

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
Національний університет «Запорізька політехніка»

Радіoeлектроніки і телекомунікацій

(повне найменування інституту, факультету)

Мікро- та наноелектроніки

(повне найменування кафедри)

Пояснювальна записка
до магістерської роботи

магістр

(ступінь вищої освіти)

на тему Вплив поверхневих молекулярних шарів на поглинальні здатності
сферичних металевих наночастинок

Виконав: студент ІІ курсу, групи РТ-311м
Спеціальності 153 «Мікро- та наносистемна
техніка»

(код і найменування спеціальності)

Освітня програма (спеціалізація)

«Мікро- та наноелектронні прилади і
пристрої»

Манюк М. С.

(прізвище та ініціали)

Керівник

Коротун А. В.

(прізвище та ініціали)

Рецензент

Сніжной В. Л.

(прізвище та ініціали)

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

Національний університет «Запорізька політехніка»
(повне найменування закладу вищої освіти)

Інститут, факультет ФРЕТ
Кафедра Кафедра мікро- та наноелектроніки
Ступінь вищої освіти магістр
Спеціальність 153 «Мікро- та наносистемна техніка»
(код і найменування)
Освітня програма (спеціалізація) «Мікро- та наноелектронні прилади і пристрої»
(назва освітньої програми (спеціалізації))

ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувач кафедри
мікро- та наноелектроніки
Геннадій СНИЖНОЙ
« 18 » 12 2022 року

ЗАВДАННЯ
НА МАГІСТЕРСЬКУ РОБОТУ СТУДЕНТА

Манюка Максима

(прізвище, ім'я, по батькові)

1. Тема проекту (роботи) Вплив поверхневих молекулярних шарів на поглинальні здатності сферичних металевих наночастинок
керівник проекту (роботи) Коротун А.В. доцент, канд. фіз.-мат. наук
(прізвище, ім'я, по батькові, науковий ступінь, вчене звання)
затверджені наказом закладу вищої освіти від «13» листопада 2022 року №393

2. Строк подання студентом проекту (роботи) 10 грудня 2022 року

3. Вихідні дані до проекту (роботи) композит з наночастинами складу металеве ядро-шар молекулярного адсорбату

4. Зміст розрахунково-пояснювальної записки (перелік питань, які потрібно розробити) одержання на оптичні властивості композитних наночастинок; розрахунки частотних залежностей ефективної діелектричної функції та коефіцієнту поглинання композиту з двошаровими наночастинами.

5. Перелік графічного матеріалу (з точним зазначенням обов'язкових креслень)

6. Консультанти розділів проекту (роботи)

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		завдання видав	приймає виконання завдання
1-2	Коротун А.В., доцент, канд. фіз.-мат.наук	26.10. 	05.12. 
Нормо-контроль	Коротун А.В., доцент, канд. фіз.-мат.наук		

7. Дата видачі завдання « 26 » жовтня 2022 року.

КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

№ з/п	Назва етапів дипломного проекту (роботи)	Строк виконання етапів проекту (роботи)	Примітка
1	Збір і аналіз інформації про сенсори на поверхневому плазмонному резонансі	26.10. – 31.10.	виконано
2	Систематизація літературних даних	31.10. – 03.11	виконано
3	Складання і затвердження наукового завдання	03.10. – 06.10.	виконано
4	Формування та уточнення наукового завдання	06.10. – 09.10.	виконано
5	Одержання розмірних залежностей спектральної чутливості	09.10. – 12.10.	виконано
6	Складання процедури розрахунку	12.11. – 15.11.	виконано
7	Одержання чисельних результатів та їх аналіз	15.11. – 18.11.	виконано
8	Оформлення графічної частини	18.11. – 24.11.	виконано
9	Оформлення ПЗ	24.11. – 02.12.	виконано

Студент(ка)

Керівник проекту (роботи)


(підпис)

Максим МАНЮК
(прізвище та ініціали)


(підпис)

Андрій КОРОТУН
(прізвище та ініціали)

АНОТАЦІЯ

ПЗ: 68 с., 19 рис., 4 табл., 0 додатків, 78 джерел.

Мета роботи: одержання аналітичних формул для розрахунку коефіцієнта поглинання нанокompозиту з металевими частинками-включеннями, вкритими шаром поверхнево-активної речовини.

Об'єкт та предмет дослідження: об'єктом дослідження виступають композити зі сферичними металевими наночастинками, вкритими шаром молекулярного адсорбату; предметом дослідження є оптичні властивості таких композитів.

Методи дослідження: розрахунково-аналітичний.

Результати роботи полягають у тому, що з урахуванням анізотропії розсіювання електронів на хімічному інтерфейсі «метал – адсорбат» частинок-включень одержано співвідношення для компонентів діелектричного тензора та коефіцієнта поглинання нанокompозиту.

Рекомендації щодо впровадження: робота носить фундаментальний характер, проте деякі її результати можуть бути використані при створенні метал-діелектричних композитів із наперед заданими оптичними властивостями.

Практична цінність: встановлено зв'язок між оптичними властивостями нанокompозиту та матеріалами і розмірами частинок-включень.

ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНА РЕЧОВИНА, ПОЗДОВЖНІЙ ТА ПОПЕРЕЧНИЙ ПОВЕРХНЕВИЙ ПЛАЗМОННИЙ РЕЗОНАНС, НАНОКОМПОЗИТ, КОЕФІЦІЄНТ ПОГЛИНАННЯ, ШВИДКІСТЬ РЕЛАКСАЦІЇ.

ЗМІСТ

ВСТУП.....	6
1 МЕХАНІЗМИ ШИРЕННЯ ПЛАЗМОННИХ ЛІНІЙ	9
1.1 Спектроскопічні методи вимірювання ширини однорідних плазмонних ліній.....	9
1.2 Механізми хімічного демпфування інтерфейсу	12
1.2.1 Дипольне розсіювання	14
1.2.2 Передача заряду.....	20
1.2.3 Резонансна передача енергії	26
1.3 Теоретичні уявлення про розсіювання електронів	28
2 ПОГЛИНАННЯ СВІТЛОВИХ ХВИЛЬ НАНОКОМПОЗИТОМ ІЗ ШАРУВАТИМИ ВКЛЮЧЕННЯМИ	41
2.1 Теоретичний підхід	41
2.2 Чисельні результати та їх обговорення	46
ВИСНОВКИ	59
ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ	61

ВСТУП

Металеві наночастинки відіграють важливу роль в електронних, оптоелектронних, теплових і біомедичних застосуваннях і, саме тому, впродовж тривалого часу привертають увагу дослідників [1,2]. Завдяки цьому виник новий напрям в оптиці металевих наноструктур – наноплазмоніка. Однією з важливих проблем цього напрямку є дослідження оптичного поглинання у зовнішньому електромагнітному полі [3,4] і налаштування оптичного відгуку, який є надзвичайно корисним для практичних застосувань [5]. Оптичне поглинання металевих наночастинок викликане поверхневими плазмонними резонансами (ППР), які є колективними коливаннями електронів провідності, збудженими електромагнітною хвилею [6].

Локалізовані ППР металевих наночастинок із найпростішою геометрією (сфери, еліпсоїди, циліндри) є фундаментальними для розуміння властивостей поверхневих плазмонів і досліджуються вже кілька десятиліть [7-9]. Проте, дані стосовно розмірних залежностей частот ППР і ширин резонансних ліній, наявні в літературі, є вельми суперечливими, а домінуючий фізичний механізм, який визначає ці розмірні залежності, є предметом серйозних дискусій [10-12].

Ширина резонансної лінії прямо пропорційна швидкості релаксації (швидкості розпаду плазмона), а адитивний внесок у швидкість релаксації дають різні механізми, зокрема: об'ємне загасання, розсіювання на поверхні наночастинок та радіаційне загасання. Об'ємне загасання визначається процесами електрон-електронного, електрон-фононного розсіювання, а також розсіюванням електронів на домішкових атомах і дефектах кристалічної структури. В свою чергу, внесок розсіювання електронів на поверхні наночастинок збільшується зі зменшенням їх розміру [13], в той час як радіаційне загасання відіграє суттєву роль для відносно великих частинок [14].

У більшості експериментальних [15-17] і теоретичних робіт [13,14,18-22] вважалося, що ширина лінії ППР у металевих наночастинках гладко змінюється зі зміною діелектричної проникності оточуючого середовища. Проте, в роботі [23] в рамках методу кінетичних рівнянь встановлено, що ширина лінії ППР осцилює як функція діелектричної проникності оточуючого середовища. В роботах [13, 14] з використанням цього ж методу було отримано вирази для часу життя поверхневих плазмонів з урахуванням поверхневого і радіаційного каналів релаксації, а в [24] чисельні дослідження, які базувалися на залежному від часу наближенні локальної густини, вказали на існування розмірних осциляцій ширини лінії ППР.

Ще одним важливим фактором зсуву й уширення піків ППР є наявність поверхнево-активної речовини (молекул, адсорбованих на поверхні наночастинок), що використовується для стабілізації металевих наночастинок [25, 26]. Це пов'язане з тим, що внаслідок утворення адсорбційних зв'язків поблизу поверхні металевих наночастинок виникають додаткові енергетичні стани, які сприяють розпаду збуджених у частинці поверхневих плазмонів. Тому наявність хімічно модифікованої поверхні призводить до зниження амплітуди і збільшення ширини піків ППР у металевих наночастинках, що було підтверджено за допомогою двофотонної фотоemisійної спектроскопії [27]. Величина уширення лінії ППР розглядається як один із головних параметрів у таких застосуваннях як сенсорика [28], підсилене поверхнею Раманівське розсіяння [29], концентрація поля на торцях нанодротів [30], плазмонна нанолітографія [31], нанооптика [32] тощо.

Подібно до наноскопічної антени металеві наночастинки поглинають і концентрують світлову енергію в малому об'ємі. Після первинного поглинання світла в частинці збуджуються плазмонні коливання, енергія яких в основному перевипромінюється або перетворюється на тепло за рахунок електрон-електронного та електрон-фононного розсіювання. При цьому властивості поверхневих плазмонів у наночастинках залежать від

властивостей адсорбованих молекул навколишніх діелектриків [33]. Так, у деяких випадках енергія плазмонних коливань перетворюється на перенесення електрона до адсорбованого матеріалу, що сприяє створенню електричних струмів, дисоціації газів, реакціям розщеплення води, генерації вищих оптичних гармонік, вибіркоче прискорення органічних реакцій тощо. Вважається, що індуковане плазмонами перенесення електронів відбувається, коли плазмон розпадається на електронно-діркові пари [34]. Цей процес має низьку ефективність, оскільки гарячі електрони швидко релаксують за рахунок електронного розсіювання назад на рівень Фермі, перш ніж вони зможуть перейти до молекул на поверхні наночастинок. Однак, у недавній роботі [35] показано, що збудження плазмону може призводити до прямого перенесення електрона на розпушені орбіталі молекул адсорбату та створення міжфазних електронно-діркових пар. Цей процес робить індуковане плазмонами міжфазне перенесення електронів набагато ефективнішим. Такий прямий шлях перенесення електронів конкурує з поглинанням та розсіюванням. Тому надзвичайно важливо кількісно визначити відносний внесок цих механізмів релаксації, щоб оцінити та оптимізувати плазмові властивості металевих наночастинок для практичного використання.

Великий практичний інтерес з точки зору створення матеріалів із наперед заданими властивостями викликає дослідження оптичних характеристик композитів із двошаровими наночастинами-включеннями різної морфології. Так, у попередніх роботах [36,37] було досліджено поглинання композитами з двошаровими сферичними наночастинами, а саме: метал-оксидними, біметалевими, оболонковими. Проте, питання про вплив шару поверхнево-активної речовини на поглинальні властивості нанокompозиту з включеннями типу «метал – адсорбат» є недостатньо дослідженим. Тому дану роботу присвячено дослідженню впливу хімічної взаємодії на інтерфейсі «металева ядро – шар адсорбату» на спектри поглинання нанокompозиту з такими шаруватими частинками.

1 МЕХАНІЗМИ ШИРЕННЯ ПЛАЗМОННИХ ЛІНІЙ

1.1 Спектроскопічні методи вимірювання ширини однорідних плазмонних ліній

Розсіювання на хімічному інтерфейсі по-різному впливає на однорідний спектр плазмонів (рис. 1.1). Процес починається зі збудження плазмонного резонансу, показаного червоною двонаправленою стрілкою та відповідним спектром. У метал-напівпровіднику перенос електрона (1) або перенесення дірки (не показано) відбувається для напівпровідників n-типу або p-типу відповідно. Для меж поділу метал-метал резонансне перенесення енергії (2) між плазмонною наночастицею та межею металу призводить до збудження електронно-діркової пари у металевій оболонці. У випадку молекулярних адсорбатів на наночастиці плазми може відбуватися дипольне розсіювання плазмону (3). Жоден з обговорюваних механізмів не є винятковим для матеріалу, і кожен механізм не обов'язково виникає за відсутності іншого.

Схематична діаграма, що ілюструє різні розміри AuNR для змодельованих спектрів (b) і відповідні параметри форми лінії розсіювання (енергія резонансу, E_{res} і ширина лінії, Γ). Чорна пунктирна рамка ілюструє параметри форми лінії ансамблевого розсіювання для розподілу змодельованих AuNR. Звернемо увагу на рис 1, b, c, де ширина лінії ансамблю неоднорідно розширюється навіть за рахунок невеликої зміни розмірів AuNR настільки, що будь-який внесок поверхневого загасання в ширину лінії плазмону буде прихований і, отже, невиразний. Це просте моделювання демонструє важливість одночастинкових вимірювань для визначення поверхневих ефектів демпфування, показаних на (a) [36].

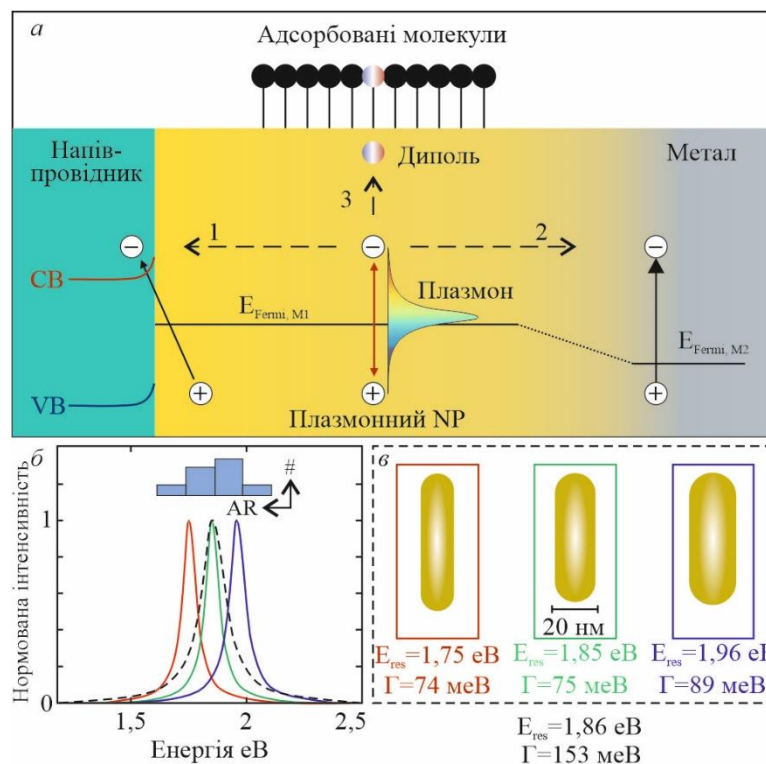


Рисунок 1.1– (а) Механізми демпфування хімічної поверхні поділу (CID) для різних типів інтерфейсів: метал-напівпровідник, метал-молекулярні адсорбати та метал-метал. (б) Репрезентативні змодельовані спектри розсіювання з використанням методу граничних елементів для трьох AuNR розміром $16 \times 61 \text{ nm}^2$ (червоний), $19 \times 57 \text{ nm}^2$ (зелений) та $22 \times 58 \text{ nm}^2$ (синій) [24]. Чорна пунктирна лінія - спектр, що моделюється ансамблем. Вставка: розподіл співвідношення сторін (AR) змодельованих AuNR.

На рис. 1.2a-d показано вплив різних ефектів CID на форму лінії плазмону для однієї і тієї ж частинки до і після адсорбції додекантіолу на поверхню.

Зазвичай для кількісного визначення втрати інтенсивності, резонансного зсуву енергії та збільшення ширини лінії використовується спектроскопія розсіювання в темному полі (DFS), хоча інші одночастинкові методи – емісійна та абсорбційна спектроскопія – можуть дати більш глибоке уявлення про задіяний механізм CID (рис. 1.2e-к) [37,38].

Спектроскопія DFS залишається одним із найпоширеніших методів вимірювання одночастинкових спектрів. Спектроскопія DFS забезпечує високу контрастність та яскравість за рахунок фізичного блокування падаючого світла від джерела збудження та збору тільки розсіяного світла [39]. Це розсіяне світло можна відображати безпосередньо для отримання зображень окремих частинок (рис. 1.2e, i) або розсіювати для отримання спектрів (рис. 1.2g, k). Потім одночастинкові спектри DFS можна використовувати для вимірювання енергії плазмонного резонансу та ширини лінії, які зазвичай отримують шляхом додавання до функції Лоренца (рис. 1.2g) [40].

Емісійна спектроскопія – ще один корисний метод виміру одночастинкових спектрів. Одночастинкова емісійна спектроскопія легко виконується на конфокальному або широкопольному флуоресцентному мікроскопі, здатному виявляти окремі молекули (1.2f). Було показано, що емісійні спектри AuNR точно відповідають спектрам DFS, але із синім зміщенням, що залежить від розміру наночастинок та інтенсивності збудження (рис. 1.2g, h). рекомбінація електронно-діркових пар, посилена високою фотонною густиною станів плазмонного резонансу або фотолюмінесценції (ФО) [41-44]. Грунтуючись на цій інтерпретації, одночастинкові спектри ФО дають додаткове уявлення про релаксацію електронної енергії в металевих наночастинок, що не вловлюється DFS або абсорбційною спектроскопією.

Спектроскопія поглинання одиничної частинки, яка зазвичай реалізується як фототермічна гетеродинна візуалізація (PHI)[31,32] також може використовуватися для вимірювання однорідного спектра поглинання плазмонної наночастинок (рис. 1.2k) [45-46]. Сигнал PHI генерується за допомогою двох лазерів. , лазера накачування з модульованою інтенсивністю для нагрівання плазмонної частинки та її оточення та зондуючого лазера з неперервною хвилею, яка по-різному розсіюється, коли накачування увімкнено та вимкнено [47]. PHI має досить високий контраст у порівнянні з

фоном, що дозволяє відображати окремі поглиначі без маркування (рис. 1.2j). Цей високий контраст особливо корисний у ситуаціях, коли плазмон може бути настільки загасаючим, що його DFS та інтенсивність фотолюмінесценції надто мала для виявлення, але наночастинки все ще можуть поглинати [45,46].

Таким чином, використовуючи методи спектроскопії DFS, PL і PHI, ми можемо вимірювати зміни в спектрах однорідного плазмонного розсіювання, випромінювання та поглинання, відповідно, всі вони корелюються для тих самих окремих наночастинок. Додатковий характер цих методів дозволяє нам краще сформулювати механістичну інтерпретацію загасання плазмонів [41].

1.2 Механізми хімічного демпфування інтерфейсу

CID – це тип поверхневого демпфування. Таким чином, потрібно, щоб електрони досягли поверхні. Історично поверхнєве розсіювання пов'язане зі швидкістю Фермі, v_f і середньою відстанню електронів до поверхні l_{eff} , що моделюється константою пропорційності, A , відповідно до виразу $\Gamma_{surf} = A v_f / l_{eff}$ [48]. Це співвідношення поверхневого демпфування, вперше запропоноване Крейбігом та його колегами, може бути розширене для включення CID шляхом розкладання константи пропорційності на член поверхневого розсіювання та член CID; $A = A_{surf} + A_{CID}$.¹ Такий підхід ґрунтується, на вимірюванні однорідної ширини лінії DFS AuNR у вигляді молекул додекантіолу (ДДТ) у розчині етанолу, адсорбованого на поверхні AuNR (рис. 1.3a) [49].

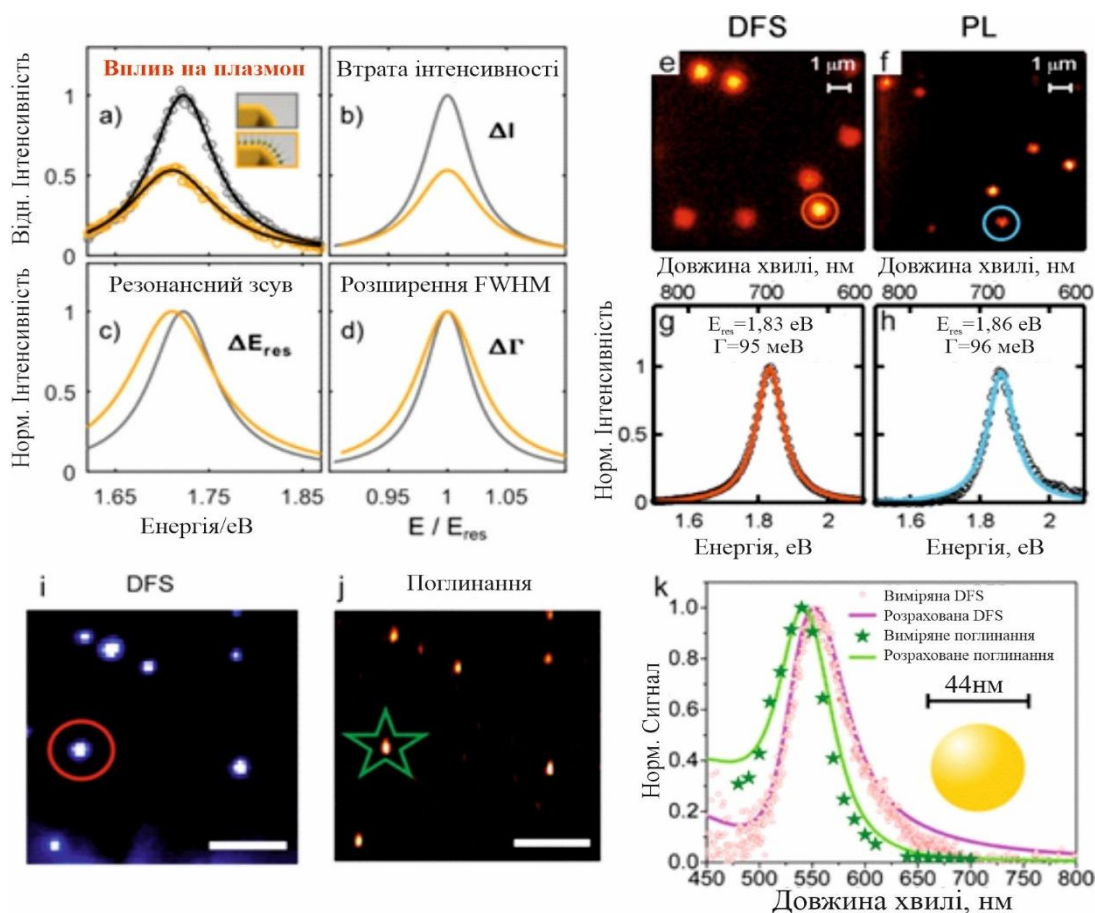


Рисунок 1.2 – Одночастинкова спектроскопія та візуалізація забезпечують однорідні спектри плазмонів. (а) Спектри DFS AuNR з (жовтий) і без (сірий) загасанням хімічної межі розділу та пов'язаними з цим індивідуальними ефектами в спектрі плазмону (b - d); втрата інтенсивності, зсув енергії резонансу та збільшення ширини лінії відповідно. Відтворено з посилання [36]. Корельовані одночасткові зображення DFS (e) і PL (f) і пов'язані спектри для обведених кружками AuNR (g , h) [4]. (g , h) Енергія та ширина лінії резонансу DFS та PL сильно корельовані. Корельовані одночасткові зображення DFS (i) та поглинання (j) та пов'язані спектри для міченої наночастки (k) [38].

Зрозуміти вплив розміру AuNR на CID можна вимірявши однорідну ширину лінії для різних об'ємів AuNR , зберігши при цьому однакові пропорції, щоб мінімізувати відмінності в загасанні всередині діапазонів. Важливо відзначити, що вимірювалися одні й ті ж частинки до і під час адсорбції ДДТ, виключаючи залежність ширини лінії інших демпфуючих

вкладів, крім CID . Такий підхід дозволив зафіксувати зміну ширини лінії залежно від часу, зумовлену адсорбцією ДДТ, відповідно до ізотерм адсорбції Ленгмюра, представленими в рівнянні на вставці до рис. 1.3а, де $\Delta\Gamma_{CID}$ - зміна ширини лінії внаслідок адсорбції ДДТ ,

Крім того, зв'язок між зміною ширини лінії, викликаним CID , і $1/l_{eff}$ була лінійною, демонструючи ту ж залежність, що і член поверхневого розсіювання, введений Крейбігом, що вказує на те, що модель CID з поверхневим механізмом демпфування. Передбачається, що внесок є моделлю CID у загальне демпфування складає 49% при екстраполяції даних на невеликий AuNR з розмірами $5 \times 15 \text{ нм}^2$ (рис. 1.3d) [39].

Зрозуміло, що CID може бути основним фактором загального демпфування, особливо для дрібних частинок. Таким чином, дуже важливо краще зрозуміти CID та те, як склад інтерфейсу впливає на загасання плазмонів. Надалі буде обговорюватися, як три різні інтерфейси, що оточують плазмон, викликають CID , а також основні задіяні механізми.

1.2.1 Дипольне розсіювання

Плазмонні наночастинки рідко вільні від молекулярних адсорбатів. Проте вплив молекулярного адсорбату на швидкість загасання вивчено недостатньо. Щоб зрозуміти, як різні хімічні речовини впливають на швидкість CID, відстежувалася ширина лінії DFS окремих AuNR при адсорбції двох хімічних ізомерів: 1,7-дикарбододекаборана (12)-1-тіолу і 1,7-дикарбододекаборана (12)-9-тіол , що позначається відповідно M1 та M9. Незважаючи на те, що вони схожі за структурою та показником заломлення, ці два ізомери істотно різняться за своїми хімічними властивостями, оскільки M1 є більш електронегативним та кислотним, ніж M9.

Досліджувався вплив молекулярної ідентичності на CID, порівнявши ширину однорідної плазмонної лінії між двома ізомерами та

інтерпретувавши відмінності у загасанні з урахуванням електронних властивостей ізомерів на основі теоретичного моделювання (рис. 1.4а-с). Індукований поверхневий диполь кожної молекули $\mu_{\text{металл}}$ (рис. 1.4с) був визначений на основі теоретичного моделювання М1 і М9 як із золотом (рис. 1.4а), так і без золота (рис. 1.4б) шляхом віднімання загального дипольного моменту, μ_{total} від дипольного моменту молекули μ_{ads} . Індуковані поверхневі диполі для двох ізомерами значно різняться: індукований диполь для М1 в основному спрямований паралельно поверхні металу, тоді як вектор індукованого диполя М9 в основному ортогональний поверхні (рис. 1.4с). Взаємодія дипольних плазмонів максимальна, якщо вони обидва орієнтовані в одному напрямку [51]. Отже, М 1 повинен мати більший демпфуючий ефект, ніж М 9, враховуючи, що величина диполя більша вздовж поздовжнього плазмонного коливання для М 1, ніж для М 9. Це передбачення перевірялося, при вимірюванні зміни ширини лінії спектру DFS, що залежить від часу, при адсорбції М 1 або М 9 на AuNR (рис. 1.4d). Знову ж таки, ізотерми Ленгмюра показують зміну ширини лінії залежно від часу, яку можна екстраполювати на повне покриття ($\Delta\Gamma_{\infty}$) М 1 або М 9 (рис. 1.4 е), а також визначити константи часу адсорбції (рис. 1.4f). Тут видно, що М 1 робить більший демпфуючий вплив на плазмонний спектр AuNR ніж М 9 (рис. 1.4 е), зберігаючи при цьому аналогічну кінетику адсорбції (рис. 1.4f) і, отже, покриття.

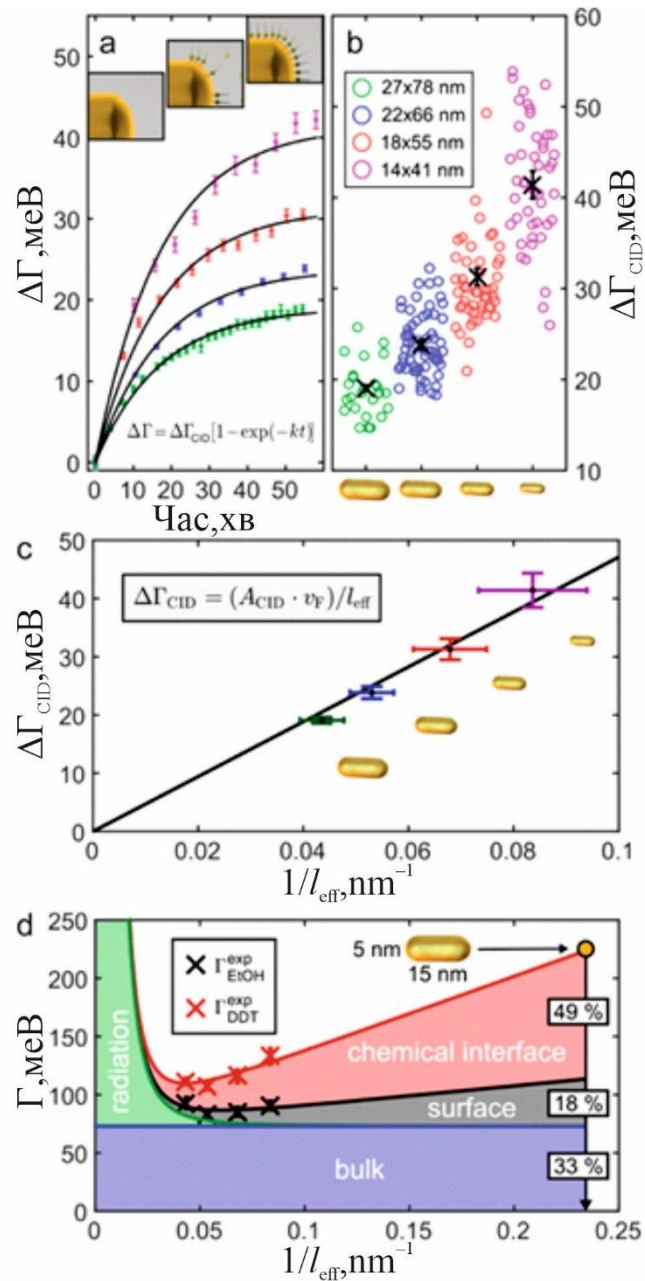


Рисунок 1.3 – Демпінг хімічної межі поділу залежить від кількості електронів, що досягають поверхні. (а) Зміна ширини DFS в залежності від часу з моменту введення ДДТ для чотирьох розмірів AuNR . Чорні лінії - ізотерма адсорбції Ленгмюра, що апроксимує дані, що складаються із усереднених значень одночастинкових спектрів. (б) Зміна ширини лінії при $t = 60$ хв покриття ДДТ для окремих AuNR у кожному розподілі за розмірами (кольорові кружки). Рівновага $\Delta\Gamma_{CID}$ за $t = \infty$ хвилин для кожного підансамблю представлена чорним хрестом. (с) Зміна ширини лінії через CID залежно від середньої ефективної довжини шляху для електронів, що досягають поверхні для даного розміру AuNR . (d) Внесок ширини лінії для

кожного механізму демпфування в залежності від ефективної довжини шляху. Червоні хрестики — це середні значення ширини ліній при $t = \infty$ виміряних розмірах AuNR, а чорні хрестики відповідають початковим значенням при $t = 0$ [1].

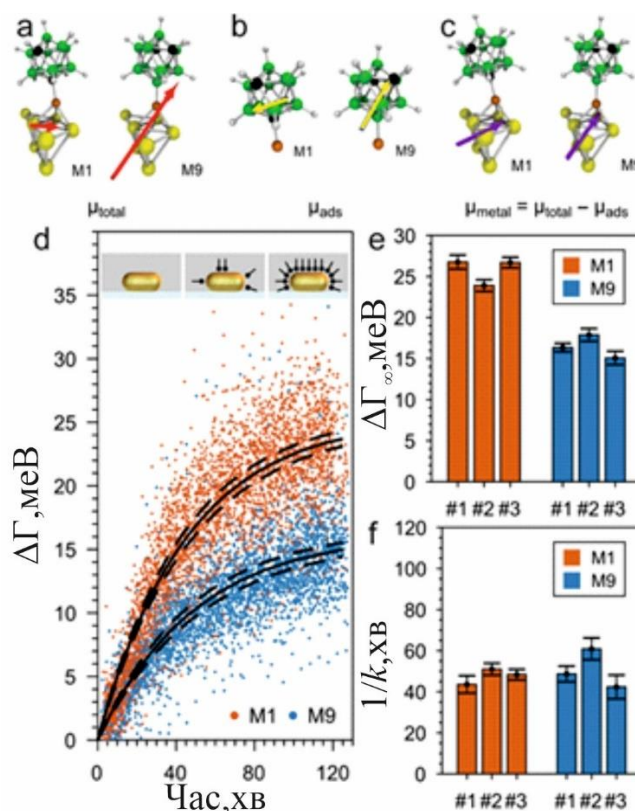


Рисунок 1.4 – Вплив хімічної ідентичності на демпфування хімічної межі розділу. (а) Розрахунковий загальний дипольний момент M1 і M9. (б) Дипольний момент тільки M1 та M9. (в) Наведений дипольний момент у металі за рахунок адсорбції M1 або M9. (d) Зміна ширини одиночної лінії AuNR DFS в залежності від часу з моменту введення M 1 (помаранчевий) або M 9 (синій). Чорні лінії являють собою ізотерми адсорбції Ленгмюра, що використовуються для визначення кінетики адсорбції M 1 і M 9 [50].

Різниця $\Delta\Gamma_{\infty}$ між M 1 і M 9 кількісно узгоджується з теоретичними передбаченнями, заснованими на аналізі величини індукованого дипольного

момента вздовж поздовжньої осі AuNR (горизонтальний напрямок на рис. 1.4

$$\frac{\mu_{xy}: \mu_{xy,M1}}{\mu_{xy,M9}} = 1,47 \frac{\mu \Delta \Gamma_{\infty, M1}}{\Delta \Gamma_{\infty, M9}} = 1,56$$

а - с)

Ці результати підтверджують, що хімічна ідентичність адсорбатів на металевих плазмонних наночастинках може мати великий вплив на швидкість загасання через розсіяння, викликаного диполями зображення в металі. Для AuNR диполі зображення з більшою величиною, паралельні поздовжній осі нанострижня, призводили до більшого загасання при контролі маси адсорбату, що також впливає на CID [52]. Ці результати також протирічать уявленню, що CID викликаний лише перенесення заряду в порожні електронні стани, що утворюються при поверхневій адсорбції. Хоча інтерпретація Персона перенесення заряду якісно узгоджується з результатами, вона не може кількісно передбачити ступінь CID цієї системи. Запропоновані в теоретичній моделі формування диполів зображення змогли кількісно пояснити CID каборантіолів [53].

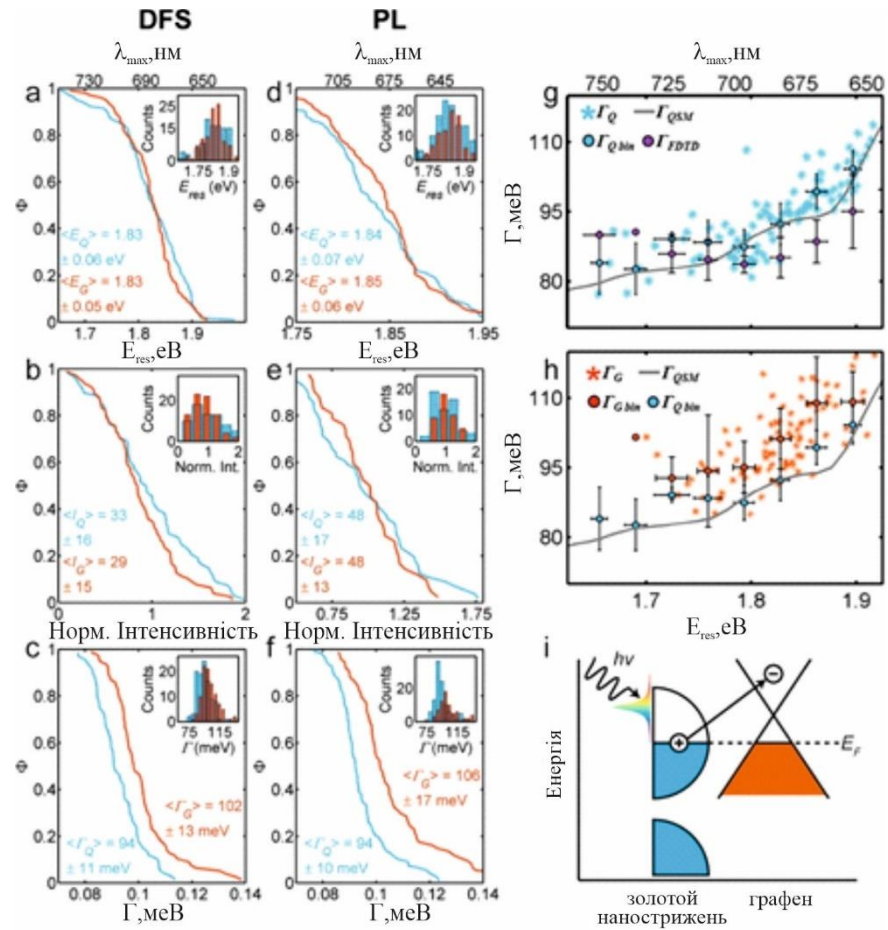


Рисунок 1.5 – Порівняння AuNR на кварці з AuNR на графені.

Додаткові кумулятивні розподіли DFS (а - с) і PL (d - f), резонансної енергії (а , d), нормованої інтенсивності (b , e) та ширини резонансної лінії (с , f) AuNR на кварці (синій) та графен (червоний). (ж, з) Одиночна частка (зірки) та інтервал ± 30 меВ Ширини лінії DFS як функція резонансної енергії для AuNR на кварці (сині зірки та кружки) та графені (червоні зірки та кружки) . Залежність ширини лінії DFS від енергії резонансу для одночастинкових та групованих даних порівнюється з квазістатичною моделлю (чорна лінія) та змодельованими результатами FDTD (фіолетові кружки). (і) Схематична енергетична діаграма перенесення заряду між AuNR та графеном [37].

1.2.2 Передача заряду

Останнім часом зріс інтерес до використання плазмонних наночастинок для підвищення ефективності фотоелектричних та фотокаталітичних систем [54-58]. Плазмонне посилення в цих системах часто пов'язують з утворенням гарячих електронів або дірок, які потім можуть долати бар'єр Шоттки, що утворюється на межах розділу метал-напівпровідник, або безпосередньо реагувати з адсорбатами в реакціях відновлення або окислення, відповідно, на додаток до локальних електричних полів та нагрівання, які також можуть відігравати роль. Індуковане плазмоном перенесення заряду може відбуватися двома різними шляхами, кожен з яких дає різні спектральні відгуки. Збудження плазмону може призвести до прямого перенесення заряду від плазмону до матеріалу поверхні, що призводить до CID через перенесення заряду [59-61]. Як альтернатива, утворення гарячих носіїв відбувається дуже швидко внаслідок об'ємного загасання та розсіювання електронів.⁴⁷ Потім гарячі електрони можуть взаємодіяти з навколишнім матеріалом на поверхні наночастинок, хоча цей двоетапний процес призводить до перенесення заряду без загасання, оскільки плазмон вже розпався на електронно-діркові пар [62].

У наступному випадку графен вивчався як акцептор заряду індукованого при плазмонному перенесенні заряду від AuNR. Тут спектри DFS та PL одиночних AuNR порівнювалися при осадженні на кварцові та графенові підкладки. Графен був обраний через його гарні властивості перенесення заряду та близькості рівнів Фермі із золотом. Крім того, генерація фотоструму була незалежно продемонстрована для пристрою, що складається з плазмонних антен, затиснутих між шарами графену [63]. Зроблено висновок про перенесення заряду від AuNR до графену шляхом порівняння зміни в спектрах DFS і PL, коли AuNR знаходяться на кварці та графені.

Одержані енергії резонансів DFS (рис. 1.5a–c) та PL (рис. 1.5d–f), нормовані інтенсивності та ширини резонансних ліній нанесені на графік як додаткові кумулятивні розподіли ймовірностей для кварцових та графенових підкладок. Як DFS, так PL розподіл резонансної енергії для графену і кварцу практично однаковий (рис. 1.5a, d). Так само нормовані розподілу інтенсивності невиразні (рис. 1.5b, e). Проте, як для DFS, так і для PL ширина лінії розподіл зміщено у бік великих значень для графену порівняно з кварцом (рис. 1.5b, e).

Щоб визначити причину уширення ширини лінії, що спостерігається в AuNR на графені, було порівняно виміряну ширину лінії DFS, що залежить від енергії резонансу, з квазістатичною моделлю (QSM) і моделюванням методом (FDTD), які обидва враховують об'ємне (γ_b) і радіаційне (Γ_{rad}) плазмонне загасання (рис. 1.5ж, з). Для AuNR на кварці моделювання як QSM, і FDTD повністю враховувало розподіл ширини лінії, залежить від енергії резонансу. Таким чином, ширина ліній AuNR на кварці точно описувалася об'ємним і радіаційним загасанням, а підкладка не суттєво впливала на загасання плазмонів (рис. 1.5g). Навпаки, ширина ліній для AuNR на графені збільшена за того, що не можна було пояснити при моделюванні, тому існує додатковий механізм демпфування крім об'ємного та радіаційного демпфування, тобто CID.

Припускаючи, що за CID відповідає механізм перенесення заряду, отримано час перенесення 160 ± 30 фс і ефективність 10% для AuNR на графені. Цей аналіз проведено шляхом перетворення вкладу загасання та ширини лінії графена, Γ_{ET} , в час перенесення електрона, $T_{2,ET}^{-1}$, в рамках феноменологічної моделі повного демпфування $\Gamma_{total} = \gamma_b + \Gamma_{rad} + \Gamma_{ET}$ и $\Gamma_{ET} = 2\hbar T_{2,ET}^{-1}$, де суму γ_b і Γ_{rad} апроксимовано середньою шириною лінії DFS AuNR на кварці. Схема перенесення електрона, що ілюструє індуковане плазмоном перенесення заряду в незайняті стани в графені, представлена малюнку 5i. Хоча уширення

плазмонів що спостерігається також може бути пов'язане з резонансним перенесенням енергії, існує прецедент для приписування уширення перенесення заряду, враховуючи попередні повідомлення про перенесення електронів у фотодетекторах, розроблених з використанням золотих наноструктур з графеновим покриттям [63-64]. Ця різниця між перенесенням заряду та резонансним перенесенням енергії має важливе значення у багатьох додатках, у тому числі у фотоелектричному перетворенні з плазмонним посиленням, де бажаним є поділ зарядів після інжекції⁴⁴, або, альтернативно, у посиленій плазмонами флуоресценції, а перенесення заряду гасить флуоресценцію. перенесення енергії посилює флуоресценцію [65].

На додаток до графену, плазмонні наночастинки використовувалися для покращення поділу зарядів на напівпровідникових межах розділу оксидів металів [66]. Розвиток твердотільних фотоелектричних пристроїв залежить від поєднання ефективного фотозахоплення з ефективним енергії та перенесенням заряду. Плазмонні наночастинки мають перерізи поглинання, які на порядки більші, ніж у найбільш ефективних органічних барвників [67].

Щоб отримати більш чітке уявлення про CID через перенесення заряду, вивчалось загасання плазмону AuNR для трьох різних інтерфейсів оксидів металів (TiO_2 , HfO_2 і Al_2O_3), що мають різну спорідненість до електрона, ширину забороненої зони та висоту бар'єру Шоттки. Тут AuNR були покриті оксидами металів методом атомно-шарового осадження. Після нанесення покриття було одержано значення ширини лінії DFS AuNR та енергії резонансу. AuNR також були покриті трьома шарами TiO_2 різної товщини, кожен з яких демонстрував уширення ширини лінії у порівнянні з лінією очікуваної ширини, заснованої тільки на об'ємному демпфуванні (рис. 1.6a). Енергія резонансу також зміщувалася за рахунок покриття з оксиду металу, що призводило до резонансного червоного зміщення, що залежало від товщини, але підвищеного загасання не спостерігалось, як показано для TiO_2 на рис. 1.6b. З цього результату одержано висновок, що плаزمони з'єднуються не в станах з втратами в об'ємі TiO_2 , а швидше в міжфазних

станах на межі розділу метал-оксид металу, що призводить до уширення, що не залежить від товщини шару металу [68].

Покриття HfO_2 також викликали підвищене демпфування плазмону AuNR (мал. 6с), але меншою мірою, ніж TiO_2 . Надмірне демпфування порівняно з об'ємним демпфуванням представлене для всіх трьох покриттів з оксиду металу на малюнку 6d, демонструючи підвищене поверхнєве демпфування в порядку $Al_2O_3 < HfO_2 < TiO_2$, яке корелює з відповідними електронними: 1,2, 2,2, 4,0 еВ.

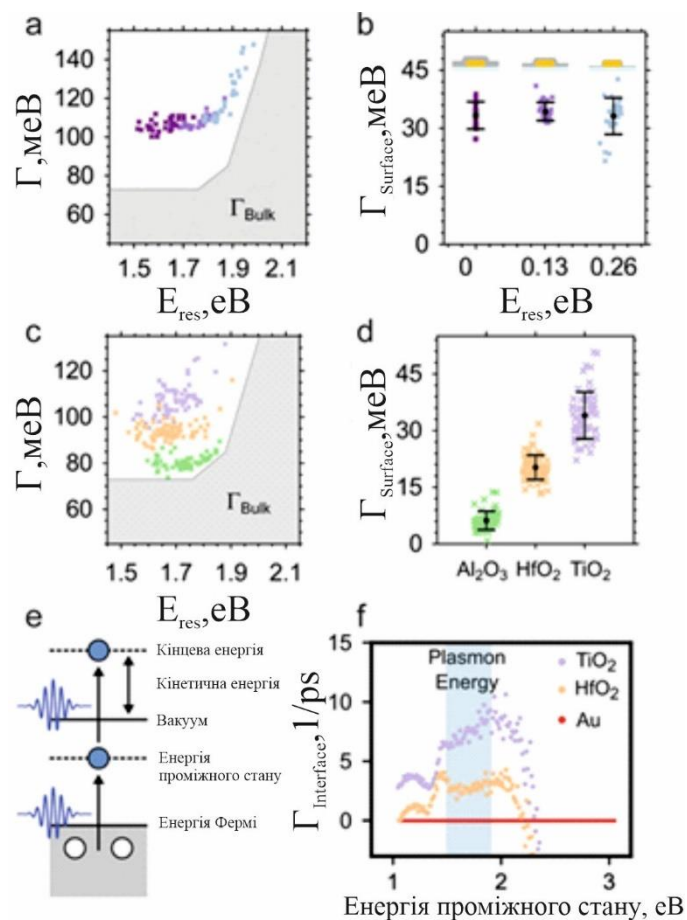


Рисунок 1.6 – Залежність ширини лінії від енергії резонансу для AuNR, покритих методом атомно-шарового осадження з (а) різною товщиною TiO_2 та (в) з різними шарами оксидів металів (Al_2O_3 , HfO_2 та TiO_2 , позначені зеленим, помаранчевим та фіолетовим кольором, відповідно). сіра область представляє внесок об'ємного загасання в ширину плазмонної лінії. (б) Загасання на поверхні в залежності від зсуву плазмонного резонансу щодо

шару TiO_2 товщиною 21 нм для трьох товщин шару TiO_2 : 4, 11 і 21 нм показані світло-, середньо-і темно-фіолетовим кольором відповідно. (d) Вклад поверхневого загасання у ширину плазмонної лінії AuNR для кожної межі розділу оксидів металів: Al_2O_3 , HfO_2 і TiO_2 . Дані по одній частинці накладаються на середні значення підансамблю. (д) Схема двофотонної фотоemisійної спектроскопії [69].

Початковий світловий імпульс переводить електрони у проміжний енергетичний стан. Другий світловий імпульс після деякого часу очікування викидає збуджені електрони і вимірюється кінетична енергія викинутих електронів для розрахунку енергії та часу життя проміжного стану. Коефіцієнт загасання межі розділу середовищ як функція енергії проміжного стану для плівок Au- TiO_2 (фіолетова) та Au- HfO_2 (помаранчева) порівняно з плівкою золота [70].

Також було виконано двофотонну фотоemisійну спектроскопію з тимчасовою роздільною здатністю [71] (рис. 1.6e) на тонких плівках TiO_2 та HfO_2 на плоскій золотій підкладці для вимірювання часу життя гарячих електронів у проміжному стані. Було виявлено, що для діапазону довжин хвиль, що охоплює плазмонний спектр, шари оксиду металу скорочують час життя в проміжному стані порівняно з золотом (мал. 6f). Різниця в швидкості загасання проміжного стану TiO_2 порівняно з HfO_2 була порівнянна з різницею в зміні ширини лінії, виміряної за допомогою спектроскопії DFS; TiO_2 : HfO_2 приблизно 2:1 в обох випадках. Таким чином, ці фотоemisійні дослідження демонструють, що розсіювання гарячих носіїв у міжфазні стани аналогічне загасанню плазмонів для цих оксидів металів, що забезпечує додаткову непряму підтримку плазмонів, що розпадаються безпосередньо у стани з розділеним зарядом через межу поділу

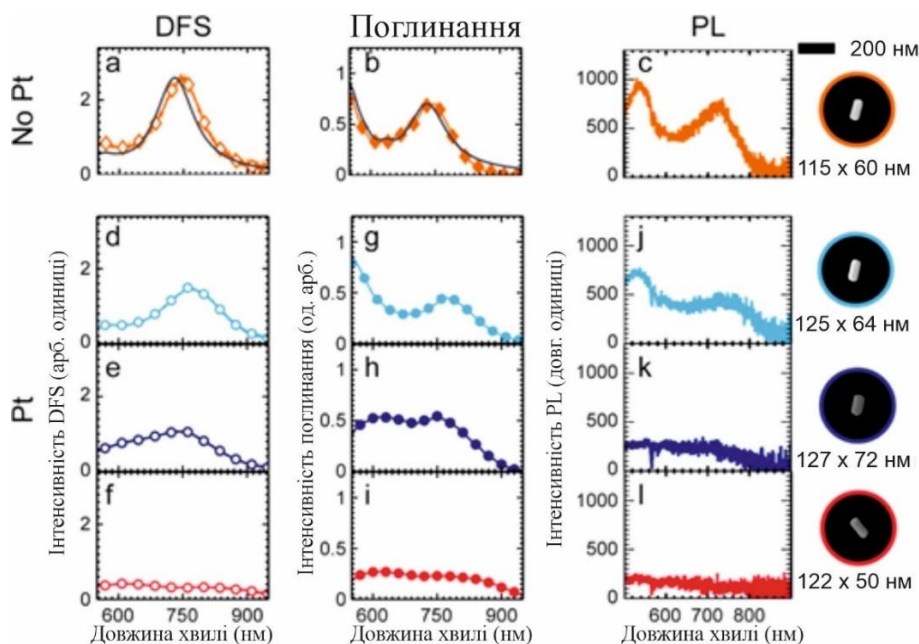


Рисунок 1.7 – Відмінності в спектрах AuNR без (а-в) та з (г-м) острівцями Pt. (а, df) DFS, (b, gi) поглинання та (с, jl) спектри ФО окремих AuNR з корельованими скануючими електронними мікрофотографіями, показаними праворуч [72].

Подібно до спорідненості до електрона, порядок збільшення загасання також відповідає висоті бар'єру Шоттки: 1-1,5 eV для TiO_2 , 2,3-3,3 eV для HfO_2 і 3,3-4,3 eV для Al_2O_3 . Проте лише TiO_2 має досить низький бар'єр, щоб підтримувати пряме перенесення заряду на основі енергії плазмону. Оскільки покриття HfO_2 , як і раніше, призводить до загасання, незважаючи на висоту бар'єру, що перевищує енергію плазмону, одержано висновок, що плаزمони можуть зв'язуватися з міжфазними станами трохи нижче зони провідності напівпровідника або фактичні значення бар'єру Шоттки на цих нанорозмірних межах розділу змінюються. Нарешті, хоча резонансне перенесення енергії може пояснити CID в цілому, у цих випадках енергія плазмону нижче ширини забороненої зони для всіх трьох оксидів металів, а ймовірність станів міжфазної щілини з переходами, які перекривають енергію плазмону, низька порівняно з перенесенням заряду і тим самим цей механізм можна виключити з розгляду [74].

1.2.3 Резонансна передача енергії

Плазмонне посилення дозволяє подолати багато обмежень у каталізі за рахунок точного керування оптичними та електронними властивостями. Комбінація плазмонних і каталітичних металів дозволяє виробляти наночастинки спеціально розробленого складу для досягнення високої каталітичної активності за рахунок посилення прямого плазмонного поглинання. Було показано, що платинові та золоті біметалічні нанокаталізатори мають посилений каталітичний ефекту порівнянні з нанометалічними [69]. Попередні дослідження показали, що плазмони наночастинок золота загасають через додавання Pt. Використовувалися DFS, PL та РНІ для вимірювання окремих AuNR, модифікованих наноострівцями Pt, щоб зрозуміти їх ефекти демпфування плазмонів в них [73].

Оброблені Pt AuNR були візуалізовані з використанням спектроскопії DFS, PL та РНІ для отримання відповідних сигнатур плазмонного резонансу, пов'язаних з кожним методом. Спочатку зняли одночастинкові спектри недекорованих AuNR, щоб встановити базову лінію для плазмонних спектрів AuNR (рис. 1.7а-с). Частка без покриття має форму лінії, яка точно відповідає моделюванню FDTD як для розсіювання, так і для поглинання (рис. 1.7а, b), і спектр ФО (рис. 1.7с), який демонструє два піки: один пік близький до моди поздовжнього плазмону, а інший - поблизу довжини хвилі збудження за рахунок міжзонних переходів від збудження за 488 нм.

AuNR, прикрашені платиною, продемонстрували сильне індуковане платиною демпфування плазмонів з великими коливаннями від частинки до частинки (рис. 1.7d-f). Оскільки частинки явно є єдиною структурою, велика варіація спектрального відгуку має бути пов'язана з неоднорідністю розподілу острівців Pt по поверхні AuNR. У деяких випадках, як показано на рисунку 1.7d, острівці Pt призводили до червоного зміщення та розширення форми лінії DFS лише з незначним зменшенням інтенсивності, тоді як в інших випадках плазмонний резонанс повністю загасав (рисунок 1.7f).

На додаток до демпфування DFS виявилося, що спектри поглинання значно уширені при додаванні Pt (рис. 1.7g-i). Далі досліджувалися вплив Pt на поглинання AuNR, з використанням FDTD-моделювання голих AuNR, нанострижнів Au@Pt ядро-оболонка і тільки платинових оболонок. Це моделювання показало, що AuNR діє як антена, посилюючи оптичне поглинання острівців Pt на поверхні. Підвищене поглинання Pt забезпечує додатковий канал плазмонного розпаду у формі резонансної передачі енергії, тим більше, що Pt підтримує пряме електронне збудження, індуковане видимим світлом.

Щоб краще зрозуміти взаємодію AuNR та острівців Pt, що призвело до змін спектрів загасання та поглинання DFS, записано корельовану одночасткову ФО (рис. 1.7j-l). Спектри ФО дають додаткове уявлення про канали розпаду плазмону шляхом вимірювання випромінювальної релаксації після поглинання [42]. На рис. 1.7 Кількість гарячих носіїв AuNR, доступних для випромінювальної рекомбінації або загасаючого розсіювання, відповідальна за зниження квантових виходів ФО через зменшення коефіцієнта посилення Парселла [43].

За спектральні зміни, що спостерігаються, можуть бути відповідальні кілька факторів, але, враховуючи результати моделювання FDTD, можливі лише два механізми. Згасання може бути пов'язане або з локалізованим поглинанням Pt, викликаним плазмонним резонансом (перенесенням енергії), або з індукованим плазмоном перенесенням заряду між острівцями AuNR і Pt. Незалежно від точного механізму, плазмонний резонанс посилює генерацію гарячих носіїв цих каталітично активних біметалічних наночастинок на ділянках відповідного неблагородного металу.

1.3 Теоретичні уявлення про розсіювання електронів

Малі металеві частинки часто мають сильне оптичне поглинання у видимій області [71]. Наприклад, завись дрібних частинок срібла (радіус $R \approx 100 \text{ \AA}$) сильно поглинає у видимому діапазоні частот, тоді як гладка срібна поверхня відбиває практично все видиме світло. Причина цього в тому, що мала частка срібла має поверхневий плазмонний резонанс при $\hbar\Omega \approx 3 \text{ eV}$, в той час як сильне оптичне поглинання в об'ємному сріблі відбувається тільки при $\hbar\omega > 4 \text{ eV}$, що відповідає міжзонним переходам з d - зони.

В роботі вивчався вплив оточення матриці на поверхневі плазмони збудження малих частинок срібла. Вони виявили сильне уширення поверхневих плазмонних резонансів, коли частинки були впроваджені в «реактивну» матрицю, таку як CO або C_2H_4 порівняно з «інертною» матрицею, такого як Ne або Ar [72]. Аналогічним чином, для частинок срібла у склі Крейбіг та ін. спостерігали дуже сильне уширення [73]. Походження цього ефекту і пов'язується з природою абсорбційного зв'язку та з впливом тих самих атомів і молекул на питомий опір гладких срібних плівок.

Розглянемо невелику сферичну металеву частинку радіуса R , розміщену в матриці з діелектричною проникністю ϵ_0 , див. 1. У роботі [56] було розроблено напівкласичну теорію поляризованості такої частинки, і було показано, що вона дуже добре узгоджується з розрахунками з перших принципів металевих сфер у вакуумі [75]. Цю теорію легко розширити, включивши до неї вплив шару адсорбованих атомів або молекул, пов'язаних з матричним оточенням частинки. Крім того, також легко враховувати міжзонні переходи в частинці, як описано у [71,74], але в справжньому трактуванні обмежимося моделлю металевої сфери, оскільки вона містить основну фізичні ефекти. Коротко розглянемо основну ідею того, як отримати поляризацію металевої частинки (докладніше див [4]): Поляризованість записується як

$$\alpha(\omega) = \frac{1 - \epsilon_0}{1 + 2\epsilon_0} R^3 + \frac{3\epsilon_0}{1 + 2\epsilon_0} R^3 \frac{\Omega^2}{\Omega^2 - \omega^2 - \Sigma(\omega)}. \quad (1.1)$$

Тут $\Omega = \omega_p (2\epsilon_0 + 1)^{-1/2}$ – класична частота поверхневого плазмонного резонансу малої металевої сфери, а $\Sigma(\omega)$ – складна «функція загасання» або власна енергія.

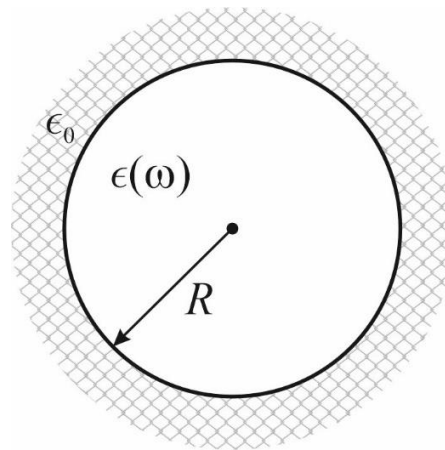


Рисунок 1.8 – Сферична частка радіусом R з об’ємною діелектричною проникністю $\epsilon(\omega)$, занурена в матрицю з діелектричною проникністю ϵ_0 .

Власна енергія Σ є аналітичною функцією у верхній половині площини комплексних частот і тому задовольняє співвідношення Крамерса-Кроніга

$$\text{Re} \Sigma(\omega) = P \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega'}{\pi} \frac{\text{Im} \Sigma(\omega')}{\omega' - \omega} \quad (1.2)$$

де $\text{Re} \Sigma$ і $\text{Im} \Sigma$ – дійсна і уявна частини Σ . Середнє за часом поглинання потужності часткою, індуковане зовнішнім електричним полем виду

$$E(t) = E_0 e^{-i\omega t} + c.c.$$

задається за допомогою виразу

$$\bar{P} = 2\epsilon_0 |E_0|^2 \omega \operatorname{Im} \alpha(\omega) \quad (1.3)$$

де

$$\operatorname{Im} \alpha(\omega) = \frac{3\epsilon_0}{1+2\epsilon_0} R^3 \frac{\Omega^2 \operatorname{Im} \Sigma(\omega)}{\left[\Omega^2 - \omega^2 - \operatorname{Re} \Sigma(\omega) \right]^2 + \left[\operatorname{Im} \Sigma(\omega) \right]^2} \quad (1.4)$$

Таким чином, власна енергія дозволяє описати загасання плазмону та зсув його частоти відносно класичного значення.

Формули (1.1)-(1.4) точні. Основне наближення полягає тепер у припущенні, що електричний потенціал $\varphi(x,t) = \varphi(x) \exp(-i\omega t) + \text{с.с.}$, індукований зовнішнім електричним полем $E(t)$, добре апроксимується своєю класичною формою, але з модифікованою діелектричною функцією.

$$\varphi(x) = - \left(1 - \frac{R^3}{r^3} \frac{\bar{\epsilon} - \epsilon_0}{\tilde{\epsilon} + 2\epsilon_0} \right) z E_0$$

для $r > R$, (1.5a)

$$\varphi(x) = - \frac{3\epsilon_0}{\tilde{\epsilon} + 2\epsilon_0} z E_0$$

для $r < R$, (1.5б)

У цих рівняннях $\tilde{\epsilon}$ модифікована діелектрична функція, яка неявно включає нелокальні ефекти, пов'язані з поверхнею частинки. Ця модифікація необхідна для того, щоб зберегти узгодженість між поляризацією частинки та відповідними полями поляризації.

Без зовнішнього електричного поля $E(t)$ вважатимемо, що електрони в металевій частинці рухаються в ефективному одночастковому потенціалі $V(x)$ і позначимо одночасткові власні стани через $|\alpha\rangle, |\beta\rangle, \dots$. Звернемо увагу, що ці величини відносяться до частинки, впровадженій в матрицю, тобто на поверхні частинки буде шар адсорбованих молекул, який змінюватиме власні електронні стани в порівнянні з частинкою у вакуумі. Використовуючи формулу золотого перерізу, можна розрахувати поглинання потужності, викликане зовнішнім електричним полем $E(t)$:

$$\bar{P} = \hbar\omega w = 2\pi\omega \sum_{\alpha\beta} n_{\alpha} (1 - n_{\beta}) \left| \langle \beta | e\phi | \alpha \rangle \right|^2 \times \delta(\epsilon_{\beta} - \epsilon_{\alpha} - \hbar\omega) \quad (1.6)$$

де w - швидкість переходу.

Підставляючи вирази (1.5) у рівнянні (1.6) та порівняння результату з рівнянням (1.3) дає зв'язок між $\Sigma(\omega)$ і явне рівняння для $\text{Im}\Sigma(\omega)$, див. посилання. [4]. У (1.4) була розрахована власна енергія $\Sigma(\omega)$ для гелевих сфер у вакуумі, причому $V(x)$ взято з роботи Ланга і Кона [43]. Ширина (FWHM) γ поверхневого плазмонного резонансу виявилася рівною

$$\gamma \approx \text{Im}\Sigma(\Omega)/\Omega = C v_F / R \quad (1.7)$$

де v_F - швидкість Фермі, а C - число, що залежить від r_s , $C(r_s = 3) \approx 0,3$.

Тепер одержимо вираз для Σ , коли частка має шар адсорбатів, що перебувають у хімічній взаємодії з електронами металу. В принципі Σ можна отримати, використовуючи рівняння (1.6), але це вимагає знання одночастинков власних станів $|\alpha\rangle, |\beta\rangle, \dots$ частинки з адсорбатами, і ці функції

є дуже складними. Простіший підхід полягає в наступному. Є два індукованих адсорбатом вкладу в Σ , які позначаються через $\Sigma_{\perp}$ і $\Sigma_{\parallel}$, пов'язані з нормальною та тангенційною компонентами поверхневого електричного поля відповідно. Спочатку оцінимо $\Sigma_{\parallel}$, розрахувавши індуковане адсорбатом поглинання потужності $\overline{P}_{\parallel}$, використовуючи метод «втрат енергії» (1.7). Відносне електричне поле поблизу поверхні частинки визначається виразом

$$E_{\parallel} = \frac{3\epsilon_0}{\tilde{\epsilon} + 2\epsilon_0} \sin \theta E_0 e^{-i\omega t} + c.c.,$$

де θ – полярний кут. Це тангенціальне електричне поле індукує тангенціальний струм $J_{\parallel} = \sigma E_{\parallel}$, де $\sigma = i\omega(1 - \tilde{\epsilon})/4\pi$ провідність. Звідси, якщо ввести концентрацію $J_{\parallel} = ne v_{\parallel}$, де n – це концентрація носія заряду і $v_{\parallel}$ швидкість «дрейфу» по дотичній до поверхні частинки, то

$$v_{\parallel} = \frac{\sigma}{ne} \frac{3\epsilon_0}{\tilde{\epsilon} + 2\epsilon_0} \sin \theta E_0 e^{-i\omega t} + c.c. \quad (1.8)$$

Розглянемо тепер адсорбат, що знаходиться на поверхні частинки. Оскільки між електронною рідиною і адсорбатом існує відносний рух, то на адсорбат діятиме сила тертя $F_{\parallel} = -M\eta v_{\parallel}$, де M — маса адсорбату, а η — «коефіцієнт» тертя (інтегральний оператор). У припущенні, що на поверхні є адсорбати N , і за припущення адитивності (див. нижче) повне поглинання потужності

$$\overline{P}_{\parallel} = N \langle F_{\parallel} v_{\parallel} \rangle \quad (1.9)$$

де $\langle \dots \rangle$ означає як усереднення за часом, так і усереднення за положенням адсорбату на поверхні частинки. Підставляючи вираз (1.8) у формулу (1.9) отримуємо

$$\overline{P}_{\square} = NM \frac{4}{3} \left| \frac{\sigma(\omega)}{ne} \right|^2 \left| \frac{3\epsilon_0}{\tilde{\epsilon} + 2\epsilon_0} \right|^2 |E_0|^2 \operatorname{Re} \eta(\omega), \quad (1.10)$$

де $\operatorname{Re} \eta$ - дійсна частина комплексного тертя, і де використано вираз $\langle \sin^2 \theta \rangle = 2/3$. Запишемо

$$\tilde{\epsilon} = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} + \epsilon_s$$

де $\epsilon_s(\omega)$ - поверхнева поправка, яка дає

$$\left| \frac{3\epsilon_0}{\tilde{\epsilon} + 2\epsilon_0} \right|^2 = \frac{[3\epsilon_0 \omega^2 / (1 + 2\epsilon_0)]^2}{|\Omega^2 - \omega^2 - \omega^2 \epsilon_s / (1 + 2\epsilon_0)|^2} \quad (1.11)$$

Отже, два вирази (1.3) і (1.10) для поглинання потужності мають однаковий резонансний знаменник, якщо покласти

$$\Sigma = \omega^2 \epsilon_s / (1 + 2\epsilon_0).$$

Формули (1.3) та (1.10) потім дають

$$\operatorname{Im} \Sigma_{\square} = 2 \frac{NM \omega^3}{R^3 \omega_p^2} \left| \frac{\sigma}{ne} \right|^2 \operatorname{Re} \eta(\omega) \quad (1.12)$$

Позначимо число адсорбованих молекул на одиницю площі поверхні $n_a = N / 4\pi R^2$. Підстановна $\sigma = m\omega(1 - \tilde{\epsilon}) / 4\pi$ в рівняння. (12) дає після деяких спрощень

$$\text{Im} \Sigma_{\square} = 2 \frac{M}{m} \frac{\omega^5}{\omega_p^4} \frac{n_a}{nR} |1 - \tilde{\epsilon}|^2 \text{Re} \eta. \quad (1.13)$$

При умові $\epsilon_s = 0$ отримаємо

$$\text{Im} \Sigma_{\square} = 2 \frac{M}{m} \frac{n_a}{nR} \omega \text{Re} \eta$$

Введемо переріз $\sigma_{diff}(\omega)$ для дифузійного розсіювання електрона на адсорбаті на частоті ω :

$$\text{Re} \eta(\omega) = \frac{3}{16} \frac{mnv_F}{M} \sigma_{diff}(\omega)$$

Це дає

$$\text{Im} \Sigma_{\square}(\omega) = \frac{3}{8} \frac{v_F}{R} \omega n_a \sigma_{diff}(\omega) \quad (1.14)$$

та внесок у ширину поверхневого плазмонного резонансу

$$\gamma_{\square} \approx \text{Im} \Sigma_{\square}(\Omega) / \Omega = \frac{3}{8} \frac{v_F}{R} n_a \sigma_{diff}(\Omega) \quad (1.15)$$

У принципі є кілька вкладів σ_{diff} але якщо адсорбат має резонансний стан або віртуальний рівень на відстані $\sim \hbar\omega$ від енергії Фермі, то домінуючий внесок вносить адсорбат-субстратний зв'язок через цей резонансний стан. Якщо припустити, що існує такий резонансний стан (див.

рис. 1.2) з центром у точці $\epsilon = \epsilon_a$ і характеризується локальною або проекційною густиною станів $\rho_a(\epsilon)$,

$$\rho_a = \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma/2}{(\epsilon - \epsilon_a)^2 + (\Gamma/2)^2} \quad (1.16)$$

де ширина лінії $\Gamma = \Gamma(\epsilon)$, взагалі кажучи, залежить від енергії ϵ , можна показати, що

$$\sigma_{diff}(\omega) = \frac{16}{3\hbar} \frac{Q}{n\nu_F} \frac{1}{\hbar\omega} \int_{\epsilon_F - \hbar\omega}^{\epsilon_F} d\epsilon \left[\epsilon \Gamma(\epsilon) \rho_a(\epsilon + \omega) + (\epsilon + \hbar\omega) \Gamma(\epsilon + \hbar\omega) \rho_a(\epsilon) \right] \quad (1.17)$$

де Q - число, яке залежить головним чином від симетрії резонансного стану: якщо ρ_a виходить з орбіталі адсорбату $|a\rangle$ симетрії s або p_z , то $Q = 0,2$, тоді як $Q = 0,33$, якщо симетрія p_x , або p_y . Переріз σ_{diff} зручно записати у вигляді:

$$\sigma_{diff}(\omega) = \sigma_0 J(\omega) \quad (1.18)$$

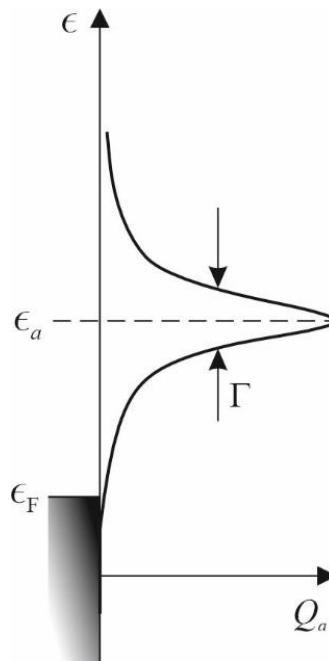


Рисунок 1.9 – Індукований адсорбатом резонансний стан з центром при $\epsilon = \epsilon_a$ і шириною (FWHM) Γ .

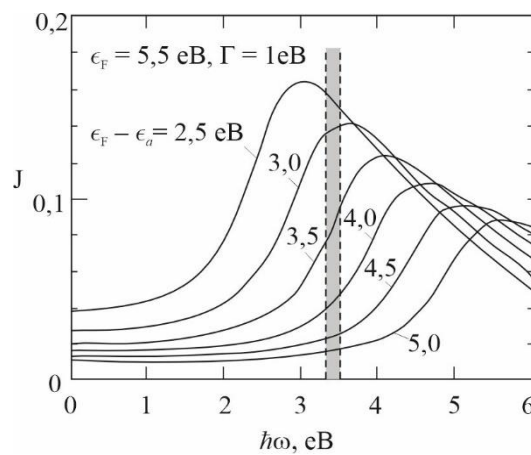


Рисунок 1.10 – Функція $J(\omega)$ для резонансного стану завширшки $\Gamma = 1$ eV на металі $r_s = 3$ ($\epsilon_F = 5,5$ eV).

Заштрихована область позначає діапазон положень поверхневого плазмонного резонансу частинок срібла.

Де

$$\sigma_0 = \frac{64 \omega_F Q}{3\pi n v_F} \quad (1.19)$$

де $\hbar\omega_F = \epsilon_F$. На рис. 1.10 показано $J(\omega)$ як функцію ω для $r_s = 3$ гелій (срібло) для $\Gamma = 1$ эВ та для кількох відстаней $\epsilon_a \square \epsilon_F$ між центром віртуального рівня та енергією Фермі. Зауважимо, що $J(0) = \pi\Gamma\rho(\epsilon_F)/2 \rightarrow 1$ за $\epsilon_a \square \epsilon_F \rightarrow 0$.

Розглянемо тепер $\Sigma_\perp$. Нехай $\alpha_\perp$ означає поляризованість адсорбату. Нормальне електричне поле $E_\perp$ поблизу поверхню частинки дорівнює

$$E_\perp = \frac{3\tilde{\epsilon}}{\tilde{\epsilon} + 2\epsilon_0} \cos\theta E_0 e^{-i\omega t} + c.c. = E_\perp^0 e^{-i\omega t} + c.c. \quad (1.20)$$

Потужність поглинання, індуковане одним адсорбатом, становить $2\omega |E_\perp^0|^2 \text{Im}\alpha_\perp$, а повна потужність поглинання дорівнює

$$\overline{P}_\perp = 2N\omega \left\langle |E_\perp^0|^2 \right\rangle \text{Im}\alpha_\perp \quad (1.21)$$

Підставляючи вираз (1.20) у формулу (1.21) і використовуючи рівність $\langle \cos^2\theta \rangle = 1/3$ отримуємо

$$\overline{P}_\perp = N\omega \frac{2}{3} \left| \frac{3\tilde{\epsilon}}{\tilde{\epsilon} + 2\epsilon_0} \right| |E_0|^2 \text{Im}\alpha_\perp \quad (1.22)$$

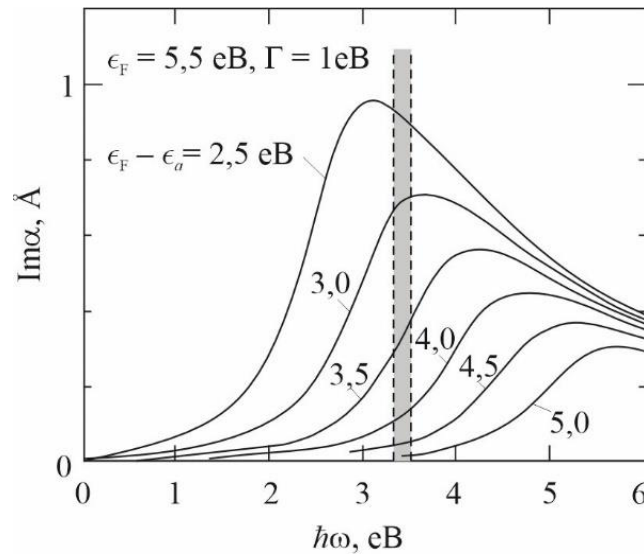


Рисунок 1.11 – Уявна частина наведеної адсорбатом поляризованості для резонансного стану з шириною $\Gamma = 1$ eV на металі з $r_s = 3$ ($\epsilon_F = 5,5$ eV) та з $d = 1$ Å. Заштрихована область позначає діапазон спостережуваних положень, поверхневого плазмонного резонансу частинки срібла.

Підставляючи вираз (1.11) у формулу (1.22) і порівнюючи з формулою (1.3) після деяких спрощень отримуємо

$$\text{Im} \Sigma_{\perp} = \frac{4\pi(\omega^2 - \omega_p^2)}{\epsilon_0^2 \omega_p^2} \frac{n_a}{R} \text{Im} \alpha_{\perp} \quad (1.23)$$

та ширина лінії

$$\gamma_{\perp} \approx \text{Im} \Sigma_{\perp}(\Omega) / \Omega = \frac{16\pi}{(1 + 2\epsilon_v)} \frac{n_a}{R} \Omega \alpha_{\perp}(\Omega) \quad (1.24)$$

$\text{Im} \alpha_{\perp}$ можна розрахувати за формулою (1.8)

$$\text{Im} \alpha_{\perp} = 2\pi(ed)^2 \int_{\epsilon_F - \hbar\omega}^{\epsilon_F} d\epsilon \rho_a(\epsilon) \rho_a(\epsilon + \hbar\omega) \quad (1.25)$$

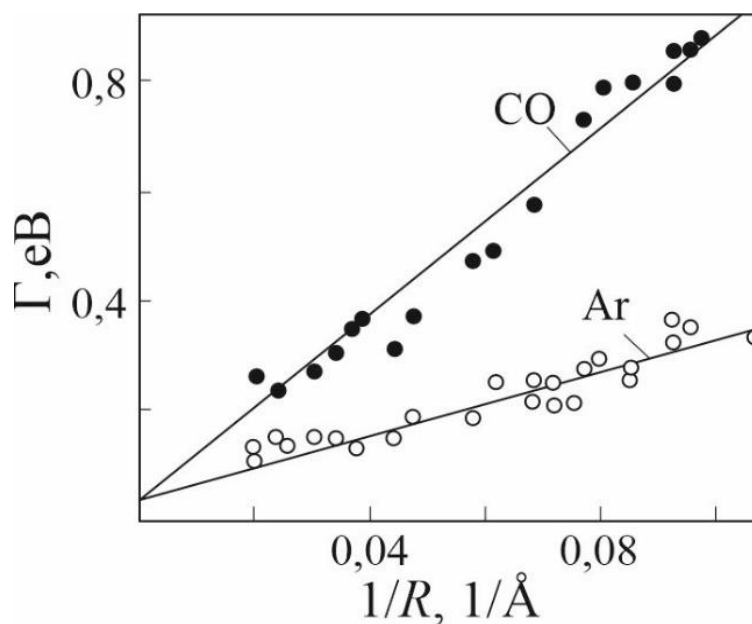


Рисунок 1.12 – Ширина лінії (FWHM) поверхневого плазмонного резонансу для частинок срібла, впроваджених у матрицю CO та Ar .

Таблиця 1.1 – Параметр ширини лінії A та внесок адсорбату ΔA

Матриця	A (eV Å)	ΔA (eV Å)
He	2.5 ± 0.1	$\square 0$
Ar	3.0 ± 0.2	0.5 ± 0.2
Kr	2.8 ± 0.5	0.3 ± 0.5
Xe	3.6 ± 0.4	1.1 ± 0.4
N_2	3.4 ± 0.3	0.9 ± 0.3
O_2	4.8 ± 0.5	2.3 ± 0.5
C_2H_4	6.0 ± 0.6	3.5 ± 0.6
CO	8.7 ± 0.4	6.2 ± 0.4

де d - відстань між центром орбіталі $|\alpha\rangle$ і площиною зображення.

На рис. 1.11 показано $\text{Im}\alpha_{\perp}$ як функцію ω для лоренцевської густини станів $\rho_a(\epsilon)$ з шириною $\Gamma = 1$ еВ і для кількох значень відстані $\epsilon_a - \epsilon_F$ або між центром резонансних станів та Енергія Фермі. У розрахунках використовувалось $d = 1$ А, але $\text{Im}\alpha_{\perp}$ для інших значень d можна отримати прямим масштабуванням, використовуючи $\text{Im}\alpha_{\perp} \propto d^2$.

2 ПОГЛИНАННЯ СВІТЛОВИХ ХВИЛЬ НАНОКОМПОЗИТОМ ІЗ ШАРУВАТИМИ ВКЛЮЧЕННЯМИ

2.1 Теоретичний підхід

Розглянемо композит, який складається з діелектричного середовища проникністю ϵ_m та занурених у це середовище сферичних металевих наночастинок, вкритих шаром адсорбованих молекул.

Внаслідок наявності шару адсорбату на наночастиці розсіювання електронів матиме анізотропний характер, а коефіцієнт поглинання такого композиту дорівнюватиме [38].

$$\eta(\omega) = \frac{1}{3} (2\eta_{\perp}(\omega) + \eta_{\parallel}(\omega)), \quad (2.1)$$

де

$$\eta_{\perp(\parallel)}(\omega) = \frac{9\omega}{c} \beta \epsilon_m^{3/2} \frac{\text{Im} \epsilon_{@}^{\perp(\parallel)}(\omega)}{\left[\text{Re} \epsilon_{@}^{\perp(\parallel)}(\omega) + 2\epsilon_m \right]^2 + \left[\text{Im} \epsilon_{@}^{\perp(\parallel)}(\omega) \right]^2}. \quad (2.2)$$

Тут ω – частота падаючої електромагнітної хвилі, а c – її швидкість; β – об'ємний вміст металевої фракції в діелектричній матриці; $\epsilon_{@}^{\perp(\parallel)}$ – діагональні компоненти діелектричного тензора композитної наночастинок «металеве ядро – адсорбований шар молекул», які визначаються співвідношенням [39].

$$\epsilon_{@}^{\perp(\parallel)} = \epsilon_s \frac{\epsilon_c^{\perp(\parallel)} + 2\epsilon_s + 2\beta_c (\epsilon_c^{\perp(\parallel)} - \epsilon_s)}{\epsilon_c^{\perp(\parallel)} + 2\epsilon_s - \beta_c (\epsilon_c^{\perp(\parallel)} - \epsilon_s)}. \quad (2.3)$$

У формулі (2.3) $\beta_c = (R_c/R)^3$ – об’ємний вміст металу в композитній частинці (R_c – радіус металевого ядра, R – радіус всієї композитної частинки), δ_s – діелектрична проникність адсорбату, а компоненти тензора діелектричної проникності металевого ядра в рамках моделі Друде мають вигляд

$$\delta_c^{\perp(\parallel)} = \delta^\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\gamma_{\text{eff}}^{\perp(\parallel)})}, \quad (2.4)$$

де δ^∞ – внесок кристалічної ґратки в діелектричну проникність; ω_p – частота об’ємних плазмонів, а вираз для ефективної швидкості релаксації має вигляд

$$\gamma_{\text{eff}}^{\perp(\parallel)} = \gamma_{\text{bulk}} + \gamma_s + \gamma_{\text{rad}} + \gamma_{\text{chem}}^{\perp(\parallel)}. \quad (2.5)$$

У співвідношенні (2.5) γ_{bulk} – швидкість об’ємної релаксації, яку для кожного металу можна вважати сталою величиною; γ_s і γ_{rad} – швидкості поверхневої релаксації і радіаційного загасання. Відзначимо, що для відносно невеликих частинок величиною γ_{rad} можна знехтувати.

Швидкість поверхневої релаксації можна записати у вигляді

$$\gamma_s = \mathcal{A}_{\text{size}} \frac{v_F}{R_c}, \quad (2.6)$$

де v_F – ферміївська швидкість електронів; R_c – радіус наночастинки,

$$\mathcal{A}_{\text{size}} = \frac{1}{4} \left(\frac{\omega_p}{\omega} \right)^2 \left[1 - \frac{2v_s}{\omega} \sin \frac{\omega}{v_s} + \frac{2v_s^2}{\omega^2} \left(1 - \cos \frac{\omega}{v_s} \right) \right] \quad (2.7)$$

ефективний параметр, який описує ступінь втрати когерентності при розсіюванні електронів на поверхні наночастинки [13], $\nu_s = \nu_F / 2R_c$ – частота індивідуальних осциляцій електронів.

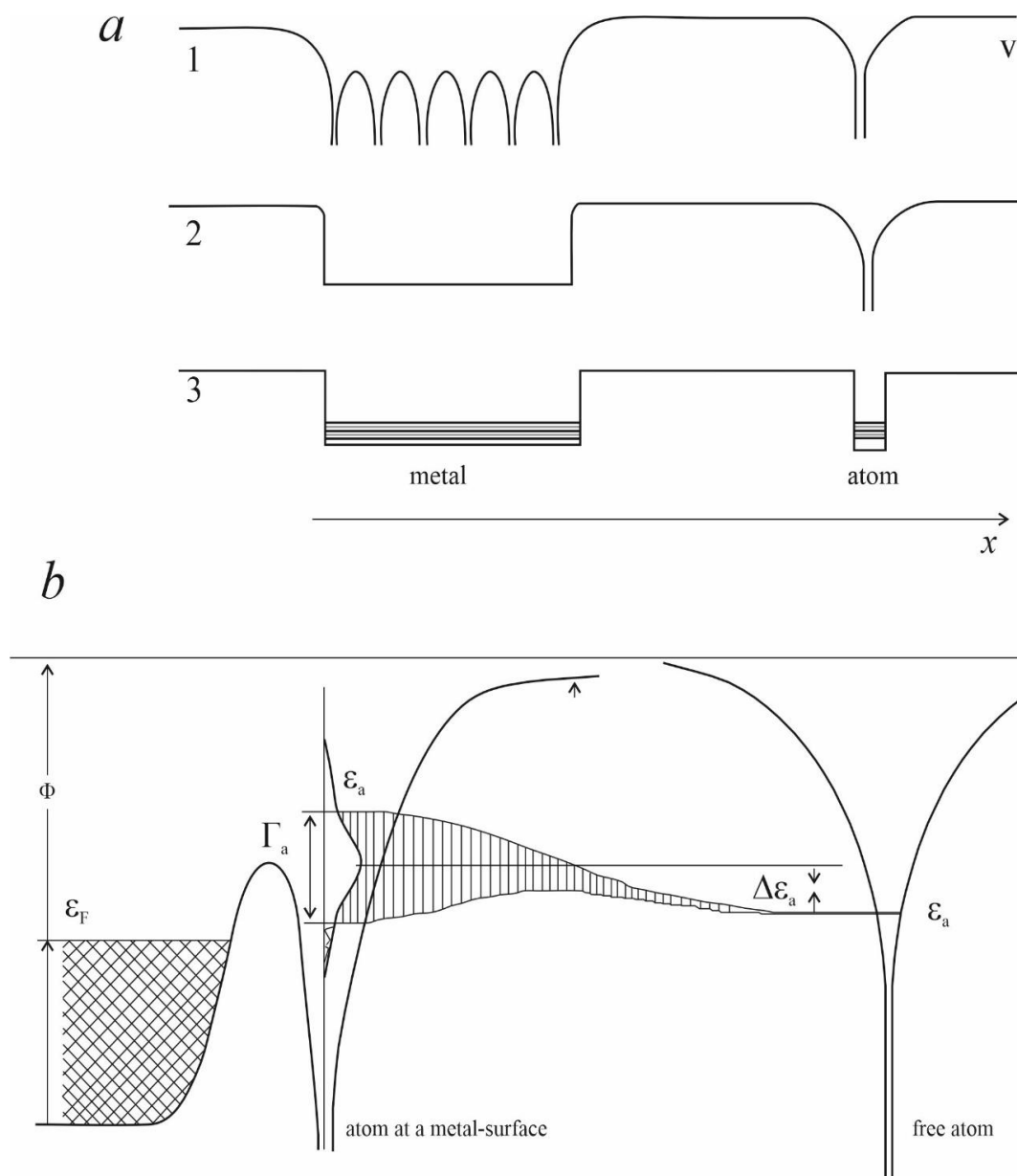
Останній доданок у формулі (2.5) описує процеси релаксації, зумовлені наявністю інтерфейсу «метал – адсорбований шар» [40]

$$\gamma_{\text{chem}}^{\perp(\square)} = \gamma_{\perp(\square)}^{\text{interface}} \frac{V_F}{R_c}. \quad (2.8)$$

Для розрахунку параметрів $\gamma_{\perp(\square)}^{\text{interface}}$ скористаємось підходом, запропонованим у [40], і коротко проаналізуємо процес адсорбції чужорідного атому або молекули на металевій поверхні. Розглянемо молекулу або атом, які знаходяться на відстані, що перевищує декілька атомних діаметрів від поверхні металу (рис. 2.1, а). Визначимо потенціальну енергію електрона, який рухається по лінії, перпендикулярній металевій поверхні, і проходить поблизу ядра чужорідного атому. Криві 1 і 2 на рис. 2.1, а є представленням цієї потенціальної енергії в моделях Блоха і Зоммерфельда, відповідно. Вважатимемо, що атом має валентний електрон, який знаходиться на енергетичному рівні, розташованому поблизу рівня Фермі металу. Для одержання дозволених енергетичних рівнів електрона в такій системі достатньо розв'язати рівняння Шредингера для електрона, який знаходиться в прямокутній потенціальній ямі, утвореній ядром адсорбованого атому. Знайдені таким чином енергетичні рівні належать як металу, так і атому (див. криву 3 на рис. 2.1, а і рис. 2.1, б). Інакше кажучи, виникає локальна густина електронних станів навколо адсорбованого атому. Коли атом наближається до поверхні металу, індукована густина станів розширюється і зміщується (рис. 2.1, б). Локальна густина станів навколо адсорбованого атома (молекули) може бути описана формулою Лоренца

$$\tilde{n}_a(\varepsilon) = \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma_a/2}{(\varepsilon - \varepsilon_a)^2 + (\Gamma_a/2)^2}, \quad (2.9)$$

де ε_a і Γ_a – амплітуда і ширина спектральних ліній, відповідно; d – відстань між центром адсорбованої молекули і площиною зображення.



1 – модель Блоха; 2 – модель Зоммерфельда; 3 – енергетичні рівні металу й атому

a – потенціальна енергія електрона;

b – еволюція індукованої густини станів

Рисунок 2.1 – До пояснення процесу адсорбції [40]

Отже, частотні залежності коефіцієнтів $\mathcal{S}_{\perp}^{\text{interface}}$ визначаються формулами

$$\mathcal{S}_{\perp}^{\text{interface}} = 4n_a \frac{\omega_{sp}}{v_F} \frac{\dot{\omega}_s}{\dot{\omega}^{\infty} + 2\dot{\omega}_s} \mathcal{F}_{\perp}(\omega). \quad (2.10)$$

$$\mathcal{S}_{\square}^{\text{interface}} = \frac{3}{8} n_a \sigma_0 \left(\frac{1 + 2\dot{\omega}_s}{\dot{\omega}^{\infty} + 2\dot{\omega}_s} \right)^2 \mathcal{J}(\omega). \quad (2.11)$$

У формулах (2.10) і (2.11): $\sigma_0 = 64\omega_F Q / 3\pi n_e v_F$ (n_e – концентрація електронів, Q – число, яке залежить від симетрії адсорбованого резонансного стану, $Q=0,2$ для s - і p_z -станів, $Q \approx 0,33$ – для p_x - і p_y -станів); $\omega_F = \varepsilon_F / \hbar$ (ε_F – енергія Фермі); n_a – поверхнева густина адсорбованих атомів; ω_{sp} – частота ППР, а

$$\mathcal{J}(\hbar\omega) = \frac{\pi}{4\varepsilon_F \hbar\omega} \int_{\varepsilon_F - \hbar\omega}^{\varepsilon_F} d\varepsilon \left[\varepsilon \Gamma_a \tilde{n}_a(\varepsilon + \hbar\omega) + (\varepsilon + \hbar\omega) \Gamma_a \tilde{n}_a(\varepsilon) \right], \quad (2.12)$$

$$\mathcal{F}_{\perp}(\hbar\omega) = \frac{1}{2\pi^2 \dot{\omega}_0} (ed)^2 \int_{\varepsilon_F - \hbar\omega}^{\varepsilon_F} d\varepsilon \tilde{n}_a(\varepsilon) \tilde{n}_a(\varepsilon + \hbar\omega). \quad (2.13)$$

Розраховуючи інтеграли в (2.12) та (2.13) з урахуванням виразу (2.9), отримаємо

$$\begin{aligned}
\mathcal{J}_{\square}^{\text{interface}} = & \frac{3\Gamma_a}{16\varepsilon_F} n_a \sigma_0 \left(\frac{1+2\dot{\varphi}_s}{\dot{\varphi}^\infty + 2\dot{\varphi}_s} \right)^2 \left\{ \operatorname{arctg} \frac{2(\varepsilon_F - \varepsilon_a)}{\Gamma_a} + \right. \\
& + \frac{\Gamma_a}{8\hbar\omega} \ln \frac{(\varepsilon_F + \hbar\omega - \varepsilon_a)^2 + (\Gamma_a/2)^2}{(\varepsilon_F - \hbar\omega - \varepsilon_a)^2 + (\Gamma_a/2)^2} - \frac{1}{2\hbar\omega} \times \\
& \times \left[(\hbar\omega + \varepsilon_a) \operatorname{arctg} \frac{2(\varepsilon_F - \hbar\omega - \varepsilon_a)}{\Gamma_a} + \right. \\
& \left. \left. + (\hbar\omega - \varepsilon_a) \operatorname{arctg} \frac{2(\varepsilon_F + \hbar\omega - \varepsilon_a)}{\Gamma_a} \right] \right\}; \tag{2.14}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\mathcal{J}_{\perp}^{\text{interface}} = & \frac{(ed)^2}{2\pi^2\dot{\varphi}_0} n_a \frac{\omega_{sp}}{v_F} \frac{\dot{\varphi}_s}{\dot{\varphi}^\infty + 2\dot{\varphi}_s} \frac{\Gamma_a^2}{\hbar^2\omega^2 + \Gamma_a^2} \times \\
& \times \left\{ \frac{2}{\Gamma_a} \left(\operatorname{arctg} \frac{2(\varepsilon_F + \hbar\omega - \varepsilon_a)}{\Gamma_a} - \operatorname{arctg} \frac{2(\varepsilon_F - \hbar\omega - \varepsilon_a)}{\Gamma_a} \right) + \right. \\
& \left. + \frac{1}{\hbar\omega} \ln \frac{\left[(\varepsilon_F + \hbar\omega - \varepsilon_a)^2 + (\Gamma_a/2)^2 \right] \left[(\varepsilon_F - \hbar\omega - \varepsilon_a)^2 + (\Gamma_a/2)^2 \right]}{\left[(\varepsilon_F - \varepsilon_a)^2 + (\Gamma_a/2)^2 \right]^2} \right\}. \tag{2.15}
\end{aligned}$$

Надалі співвідношення (2.1) – (2.3) з урахуванням формул (2.4) – (2.8) і (2.14), (2.15) використовуватимуться для отримання чисельних результатів.

2.2 Чисельні результати та їх обговорення

Розрахунки проводилися для композитів із частинками різного складу і розміру, вкритих шаром олеїламіну різної товщини, розташованими у різних матрицях. Параметри металів і діелектричні проникності матриць наведено в табл. 2.1 і 2.2, а параметри олеїламіну – в табл. 2.3, відповідно.

Таблиця 2.1 – Параметри металів (див., наприклад, [39] та посилання в них)

Параметри	Метали					
	Au	Ag	Cu	Pd	Pt	Al
$n_e, 10^{22} \text{ sm}^{-3}$	5.91	5.85	17.2	2.53	9.1	18.2
δ^∞	9.84	3.70	12.03	2.52	4.42	0.7
$\hbar\omega_p, \text{ eV}$	9.07	9.17	12.6	9.7	15.2	15.4
$\hbar\gamma_{\text{bulk}}, \text{ eV}$	0.023	0.016	0.024	0.091	0.069	0.082
$\varepsilon_F, \text{ eV}$	5.59	5.72	7.56	8.49	13.6	11.03
$v_F, 10^6 \text{ m/s}$	1.41	1.49	1.34	2.84	2.98	1.91

Таблиця 2.2 – Діелектричні проникності матриць [40]

Речовина	Повітря	CaF ₂	Тефлон	Al ₂ O ₃	TiO ₂	C ₆₀
δ_m	1	1.54	2.3	3.13	4.0	6.0

Таблиця 2.3 – Параметри олеїламіну

$d, \text{ nm}$	$n_a, \text{ sm}^{-2}$	$\varepsilon_a, \text{ eV}$	$\Gamma_a, \text{ eV}$	δ_s
10	$1.27 \cdot 10^{12}$	1	1	2.13

На рис. 2.2 наведено частотні залежності дійсних частин діагональних компонент діелектричного тензора сферичної частинки Au, вкритої шаром олеїламіну. Потрібно відмітити, що характер залежностей $\text{Re}\delta_{@}^{\parallel}(\hbar\omega)$ і $\text{Re}\delta_{@}^{\perp}(\hbar\omega)$ істотно відрізняється. Так, частотні залежності дійсної частини поздовжньої компоненти діелектричного тензора (рис. 2.2, а) якісно подібні до аналогічних залежностей для металевих сферичних наночастинок, вкритих шаром звичайного діелектрика. Ця подібність полягає в наявності

двох екстремумів (максимуму і мінімуму) і дрібномасштабних осциляцій в інфрачервоній частині спектра внаслідок прояву кінетичних ефектів, а також в однаковому характері зсувів максимумів зі збільшенням радіусу частинки (послідовність кривих $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$) і товщини зовнішнього шару (криві у послідовності $4 \rightarrow 2 \rightarrow 5$). Стосовно залежності $\text{Re}\epsilon_{@}^{\perp}(\hbar\omega)$ відзначимо, що у видимій частині спектра ця величина незначно зменшується зі збільшенням частоти, в той час як в інфрачервоній області спектра ці залежності мають декілька мінімумів і максимумів (рис. 2.2, б). Така поведінка пояснюється суттєвим впливом локальної густини станів, створюваної адсорбованими молекулами олеїламіну на $\text{Re}\epsilon_{@}^{\perp}$, тоді як подібний вплив на $\text{Re}\epsilon_{@}^{\parallel}$ майже відсутній.

Криві частотних залежностей уявних частин діагональних компонент діелектричного тензора частинки $\text{Au}@OAm$ зображено на рис. 2.3. Зазначимо, що, як і у випадку залежностей $\text{Re}\epsilon_{@}^{\parallel}(\hbar\omega)$ залежності $\text{Im}\epsilon_{@}^{\parallel}(\hbar\omega)$ (рис. 2.3, а) якісно подібні аналогічним залежностям для метал-діелектричних наночастинок. Так, збільшення розмірів металевого ядра (збільшення вмісту металу в наночастиці) має наслідком збільшення величини $\max(\text{Im}\epsilon_{@}^{\parallel})$ та їх зсув в область менших частот («червоний» зсув) – криві у послідовності $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$, а зі збільшенням товщини адсорбованого шару – «синій» зсув з одночасним зменшенням величини максимуму (криві у послідовності $4 \rightarrow 2 \rightarrow 5$). Що ж стосується залежностей $\text{Im}\epsilon_{@}^{\perp}(\hbar\omega)$, то треба відмітити слабку залежність від частоти у видимій частині спектра і складну залежність (наявність осциляцій) в інфрачервоній області (рис. 2.3, б). Така поведінка уявної частини поперечної компоненти діелектричного тензора також пояснюється впливом індукованої адсорбованими молекулами локальної густини станів.

На рис. 2.4 і 2.5 продемонстровано криві частотних залежностей дійсних та уявних частин діагональних компонент діелектричного тензора

для частинок фіксованого розміру з ядрами різних металів. Потрібно відмітити, що якісно криві $\text{Re}\delta_{@}^{\square}(\hbar\omega)$ та $\text{Im}\delta_{@}^{\square}(\hbar\omega)$ (рис. 2.4, *a* і 2.5, *a*) для частинок із ядрами різних металів подібні (наявність двох максимумів і мінімумів для $\text{Re}\delta_{@}^{\square}$ і максимумів для $\text{Im}\delta_{@}^{\square}$), проте, кількісно ці криві відрізняються як за величиною, так і за розташуванням екстремумів. Такі кількісні відмінності пов'язані з суттєвою різницею внесків кристалічної ґратки в діелектричну проникність і частот об'ємних плазмонів для різних металів. Криві $\text{Re}\delta_{@}^{\perp}(\hbar\omega)$ та $\text{Im}\delta_{@}^{\perp}(\hbar\omega)$ для частинок із ядрами різних металів також якісно подібні (рис. 2.4, *b* і 2.5, *b*), у видимій частині спектра практично не залежать від частоти та осцилюють в інфрачервоній області спектра, причому у всій досліджуваній області частот значення як $\text{Re}\delta_{@}^{\perp}$, так і $\text{Im}\delta_{@}^{\perp}$ для всіх частинок мають однаковий порядок.

Частотні залежності поперечного, поздовжнього та інтегрального коефіцієнта поглинання композиту з наночастинками Au@OAm різних розмірів показано на рис. 2.6, *a*. Внаслідок того, що $\eta_{\perp}$ має максимум в інфрачервоній області спектра, а $\eta_{\square}$ – у видимій, інтегральний коефіцієнт поглинання η_{Σ} матиме два максимуми, які відповідають максимумам $\eta_{\perp(\square)}$. Відмітимо, що $\max\eta_{\square}$ досягається на частоті поверхневого плазмонного резонансу $\omega_{sp}^{\square}$, яка близька до частоти ω_{sp} для сферичної метал-діелектричної частинки (у випадку $\gamma_{\text{chem}}^{\perp} = \gamma_{\text{chem}}^{\square} = 0$ розщеплення частот зникає і $\omega_{sp}^{\square} = \omega_{sp}^{\perp} = \omega_{sp}$).

Визначимо тепер частоту поздовжнього поверхневого плазмонного резонансу. Як відомо, умовою збудження ППР є

$$\eta_{\square}(\omega) \rightarrow \max,$$

або

$$\operatorname{Re} \dot{\omega}_{@}^{\square} + 2\dot{\omega}_m = 0. \quad (2.16)$$

Використовуючи вирази (2.3) і (2.4) та враховуючи, що в оптичному діапазоні частот $\omega \square \gamma_{\text{eff}}^{\square}$, одержимо співвідношення для частоти ППР

$$\omega_{sp}^{\square} = \frac{\omega_p}{\sqrt{\dot{\omega}^{\infty} + 2\dot{\omega}_s \frac{(1-\beta_c)\dot{\omega}_s + (2+\beta_c)\dot{\omega}_m}{(1+2\beta_c)\dot{\omega}_s + 2(1-\beta_c)\dot{\omega}_m}}}. \quad (2.17)$$

Розрахунки частот поздовжнього ППР за формулою (2.17) для частинок у тефлоні і C_{60} із різними металевими ядрами за різного вмісту метала наведено в табл. 2.4. Відмітимо, що зі збільшенням діелектричної проникності матричного діелектрика та об'ємного вмісту металевої фракції (зменшення товщини шару адсорбату) зменшується частота ППР. В той же час в ряду металів $Au \rightarrow Ag \rightarrow Cu \rightarrow Pt$ частота ППР збільшується, оскільки $\omega_p^{Au} < \omega_p^{Ag} < \omega_p^{Cu} < \omega_p^{Pt}$.

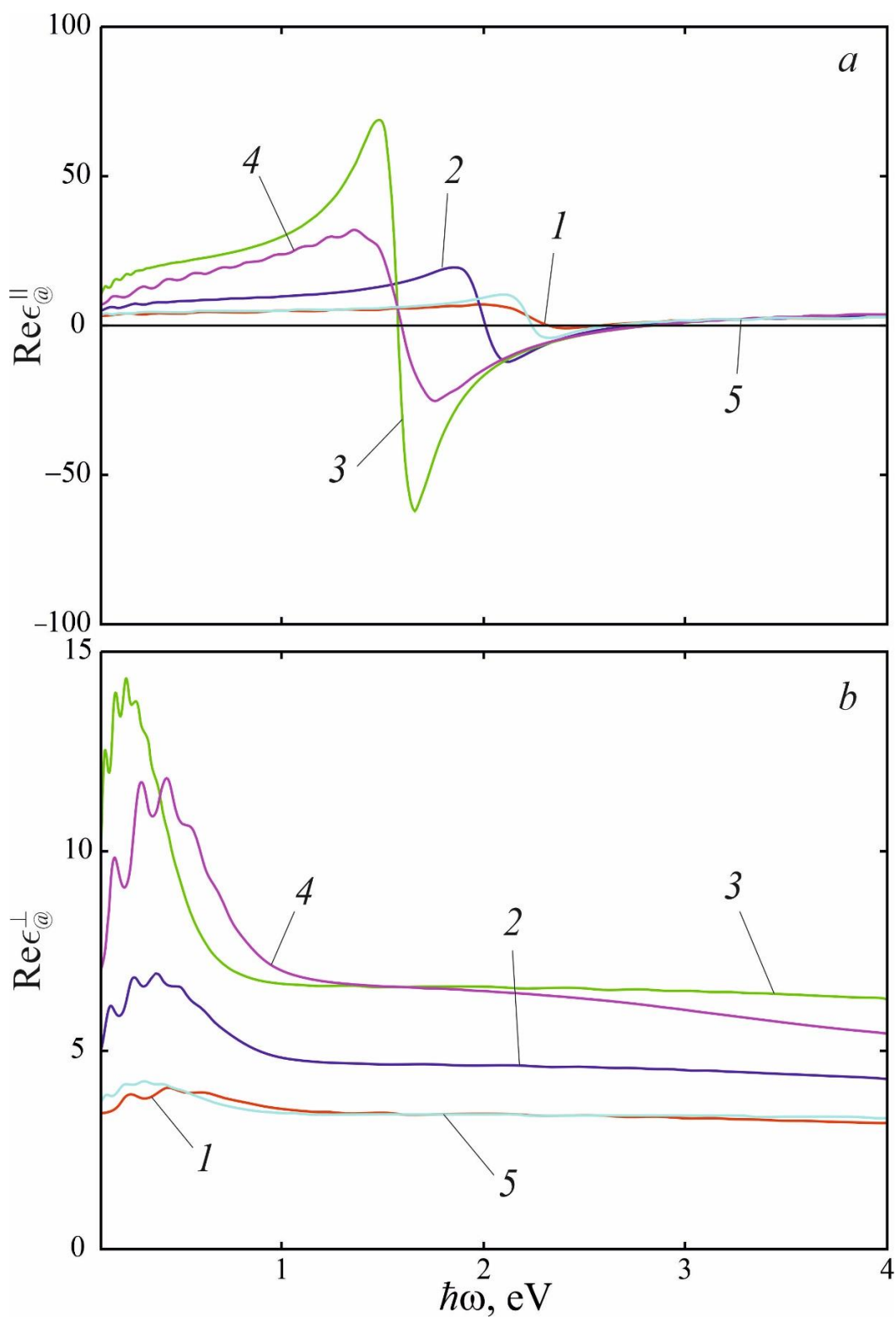
Відносно $\max \eta_{\perp}$ в інфрачервоній області спектра потрібно вказати, що він може бути пов'язаний як із ППР на частоті $\omega_{sp}^{\perp}$, так і з кінетичними ефектами в цій області частот. Детальному дослідженню цього питання і розвитку відповідної теорії автори планують присвятити свої наступні роботи. Результати розрахунків впливу діелектричних властивостей матриці на інтегральний коефіцієнт поглинання композиту з частинками $Au@OAm$ (рис. 2.6, б) свідчать про наявність червоного зсуву і невеликого збільшення величини максимуму інтегрального коефіцієнта поглинання зі збільшенням діелектричної проникності матричного середовища.

Таблиця 2.4 – Частоти ППР для наночастинок із ядрами різних металів і з різним об'ємним вмістом металу

β_c	$\dot{\omega}_m = 2.3$				$\dot{\omega}_m = 6.0$			
	ω_{sp}, eV				ω_{sp}, eV			
	Au	Ag	Cu	Pt	Au	Ag	Cu	Pt
0.1	2.413	3.242	3.118	5.159	2.385	3.176	3.086	5.062
0.2	2.410	3.235	3.115	5.150	2.351	3.099	3.049	4.950
0.3	2.407	3.229	3.112	5.140	2.315	3.019	3.007	4.831
0.4	2.404	3.222	3.109	5.130	2.275	2.935	2.963	4.706
0.5	2.402	3.215	3.106	5.120	2.232	2.846	2.913	4.573
0.6	2.399	3.209	3.102	5.110	2.185	2.753	2.859	4.432
0.7	2.396	3.202	3.099	5.100	2.134	2.653	2.799	4.281
0.8	2.393	3.195	3.096	5.091	2.076	2.548	2.731	4.120
0.9	2.390	3.188	3.093	5.081	2.013	2.435	2.656	3.946
1.0	2.387	3.181	3.089	5.070	1.941	2.313	2.570	3.758

Результати розрахунків частотної залежності інтегрального коефіцієнта поглинання для композиту з наночастинками Au@OAm різних розмірів вказують на те, що положення максимуму інтегрального коефіцієнта поглинання (у видимій області спектра) практично не залежить від радіусу металевого ядра частинки і товщини шару адсорбованих молекул (рис. 2.7, а). В той же час, чим більшим є вміст металу в наночастинці, тим більшою буде величина цього максимуму, а також починає проявлятися другий максимум в інфрачервоній області спектра. Крім того, максимуми $\eta_\Sigma(\hbar\omega)$ зсуваються в «синій» бік, а їх величина збільшується в ряду матеріалів ядер частинок-включень $\text{Au} \rightarrow \text{Cu} \rightarrow \text{Ag} \rightarrow \text{Pt}$ (рис. 2.7, б), оскільки саме в такому порядку збільшуються частоти поверхневого плазмонного резонансу. Другий максимум інтегрального коефіцієнта

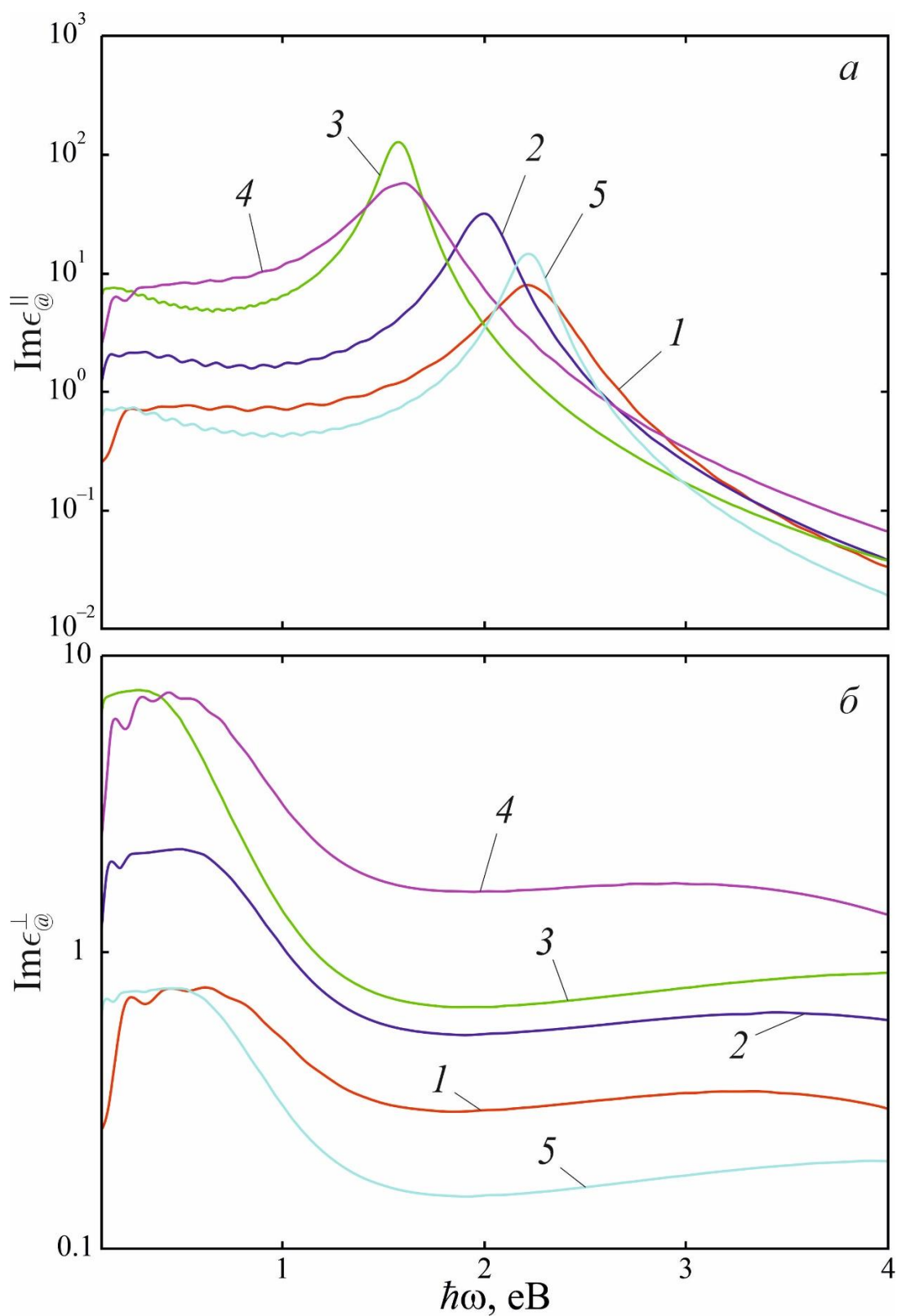
поглинання (в інфрачервоній області спектра) є помітним лише для частинок-включень із ядрами Au, Cu, Ag. Також відмітимо, що $\max \eta_{\Sigma}$ для композиту з частинками Al@OAm зсувається в «синій» бік зі зменшенням ефективної маси електрона (рис. 2.7, в), оскільки при цьому зростає частота об'ємних плазмонів і, відповідно, частота поверхневого плазмонного резонансу.



a – поздовжня; *б* – поперечна

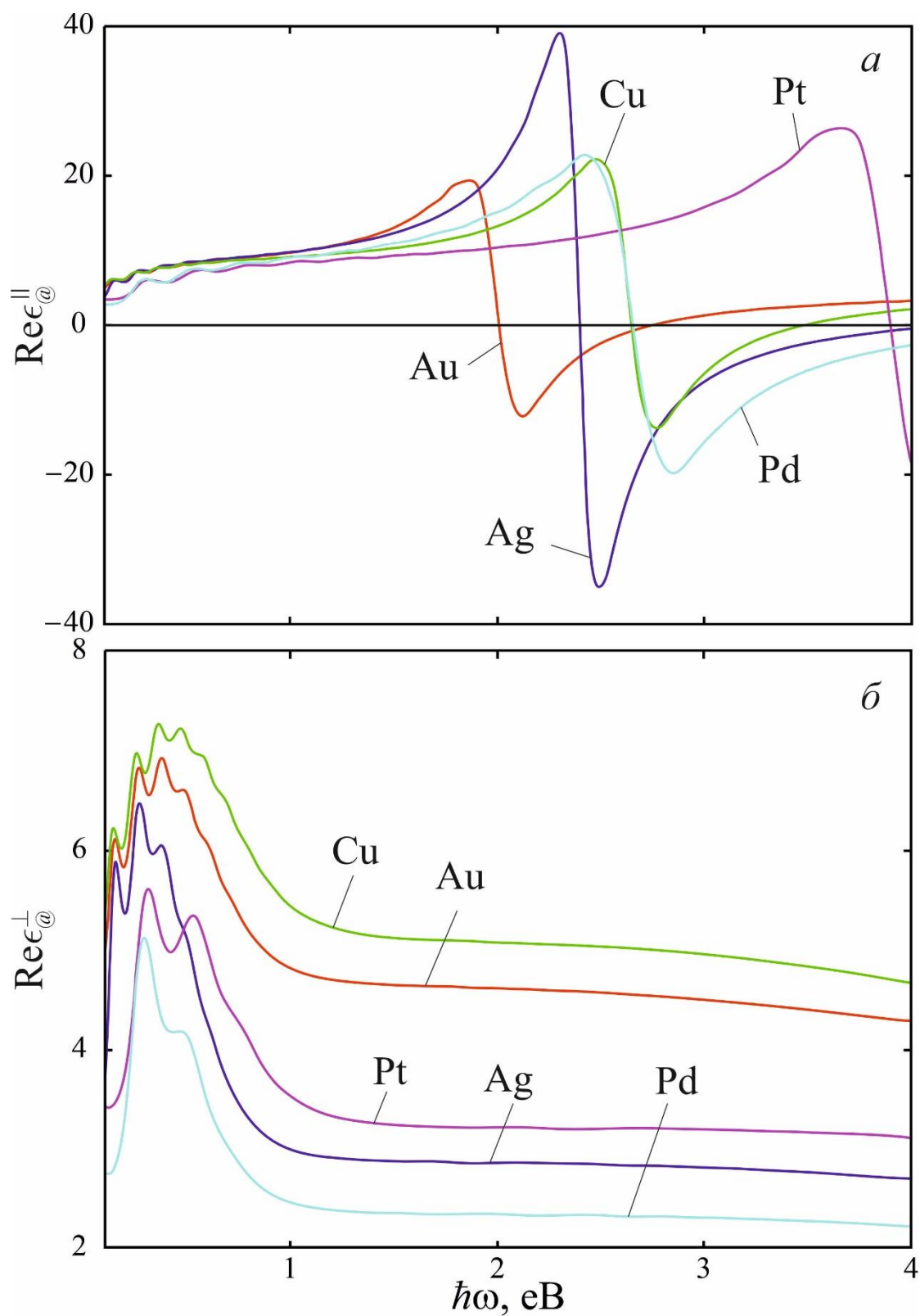
1 – $R_c = 10$ nm; $t = 5$ nm; 2 – $R_c = 20$ nm; $t = 5$ nm; 3 – $R_c = 50$ nm;
 $t = 5$ nm; 4 – $R_c = 20$ nm; $t = 2$ nm; 5 – $R_c = 20$ nm; $t = 10$ nm

Рисунок 2.2 – Частотні залежності дійсних частин компонент діелектричного тензора для частинок різних розмірів із ядром Au



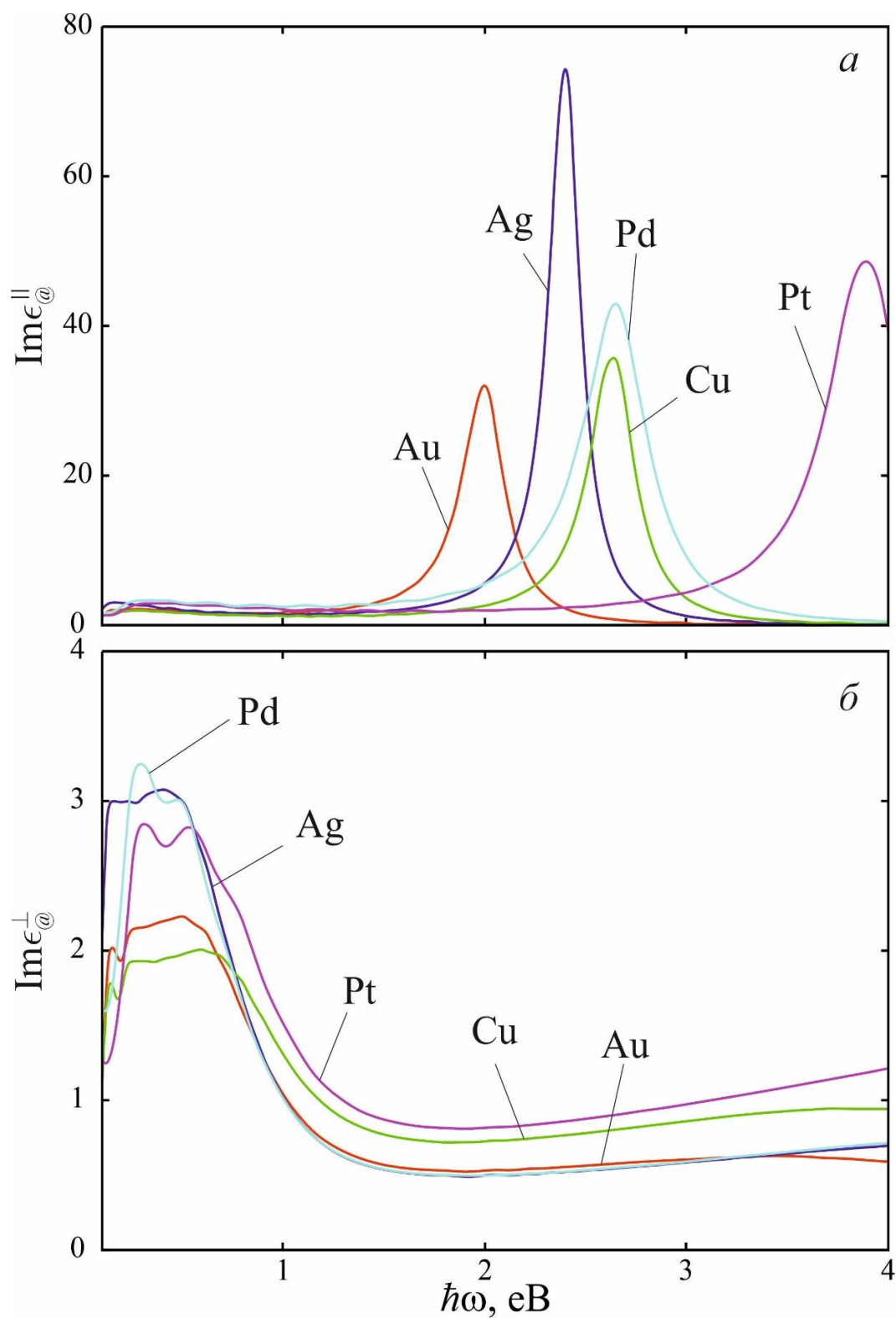
a – поздовжня; *б* – поперечна

Рисунок 2.3 – Частотні залежності уявних частин компонент діелектричного тензора для частинок різних розмірів із ядром Au за тих же значень параметрів, що і на рис. 2.2



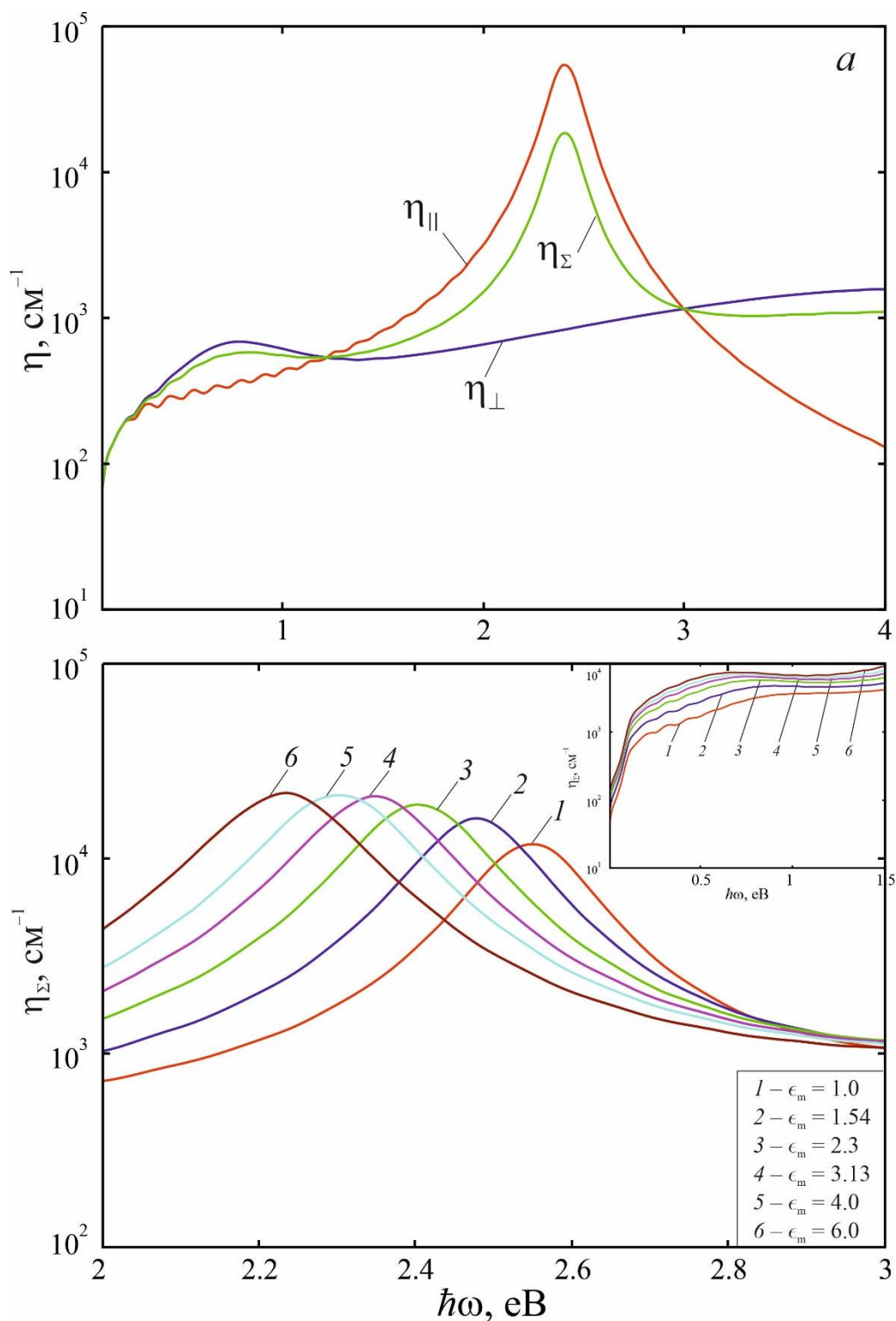
a – поздовжня; *б* – поперечна

Рисунок 2.4 – Частотні залежності дійсних частин компонент діелектричного тензора для частинок із ядрами різних металів ($R_c = 20$ нм; $t = 5$ нм)



a – поздовжня; *б* – поперечна

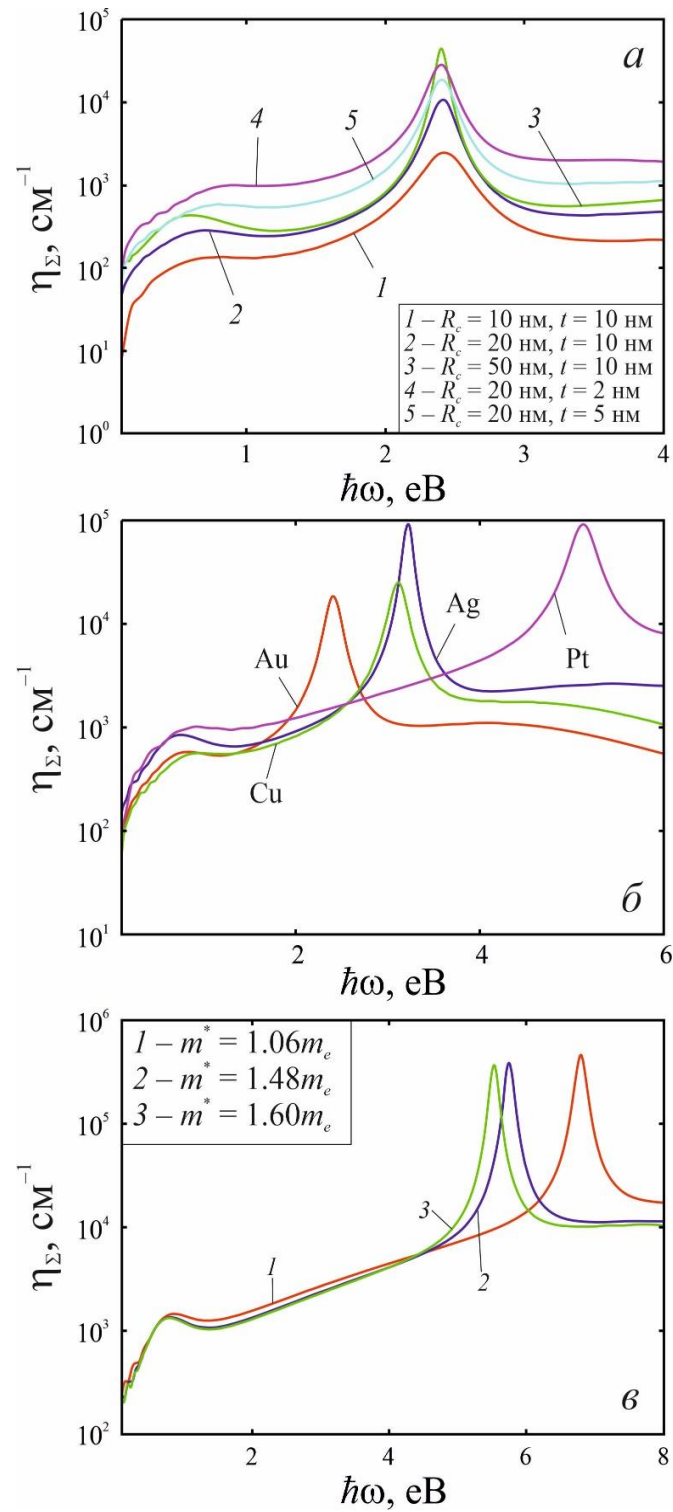
Рисунок 2.5 – Частотні залежності уявних частин компонент діелектричного тензора для частинок із ядрами різних металів ($R_c = 20$ нм; $t = 5$ нм)



a – поздовжній, поперечний та інтегральний коефіцієнти поглинання композиту з частинками Au@OAm в тефлоні ($\beta = 0.15$);

б – інтегральний коефіцієнт поглинання композиту з частинками Au@OAm ($\beta = 0.15$) у різних матрицях ($R_c = 20$ nm; $t = 5$ nm)

Рисунок 2.6 – Частотні залежності коефіцієнт поглинання композиту



a – Au@OAm різних розмірів;

б – фіксованого розміру ($R_c = 20$ nm; $t = 5$ nm) з ядрами різних металів;

в – Al@OAm фіксованого розміру ($R_c = 20$ nm; $t = 5$ nm) за різних значень ефективної маси.

Рисунок 2.7 – Частотні залежності інтегрального коефіцієнта поглинання композиту з частинками в тефлоні ($\beta = 0.15$)

ВИСНОВКИ

Побудовано теорію поглинання світлових хвиль композитом зі сферичними двошаровими наночастинками типу «металеве ядро – оболонка поверхнево-активної речовини».

Проаналізовано внесок усіх механізмів релаксації, зокрема, і механізму, пов'язаного з наявністю інтерфейса «метал – адсорбований шар», в уширення ліній поверхневого плазмонного резонансу.

Встановлено, що поведінка частотних залежностей дійсної й уявної частин поздовжньої компоненти діелектричного тензора композитних сферичних наночастинок така сама, як і частотних залежностей дійсної й уявної частин діелектричної функції сферичної металевої наночастинки, а саме, однакова кількість екстремумів дійсних й уявних частин, наявність дрібномасштабних осциляцій в інфрачервоній області спектра, викликаних кінетичними явищами, а також червоний зсув максимумів зі збільшенням радіуса частинки.

Показано, що вплив локальної густини станів, створюваної молекулами адсорбату є суттєвим для дійсної й уявної частин поперечної компоненти діелектричного тензора двошарової наночастинки.

Продемонстровано наявність двох максимумів на частотних залежностях інтегрального коефіцієнта поглинання композиту зі сферичними шаруватими наночастинками «металеве ядро – шар адсорбату», розташованих у різних частинах спектра. Ці максимуми відповідають максимумам поперечного і поздовжнього коефіцієнтів поглинання. Причому максимуми поздовжнього коефіцієнта поглинання досягаються на частотах поверхневого плазмонного резонансу, близьких до аналогічних величин для сферичних метал-діелектричних наночастинок.

У бездисипативному наближенні простежено еволюцію розмірних залежностей частоти поздовжнього ППР двошарових наночастинок «метал –

шар адсорбату» зі збільшенням вмісту металевої фракції для різних діелектричних матриць та ядер різних металів.

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. **Yang, P.** Colloidal synthesis and applications of plasmonic metal nanoparticles [Text] / P. Yang, J. Zheng, X. Yong, Q. Zhang, L. Jiang // Adv. Mater.- 2016. – 28. – p. 10508-10517.
2. **Mathpal, M.C.** Facile deposition and plasmonic resonance of Ag-Au nanoparticles in titania thin film [Text] / M.C. Mathpal, P. Kumar, A.K. Tripathi, R. Balasubramanian, M.K. Singh, J.S. Chung, A. Agarwal // New J. Chem. – 2015. – 39. – p. 6522-6530.
3. **Wang, J.** Formation and optical absorption property of nanometer metallic colloids in Zn and Ag dually implanted silica: Synthesis of the modified Ag nanoparticles [Text] / J. Wang, G. Jia, B. Zhang, H. Liu, C. Liu // J. Appl. Phys. – 2013. - 113. – p. 034304.
4. **Jia, G.** Xe ion irradiationinduced polycrystallization of Ag nanoparticles embedded in SiO₂ and related optical absorption property [Text] / G. Jia, H. Liu, M. Xiaoyu, H. Dai, C. Liu // Opt. Mater. Express. – 2014. - 4(7). - p. 1303-1312.
5. **Byers, C.P.** From tunable core-shell nanoparticles to plasmonic drawbridges: Active control of nanoparticle optical properties [Text] // C.P. Byers, H. Zhang, D.F. Swearer, M. Yorulmaz, B.S. Hoener, D. Huang, A. Hoggard, W.S. Chang, P. Mulvaney, E. Ringe // Sci. Adv. – 2014. - 1 (11). - p. 1500988.
6. **Jana, J.** Enlightening surface plasmon resonance effect of metal nanoparticles for practical spectroscopic application [Text] / J. Jana, M. Ganguly, T. Pal // RSC Adv. – 2016. - 6(89). – p.86174.
7. **Raza, S.** Nonlocal optical response in metallic nanostructures [Текст] / S. Raza, S.I. Bozhevolnyi, M. Wubs, N.A. // J. Phys.: Condens. Matter. – 2015. – 27. – p. 183204.

8. **Christensen, T.** Nonlocal Response of Metallic Nanospheres Probed by Light, Electrons, and Atoms [Text] / T. Christensen, W. Yan, S. Raza, A. P. Jauho, N. A. Mortensen, M. Wubs // ACS Nano. – 2014. – 8(4). – p.1745.
9. **Raza, S.** Multipole plasmons and their disappearance in few-nanometre silver nanoparticles [Text] / S. Raza, S. Kadkhodazadeh, T. Christensen, M. D. Vece, M. Wubs, N. A. Mortensen, and N. Stenger // Nat. Commun. – 2015. – 6. – p. 8788.
10. **Liebsch, A.** Surface-plasmon dispersion and size dependence of Mie resonance: Silver versus simple metals [Text] / A. Liebsch // Phys. Rev. B. – 1993. - 48(15). – p. 11317.
11. **Br'échignac, C.** Optical response of large lithium clusters: Evolution toward the bulk [Text] / C. Br'échignac, P. Cahuzac, J. Leygnier, and A. Sarfati // Phys. Rev. Lett. – 1993. – 70(13). – p. 2036.
12. **Mortensen, N. A.** A generalized non-local optical response theory for plasmonic nanostructures [Text] / N. A. Mortensen, S. Raza, M.Wubs, T. Sndergaard, and S. I. Bozhevolnyi // Nat. Commun. – 2014. – 5. – p.3809.
13. **Grigorchuk, N.I.** Optical and transport properties of spheroidal metal nanoparticles with account for the surface effect [Text] / N.I. Grigorchuk, P.M. Tomchuk // Phys. Rev. B. – 2011. – 84(8). – p.085448.
14. **Grigorchuk, N.I.** Plasmon resonant light scattering on spheroidal metallic nanoparticle embedded in a dielectric matrix /N.I. Grigorchuk // EPL. – 2012. – 97(4). – p.45001.
15. **Lenart, V.M.** Enhanced Thermal Lens Effect in Gold Nanoparticle-Doped Lyotropic Liquid Crystal by Nanoparticle Clustering Probed by Z-Scan Technique [Text] / V.M. Lenart, R.F.Turchiello, G.F. Goya, S.L. Gómez // Braz. J. Phys. – 2015. – 45(2). – pp. 213 – 218.
16. **Minnai, C.** Metal-polymer nanocomposite with stable plasmonic tuning under cyclic strain conditions [Text] / C. Minnai, P. Milani // Appl. Phys. Let. – 2015. - 107(7). – p.073106.

17. **Monti, A.** Optical invisibility through metasurfaces made of plasmonic nanoparticles [Text] / A. Monti, A. Alù, A.Toscano, F. Bilotti // J. Appl. Phys. – 2015. – 117(12). – p.123103.
18. **Tuersun, P.** Optimizing the figure of merit of gold nanoshell-based refractive index sensing [Text] / Paerhatijiang Tuersun // Optik. – 2016. – 27(1). – p. 250-253.
19. **Tian, Y.-H.** Temperature characteristics of near infrared SPR sensors with Kretschmann configuration [Text] / Y.-H. Tian, H.-Y. Gao, Z.-W. Wu, M. Li // Optoelectronics Letters. – 2015. – 11(3). – p.191-194.
20. **Tomchuk, P.M.** Plasmon fluctuations of electrons in metallic nanoparticles of the ellipsoidal form [Text] / P.M. Tomchuk, M.I. Grigorchuk // Metallofizika i Noveishie Tekhnologii. – 2007. – 29(5). – c.623.
21. **Persson , B.N.J.** Polarizability of small spherical metal particles: influence of the matrix environment [Text] / B.N.J. Persson // Surface Science. – 1993. – 281(1-2). – p. 153 -162.
22. **Coronado, E.A.** Surface plasmon broadening for arbitrary shape nanoparticles: A geometrical probability approach [Text] / E.A. Coronado, G.C. Schatz // J. Chem. Phys. – 2003. – 119(7). – p. 3926.
23. **Grygorchuk, N.I.** Behaviour of a line of the surface plasmon resonance in metal nanoparticles[Text] / N.I. Grygorchuk, // Metallofizika i Noveishie Tekhnologii. – 2016. – 38(6). – p.717.
24. **Liz-Marzán L.M.** Reduction and stabilization of silver nanoparticles in ethanol by nonionic surfactants [Text] / L.M. Liz-Marzán, I. Lado-Touriño // Langmuir. – 1996. – 12. – p. 3585.
25. **Noël, S.** Cyclodextrin-based systems for the stabilization of metallic nanoparticles and their versatile applications in catalysis [Text] / S. Noël, B. Léger, A. Ponchel, K. Philippot, A. Denicourt-Nowicki, A. Roucoux, E. Monflier // Catal Today. – 2014. – 235. – p. 20-32.

26. **Zhu, X.-Y.** Electron transfer at molecule-metal interfaces: a two-photon photoemission study [Text] / X.-Y. Zhu // *Ann. Rev. Phys. Chem.*. – 2002. – 53. – p. 221-247.
27. **Willets, K.A.** Localized surface plasmon resonance spectroscopy and sensing [Text] / K.A. Willets, R.P. Van Duyne // *Ann. Rev. Phys. Chem.*. – 2007. – 58. – p. 267- 297.
28. **Rubish, V.M.** Rapid formation methods of arrays of randomly distributed Au and Ag nanoparticles, their morphologies and optical characteristics [Text] / V.M. Rubish, V.K. Kyrylenko, M.O. Durkot, L.I. Makar, M.M. Pop, A.A. Tarnaj, M.L. Trunov, S. Mudry, I. Shtablavyi // *Physics and Chemistry of Solid State*. – 2021. – 22(4). – p. 804.
29. **Li, D.** Welding and patterning in a flash [Text] / D. Li, Y. Xia // *Nature materials*. – 2004. – 3(11). – p. 753-754.
30. **Srituravanich, W.** Plasmonic nanolithography [Text] /W. Srituravanich, N. Fang, C. Sun, Q. Luo, X. Zhang // *Nano Letters*. – 2004. – 4(6). – p.1085-1088.
31. **Lal, S.** Nano-optics from sensing to waveguiding [Text] / S. Lal, S. Link, N.J. Halas // *Nature Photonics*. – 2007. – 1(11). – p.641 – 648.
32. **Foerster, B.** Chemical Interface Damping Depends on Electrons Reaching the Surface [Text] / Foerster B., Joplin A., Kaefer K., Celiksoy S., Link S., Sönnichsen C // *ACS Nano*. – 2017. – 11(3). – p.2886.
33. **Brongersma, M.L.** Plasmon-Induced Hot Carrier Science and Technology/ Brongersma M.L., Halas N.J., Nordlander P. // *Nat. Nanotechnol.* – 2015. – 10. – p. 25.
34. **Wu, K.** Efficient Hot-Electron transfer by a Plasmon-Induced Interfacial Charge-Transfer Transition [Text] / Wu K., Chen J., McBride J.R., Lian T. // *Science*. – 2015. – 349. – (6248): 632.
35. **Waxenegger, J.** Plasmonics Simulations with the MNPBEM Toolbox: Consideration of Substrates and Layer Structures [Text] / J.Waxenegger, A.

- Trügler, U.Hohenester // Comput. Phys. Commun. –2015. – 193. - pp.138-150.
36. **Foerster, B.** Chemical Interface Damping Depends on Electrons Reaching the Surface [Text] / B. Foerster, A. Joplin, K. Kaefer, S. Celiksoy, S. Link, C. Sönnichsen, // ACS Nano. –2017. – A11. - pp. 2886-2893.
 37. **Hoggard, A.** Using the Plasmon Linewidth to Calculate the Time and Efficiency of Electron Transfer between Gold Nanorods and Graphene [Text] / A. Hoggard, L.-Y.Wang, L. Ma, Y. Fang, G. You, J. Olson, Z. Liu, W.-S. Chang, P. M. Ajayan, S.Link, // ACS Nano. –2013. – 7 . – pp. 11209-11217.
 38. **Yorulmaz, M.** Single-Particle Absorption Spectroscopy by Photothermal Contrast [Text] / M. Yorulmaz, S.Nizzero, A. Hoggard, L. Y. Wang, Y. Y.Cai, M. N. Su , W. S.Chang, S. Link, // Nano Lett. –2015. – 15. – pp. 3041-3047.
 39. **Li, T.** Analytical Methods Based on the Light-Scattering of Plasmonic Nanoparticles at the Single Particle Level with Dark-Field Microscopy Imaging. / T. Li, X. Wu, F. Liu, N. Li // Analyst. –2017. – 142. – pp. 248-256.
 40. **Sönnichsen, C.** Drastic Reduction of Plasmon Damping in Gold Nanorods [Text] / C. Sönnichsen, T.Franzl, T.Wilk, G. von Plessen, J. Feldmann, O. Wilson, P. Mulvaney // Phys. Rev. Lett. –2002. – 88. – 077402.
 41. **Joplin, A.** Correlated Absorption and Scattering Spectroscopy of Individual PlatinumDecorated Gold Nanorods Reveals Strong Excitation Enhancement in the Nonplasmonic Metal [Text] / A. Joplin, S. A. Jebeli Hosseini , E. Sung, N. Diemler, P. J. Straney, M.Yorulmaz, W.-S.Chang, J. E. Millstone, S. Link // ACS Nano. –2017. – 11. – pp. 12346-12357.
 42. **Cai, Y.-Y.** Photoluminescence of Gold Nanorods: Purcell Effect Enhanced Emission from Hot Carriers [Text] / Y.-Y. Cai, J. G. Liu, L. J.Tauzin, D. Huang, E.Sung, H. Zhang, A .Joplin , W.-S.Chang, P. Nordlander, S. Link, // ACS Nano. –2018. – 12. – pp. 976-985.

43. **Ostovar, B.** Increased Intraband Transitions in Smaller Gold Nanorods Enhance Light Emission [Text] / B. Ostovar, Y.-Y. Cai, L. J. Tauzin, S. A. Lee, A. Ahmadvand, R. Zhang, P. Nordlander, S. Link// ACS Nano. –2020. -14. – pp. 15757-15765.
44. **Mertens, J.** How Light Is Emitted by Plasmonic Metals [Text] / J. Mertens, M.-E. Kleemann, R. Chikkaraddy, P. Narang, J. J. Baumberg, // Nano Lett. - 2017. – 17. – pp.2568-2574.
45. **Gaiduk, A.** Detection Limits in Photothermal Microscopy/ A. Gaiduk, P. V. Ruijgrok, M. Yorulmaz, M. Orrit [Text] // Chem. Sci. – 2010. – 1. – pp. 343-345.
46. **Chang, W.-S.** Enhancing the Sensitivity of Single Particle Photothermal Imaging with Thermotropic Liquid Crystals [Text] / W.-S. Chang, S. Link// J.Phys. Chem. Lett. – 2012. – 3. – pp.1393-1399.
47. **Boyer, D.** Photothermal Imaging of Nanometer-Sized Metal Particles Among Scatterers [Text] / D. Boyer, P. Tamarat, A. Maali, B. Lounis, M.Orrit, // Science. -2002. – 297. – pp. 1160-116.
48. **Novo, C.** Contributions from Radiation Damping and Surface Scattering to the Linewidth of the Longitudinal Plasmon Band of Gold Nanorods: A Single Particle [Text] / C. Novo, D. Gomez, J. Perez-Juste, Z. Zhang, H. Petrova M. Reismann, P. Mulvaney, G. V. Hartland //Study. Phys. Chem. Chem. Phys. – 2006. – 8. – pp. 3540-3546.
49. **Hövel, H.** Width of Cluster Plasmon Resonances: Bulk Dielectric Functions and Chemical Interface Damping [Text] / H. Hövel, S. Fritz, A. Hilger, U. Kreibig, M. Vollmer // Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys. – 1993. – 48. – pp. 18178-18188.
50. **Foerster, B.** Plasmon Damping Depends on the Chemical Nature of the Nanoparticle Interface [Text] / B. Foerster, V. A. Spata, E. A. Carter, C. Sönnichsen, S, Link //Sci. Adv. – 2019. – 5. - eaav0704.

51. **Zuo, T.** Rotation of Single-Molecule Emission Polarization by Plasmonic Nanorods [Text] / T. Zuo, H. J. Goldwyn, B. P. Isaacoff, D. J. Masiello, J. S. Biteen, // J. Phys. Chem. Lett. – 2019. – 10. – pp. 5047-5054.
52. **Lee, S. Y.** Effect of Linear Chain Lengths of 1- Alkanethiols on Plasmon Damping of Single Gold Bipyramids with Sharp Tips. [Text] / S. Y. Lee, J. W. Ha // Bull. Korean Chem. Soc. – 2019. – 40 . – pp. 481-482.
53. **Persson, B. N. J.** Polarizability of Small Spherical Metal Particles: Influence of the Matrix Environment[Text] / B. N. J. Persson // Surf. Sci. – 1993. – 281. – pp. 153-162.
54. **Ishida, T.** Effect of Plasmon Coupling on Quantum Efficiencies of Plasmon-Induced Charge Separation [Text] / T. Ishida, T. Tatsuma, // J. Phys. Chem. C. – 2018. – 122. – pp. 26153-26159.
55. **Sheldon, M. T.** Plasmoelectric Potentials in Metal Nanostructures. [Text] / M. T. Sheldon, J.van de Groep, A. M. Brown, A. Polman, H. A. Atwater, //Science. – 2014. – 346. – pp. 828-831. DOI: 10.1126/science.125840
56. **Govorov, A. O.** Theory of Photoinjection of Hot Plasmonic Carriers from Metal Nanostructures into Semiconductors and Surface Molecules. [Text] / A. O. Govorov, H. Zhang, Y. K. Gun'ko, // J. Phys. Chem. C. – 2013. - 117. – pp. 16616-16631.
57. **Wu, X.** Plasmon Induced Photovoltage and Charge Separation in Citrate-Stabilized Gold Nanoparticles [Text] / X. Wu, E. S. Thrall, H. Liu, M. Steigerwald, L.Brus, // J. Phys. Chem. C. – 2010. - 114. – pp. 12896-12899.
58. **Li, J.** Plasmon-Induced Resonance Energy Transfer for Solar Energy Conversion/ J. Li, S. K. Cushing, F. Meng, T. R. Senty, A. D. Bristow, N. Wu, // Nat. Photonics. – 2015. – 9. -pp. 601-607.
59. **Wu, K.** Efficient Hot-Electron Transfer by a Plasmon-Induced Interfacial Charge-Transfer Transition[Text] / Wu, K. Chen, J. McBride, J. R. Lian, T. // Science. – 2015. – 349. – pp. 632-635.
60. **Ryu, K. R.** Influence of the Preferred Orientation of Pyridine Derivatives with Donor Substituents on Chemical Interface Damping Induced in Silver-

- Coated Gold Nanorods with Different Shell Thicknesses [Text] / Ryu, K. R. Nam, D. H. Lee, S. Ha, J. W. // J. Phys. Chem. C. – 2020. – 124. – pp. 14818-14825.
61. **Therrien, A. J.** Impact of Chemical Interface Damping on Surface Plasmon Dephasing [Text] / A. J. Therrien, M. J. Kale, L. Yuan, C. Zhang, N. J. Halas, P. Christopher // Faraday Discuss. – 2019. – 214. – pp. 59-72. DOI
 62. **Liu, J. G.** Relaxation of Plasmon-Induced Hot Carriers[Text] / Liu, J. G. Zhang, H. Link, S. Nordlander, P. // ACS Photonics. – 2018. – 5. – pp. 2584-2595.
 63. **Fang, Z.** Graphene-Antenna Sandwich Photodetector [Text] / Fang, Z. Liu, Y. Wang, P. M. Ajayan, P. Nordlander, N. J. Halas, // Nano Lett. – 2012. – 12. – pp. 3808-3813
 64. **Fang, Z.** Plasmon-Induced Doping of Graphene [Text] / Z. Fang, Y. Wang, Z. Liu, A. Schlather, P. M. Ajayan, F. H. L. Koppens, P. Nordlander, N. J. Halas // ACS Nano. – 2012. – 6. – pp. 10222-10228.
 65. **Sun, G.** Practical Enhancement of Photoluminescence by Metal Nanoparticles [Text] / G. Sun, J. B. Khurgin, R. A. Soref // Appl. Phys. Lett. – 2009. – 94. – p.101103.
 66. **Tatsuma, T.** Plasmon-Induced Charge Separation: Chemistry and Wide Applications. [Text] / T. Tatsuma, H. Nishi, T. Ishida // Chem. Sci. – 2017. – 8. – pp. 3325-3337.
 67. **Jain, P. K.** Calculated Absorption and Scattering Properties of Gold Nanoparticles of Different Size, Shape, and Composition: Applications in Biological Imaging and Biomedicine. [Text] / P. K. Jain, K. S. Lee, I. H. El-Sayed, M. A. El-Sayed // J. Phys. Chem. B. – 2006. – 110. – pp. 7238-7248.
 68. **Foerster, B.** Interfacial States Cause Equal Decay of Plasmons and Hot Electrons at Gold-Metal Oxide Interfaces. [Text] / B. Foerster, M. Hartelt, S. E. Collins, M. S Aeschlimann, S. Link, C. Sönnichsen // Nano Lett. – 2020. – 20. – pp. 3338-3343.

69. **Henglein, A.** Preparation and Optical Absorption Spectra of Au-corePt-shell and Pt-coreAu-shell Colloidal Nanoparticles in Aqueous Solution. [Text] / A. Henglein // J. Phys. Chem. B. – 2000. – 104. – pp.2201-2203.
70. **Zheng, Z.** Single-Particle Study of Pt-Modified Au Nanorods for Plasmon-Enhanced Hydrogen Generation in Visible to Near-Infrared Region. [Text] / Z. Zheng, T. Tachikawa, T. Majima // J. Am. Chem. Soc. – 2014. – 136. – pp. 6870-6873.
71. **Genzel, L.** Dielectric function and plasma resonances of small metal particles [Text] / L. Genzel, T.P. Martin and U. Kreibig, // Z. Phys. B. – 1975. – 21. – pp. 339-346.
72. **Kreibig U.** Optical absorption of small metallic particles [Text] / U. Kreibig and L. Genzel // Surf. Sci. – 1985. – 156. – pp. 678-700.
73. **Charle, F.** Phys. Chem. [Text] / Charle, F. Frank and W. Schulze, Ber. Bunsenges // 88. –1984. – 350.
74. **Charlé, K.P.,** The size dependent shift of the surface plasmon absorption band of small spherical metal particles. [Text] / K.P. Charlé, W. Schulze, & B. Winter, // Z Phys D - Atoms, Molecules and Clusters. – 1989. - 12. – pp. 471–475.
75. **Kreibig, U.,** The limitation of electron mean free path in small silver particles. [Text] / Kreibig, U., Frangstein, C.V. // Z. Physik . – 1959. – 224. – pp. 307–323 (1969).
76. **Kreibig U.,** Electronic properties of small silver particles: the optical constants and their temperature dependence [Text] / U. Kreibig, //J. Phys. F 4 – 1974. – p.999.
77. **Ekardt, W.** Size-dependent photoabsorption and photoemission of small metal particles [Text] /W. Ekardt // Phys. Rev. B. – 1985. – 31. - p. 6360.
78. **Zaremba E.** Dynamic polarizability of small metal particles [Text] / E. Zaremba and B.N.J. Persson // Phys. Rev. B. – 1987. – 35. – p.596.