

**Кучеренко М.Г., Налбандян В.М.**  
 Оренбургский государственный университет,  
 Центр лазерной и информационной биофизики  
 E-mail: rphys@mail.osu.ru ; nalband1@yandex.ru

## СПЕКТРЫ ПОЛЯРИЗУЕМОСТИ НАНОКЛАСТЕРОВ ИЗ ДВУХ КОМПОЗИТНЫХ ЧАСТИЦ ВО ВНЕШНЕМ МАГНИТНОМ ПОЛЕ

На основе точных решений уравнений Лапласа в сопряженных анизотропных областях получены выражения для тензора дипольной электрической поляризуемости двуслойных сферических наночастиц с различными материалами слоев во внешнем магнитном поле. На основе этих выражений исследованы частотные зависимости поляризуемости композитов состава металл/диэлектрик и диэлектрик/металл для различных значений индукции магнитного поля, радиусов сердцевин и оболочек глобул. Для расчетов использовались значения параметров материалов (плазменные частоты металлов и диэлектрические проницаемости бездисперсионных диэлектриков) типичные для благородных металлов (Ag, Au), диоксида кремния ( $\text{SiO}_2$ ) и оптического стекла.

Установлено, что спектры поляризуемости кластера состоящего из двух сферических частиц с металлическими ядрами имеют два плазмонных резонанса, разнесенных по частоте, а из частиц с диэлектрическими ядрами и металлическими оболочками – четыре. Исследовано влияние внешнего магнитного поля на спектры электрической поляризуемости нанокластеров из сферических композитных частиц различного состава и геометрии. Как и в ранее исследованном случае однородных проводящих частиц в магнитном поле для кластеров наблюдается расщепление спектральных пиков на отдельные компоненты, которые с увеличением индукции магнитного поля расходятся в противоположных направлениях частотной шкалы. Изучены оптические свойства композитных нанокластеров с замагниченной плазмой металлических компонентов при различных геометрических параметрах системы. Обнаружено, что частоты плазмонных резонансов в спектрах поляризуемостей кластеров имеют сильную зависимость от соотношения толщин слоев композитных частиц.

Сделан вывод о появлении расширенной возможности изменения спектрально-оптических свойств кластера (контроль смещения резонансов и их интенсивности) посредством варьирования геометрических параметров композитов и наложения внешнего магнитного поля.

**Ключевые слова:** поляризуемость двухчастичного кластера, слоистые наночастицы, магнитное поле, плазмонный резонанс

### Введение

Слоистые композитные наночастицы с входящими в их состав токопроводящими компонентами играют важную роль в плазмонике наноструктурированных систем. Они могут быть использованы в приборах наноэлектроники и нанофотоники, биомедицине, материаловедении, в создании различных «тонких» технологий [1]. Основным преимуществом таких частиц, по сравнению с их сплошными аналогами, является возможность регулирования спектров поглощения и испускания света путем варьирования толщин слоев композитов и их состава. Дополнительные возможности контроля спектральных характеристик появляются в результате объединения таких частиц в кластеры.

Слоистую структуру композита можно создавать, комбинируя его составляющие различными способами, и благодаря этому, такая гибридная система становится многофункци-

ональной, а ее характеристики – более разнообразными, поскольку они отражают и свойства сердцевин и свойства оболочки. Например, сферическое металлическое ядро может быть покрыто слоем диэлектрического вещества или металлом другого типа. И наоборот, может быть реализован противоположный случай, когда внешний слой композита – металл, а внутренняя часть – диэлектрический конденсированный материал или не заполненная им полость. В случае металлических оболочечных наноструктур можно не только изменять их резонансную частоту (которая сильно зависит от диаметра диэлектрической сферы и толщины слоя металла), но и создавать более сильные электромагнитные поля вблизи поверхности частицы. В зависимости от вида материала, входящего в состав кластерного фрагмента, между этими фрагментами могут быть инициированы взаимодействия различного типа: плазмон-плазмонное, плазмон-экситонное и другие.

Имеется достаточно много работ, посвященных исследованию радиационных переходов в атомах, находящихся вблизи слоистых частиц [1], а также безызлучательному переносу энергии в их окрестности [2]. В настоящее время разработаны различные методы синтеза слоистых наночастиц [3]–[7], имеется множество математических моделей, описывающих такие системы [8]–[11]. Исследуется возможность применения комплексных металлических наноструктур на основе сферических наноболочек в качестве ближнепольных оптических зондов.

Большой интерес вызывают комбинированные структуры из сплошных [12] и слоистых частиц [13]–[14], например, двухчастичные кластеры. Помещая такие системы в сильные магнитные поля ~10–15 Тл, можно добиться изменения спектров поляризуемости (соответ-

ственно спектров поглощения и излучения). В работе [13] были изучены различные свойства таких частиц, объединённых в кластер, причем электронный газ материала частиц считался вырожденным.

### Математическая модель

В данной работе исследовано влияние внешнего магнитного поля на спектр электрической дипольной поляризуемости нанокластера из двух сферических композитных частиц. Кластер находится в монохроматическом электромагнитном поле  $E$  оптического диапазона частоты  $\omega$ . В приближении квазитоочечных диполей ранее было получено [15] выражение для тензора дипольной динамической поляризуемости кластера

$$\tilde{\alpha}_{cl}(\omega) = [\mathbf{I} - \tilde{\alpha}_1(\omega)\tilde{\alpha}_2(\omega)\tilde{G}(\mathbf{R})\tilde{G}(\mathbf{R})]^{-1} [\tilde{\alpha}_1(\omega)[\mathbf{I} + \tilde{\alpha}_2(\omega)\tilde{G}(\mathbf{R})] + \tilde{\alpha}_2(\omega)[\mathbf{I} + \tilde{\alpha}_1(\omega)\tilde{G}(\mathbf{R})], \quad (1)$$

где  $\mathbf{I}$  – единичный тензор  $3 \times 3$ ,  $\tilde{G}(\mathbf{R})$  – квазистатическая тензорная функция Грина точечного дипольного источника,  $\tilde{\alpha}_i(\omega)$  и  $\tilde{\alpha}_2(\omega)$  – тензоры динамических поляризуемостей отдельных частиц кластера. Для каждой разновидности композитной частицы, записывается свой тензор поляризуемости. Если композит представляет собой диэлектрическое ядро с металлической оболочкой, то выражение для  $\tilde{\alpha}_i(\omega)$  записывается в следующем виде:

$$\tilde{\alpha}_i(\omega) = R_i^3 \{ [\tilde{\epsilon}(\omega|\mathbf{B}) - \epsilon_m][2\tilde{\epsilon}(\omega|\mathbf{B}) + \epsilon_c] - [2\tilde{\epsilon}(\omega|\mathbf{B}) + \epsilon_m][\tilde{\epsilon}(\omega|\mathbf{B}) - \epsilon_c] \xi_i^3 \} \times \times \{ [\tilde{\epsilon}(\omega|\mathbf{B}) + 2\epsilon_m][2\tilde{\epsilon}(\omega|\mathbf{B}) + \epsilon_c] - 2[\tilde{\epsilon}(\omega|\mathbf{B}) - \epsilon_m][\tilde{\epsilon}(\omega|\mathbf{B}) - \epsilon_c] \xi_i^3 \}^{-1}, \quad (2)$$

где  $\xi_i = \rho_i / R_i$ ,  $R_i$  – радиусы частиц,  $i=1,2$ ,  $\rho_i$ ,  $\epsilon_c$  – радиусы и диэлектрическая проницаемость сердцевин соответственно,  $\epsilon_m$  – диэлектрическая проницаемость среды,  $\tilde{\epsilon}(\omega|\hat{\mathbf{A}})$  – тензор диэлектрической проницаемости металла оболочки, зависящий от вектора индукции  $\mathbf{B}$  внешнего магнитного поля. Для частицы с металлическим ядром и диэлектрической оболочкой выражение для тензора поляризуемости выглядит по-другому:

$$\tilde{\alpha}_i(\omega) = R_i^3 \{ [\epsilon - \epsilon_m][2\epsilon + \tilde{\epsilon}_c(\omega|\mathbf{B})] - [2\epsilon + \epsilon_m][\epsilon - \tilde{\epsilon}_c(\omega|\mathbf{B})] \xi_i^3 \} \times \times \{ [\epsilon + 2\epsilon_m][2\epsilon + \tilde{\epsilon}_c(\omega|\mathbf{B})] - 2[\epsilon - \epsilon_m][\epsilon - \tilde{\epsilon}_c(\omega|\mathbf{B})] \xi_i^3 \}^{-1}, \quad (3)$$

где  $\tilde{\epsilon}_c(\omega|\mathbf{B})$  – тензор диэлектрической проницаемости сердцевин, зависящий от магнитного поля,  $\epsilon$  – константа диэлектрической проницаемости оболочки.

Через  $\mathbf{X}^{-1}$  обозначен тензор, обратный тензору

$$\mathbf{X} = [ [\tilde{\epsilon}(\omega|\mathbf{B}) + 2\epsilon_m][2\tilde{\epsilon}(\omega|\mathbf{B}) + \epsilon_c] - 2[\tilde{\epsilon}(\omega|\mathbf{B}) - \epsilon_m][\tilde{\epsilon}(\omega|\mathbf{B}) - \epsilon_c] \xi_i^3 ].$$

Магнитная зависимость тензора  $\tilde{\epsilon}(\omega|\hat{A})$  диэлектрической проницаемости металла использовалась в таком же виде, как и в [12].

На рис. 1 схематически изображена геометрическая конфигурация исследуемой системы.

Кластер состоит из двух сферических слоистых наночастиц радиусами  $R_1$  и  $R_2$ , расположенных на расстоянии  $r$  друг от друга и помещенных в магнитное поле с индукцией  $B$ .

В первой части статьи рассматривается случай, когда ядра частиц являются металлическими с радиусами  $\rho_1$  и  $\rho_2$ , а оболочки – диэлектрическими, с проницаемостями  $\epsilon_1$  и  $\epsilon_2$ . Во второй части рассматриваются частицы с металлическими оболочками и диэлектрическими ядрами ( $\epsilon_{c1}$  и  $\epsilon_{c2}$ ). Для простоты вектор индукции  $B$  магнитного поля направлен параллельно оси кластера  $r$  (рис. 1а).

Расчеты выполнялись для мнимых частей компонент тензора  $\tilde{\alpha}_{cl}(\omega)$ , одна из которых в дальнейшем представлялась на графиках и обозначалась как  $\text{Im}[\alpha_{cl}(\omega)]$  (без указания индексов компонент).

Зная величины всех компонент тензора  $\tilde{\alpha}_{cl}(\omega)$  можно определить сечение  $\sigma_{abs}(\omega)$  поглощения света кластером на частоте  $\omega$ .

$$\sigma_{abs}(\omega) = 4\pi\omega \text{Im}[\mathbf{n}_E \tilde{\alpha}_{cl}(\omega) \mathbf{n}_E]. \quad (4)$$

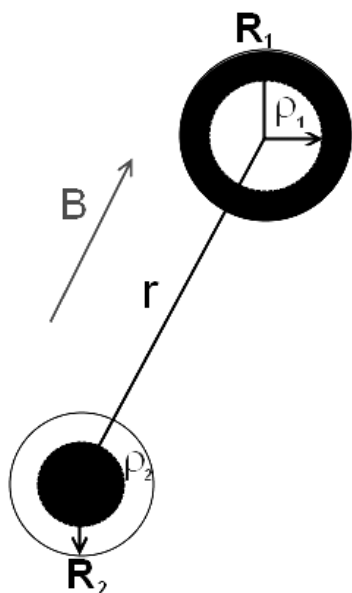


Рисунок 1а. Геометрическая конфигурация исследуемой системы

Единичный вектор  $\mathbf{n}_E = \mathbf{E}/E$  в (4) задает поляризацию световой волны.

На рис.1б показана структура двухслойной частицы в разрезе, где выделены радиус сердцевинки и внешний радиус всего композита.

### Результаты расчетов

Спектр мнимой части магниточувствительной компоненты тензора дипольной поляризуемости двухчастичного кластера имеет два отчетливо выраженных плазмонных резонанса (рис. 2).

Каждый из резонансных пиков определяется, в основном, характеристиками отдельных частиц кластера. В то же время, эти пики отражают и характеристики частицы-партнера –

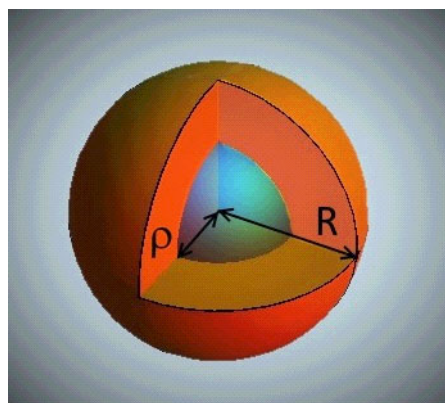


Рисунок 1б. Слоистая наночастица «кор-оболочка»

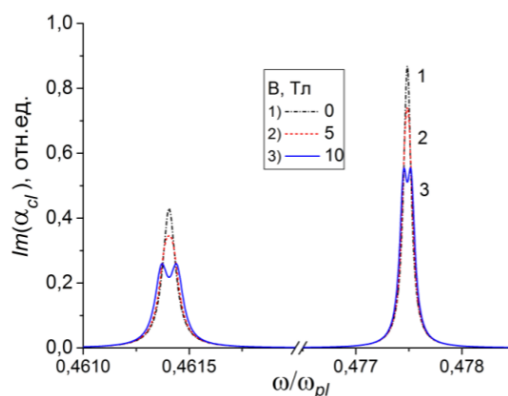


Рисунок 2. Поляризуемость кластера при разных значениях индукции магнитного поля (металлическое ядро частицы).  
 $\omega_1 = 1.38 \cdot 10^{16}$ ,  $\omega_2 = 1.36 \cdot 10^{16} \text{ c}^{-1}$ ,  $\gamma_1 = 1.2 \cdot 10^{12} \text{ c}^{-1}$ ,  
 $\gamma_2 = 1 \cdot 10^{12} \text{ c}^{-1}$ ,  $\epsilon_m = 1$ ,  $\epsilon_1 = 2.56$ ,  $\epsilon_2 = 2.1$   
 $R_1 = 20$ ,  $R_2 = 25$ ,  $\rho_1 = \rho_2 = 15$ ,  $r = 65 \text{ нм}$

сказывается взаимодействие между частицами. Включение магнитного поля приводит к существенной деформации спектра. При  $B = 5$  Тл величина поляризуемости уменьшается, а с дальнейшим увеличением поля происходит расщепление каждого пика на две хорошо разрешенных компоненты, которые расходятся друг от друга все дальше по частоте с увеличением индукции поля. Так, достигая значения индукции магнитного поля 10 Тл, уменьшаем поляризуемость примерно на 30%. Соответственно можно говорить и об уменьшении поглощения света кластером приблизительно на эту же величину.

В представленных ниже результатах расчетов использованы параметры кластера, приведенные в подписи к рис. 2. Плазменные частоты, соответствующие золоту и серебру равны соответственно  $\omega_{pl}^{Au} = 1.38 \cdot 10^{16} \text{ с}^{-1}$  и  $\omega_{pl}^{Ag} = 1.36 \cdot 10^{16} \text{ с}^{-1}$ , а диэлектрические проницаемости  $\text{SiO}_2$  – диоксида кремния  $\epsilon_2 = 2.1$ , оптического стекла  $\epsilon_1 = 2.56$ .

В спектрах, где значения индукции поля не указаны специально, величина  $B$  составляла 10 Тл.

Для кластера из частиц с металлическими оболочками (рис. 3а и рис. 3б) характер изменения спектров при наложении магнитного поля качественно не отличается от предыдущего случая. Отличие заключается лишь в том, что теперь в спектрах присутствует четыре плазмонно-резонансных линии вместо двух и все они чувствительны к магнитному полю.

При изменении расстояния между частицами, соответственно изменяется сила взаимодействия между ними.

На рис. 4 показаны смещения спектральных линий для случая кластера из частиц с металлическими ядрами. При увеличении радиуса  $g$  кластера от 46 до 65 нм высокочастотный и низкочастотный пики сдвигаются по частоте сближаясь навстречу друг другу и выравниваясь по амплитуде.

Если частицы кластера имеют диэлектрические ядра и проводящие оболочки, то характер изменения спектров при вариациях радиуса  $g$  несколько отличается (рис. 5).

Важными параметрами слоистых композитных частиц являются радиусы их ядер и толщины оболочек, изменение которых приводит к частотным смещениям плазмонных резонансов. Так, в том случае, когда ядра частиц – металли-

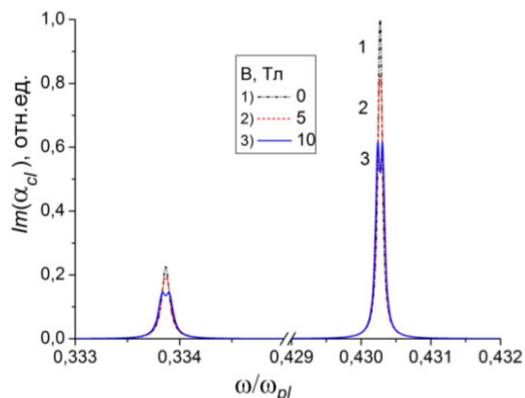


Рисунок 3а. Частотная зависимость поляризуемости кластера при различных значениях индукции магнитного поля (диэлектрическое ядро частицы) (показана низкочастотная область спектра)

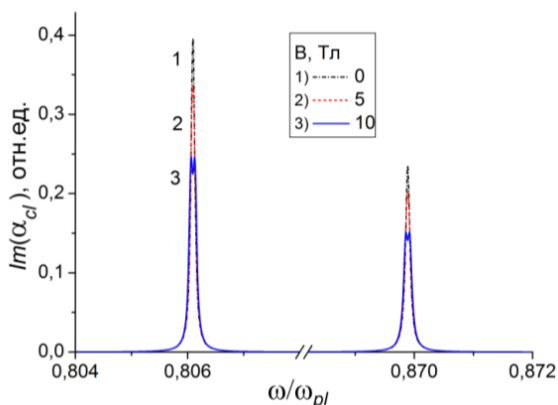


Рисунок 3б. Частотная зависимость поляризуемости кластера при различных значениях индукции магнитного поля (диэлектрическое ядро частицы) (показана высокочастотная область спектра)

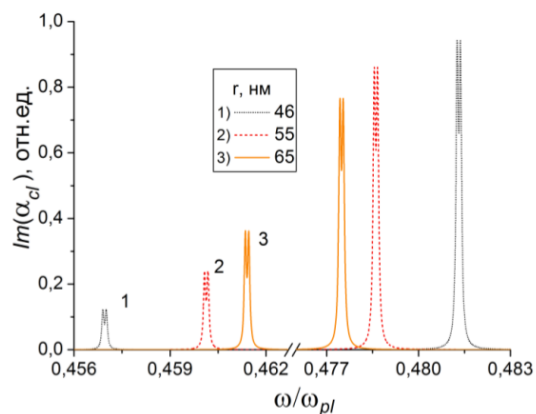


Рисунок 4. Сдвиг частотной зависимости поляризуемости кластера при изменении расстояния между частицами (металлические ядра частиц)

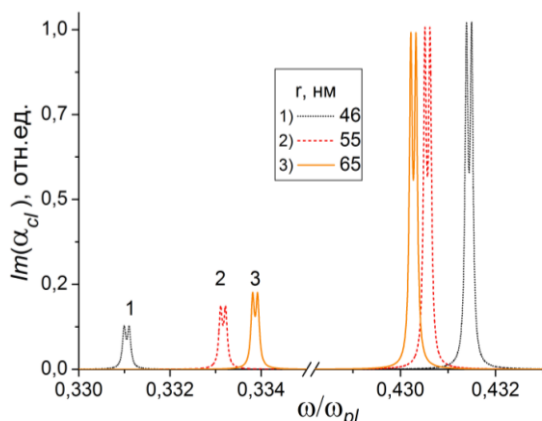


Рисунок 5а. Сдвиги резонансов в спектрах поляризуемости кластера при увеличении расстояния между частицами с металлической оболочкой (низкочастотная область спектра)

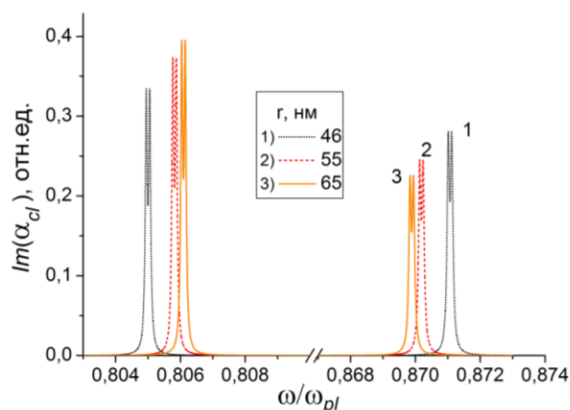


Рисунок 5б. Сдвиги резонансов в спектрах поляризуемости кластера при увеличении расстояния между частицами с металлической оболочкой (высокочастотная область спектра)

ческие, увеличение их радиусов приводит к очевидному увеличению поляризуемости кластера, при этом оба резонансных пика смещаются в высокочастотную область (рис. 6). Аналогичные изменения спектральных зависимостей поляризуемости происходят, когда изменяются толщины оболочек частиц кластера. Была установлена следующая закономерность для кластеров из композитных частиц обоих типов: чем больше радиус металлической компоненты частицы, тем больше величина поляризуемости кластера при неизменных прочих параметрах.

Таким образом, в данной работе исследованы оптические спектральные отклики кластеров из двух слоистых композитных сферических частиц, помещенных в магнитное поле. Рассчитаны изменения поляризуемостей кластеров при замене диэлектрических и проводящих материалов, образующих композитные частицы компонентов. Отмечается общий характер мо-

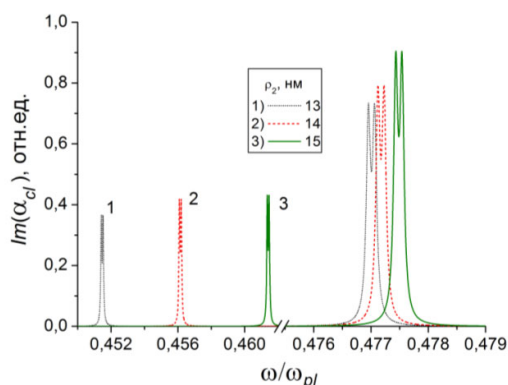


Рисунок 6. Частотная зависимость поляризуемости кластера при увеличении радиуса металлической сердцевинки второй частицы

дуляции плазмонных резонансов внешним магнитным полем.

12.10.2015

**Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и правительства Оренбургской обл. (проект № 14-02-97000), а также Министерства образования и науки РФ (гос. задание Министерства, проект № 233).**

**Список литературы:**

1. Климов, В. В. Наноплазмоника / В. В. Климов // М.: Физматлит. 2009. – 480 с.
2. Кучеренко М.Г. Процессы с участием электронно-возбужденных молекул на поверхностях твердых адсорбентов / М.Г., Кучеренко, Т.М. Чмерева // Оренбург: Оренбургский государственный университет. Монография. 2010. – 346 с.
3. Oldenburg, S.J. Nanoengineering of optical resonances/ S.J. Oldenburg, R.D. Averitt, S.L. Westcott, N.J. Halas // Chem. Phys. Lett. – 1998. – V. 288. – P. 243–247.
4. Лебедев, В.С. Оптические свойства композитных наночастиц благородных металлов, покрытых мономолекулярным слоем J-агрегата органического красителя / В.С. Лебедев, А.С. Медведев, Д.Н. Васильев, Д.А. Чубич, А.Г. Витухновский // Квантовая электроника. – 2010. – Т. 40. – № 3. – С. 246–253.



5. Ken-Tye Yong Synthesis and plasmonic properties of silver and gold nanoshells on polystyrene cores of different size and of old-silver core-shell nanostructures/ Ken-Tye Yong, Yudhisthira Sahoo, Mark T. Swihart, Paras N. Prasad // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. and Eng. Aspects.* – 2006. – V. 290. – P. 89–105.
6. Dobrowolska, P. Application of Turkevich Method for Gold Nanoparticles Synthesis to Fabrication of SiO<sub>2</sub>@Au and TiO<sub>2</sub>@Au Core-Shell Nanostructures/ P. Dobrowolska et al. // *Materials.* – 2015. – V. 8. P. 2849–2862.
7. Antonio M. Brito-Silva Improved Synthesis of Gold and Silver Nanoshells/ Antonio M. Brito-Silva et al. // *Langmuir.* – 2013. – V. 29. – P. 4366–4372.
8. Da Jian Wu Modulation of anisotropic middle layer on the plasmon couplings in sandwiched gold nanoshells / Da Jian Wu et al. // *Gold Bull.* – 2012. – V. 45. –P. 197–201.
9. Khlebtsova, B.N. Biosensing potential of silica/gold nanoshells: Sensitivity of plasmon resonance to the local dielectric environment/ B.N. Khlebtsova, N.G. Khlebtsov // *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer.* – 2007. – V. 106. –P. 154–169.
10. Katsuaki Tanabe Field Enhancement around Metal Nanoparticles and Nanoshells: A Systematic Investigation / Katsuaki Tanabe // *J. Phys. Chem. C.* – 2008. – V. 112. –P. 15721–15728.
11. Чмерева, Т.М. Межмолекулярный безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения вблизи проводящей пленки/ Т.М. Чмерева, М.Г. Кучеренко // *Известия вузов. Физика.* – 2014 –Т .57. – № 10. – С. 116–121.
12. Кучеренко, М.Г. Модификация спектра дипольной электрической поляризуемости кластера из двух проводящих сферических наночастиц во внешнем магнитном поле/ М.Г. Кучеренко, В.М. Налбандян // *Вестник ОГУ.* 2014. № 1. С. 118–126.
13. Налбандян, В.М. Сечение поглощения двухчастичного кластера из проводящих слоистых наночастиц с вырожденным электронным газом / В.М. Налбандян, М.Г. Кучеренко // 9-ая Междунар. научная конфер. «Хаос и структуры в нелинейных системах. Теория и эксперимент», Казахстан, Караганда 2015. – 525-530 с.
14. Кучеренко, М.Г. Спектры дипольной поляризуемости кластеров из двух проводящих наночастиц с вырожденным электронным газом / М.Г. Кучеренко, В.М. Налбандян // *Матер. Всеросс. научно-метод. конфер. «Университетский комплекс как регион. центр образования, науки и культуры», Оренбург, 2015.* – 1084-1090 с.
15. Кучеренко, М.Г. Тензорное представление динамической поляризуемости двухчастичного нанокластера в приближении точечных диполей/ М.Г. Кучеренко // *Матер. Всеросс. научно-метод. конфер. «Университетский комплекс как региональный центр образования, науки и культуры».* – Оренбург: 2014. – 1412-1421 с.

Сведения об авторах

**Кучеренко Михаил Геннадьевич**, директор Центра лазерной и информационной биофизики Оренбургского государственного университета, заведующий кафедрой радиофизики и электроники, доктор физико-математических наук, профессор  
E-mail: rphys@mail.osu.ru

**Налбандян Виктор Меружанович**, младший научный сотрудник Центра лазерной и информационной биофизики Оренбургского государственного университета  
E-mail: nalband1@yandex.ru

460018, г. Оренбург, пр-т Победы, 13, тел. (3532) 372457