

УДК 534.29

ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОДОЛЬНЫХ ПОВЕРХНОСТНЫХ ПЛАЗМОНОВ В СВЯЗАННЫХ НАНОСТЕРЖНЯХ ЗОЛОТА

Т.Г. МАКАРЯН

Ереванский государственный университет, Армения

(Поступила в редакцию 21 января 2011 г.)

Методом конечных элементов (МКЭ) численно проанализированы в приближении дискретных диполей (ПДД) частоты резонансов локализованных поверхностных плазмонов (РЛПП) в связанных металлических наностержнях. Рассмотрены две конфигурации связи идентичных наностержней – концами и боковыми поверхностями. Определена зависимость частот РЛПП от расстояния между частицами. Эта зависимость в случае больших расстояний согласуется с результатами приближенных аналитических методов, разработанных ранее для одного металлического наностержня. Для обеих конфигураций вычислено распределение ближнего поля наностержней, а также коэффициент усиления в “горячих” областях.

1. Введение

Поверхностные плазмоны (ПП), являющиеся коллективными колебаниями свободных электронов, отличаются от известных объемных плазмонов тем, что возвращающая сила, действующая на электроны, обусловлена осцилляциями поверхностной поляризации, а не плотности заряда.

Резонансная длина волны ПП в наночастицах благородных металлов лежит в видимой области спектра в отличие от объемных плазмонов, для которых эта длина волны находится в ультрафиолетовом диапазоне. Эта особенность представляет большой интерес с прикладной точки зрения и позволяет применять наночастицы благородных металлов в качестве биомаркеров, для точного определения размеров биологических макромолекул по оптическим измерениям, а также в бионауках [1].

Частота РЛПП оказывается зависящей от геометрии частицы, а также от диэлектрических свойств окружающей ее среды. Это позволяет получать высококачественные оптические фильтры с практически бесконечным временем жизни путем погружения металлических наночастиц (МНЧ) известного размера и формы в матрицу жидкости или стекла во время химического синтеза. Более того, эти легко получаемые новые устройства могут охватить почти весь видимый спектр. В частности, подбором отношения длины наностержня из золота к его диаметру в определенном интервале (от двух до семи) можно менять длину

волны РЛПП от красной до синей [2]. Как экспериментально, так и теоретически показано, что длина волны, соответствующая РЛПП в одном стержне, почти линейно зависит от отношения его размеров и существенно связана с диэлектрической постоянной среды, в которой находится стержень. Эта особенность может дать возможность использования наностержней в бионауках, в биофизике, для определения, путем спектральных измерений, межмолекулярных расстояний, геометрии макромолекул и диэлектрических свойств неизвестных биологических объектов [3].

Длина волны РЛПП точно вычисляется аналитически только для сферических и эллипсоидальных МНЧ [1]. Поэтому для частиц с более сложной геометрией и для систем частиц применяются либо приближенные аналитические, либо численные методы [2,4-7]. В последнее время из-за более перспективных оптических свойств широко исследуются такие комплексы МНЧ как связанные сферы, стержни и т.д. [8-10]. В настоящей работе рассмотрены две конфигурации идентичных наностержней – стержни, связанные концами, и стержни, связанные боковыми поверхностями. С помощью ПДД [11] и МКЭ [12] численно вычислены частоты РЛПП и коэффициенты усиления в горячих областях. Проведено также сравнение результатов с недавно опубликованными численными данными.

2. Численные методы

Существует всего один приближенный аналитический метод определения частот РЛПП в наностержнях благородных металлов (применимый в случае отношения размеров стержня, большего трех) – метод средней плотности поверхностного заряда, описанный в работе [2]. В этой работе представлено сравнение с тремя имеющимися экспериментальными результатами [13-15], а также с вычислениями в ПДД [16]. Насколько нам известно, аналитические подходы для связанных наностержней до настоящего времени не разработаны. Поэтому наши численные расчеты основаны на наиболее используемых методах.

Общей проблемой всех численных методов в применении к электродинамическим расчетам остается кулоновская особенность, приводящая к большим кумулятивным погрешностям. Для избежания последних приходится увеличивать степень дискретизации, т.е. работать с очень большими системами уравнений.

В методе ПДД МНЧ представляются как взаимодействующие точечные диполи и задача рассеяния электромагнитного поля должна решаться с учетом эффектов запаздывания. Дипольный момент \mathbf{P}_j удовлетворяет следующей системе самосогласованных уравнений [17]:

$$\mathbf{P}_j = \alpha_j \left[\mathbf{E}^{\text{inc}}(\mathbf{r}_j) + \sum_{j' \neq j} \mathbf{E}_{j'}^{\text{scat}}(\mathbf{r}_j) \right], \quad (1)$$

где член взаимодействия

$$\mathbf{E}_{j'}^{\text{scat}}(\mathbf{r}_j) = \frac{e^{ik_m R_{jj'}}}{4\pi\epsilon_m R_{jj'}^3} \left[A_{jj'} \mathbf{P}_{j'} - B_{jj'} \frac{\mathbf{R}_{jj'} (\mathbf{R}_{jj'} \cdot \mathbf{P}_{j'})}{R_{jj'}^2} \right] \quad (2)$$

есть рассеянное дипольным моментом $\mathbf{P}_{j'}$ поле в точке \mathbf{r}_j нахождения j -го диполя, $\mathbf{E}_i^{\text{inc}}$ – вектор напряженности электрического поля падающей плоской волны, α_j – поляризуемость, $k_m = 2\pi/\lambda_m$ – волновой вектор света в окружающей среде с диэлектрической постоянной ϵ_m и введены обозначения

$$A_{jj'} = (k_m R_{jj'})^2 + ik_m R_{jj'} - 1, \quad B_{jj'} = (k_m R_{jj'})^2 + 3ik_m R_{jj'} - 3, \quad R_{jj'} = |\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_{j'}|.$$

Для нахождения коэффициентов рассеяния и поглощения МНЧ в рамках ПДД будем решать численно систему (1), (2).

Другим используемым подходом является МКЭ, который заключается в том, что поверхность МНЧ разбивается на простые геометрические фигуры (например, треугольники), взаимодействующие друг с другом. Затем для определения длин волн РЛПП решаются внутри треугольников уравнения Максвелла и решения сшиваются на сторонах и в вершинах (узлах) треугольников. Преимущество этого метода заключается в том, что процедура дискретизации содержит интегрирование по поверхности вместо объемных интегралов в ПДД; это существенно уменьшает число алгебраических уравнений. МКЭ требует сравнительно небольшого компьютерного времени и дает при этом достаточную точность. Однако для использования этих преимуществ МКЭ все же нуждается в значительной компьютерной памяти. Необходимо отметить, что с уменьшением расстояния между наностержнями нужно заменять структуру значительно большим числом треугольников для получения достаточно достоверного результата.

В данной работе проведено моделирование связанных наностержней с целью анализа зависимости частоты РЛПП от расстояния между стержнями. Особенно интересные применения может иметь зависимость от этого расстояния электрического поля, возникающего в горячих областях.

3. Результаты и обсуждение

Вычисления, основанные на ПДД, не согласуются с имеющимися экспериментальными данными в случае отдельного стержня с большим отношением размеров [2], что можно объяснить, по-видимому, низкой степенью дискретизации. Такая же проблема возникает очевидно и в случае взаимодействующих наностержней; она является серьезной трудностью, особенно при малом расстоянии между стержнями. Здесь вычисления проводятся с помощью DDSCAT [18], современной общедоступной программы, созданной для метода ПДД введением значительно большего, чем обычно, числа диполей. Мы ограничились числом диполей 48914, которое дает совпадение с приближенными аналитическими результатами [2] для частоты РЛПП, поскольку последняя согласуется с имеющимися экспериментальными данными.

С таким числом диполей, для каждого значения расстояния между стержнями и каждого набора остальных параметров компьютерное время составляло около двух часов, а требуемая виртуальная память – 0.5 Гб. В численных расчетах использовались экспериментальные данные [19] для диэлектрической функции золота. Зависимость длины волны РЛПП от расстояния между стержнями представлена на рис.1 для двух конфигураций – стержни связаны концами и боковыми поверхностями. Золотые наностержни длиной 100 нм и диаметром 20 нм погружены в однородную среду с показателем преломления n , равным 1.33. Результаты аналогичных расчетов [20] приведены на том же рисунке.

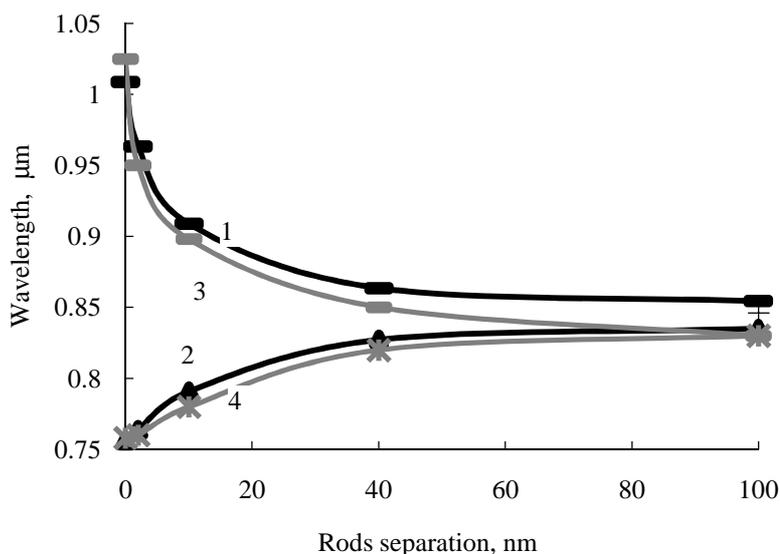


Рис.1. Резонансные длины волн продольных поверхностных плазмонов в связанных золотых наностержнях в зависимости от расстояния между ними. Кривые 1 и 2 относятся к результатам ПДД со связью, соответственно, концами и боковыми поверхностями, используемыми в настоящей работе, а кривые 3 и 4 описывают те же результаты из работы [20]. Крестик соответствует аналитическому результату для одного стержня, полученному Меликьяном и др. в [2].

Из наших вычислений, основанных на ПДД и представленных на рис.1, видно, что при больших расстояниях длины волн РЛПП, связанных концами и боковыми поверхностями, стремятся к значению, полученному методом, описанным в [2] (крестик на рис.1). Отметим, что, в отличие от [20], согласно нашим расчетам частоты РЛПП для рассмотренных двух конфигураций не сходятся вплоть до расстояний около 100 нм.

Отметим также, что в случае наностержней в конфигурации связи боковыми поверхностями длины волн РЛПП растут с ростом расстояния между стержнями, но убывают в конфигурации связи концами. Такое поведение хорошо известно [10] для резонансных длин волн поперечных и продольных ПП в связанных сферах. Оно дает возможность подстраивать частоту РЛПП, варьируя

расстояние между стержнями и/или используя подходящую конфигурацию связанных наностержней.

Для исследования более сложной задачи получения распределения электрического ближнего поля вокруг стержня предпочтительно проводить расчеты по МКЭ, требующему меньшего компьютерного времени. Отметим, что в работе [21] вычислен коэффициент усиления поля в промежутке между очень большими наностержнями, связанными концами, в зависимости от расстояния между стержнями. Однако, с прикладной точки зрения важно знать распределение поля как для одной, так и для другой конфигурации связи. Наши расчеты по этой задаче относятся к связанным стержням, возбуждаемым полем излучения на частотах РЛПП (см. рис.2).

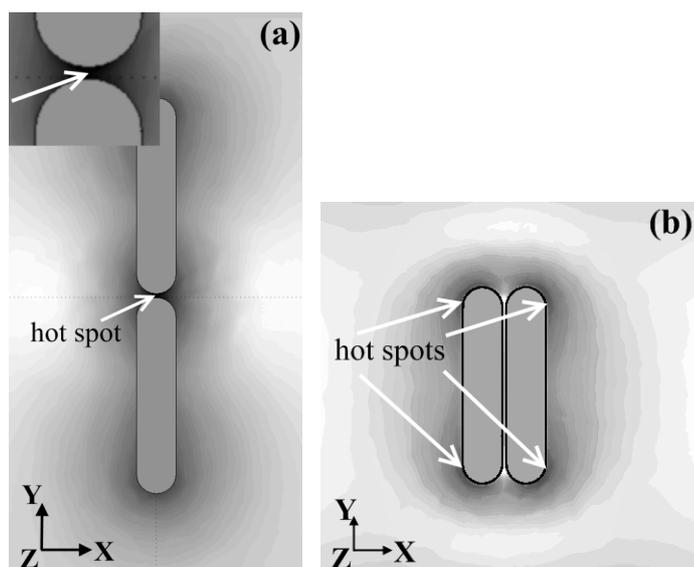


Рис.2. Расчет по МКЭ нормированного распределения рассеянного электрического поля вокруг связанных золотых наностержней на расстоянии 2 нм. Система наностержней та же, что на рис.1. Волновой вектор падающей Y -поляризованной плоской волны параллелен оси Z , а ее длина волны выбрана равной резонансной длине волны продольного ПП системы: 1123 нм (а) и 873 нм (б). Горячие области указаны стрелками. Вставка на рис.(а) показывает горячую область в увеличенном виде.

Степень почернения серого фона на рисунке характеризует величину напряженности рассеянного электрического поля, а именно, чем темнее область, тем сильнее электрическое поле. Из наших расчетов следует, что пространственное распределение величины электрического поля сильно меняется с изменением величины промежутка между стержнями. Оно имеет максимум в середине промежутка в случае связи концами (горячая область, указанная на рис.2а) и четыре максимума в случае связи боковыми поверхностями (рис.2б).

Физически понятно, что конфигурации связи стержней концами и

боковыми поверхностями приводят к значительно отличающимся частотам РЛПП, а также к совершенно различным усилениям ближнего поля. В частности, в случае связи концами, аналогично случаю связанных сфер [21,22], накопление заряда на сближенных краях спаренных наностержней приводит к значительно более сильному увеличению электрического поля в горячей области, чем в случае одного стержня. Таким образом, мы показали, что чувствительность [23,24] спаренных стержней по отношению к диэлектрической постоянной окружения значительно выше, чем в случае одного стержня.

Как было отмечено выше, частоты РЛПП для заданной системы МНЧ зависят от нескольких параметров. Поэтому для нахождения резонансной частоты ПП необходимо выполнить ряд вычислений (для этого можно использовать другие численные методы, например ПДД), затем провести расчеты по МКЭ для точного определения усиления электрического поля. Можно также определить частоту РЛПП, находя горячую область системы и сравнивая затем величины усиления в этой области при различных частотах возбуждения. Одна из серий таких вычислений приведена на рис.3. Число треугольников, покрывающих спаренные стержни, было 2775, а компьютерное время и виртуальная память в этих расчетах составляли 1 минуту и 3 Гб.

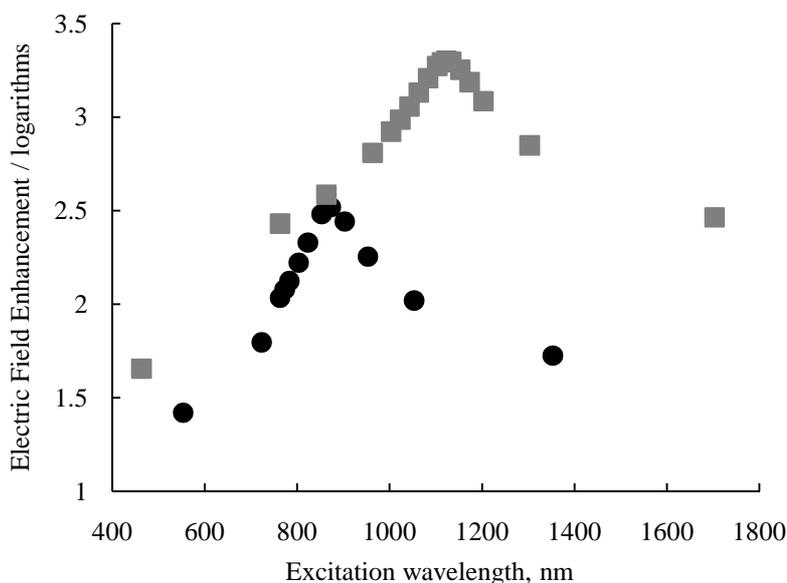


Рис.3. Результаты вычисления по МКЭ увеличения электрического поля (в логарифмической шкале) в соответствующих горячих областях (см. рис.2) спаренных золотых наностержней в случаях связи концами (кружки) и боковыми поверхностями (квадратики) с промежутком 2 нм.

Расчеты показывают, что электрическое поле в горячей области увеличивается в 1955 раз в случае связи концами и в 323 раза в случае связи поверхностями. Это означает, что связь концами более эффективна при использовании наностержней в качестве антенн. Сравнение длин волн РЛПП,

рассчитанных по ПДД и по МКЭ для двух конфигураций наностержней с промежутком 2 нм, дает следующие результаты: для обеих конфигураций длина волны РЛПП, найденная по МКЭ, имеет отклонение от соответствующих результатов ПДД примерно на 15%.

4. Заключение

Численно определены зависимости частот РЛПП связанных металлических наностержней в двух конфигурациях (конец к концу и поверхность к поверхности) от расстояния между стержнями и распределение электрического поля. Численные расчеты по МКЭ позволяют получить частоты РЛПП, рассматривая пространственное распределение ближнего поля и коэффициент его увеличения в “горячих” областях исследуемой системы. Численные расчеты по методу ПДД для той же системы связанных стержней дают хорошее согласие с приближенными аналитическими результатами работы [2] и с результатами по МКЭ настоящей работы. Вычисленные факторы усиления ближнего поля в случае связи стержней концами близки к значениям для значительно больших наностержней, полученным ранее [21].

Автор признателен А. Меликяну и А. Минасяну за полезные обсуждения и поддержку.

ЛИТЕРАТУРА

1. **B.M.Reinhard, M.Siu, H.Agarwal, et al.** Nano Lett., **5**, 2246 (2005).
2. **A.Melikyan, H.Minassian.** Chem. Phys. Lett., **452**, 139 (2008).
3. **M.Bruchez, M.Moronne, P.Gin, S.Weiss, A.P.Alivisatos.** Science, **281**, 2013 (1998).
4. **I.H.El-Sayed, X.Huang, M.A.El-Sayed.** Nano Lett., **5**, 829 (2005).
5. **U.Kreibig, M.Vollmer.** Optical Properties of Metal Clusters. Springer, Berlin, 1995.
6. **K.Madoyan, A.Melikyan, H.Minassian.** Appl. Phys. B, **100**, 875 (2010).
7. **U.Hohenester, J.Krenn.** Phys. Rev. B, **72**, 195429 (2005).
8. **J.Stone, S.Jackson, D.Wright.** WIREs: Nanomed. Nanobiotechnol., **3**, 1939 (2011)
9. **T.Makaryan, A.Melikyan, H.Minassian.** Acta Physica Polonica A, **112**, 1025 (2007).
10. **M.Chergui, A.Melikyan, H.Minassian.** J. Phys. Chem. C, **113**, 6463 (2009).
11. **B.T.Draine, P.J.Flatau.** J. Opt. Soc. Am. A, **11**, 1491 (1994).
12. **X.Wei, A.J.H.Wachters, H.P.Urbach.** J. Opt. Soc. Am. A, **3**, 866 (2007).
13. **C.Yu, J.Irundayaraj.** Anal. Chem., **9**, 572 (2006).
14. **A.Brioude, X.C.Jiang, M.P.Pilani.** J. Phys. Chem. B, **109**, 13138 (2005).
15. **S.Link, M.B.Mohamed, M.J.El-Sayed.** Phys. Chem. B, **103**, 10531 (1999).
16. **S.W.Prescott, P.Mulvaney.** J. Appl. Phys., **99**, 123504 (2006).
17. **M.A.Yurkin, A.G.Hoekstra.** J. Quantit. Spectr. and Rad. Transfer, **106**, 558 (2007).
18. **B.T.Draine, P.J.Flatau.** <http://arXiv.org/abs/1002.1505v1>, (2010).
19. **P.B.Johnson, R.W.Christy.** Phys. Rev. B, **6**, 4370 (1972).
20. **P.K.Jain, S.Eustis, M.A.El-Sayed.** J. Phys. Chem. B, **110**, (2006).
21. **J.Aizpurua, G.W.Bryant, L.J.Richter, et al.** Phys. Rev. B, **71**, 235420 (2005).
22. **Z.B.Wang, B.S.Luk'yanchuk, et al.** J. Chem. Phys., **128**, 094705 (2008).
23. **J.Becker, A.Trögl, A.Jakab, et al.** Plasmonics, **5**, 161 (2010).
24. **K.-S.Lee, M.A.El-Sayed.** J. Phys. Chem. B, **110**, 19220 (2006).

ՓՈՒՍԶԴՈՂ ՈՍԿԵ ՆԱՆՈԳԼԱՆՆԵՐԻ ԵՐԿԱՅՆԱԿԱՆ
ՄԱԿԵՐԵՎՈՒԹԱՅԻՆ ՊԼԱՋՄՈՆՆԵՐԻ ԹՎԱՅԻՆ ՄՈԴԵԼԱՎՈՐՈՒՄԸ

Տ.Հ. ՄԱԿԱՐՅԱՆ

Անալիտիկորեն ուսումնասիրված են տեղայնացված մակերևութային պլազմոնային ռեզոնանսների (ՏՄՊՆ) հաճախությունները փոխազդող մետաղական նանոգլաններում, օգտագործելով դիսկրետ դիպոլների մոտավորության (ԴԴՄ) և վերջավոր էլեմենտների մեթոդները (ՎԷՄ): Քննարկվում են նույնական նանոգլանների երկու դասավորությունների դեպքերը՝ հաջորդական և զուգահեռ: ՏՄՊՆ-ի հաճախությունների կախումը միջմասնիկային հեռավորությունից որոշված է ԴԴՄ-ի միջոցով: Վերջինը մեծ հեռավորությունների դեպքում համապատասխանում է ավելի վաղ միայնակ նանոգլանի համար մշակված մոտավոր անալիտիկ մեթոդի արդյունքին: Նանոգլանների մերձակա դաշտերի բաշխումը, ինչպես նաև կիզակետերում ուժեղացման գործակիցները երկու դասավորությունների համար հաշվարկված են ՎԷՄ-ի միջոցով:

NUMERICAL SIMULATIONS ON LONGITUDINAL SURFACE PLASMONS
OF COUPLED GOLD NANORODS

T.H. MAKARYAN

We analyze numerically the localized surface plasmon resonance (LSPR) frequencies of coupled metal nanorods using discrete dipole approximation (DDA) and finite element method (FEM). The two configurations of identical nanorods are considered: end-to-end and side-by side. Dependence of LSPR frequencies on interparticle distance is determined by DDA. The latter for the case of large separations agrees with the result of approximate analytical method developed earlier for single metal nanorods. Distributions of electric near-fields of nanorods as well as enhancement factors at hot spots for both configurations are calculated by FEM.