечного поверхностного плазмонного резонанса.

Установлено, что экспериментальным ситуациям соответствует учет радиационного затухания и выбор хорды как эффективной длины свободного пробега электронов в металлической оболочке.

Доказано, что при отсутствии затухания в пределе бесконечно длинной нанотрубки выражения для частот поверхностных плазмонов совпадают с результатами для связывающей и антисвязывающей плазмонных мод, полученными в рамках модели плазмонной гибридизации.

Показано, что при увеличении радиуса диэлектрической сердцевины происходит красный сдвиг максимума мнимой части поперечной компоненты поляризуемости, а при увеличении толщины оболочки – напротив, синий сдвиг. Это связано с изменением содержания металла в двухслойном металл-диэлектрическом нанотрубок.

Поведение максимумов сечений поглощения и рассеяния аналогично случаю максимумов мнимой части поперечной компоненты поляризуемости. Кроме того, сечения поглощения и рассеяния имеют одинаковый порядок величин, что свидетельствует о необходимости учета обоих этих факторов.

Спектральное положение максимумов сечений поглощения зависит также и от материалов оболочки, поскольку частота ППР уменьшается с уменьшением частоты объемных плазмонов. Это свидетельствует о возможности управления оптическими свойствами исследуемых наноструктур путем изменения геометрических размеров оболочки и варьированием ее состава.

Расчеты показали, что в видимой области спектра радиационные эффективности нанотрубок различных металлов близки к единице за исключением золотой трубки, что связано с такими характеристиками Au как частота объемных плазмонов и вклад кристаллической решетки в диэлектрическую функцию.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Jain P.K., Lee K.S., El-Sayed I.H., El-Sayed M.A. Calculated Absorption and Scattering Properties of Gold Nanoparticles of Different Size, Shape, and Composition: Applications in Biological Imaging and Biomedicine // *J. Phys. Chem. B*. 2006. V. 110. № 14. P. 7238–7248.
2. Kelly K.L., Coronado E., Zhao L.L., Schatz G.C. The Optical Properties of Metal Nanoparticles: The Influence of Size, Shape, and Dielectric Environment // *J. Phys. Chem. B*. 2003. V. 107. № 3. P. 668–677.
3. Kreibig U., Vollmer M. *Optical Properties of Metal Clusters*. Berlin: Springer, 1995. 527 p.
4. Link S., El-Sayed M.A. Optical Properties and Ultrafast Dynamics of Metallic Nanocrystals // *Annu. Rev. Phys. Chem.* 2003. V. 54. P. 331–366.
5. Jain P.K., Huang X., El-Sayed I.H., El-Sayed M.A. Review of Some Interesting Surface Plasmon Resonance-Enhanced Properties of Noble Metal Nanoparticles and Their Applications to Biosystems // *Plasmonics*. 2007. V. 2. P. 107–118.
6. Bohren, C.F., Huffman, D.R. *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*. N.Y.: Wiley-VCH, 1998. 545 p.
7. Spackova B., Wrobel P., Bockova M., Homola J. Optical Biosensors Based on Plasmonic Nanostructures: A Review // *Proc. IEEE*. 2016. V. 104. № 12. P. 2380–2408.
8. Ali M.R.K., Chen K., Wu Y., El-Sayed M.A., Fang N. Gold nanoparticles in biological optical imaging // *Nano Today*. 2019. V. 24. P. 120–140.
9. Yeo B.S., Zhang W., Vannier C., Zenobi R. Enhancement of Raman signals with silver-coated tips // *Appl. Spectrosc.* 2006. V. 60. № 10. P. 1142–1147.
10. Yu J., Guo Y., Wang H., Su S., Zhang C., Man B., Lei F. Quasi Optical Cavity of Hierarchical ZnO Nanosheets@Ag Nanoravines with Synergy of Near- And Far-Field Effects for in Situ Raman Detection // *J. Phys. Chem. Lett.* 2019. V. 10. № 13. P. 3676–3680.
11. Huang T.X., Huang S.C., Li M.H., Zeng Z.C., Wang X., Ren B. Tip-enhanced Raman spectroscopy: Tip related issues // *Anal. Bioanal. Chem.* 2015. V. 407. P. 8177–8195.
12. Wang X., Liu Z., Zhuang M., De Zhang H.M., Wang X., Xie Z.X., Wu D.Y., Ren B., Tian Z.Q. Tip enhanced Raman spectroscopy for investigating adsorbed species on a single-crystal surface using electrochemically prepared Au tips // *Appl. Phys. Lett.* 2007. V. 91. P. 101105.
13. Freedman K.J., Crick C.R., Albella P., Barik A., Ivanov A.P., Maier S.A., Oh S.H., Edel J.B. On-Demand Surface-And Tip-Enhanced Raman Spectroscopy Using Dielectrophoretic Trapping and Nanopore Sensing // *ACS Photonics*. 2016. V. 3. № 6. P. 1036–1044.
14. Smith D.R., Pendry J.B., Wiltshire M.C.K. Metamaterials and negative refractive index // *Science*. 2004. V. 305. № 5685. P. 788–792.
15. Pendry J.B. Negative Refraction Makes a Perfect Lens // *Phys. Rev. Lett.* 2000. V. 85. № 18. P. 3966–3969.
16. Zhang S., Liu M., Liu W., Liu Y., Li Z., Wang X., Yang F. Absorption enhancement in thin film solar cells with bilayer silver nanoparticle arrays // *J. Phys. Commun.* 2018. V. 2. № 5. P. 055032.
17. Zhang Y., He S., Guo W., Hu Y., Huang J., Mulcahy J.R., Wei W.D. Surface-Plasmon-Driven Hot Electron Photochemistry // *Chem. Rev.* 2018. V. 118. № 6. P. 2927–2954.
18. Singh P. *LSPR Biosensing: Recent Advances and Approaches*. Cham: Springer, 2017. P. 211–238.
19. Jeon H.B., Tsalu P.V., Ha J.W. Shape Effect on the Refractive Index Sensitivity at Localized Surface Plasmon Resonance Inflection Points of Single Gold Nanocubes with Vertices // *Sci. Rep.* 2019. V. 9. P. 13635.
20. Baaske M.D., Vollmer F. Optical observation of single atomic ions interacting with plasmonic nanorods in aqueous solution // *Nat. Phot.* 2016. V. 10. P. 733–739.
21. Jung I., Kim M., Kwak M., Kim G., Jang M., Kim S.M., Park D.J., Park S. Surface plasmon resonance extension through two-block metal-conducting polymer nanorods // *Nat. Commun.* 2018. V. 9. P. 1010.
22. Boyer D., Tamarat P., Maali A., Lounis B., Orrit M. Photothermal imaging of nanometer-sized metal particles among scatterers // *Science*. 2002. V. 5584. P. 1160–1163.
23. Kim C., Cho E.C., Chen J., Song K.H., Au L., Favazza C., Zhang Q., Cobley C.M., Gao F., Xia Y., Wang L.V. In vivo molecular photoacoustic tomography of melanomas targeted by bioconjugated gold nanocages // *ACS Nano*. 2010. V. 4. P. 4559–4564.
24. He W., Ai K., Jiang C., Li Y., Song X., Lu L. Plasmonic titanium nitride nanoparticles for in vivo photoacoustic tomography imaging and photothermal cancer therapy // *Biomaterials*. 2017. V. 132. P. 37–47.
25. Shao J., Xie H., Huang H., Li Z., Sun Z., Xu Y., Xiao Q., Yu X.F., Zhao Y., Zhang H., Wang H., Chu P.K. Biodegradable black phosphorus-based nanospheres for in vivo photothermal cancer therapy // *Nat. Commun.* 2016. V. 7. P. 1–13.

26. Jin X., He J., Ye J. Nanotriangle-based gap-enhanced Raman tags for bioimaging and photothermal therapy // J. Appl. Phys. 2019. V. 125. P. 073102.
27. Ren Y., Chen Q., Qi H., Ruan L., Experimental comparison of photothermal conversion efficiency of gold nanotriangle and nanorod in laser induced thermal therapy // Nanomat. 2017. V. 7. P. 416.
28. Bayazitoglu Y., Kheradmand S., Tullius T.K. An overview of nanoparticle assisted laser therapy // Int. J. Heat Mass Tran. 2013. V. 67. P. 469–486.
29. Коротун А.В., Коваль А.А., Рева В.И., Титов И.Н. Оптическое поглощение композита на основе биметаллических наночастиц. Классический подход // ФММ. 2019. Т. 120. № 11. С. 1136–1142.
30. Коротун А.В., Коваль А.А. Диэлектрический тензор металлической нанопроволочки с эллиптическим сечением // ФММ. 2019. Т. 120. № 7. С. 675–680.
31. Коваль А.А., Коротун А.В. Диэлектрическая функция металлической наночастицы // ФММ. 2021. Т. 122. № 3. С. 248–254.
32. Коротун А.В., Павлице Н.И. Влияние формы металлических наночастиц на усредненные сечения поглощения и рассеяния электромагнитного излучения // ФММ. 2021. Т. 122. № 10. С. 1013–1021.
33. Prodan E., Radloff C., Halas N.J., Nordlander P. A Hybridization Model for the Plasmon Response of Complex Nanostructures // Science. 2003. V. 302. P. 419–422.
34. Prodan E., Nordlander P. Plasmon hybridization in spherical nanoparticles // J. Chem. Phys. 2004. V. 120. P. 5444–5454.
35. Moradi A. Plasmon hybridization in metallic nanotubes. // J. Phys. Chem. Sol. 2008. V. 69. P. 2936–2938.
36. Daneshfar N. Effect of interparticle plasmon coupling and temperature on the optical properties of bimetallic composite nanoparticles with a core-shell structure // J. Appl. Phys. 2015. V. 117. id. 123105.
37. Liu M., Guyot-Sionnest P. Synthesis and Optical Characterization of Au/Ag Core/Shell Nanorods. // J. Phys. Chem. B. 2004. V. 108. P. 5882–5888.
38. Tanabe K. Optical radiation efficiencies of metal nanoparticles for optoelectronic applications // Mater. Lett. 2007. V. 61. P. 4573–4575.
39. Воронкова Е.М., Гречушников Б.Н., Дистлер Г.И., Петров И.П. Оптические материалы для инфракрасной техники М.: Мир, 1965. 335 с.