

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ С БИМЕТАЛЛИЧЕСКИМИ СФЕРИЧЕСКИМИ ЧАСТИЦАМИ, РАСПОЛОЖЕННЫМИ ВБЛИЗИ ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДОГО ТЕЛА

Л.Б. Лерман¹, М.А. Лющенко¹, Я.С. Сухоручко²

¹Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины
ул. Генерала Наумова 17, 03164 Киев-164, e-mail: llerman@yandex.ru

²Национальный аграрный университет, ул. Генерала Потехина, 21, Киев-129

В электростатическом приближении решена задача взаимодействия электромагнитного излучения с ансамблем малых биметаллических частиц, расположенных вблизи плоской поверхности твердого тела. Найден электродинамический отклик системы «малая слоистая сферическая частица (наночастица) – подложка» во внешнем электромагнитном поле. В приближении диполь-дипольного взаимодействия получена замкнутая формула, удобная для проведения практических расчетов. Проанализированы спектры экстинкции для биметаллической частицы (серебряное ядро – золотая оболочка) на серебряной подкладке. Приведен графический материал, иллюстрирующий возможности разработанного подхода.

Введение

Известно, что наночастицы благородных металлов (золото, серебро, платина) обладают уникальными оптическими свойствами [1] и используются во многих областях современных нанотехнологий. Теоретически установлено [2–6] и экспериментально подтверждено [5], что наличие поверхности существенно изменяет характеристики поглощения и рассеяния электромагнитного излучения (ЭМИ) при взаимодействии с такими системами. В последнее время большой интерес вызывают биметаллические наночастицы на основе золота и серебра. Так как частоты поверхностных плазмонов золотых и серебряных частиц существенно отличаются, то комбинируя объемное содержание металлов, оказывается возможным влиять на максимумы экстинкции в таких системах [7], а наличие поверхности только будет усиливать этот эффект. Ранее [2–5] было исследовано мультипольное взаимодействие наночастиц, расположенных вблизи поверхности раздела фаз, а также решена задача по определению поляризуемости многослойной сферической частицы [7, 8].

В настоящей работе эти задачи объединены, т.е. рассматривается задача взаимодействия ЭМИ со структурно-неоднородной частицей, расположенной вблизи поверхности твердого тела. Основная идея заключается в том, что в расчетных формулах поляризуемость однородного шара заменяется на поляризуемость структурно-неоднородного (слоистого) шара. Правомочность такой замены непосредственно вытекает из алгоритма решения соответствующих краевых задач [2–5]. Не останавливаясь подробно на выводе расчетных соотношений, приведем необходимые формулы.

Слоистый шар над подложкой. Оптические свойства

Формулу для нахождения поляризуемости α сферической частицы, расположенной вблизи поверхности, в отличие от работ [2–6] в диполь-дипольном приближении запишем в явном виде, выделив в явном виде поляризуемость шара

$$\alpha = \alpha^* \frac{1}{1 - \eta_m \alpha^* / (32\pi d^3) (\epsilon_a - \epsilon_s / (\epsilon_a + \epsilon_s))}, \quad (1)$$

где ϵ_a — диэлектрическая проницаемость окружающей среды, ϵ_s — диэлектрическая проницаемость подложки, $d = h + r$ — расстояние от центра частицы до плоскости раздела фаз, h — кратчайшее расстояние от шара радиуса r до плоскости (рис.1), α^* — поляризуемость частицы, параметр η_m зависит от направления вектора внешнего поля и принимает значение 1, если вектор электрической напряженности перпендикулярен плоскости раздела и 2, если он ей параллелен.

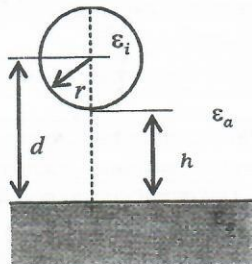


Рис. 1. Расчетная схема для отдельной сферической частицы возле подложки.

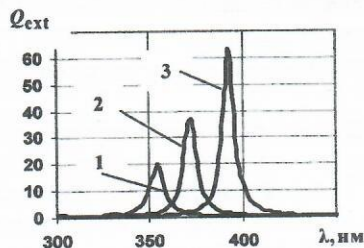


Рис. 2. Спектры экстинкции серебряной частицы на серебряной подложке: 1 — отдельная частица; 2, 3 — частица над подложкой; 2 — поле параллельно плоскости, 3 — поле перпендикулярно плоскости.

Для сплошного шара с диэлектрической проницаемостью ϵ_i имеет место формула [1]

$$\alpha^* = 4\pi r^3 \frac{\epsilon_i - \epsilon_a}{\epsilon_i + 2\epsilon_a}. \quad (2)$$

Алгоритм решения задачи методом отражений [2–5] полностью сохраняется и для многослойного шара. В этом случае формула (1) сохраняет свой вид, если заменить поляризуемость сплошного шара α^* на поляризуемость слоистого шара, найденную в [7]

$$\alpha^* = 4\pi r^3 \frac{\epsilon_n [t_{11} + 2t_{21}] - \epsilon_a [t_{11} + t_{21}]}{2\epsilon_a [t_{11} + t_{21}] + \epsilon_n [t_{11} - 2t_{21}]}, \quad (3)$$

где t_{ij} — элементы трансляционной матрицы [7], ϵ_n — диэлектрическая проницаемость внешнего слоя шара. Например, в случае сферической частицы с оболочкой будем иметь, как и в [1], формулу

$$\alpha^* = 4\pi r^3 \frac{(\epsilon_2 - \epsilon_a)(\epsilon_1 + 2\epsilon_2) + v(\epsilon_1 - \epsilon_2)(\epsilon_a + 2\epsilon_2)}{(\epsilon_2 + 2\epsilon_a)(\epsilon_1 + 2\epsilon_2)r_2^3 + 2v(\epsilon_2 - \epsilon_a)(\epsilon_1 - \epsilon_2)}, \quad (4)$$

где ϵ_1 , ϵ_2 — диэлектрические проницаемости ядра и оболочки соответственно, $v = (r_1/r_2)^3$ — объемная доля ядра, $r = r_2$ — внешний радиус шара.

Эффективности оптических характеристик рассеяния Q_{sca} , поглощения Q_{abs} и экстинкции Q_{ext} при этом, как и ранее, определяются выражениями [1]

$$Q_{sca} = \frac{k^4}{6\pi^2 r^2} |\alpha^*|^2, \quad Q_{abs} = \frac{k}{\pi r^2} \text{Im} \alpha^*, \quad Q_{ext} = Q_{abs} + Q_{sca}, \quad (5)$$

где $k = 2\pi/\lambda$ — волновое число, λ — длина волны, r — внешний радиус частицы.

Численные резул

Приведем численные расчеты с помощью программы, написанной на языке Fortran. В расчетах использовались радиусы частиц, соответствующие радиусам золотой оболочки, и радиусы частиц, соответствующие радиусам диэлектрической

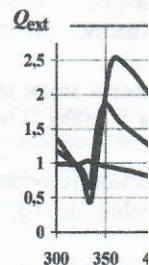


Рис. 3. Спектры экстинкции золотой частицы на золотой подложке: 1 — отдельная частица; 2, 3 — частица над подложкой; 2 — поле параллельно плоскости, 3 — поле перпендикулярно плоскости.

Из представленных на рис. 4, 5 спектров экстинкции видно, что при увеличении радиуса частицы резонанс серебра (в области длин волн $\lambda_s = 400$ нм) смещается в область меньших длин волн. Максимум в диапазоне длин волн $\lambda_s = 400$ нм, соответствующий поверхностному плазмонному резонансу, смещается в данном случае в область длин волн $\lambda_s = 350$ нм.

Выводы

В электромагнитном поле сферической частицы существенно влия-

Численные результаты

Приведем некоторые результаты проведенных численных экспериментов. Выполненные расчеты соответствуют внешнему радиусу частицы 20 нм при различных отношениях радиусов ядра и оболочки. В качестве базового результата приняты спектры сплошной серебряной частицы, расположенной на поверхности серебряной подложки. Соответствующие этому случаю спектры экстинкции приведены на рис. 2. На рис. 3, 4 представлены спектры экстинкции для биметаллической частицы (серебряное ядро, золотая оболочка), также расположенной на серебряной подложке при различных отношениях радиусов ядра и оболочки. В расчетах использованы экспериментальные зависимости диэлектрических функций серебра и золота [9] с учетом размерной поправки [10].

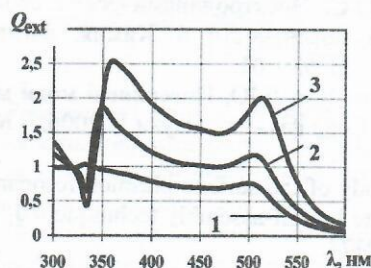


Рис. 3. Спектры экстинкции биметаллической частицы с серебряным ядром и золотой оболочкой; отношение радиусов ядра и оболочки $r_1/r_2 = 0,5$; 1 — отдельная частица; 2, 3 — частица над подложкой; 2 — поле параллельно плоскости, 3 — поле перпендикулярно плоскости.

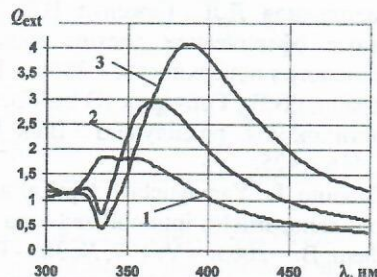


Рис. 4. Спектры экстинкции биметаллической частицы с серебряным ядром и золотой оболочкой; отношение радиусов ядра и оболочки $r_1/r_2 = 0,8$; 1 — отдельная частица; 2, 3 — частица над подложкой; 2 — поле параллельно плоскости, 3 — поле перпендикулярно плоскости

Из представленных результатов, прежде всего, следует, что наличие оболочки существенно изменяет как интенсивность экстинкции, так и значение длины волны плазмонного резонанса. В случае, когда золотая оболочка занимает достаточно большой объем частицы, в спектрах наблюдается два экстремума (рис. 3). Эти максимумы приблизительно соответствуют плазмонному резонансу серебра и золота. Однако при увеличении радиуса серебряного ядра, эти два максимума сливаются в один, как это видно на рис. 4, однако эта длина волны не совпадает с длиной волны плазмонного резонанса серебра. Обращает на себя внимание наличие минимума на кривых экстинкции (в области длины волны поверхностного плазмона сплошной серебряной сферической частицы $\lambda_s = 348 \text{ нм}$). Присутствие поверхности и приводит к этому явлению, сдвигая максимум в диапазон более длинных волн. Как было показано ранее в [3, 4–6], присутствие поверхности раздела сред приводит к значительному увеличению абсолютного значения экстинкции по сравнению с экстинкцией изолированной частицы, что и наблюдается в данном случае.

Выводы

В электростатическом приближении решена задача взаимодействия ЭМИ со структурно-неоднородными частицами. Показано, что наличие золотой оболочки в сферической частице с серебряным ядром, расположенной возле серебряной подложки, существенно влияет на длину волны максимума экстинкции и интенсивность положе-

ния. Таким образом, при изменении объемной доли серебра в наночастице, возникает возможность создания поверхности с наперед заданными свойствами.

Авторы выражают искреннюю благодарность проф. Л.Г. Гречко за помощь и его советы при постановке и решении указанной задачи.

Литература

1. Борен К., Хафмен Д. Поглощение и рассеяние света маленькими частицами. – М: Мир, 1986. – 664 с.
2. Gogenko V.V., Grechko L.G., Whites K.W. Electrodynamics of spatial clusters of spheres: Substrate effects // Phys. Rev. B. – 2003. – V. 68. – P.125422-1 – 125422-16.
3. Водопьянов Д.Л., Гоженко В.В., Гончарук Ю.С. Электродинамические свойства малых сферических частиц вблизи плоской поверхности // Химия, физика и технология поверхности. – 2006. – Вып. 11–12. – С. 53 – 61.
4. Гоженко В.В., Гончарук Ю.С., Гречко Л.Г., Куницька Л.Ю. Поверхневі моди малих частинок меж розділу фаз // Вісн. Київ. ун-ту. Сер.: фіз.-мат. науки. – 2006. – № 4. – С. 416 – 425.
5. Okamoto T., Yamaguchi I. Optical absorption study of the surface plasmon resonance in gold nanoparticles immobilized onto gold substrate by self-assembly technique // J. Phys. Chem. B. – 2003. – V. 107, № 38. – P. 10321 – 10324.
6. Вплив врахування мультипольної взаємодії на поляризованість системи кульових частинок, розташованих біля підкладки / Д.Л. Водоп'янов, Л.Г. Гречко, Л.Б. Лерман, Л.В. Білокриницька // Вісн. Київ. ун-ту. Сер. фіз.-мат. науки. – 2007. – № 3. – С. 450 – 458.
7. Гречко Л.Г., Лерман Л.Б., Водоп'янов Д.Л., Шостак С.В. Поляризованість структурно-неоднорідних кульових частинок // Вісник Київ. ун-ту. Сер. фіз.-мат. науки. – 2007. – № 1. – С. 416 – 425.
8. Лерман Л.Б. Возникновение дополнительных плазмонных резонансов в малых частицах с оболочкой // Химия, физика и технология поверхности. – 2008, вып. 14. – С. 91–100.
9. Jonson P.B., Christy R.W. Optical Constants of the Noble Metals // Phys. Rev. B. – 1972. – V. 6, № 12. – P. 4370 – 4379.
10. Оптичні властивості малих частинок срібла в колоїдних розчинах / Л.Г. Гречко, Г.М. Єременко, Г.В. Крилова, Л.Б. Лерман, Н.П. Смірнова, Н.Г. Шкода // Вісн. Київ. ун-ту. Сер. фіз.-мат. науки. – 2004. – № 4. – С. 450 – 458.

INTERACTION OF ELECTROMAGNETIC IRRADIATION WITH BIMETALLIC SPHERICAL PARTICLES STATIONED NEAR SOLID SURFACE

L.B. Lerman¹, M.A. Lyuschenko¹, Ya.S. Sukhoruchko²

¹Chuiiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine
General Naumov Str. 17, 03164 Kyiv-164; *e-mail: llerman@yandex.ru

²National Agrarian University, 21 Gen. Potekhin Str., Kyiv-129

In electrostatic approximation the interaction problem of electromagnetic radiation with an ensemble of small bimetallic particles near a flat solid surface is solved. The response of electrodynamics system "small spherical particle (nanoparticle) – substrate" in external electromagnetic field is determined. The analytical solutions in the case of dipole - dipole interaction are given. The frequency spectra of extinctions for a bimetallic nanoparticle on silver substrates were analyzed. The graphics are represented as illustrations of elaborated methods.

Інститут хімії

Розглянуто
обумовлюють стр
вивчення впливу т
структуру полімер
Показано, и
полімеру біля повер
композиту є здат
процесі полімериза
кополімерних блок

Вступ

Швидкий р
новими функціона
наповнені полімер
синтезі композиті
наповнювачів, ф
керування їхніми

На сучасно
композитів є встан
властивості напо
взаємозв'язок стр
індивідуальність
Незважаючи на
посилення полім
морфології комп
поверхневих та д
наповнювач – пол

В роботі
матеріалів та на
кремнеземних наг

1. Теорії посилення

Експериме
залежить від вміс
[4, 5], питомої по
теорій посилення
ності у чинника

Хімія, фізика и т