

А.В. КОРОТУН^{1,2}¹ Національний університет "Запорізька політехніка"

(Вул. Жуковського, 64, Запоріжжя 69011; e-mail: andko@zr.edu.ua)

² Інститут металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України

(Бул'єв. Академіка Вернадського, 36, Київ 03142)

РЕЗОНАНСНІ ОПТИЧНІ ЯВИЩА В МЕТАЛЕВИХ ГАНТЕЛЕПОДІБНИХ НАНОЧАСТИНКАХ. ПІДХІД ЕКВІВАЛЕНТНОГО СФЕРОЇДА

УДК 539

В класичному наближенні одержано вирази для діагональних компонент тензора добротності, підсилення локальних електричних полів та поляризованості, а також перерізів поглинання, розсіювання та екстинкції для металевих гантелеподібних наночастинок. Для побудови аналітичної теорії використано підхід еквівалентного сфероїда. Наведено результати розрахунків вказаних оптичних характеристик для гантелеподібних наночастинок різних розмірів і різних матеріалів. Проаналізовано вплив зміни ефективного аспектного відношення на еволюцію частотних залежностей досліджуваних оптичних характеристик. Показано доцільність використання гантелеподібних наночастинок із малим аспектним відношенням в наномедицині та в оптичних високочастотних резонаторах із малим аспектним відношенням.

Ключові слова: гантелеподібна наночастинка, тензори поляризованості, підсилення полів, добротності, перерізи поглинання, розсіювання та екстинкції, підхід еквівалентного сфероїда, ефективне аспектне відношення, поверхневий плазмонний резонанс.

1. Вступ

Металеві наночастинок, особливо частинки благородних металів є важливими завдяки їх надзвичайній ефективності при поглинанні та розсіюванні світла. Ці явища пояснюються колективними коливаннями електронів провідності поблизу поверхні металу при їх збудженні світлом певної частоти [1]. Оптичні властивості металевих наночастинок, зокрема осесиметричних, застосовуються в мікрота оптоелектроніці [2, 3], біомедицинській візуалізації [2, 4–6], сенсорах на поверхневому плазмонному резонансі [7, 8] та каталізі. Відомо, що розмір і форма наноструктур суттєво впливають на їхні оптичні властивості [9–11]. Так, в роботах [12–21] встановлено, що форма наночастинок суттєво впливає на частотні залежності перерізів погли-

нання і розсіювання світла несферичними металевими наночастинок, а такі їхні характеристики як оптична провідність, поляризованість та швидкість релаксації є діагональними тензорами другого рангу. Через морфологічну залежність оптичних властивостей наночастинок, контроль їхньої форми та розміру перебуває в центрі уваги багатьох досліджень. Для отримання металевих осесиметричних наночастинок використовуються різні методи, включно з електрохімічним осадженням на твердих шаблонах, [22], електрохімічний синтез у розчинах [9, 23], фотохімічний синтез [23], та мокрий хімічний синтез [24].

Причиною інтересу до практичного використання стрижнеподібних наноструктур плазмонних металів є те, що їхні оптоелектронні властивості можна налаштувати в широкому діапазоні – від видимої до ближньої інфрачервоної області, контролюючи співвідношення сторін (аспектне відношення) [17–21], кристалічність та їхнє оточення в колоїдному розчині. Наприклад, модифікація торцевої частини нанострижнів може призвести до зсуву до 100 нм для поздовжнього поверхневого плазмонного резонансу [25]. Крім того, хімічні речови-

Цитування: Коротун А.В. Резонансні оптичні явища в металевих гантелеподібних наночастинок. Підхід еквівалентного сфероїда. *Укр. фіз. журн.* **70**, № 10, 736 (2025).

© Видавець ВД "Академперіодика" НАН України, 2025. Стаття опублікована за умовами відкритого доступу за ліцензією CC BY-NC-ND (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

ни, адсорбовані на поверхні нанострижнів, виявляють підсилене поверхню комбінаційне розсіювання (SERS) через взаємодію поверхневих плазмонів із електронними станами молекул внаслідок фотозбудження [24, 26]. Осесиметричні частинки благородних металів, що мають форму гантелі, кістки та літери “фі”, є важливим класом наноструктур, оскільки є кандидатами для використання у наномедицині, зокрема, в онкології під час фототермічної терапії злоякісних новоутворень [27].

Гантелеподібні наночастинок плазмонних металів можна синтезувати одним із декількох способів [25, 28–30], деякі з яких майже ідентичні способам синтезу нанострижнів, і в результаті кінцевий розмір та форма частинок залежать від часових інтервалів ключових етапів синтезу [25, 30]. Будову осесиметричних частинок досліджено в роботах [31, 32]. Цікаво, що бічні грані відрізняються від граней поблизу кінчиків нанострижнів, які мають вищий показник заломлення (тобто мають вищу енергію й утворюють більш відкриту структуру), ніж бічні грані [25, 30–32]. Области з вищим показником заломлення здатні зростати швидше, ніж бічні поверхні нанострижня, і за належних умов синтезу з високою ймовірністю утворюються гантелеподібні частинки. В цих роботах також показано, що загальний вигляд спектральних профілів колоїдних гантелеподібних частинок досить схожий на профіль колоїдних нанострижнів; однак утворення сферичних торців викликає червоний зсув у поперечному та поздовжньому локалізованому поверхневому плазмонному резонансі [25].

В роботах [33–35] досліджено оптичні ефекти в золотих гантелеподібних наночастинках, покритих сріблом, і показано, що золоті гантелі можуть збиратися в багаточастинкові структури завдяки ефектам стеричного перешкоджання. В зазначених роботах також встановлено, що гантелеподібні наночастинок мають тенденцію зчіплюватися одна з одною, на відміну від шиккування в нанострижнях. Такі конфігурації гантелеподібних наночастинок повинні виявляти цікаву оптичну поведінку, таку як гібридизація мод, виникнення гарячих точок та високорухливих плазмонних піків.

Проте, перш, ніж вивчати оптичні властивості збірок гантелеподібних наночастинок, потрібно дослідити властивості окремих частинок. Тому дослідження оптичних властивостей поодино-

ких гантелеподібних наночастинок є актуальною задачею.

2. Основні співвідношення

2.1. Постановка задачі

Нехай металева нанорозмірна гантелеподібна частинка міститься в діелектричному середовищі з проникністю ϵ_m (рис. 1). Оптичні властивості такої наночастинок описуватимемо за допомогою підходу еквівалентного сфероїда [18, 19, 21, 36], причому для досліджуваних об’єктів еквівалентним буде витягнутий сфероїд. Отже, співвідношення для діагональних компонентів тензора поляризованості матиме такий саме вигляд, як і для сфероїдальної наночастинок

$$\alpha_{\perp(\parallel)}(\omega) = V \frac{\epsilon^{\perp(\parallel)}(\omega) - \epsilon_m}{\epsilon_m + \mathcal{L}_{\perp(\parallel)}[\epsilon^{\perp(\parallel)}(\omega) - \epsilon_m]}, \quad (1)$$

де V – об’єм частинки; $\mathcal{L}_{\perp(\parallel)}$ – фактори деполіризації сфероїда, а діагональні компоненти тензора діелектричної проникності матеріалу наночастинок

$$\epsilon^{\perp(\parallel)}(\omega) = \epsilon^\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\gamma_{\text{eff}}^{\perp(\parallel)})}. \quad (2)$$

У формулі (2) ϵ^∞ – компонента, що описує внесок йонного остову; $\omega_p = \sqrt{e^2 n_e / \epsilon_0 m^*}$ – плазмова частота, n_e – концентрація електронів провідності, m^* – ефективна маса електронів, ϵ_0 – електрична стала, а діагональні компоненти тензора ефективної швидкості релаксації

$$\gamma_{\text{eff}}^{\perp(\parallel)} = \gamma_{\text{bulk}} + \gamma_s^{\perp(\parallel)} + \gamma_{\text{rad}}^{\perp(\parallel)}, \quad (3)$$

де $\gamma_{\text{bulk}} = \text{const}$ – швидкість об’ємної релаксації, а діагональні компоненти тензора швидкостей по-

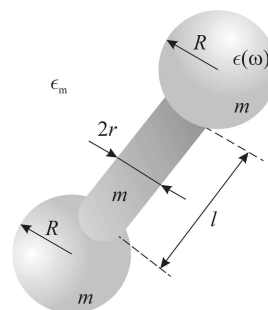


Рис. 1. Геометрія задачі

верхньої релаксації та радіаційного загасання

$$\gamma_s^\perp = \frac{9}{16} \frac{\mathcal{L}_\perp}{\epsilon_m + \mathcal{L}_\perp (1 - \epsilon_m)} \left(\frac{\omega_p}{\omega}\right)^2 \frac{v_F}{\ell_\perp} \mathcal{F}_\perp(\varrho_{\text{eff}}), \quad (4)$$

$$\gamma_s^\parallel = \frac{9}{16} \frac{\mathcal{L}_\parallel}{\epsilon_m + \mathcal{L}_\parallel (1 - \epsilon_m)} \left(\frac{\omega_p}{\omega}\right)^2 \frac{v_F}{\ell_\parallel} \mathcal{F}_\parallel(\varrho_{\text{eff}}), \quad (5)$$

$$\gamma_{\text{rad}}^\perp = \frac{9V}{256\pi} \frac{\mathcal{L}_\perp}{\sqrt{\epsilon_m \left[\epsilon^\infty + \left(\frac{1}{\mathcal{L}_\perp} - 1\right) \epsilon_m \right]}} \times \left(\frac{\omega_p}{c}\right)^3 \left(\frac{\omega_p}{\omega}\right)^2 \frac{v_F}{\ell_\perp} \mathcal{F}_\perp(\varrho_{\text{eff}}), \quad (6)$$

$$\gamma_{\text{rad}}^\parallel = \frac{9V}{128\pi} \frac{\mathcal{L}_\parallel}{\sqrt{\epsilon_m \left[\epsilon^\infty + \left(\frac{1}{\mathcal{L}_\parallel} - 1\right) \epsilon_m \right]}} \times \left(\frac{\omega_p}{c}\right)^3 \left(\frac{\omega_p}{\omega}\right)^2 \frac{v_F}{\ell_\parallel} \mathcal{F}_\parallel(\varrho_{\text{eff}}). \quad (7)$$

У формулах (4)–(7): c – швидкість світла; v_F – ферміївська швидкість електронів; $\ell_{\perp(\parallel)}$ – ефективні довжини поперечного (поздовжнього) вільного пробігу електронів; $\mathcal{F}_{\perp(\parallel)}(\varrho_{\text{eff}})$ – розмірнозалежні функції для витягнутого сфероїда [18]

$$\mathcal{F}_\perp(\varrho_{\text{eff}}) = (1 - \varrho_{\text{eff}}^2)^{-3/2} \times \left\{ 2 \left(\frac{3}{4} - \varrho_{\text{eff}}^2 \right) \left(\frac{\pi}{2} - \arcsin \varrho_{\text{eff}} \right) + \varrho_{\text{eff}} (3/2 - \varrho_{\text{eff}}^2) \sqrt{1 - \varrho_{\text{eff}}^2} \right\}, \quad (8)$$

$$\mathcal{F}_\parallel(\varrho_{\text{eff}}) = (1 - \varrho_{\text{eff}}^2)^{-3/2} \times \left\{ \frac{\pi}{2} - \arcsin \varrho_{\text{eff}} + \varrho_{\text{eff}} (1 - 2\varrho_{\text{eff}}^2) \sqrt{1 - \varrho_{\text{eff}}^2} \right\}, \quad (9)$$

де ϱ_{eff} – ефективне аспектне відношення, зв'язок якого з розмірами гантелеподібної наночастинки буде отримано нижче.

Залежності факторів деполаризації від ефективного аспектного відношення мають вигляд [18, 19]:

$$\mathcal{L}_\parallel = \frac{\varrho_{\text{eff}}^2}{2(1 - \varrho_{\text{eff}}^2)^{3/2}} \times \left(\ln \frac{1 + \sqrt{1 - \varrho_{\text{eff}}^2}}{1 - \sqrt{1 - \varrho_{\text{eff}}^2}} - 2\sqrt{1 - \varrho_{\text{eff}}^2} \right), \quad (10)$$

$$\mathcal{L}_\perp = \frac{1}{2} - \frac{\varrho_{\text{eff}}^2}{4(1 - \varrho_{\text{eff}}^2)^{3/2}} \times \left(\ln \frac{1 + \sqrt{1 - \varrho_{\text{eff}}^2}}{1 - \sqrt{1 - \varrho_{\text{eff}}^2}} - 2\sqrt{1 - \varrho_{\text{eff}}^2} \right). \quad (11)$$

2.2. Ефективне аспектне відношення

Перш ніж перейти до отримання виразів для ефективного аспектного відношення та ефективних довжин вільного пробігу електронів, зробимо одне важливе зауваження. На відміну від інших осесиметричних наночастинок (циліндрів, сфероциліндрів, дисків), гантелеподібні частинки характеризуються трьома геометричними параметрами: радіусом сферичної частини R , довжиною l і радіусом основи циліндричної частини r . Крім того, маси цих частин гантелеподібної наночастинки можуть бути різними. Всі вказані обставини роблять неможливим безпосереднє застосування підходу еквівалентного сфероїда.

Тому розглянемо такі гантелеподібні наночастинки, в яких маси сферичної та циліндричної частин однакові. Отже, однаковими будуть і об'єми вказаних частин. Звідси радіус сферичної частини гантелеподібної наночастинки

$$R = \sqrt[3]{\frac{3}{4} r^2 l}. \quad (12)$$

Оскільки, згідно з концепцією підходу еквівалентного сфероїда, ефективне аспектне відношення знаходиться з умови рівності відношень осьових моментів інерції гантелеподібної частинки й витягнутого сфероїда, знайдемо відповідні моменти інерції для гантелеподібної наночастинки відносно осі, що співпадає з віссю циліндричної частини та перпендикулярної до неї осі, яка проходить через центр мас частинки

$$I_z^G = m \left(\frac{r^2}{2} + \frac{4}{5} R^2 \right), \quad (13)$$

$$I_x^G = m \left[\frac{3r^2 + l^2}{12} + 2 \left(\frac{2}{5} R^2 + \left(\frac{l}{2} + R \right)^2 \right) \right]; \quad (14)$$

для еквівалентного витягнутого сфероїда

$$I_z^{\text{cФ}} = \frac{2}{5} m b^2, \quad (15)$$

$$I_x^{\text{cФ}} = \frac{1}{5} m (a^2 + b^2). \quad (16)$$

Відношення осьових моментів інерції:

- еквівалентного витягнутого сфероїда

$$\frac{I_x^{\text{cФ}}}{I_z^{\text{cФ}}} = \frac{1}{2\varrho_{\text{eff}}^2} + \frac{1}{2}, \quad (17)$$

де $\varrho_{\text{eff}} = \frac{b}{a}$ ефективне аспектне відношення;

• гантелеподібної наночастинки з урахуванням (12)

$$\frac{\Gamma_x}{\Gamma_z} = \mathbf{H}(\varrho), \quad (18)$$

де

$$\begin{aligned} \mathbf{H}(\varrho) &= \\ &= \frac{\frac{1}{12}(3\varrho^2 + 1) + 2 \left[\frac{2}{5} \left(\frac{3}{4} \varrho^2 \right)^{2/3} + \left(1 + \left(\frac{3}{4} \varrho^2 \right)^{1/3} \right)^2 \right]}{\frac{\varrho^2}{2} + \frac{4}{5} \left(\frac{3}{4} \varrho^2 \right)^{2/3}}, \end{aligned} \quad (19)$$

а $\varrho = r/l$.

Прирівнюючи вирази (17) і (18), матимемо

$$\varrho_{\text{eff}} = \frac{1}{\sqrt{2\mathbf{H}(\varrho) - 1}}. \quad (20)$$

2.3. Ефективні довжини вільного пробігу електронів

Поперечні (поздовжні) ефективні довжини вільного пробігу електронів:

• для витягнутого сфероїда:

$$\ell_{\parallel} = 2a, \quad \ell_{\perp} = 2b \quad (21)$$

• для гантелеподібної наночастинки

$$\ell_{\parallel} = l + 4R,$$

$$\ell_{\perp} = \begin{cases} 2R, & \ell_{\parallel} \in (0, 2R) \cup (2R + l, 4R + l); \\ 2r, & \ell_{\parallel} \in (2R, l + 2R), \end{cases}$$

або з урахуванням співвідношення (12)

$$\ell_{\parallel} = l + 4\sqrt[3]{\frac{3}{4}r^2l},$$

$$\ell_{\perp} = \begin{cases} 2\sqrt[3]{\frac{3}{4}r^2l}, & \ell_{\parallel} \in \left(0, 2\sqrt[3]{\frac{3}{4}r^2l} \right) \cup \\ \cup \left(2\sqrt[3]{\frac{3}{4}r^2l} + l, 4\sqrt[3]{\frac{3}{4}r^2l} + l \right); \\ 2r, & \ell_{\parallel} \in \left(2\sqrt[3]{\frac{3}{4}r^2l}, l + 2\sqrt[3]{\frac{3}{4}r^2l} \right). \end{cases} \quad (22)$$

2.4. Переріз екстинкції, тензори добротності та підсилення полів

Як відомо, вимірюваною оптичною характеристикою металевих наночастинок різної форми є переріз екстинкції [37]

$$C_{\text{ext}} = C_{\text{abs}} + C_{\text{sca}}, \quad (23)$$

де перерізи поглинання C_{abs} та розсіювання C_{sca} визначаються співвідношеннями

$$C_{\text{abs}} = \frac{\omega\sqrt{\epsilon_m}}{c} \text{Im} \left(\frac{2}{3}\alpha_{\perp} + \frac{1}{3}\alpha_{\parallel} \right); \quad (24)$$

$$C_{\text{sca}} = \frac{\omega^4\epsilon_m^2}{6\pi c^4} \left(\frac{2}{3}|\alpha_{\perp}|^2 + \frac{1}{3}|\alpha_{\parallel}|^2 \right). \quad (25)$$

Важливими для практичних застосувань металевих наночастинок є такі оптичні характеристики як підсилення полів і добротність. Внаслідок того, що в гантелеподібних частинок немає сферичної симетрії, але є осьова симетрія, вказані характеристики будуть діагональними тензорами другого рангу

$$\mathcal{G} = \begin{pmatrix} \mathcal{G}_{\perp} & 0 & 0 \\ 0 & \mathcal{G}_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & \mathcal{G}_{\parallel} \end{pmatrix}, \quad \mathcal{Q} = \begin{pmatrix} Q_{\perp} & 0 & 0 \\ 0 & Q_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & Q_{\parallel} \end{pmatrix}. \quad (26)$$

Оскільки добре відомим є факт переважаючої ролі ефектів, пов'язаних із напрямком уздовж більшого розміру наночастинки (наприклад, широким використанням саме поздовжнього поверхневого плазмонного резонансу осесиметричних наночастинок різної форми), то цікавим є перш за все дослідження частотних залежностей поздовжніх компонент тензорів підсилення полів та добротності. Отже, запишемо співвідношення для цих компонент:

$$\mathcal{G}_{\parallel} = \left| \frac{\epsilon^{\parallel}(\omega)}{\mathcal{L}_{\parallel}\epsilon^{\parallel}(\omega) + (1 - \mathcal{L}_{\parallel})\epsilon_m} \right|^2, \quad (27)$$

$$Q_{\parallel} = \frac{\omega}{2\text{Im}\epsilon^{\parallel}(\omega)} \frac{d}{d\omega} \left[\text{Re}\epsilon^{\parallel}(\omega) \right]. \quad (28)$$

Використовуючи вираз (2), співвідношення (28) можна переписати у вигляді

$$Q_{\parallel} = \frac{\omega_p^2}{\gamma_{\text{eff}}^{\parallel}(\omega^2 + \gamma_{\text{eff}}^{\parallel 2})} \left[\omega + \gamma_{\text{eff}}^{\parallel} \frac{d\gamma_{\text{eff}}^{\parallel}}{d\omega} \right], \quad (29)$$

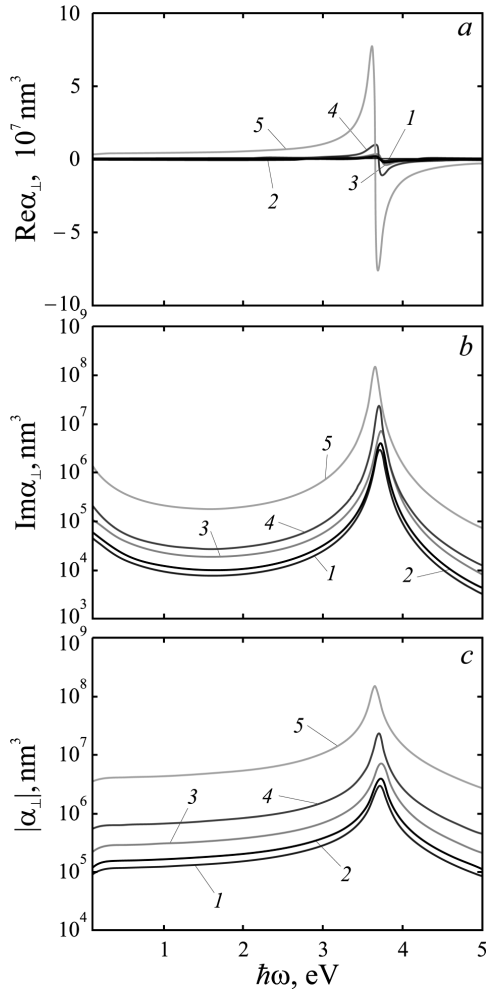


Рис. 2. Частотні залежності дійсної (а) та уявної частин (b), а також модуля (c) поперечної компоненти тензора поляризованості гантелеподібної наночастинки Ag у тефлоні за різних розмірів: 1 – r = 10 нм, l = 60 нм; 2 – r = 10 нм, l = 80 нм; 3 – r = 10 нм, l = 150 нм; 4 – r = 20 нм, l = 80 нм; 5 – r = 50 нм, l = 80 нм

Таблиця 1. Параметри металів
(див., наприклад, [19, 21])

Метал	Параметр				
	z	r _s /a ₀	m*/m _e	ε [∞]	γ _{bulk} , 10 ¹³ с ⁻¹
Pd	2	4,00	0,37	2,52	13,9
Pt	2	3,27	0,54	4,42	10,52
Ag	1	3,02	0,96	3,70	2,50
Au	1	3,01	0,99	9,84	3,45
Cu	1	2,11	1,49	12,03	3,70

де

$$\frac{d\gamma_{\text{eff}}^{\parallel}}{d\omega} = -\frac{2\mathcal{K}_{\parallel}}{\omega^3}, \quad (30)$$

а

$$\mathcal{K}_{\parallel} = \frac{9}{32} \mathcal{L}_{\parallel} \omega_p^2 \frac{v_F}{\ell_{\parallel}} \mathcal{F}_{\parallel}(\varrho_{\text{eff}}) \times \left\{ \frac{1}{\epsilon_m + \mathcal{L}_{\parallel}(1 - \epsilon_m)} + \frac{V(\frac{\omega_p}{c})^3}{4\sqrt{\epsilon_m} [\epsilon^{\infty} + (\frac{1}{\mathcal{L}_{\parallel}} - 1) \epsilon_m]} \right\}. \quad (31)$$

Надалі для проведення розрахунків будемо використовувати співвідношення (1), (23), (27) і (29), з урахуванням виразів (2)–(11), (20)–(22), (24), (25), (30) і (31).

3. Результати розрахунків та їх обговорення

Розрахунки проводилися для гантелеподібних наночастинок різних металів і різних розмірів, розташованих у тефлоні (ε_m = 2,3). Параметри металів, необхідні для розрахунків, наведено в табл. 1.

На рис. 2 і 3 наведено частотні залежності дійсних та уявних частин, а також модулів діагональних компонент тензора поляризованості гантелеподібних частинок Ag. Як і у випадку наночастинок інших форм функції Re α_{⊥(∥)}(ω) є знакозмінними (рис. 2, а і 3, а), тоді як Im α_{⊥(∥)}(ω) завжди додатні (рис. 2, b і 3, b). Відмітимо, що оскільки Re α_{⊥(∥)} ~ Im α_{⊥(∥)}, то обидві ці складові дають приблизно однаковий внесок у |α_{⊥(∥)}| (рис. 2, c і 3, c). Крім того, розрахунки показали, що Re α_∥ ≫ ≫ Re α_⊥, Im α_∥ ≫ Im α_⊥, а, відповідно, і |α_∥| ≫ ≫ |α_⊥|. У зв'язку з цим основний внесок у перерізи поглинання, розсіювання та екстинкції дають дійсна й уявна частини та модуль поздовжньої компоненти поляризованості. Зауважимо, що максимуми уявних частин, які відповідають поздовжнім і поперечним поверхневим плазмонним резонансам, розташовані в різних спектральних діапазонах. Так, частоти поперечних резонансів лежать у ближній ультрафіолетовій частині спектра, тоді як частоти поздовжніх резонансів – у видимій (оптичній) та в ближній інфрачервоній областях (рис. 2, b і 3, b). Стосовно зсувів max {Im α_{⊥(∥)}} при зміні аспектного відношення (зміні довжини

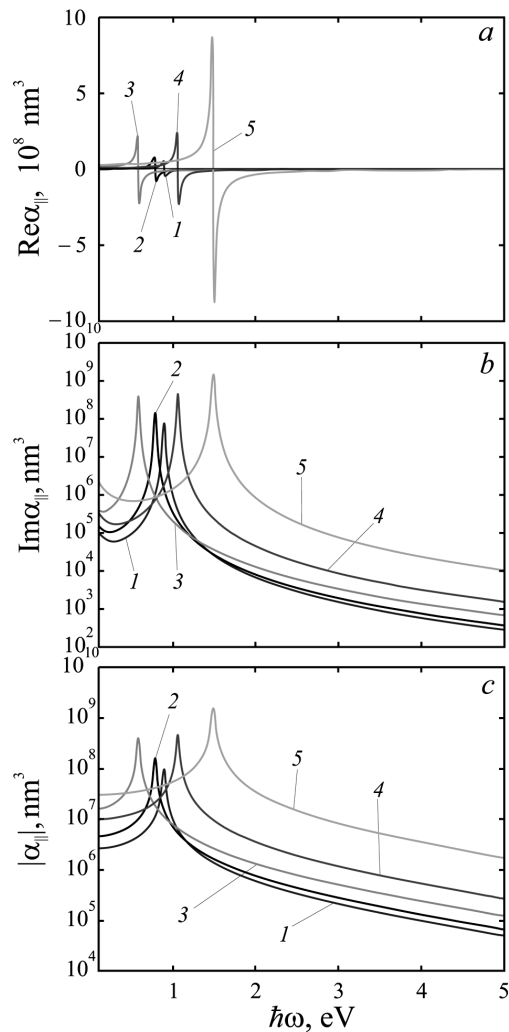


Рис. 3. Частотні залежності дійсної (а) та уявної частин (b), а також модуля (с) поздовжньої компоненти тензора поляризованості гантелеподібних наночастинок Ag у тефлоні за різних розмірів: 1 – $r = 10$ нм, $l = 60$ нм; 2 – $r = 10$ нм, $l = 80$ нм; 3 – $r = 10$ нм, $l = 150$ нм; 4 – $r = 20$ нм, $l = 80$ нм; 5 – $r = 50$ нм, $l = 80$ нм

наночастинок та радіуса поперечного перерізу циліндричної частинки) відзначимо, що збільшення аспектного відношення в послідовностях кривих $3 \rightarrow 2 \rightarrow 1$ і $2 \rightarrow 4 \rightarrow 5$ має наслідком незначний “червоний” зсув $\{\text{Im}\alpha_{\perp}\}$ і більш суттєвий “блакитний” зсув $\{\text{Im}\alpha_{\parallel}\}$, тобто “притягання” максимумів.

Частотні залежності перерізів поглинання, розсіювання та екстинкції наведено на рис. 4. Результати розрахунків вказують на те, що, на відміну

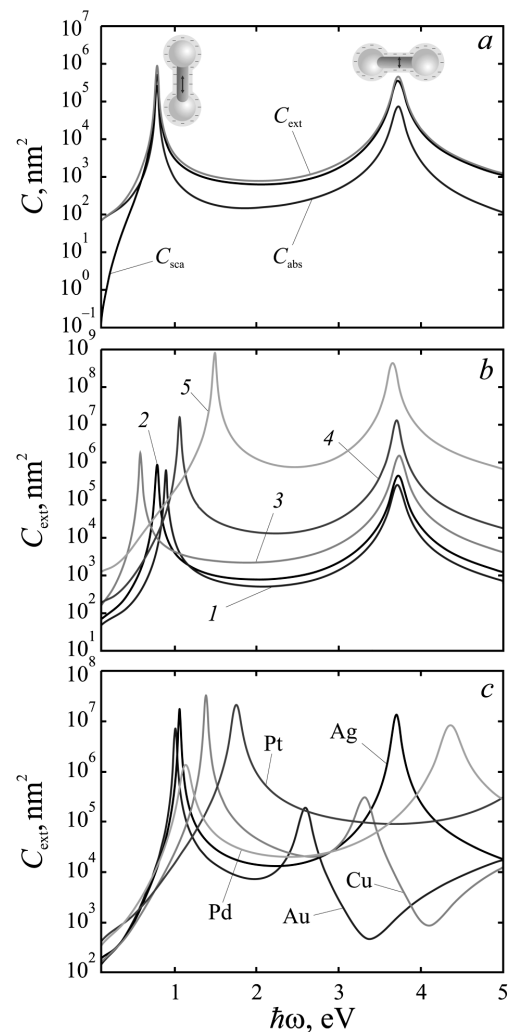


Рис. 4. Частотні залежності перерізів поглинання, розсіювання та екстинкції для гантелеподібних металевих наночастинок у тефлоні: а – порівняння їхнього внеску (частинки Ag з $r = 10$ нм, $l = 80$ нм); б – перерізи екстинкції за різних розмірів гантелеподібних наночастинок Ag (1 – $r = 10$ нм, $l = 60$ нм; 2 – $r = 10$ нм, $l = 80$ нм; 3 – $r = 10$ нм, $l = 150$ нм; 4 – $r = 20$ нм, $l = 80$ нм; 5 – $r = 50$ нм, $l = 80$ нм); с – перерізи екстинкції гантелеподібних наночастинок різних металів ($r = 10$ нм, $l = 80$ нм)

від наночастинок іншої геометрії, для гантелеподібних наночастинок переріз розсіювання на порядок перевищує переріз поглинання в оптичному діапазоні спектра, отже, і втрати на розсіювання також на порядок перевищують втрати на нагрівання (рис. 4, а). У свою чергу, збільшення ефективного аспектного відношення має наслідком змен-

шення відстані між максимумами перерізу екстинкції – “притягання” максимумів (рис. 4, *b*). Оскільки ці максимуми відповідають частотам поперечного і поздовжнього поверхневих плазмонних резонансів, то зі збільшенням ефективного аспектного відношення різниці резонансних частот змен-

Таблиця 2. Частоти поперечного ω_{sp}^{\perp} і поздовжнього ω_{sp}^{\parallel} поверхневих плазмонних резонансів та їх розщеплення $\Delta\omega_{sp}$ для гантелеподібних наночастинок різних металів у тефлоні за різних значень аспектного відношення

Метал	ϱ_{eff}	ω_{sp}^{\perp} , eВ	ω_{sp}^{\parallel} , eВ	$\Delta\omega_{sp}$, eВ
Au	0,1	2,593	0,825	1,769
	0,2	2,575	1,299	1,276
	0,3	2,553	1,612	0,941
	0,4	2,529	1,830	0,699
	0,5	2,505	1,989	0,516
	0,6	2,481	2,109	0,372
	0,7	2,457	2,202	0,255
	0,8	2,433	2,277	0,157
	0,9	2,410	2,337	0,073
Ag	0,1	3,712	0,855	2,857
	0,2	3,660	1,404	2,256
	0,3	3,599	1,814	1,758
	0,4	3,536	2,136	1,400
	0,5	3,473	2,394	1,078
	0,6	3,410	2,608	0,803
	0,7	3,350	2,786	0,564
	0,8	3,292	2,938	0,354
	0,9	3,235	3,068	0,167
Cu	0,1	3,317	1,135	2,182
	0,2	3,297	1,765	1,532
	0,3	3,273	2,165	1,108
	0,4	3,247	2,436	0,812
	0,5	3,221	2,628	0,593
	0,6	3,194	2,770	0,424
	0,7	3,168	2,879	0,289
	0,8	3,141	2,640	0,177
	0,9	3,115	3,033	0,082
Pt	0,1	5,833	1,415	4,418
	0,2	5,759	2,313	3,446
	0,3	5,673	2,979	2,701
	0,4	5,583	3,480	2,013
	0,5	5,492	3,884	1,609
	0,6	5,403	4,211	1,192
	0,7	5,316	4,482	0,834
	0,8	5,231	4,709	0,521
	0,9	5,149	4,903	0,246

шується. Вказаний факт підтверджується чисельними розрахунками резонансних частот $\omega_{sp}^{\perp(\parallel)}$ для різних металів за різних значень ϱ_{eff} (табл. 2).

Стосовно ширини резонансних піків перерізу екстинкції, які визначаються відповідними ефективними швидкостями релаксації відмітимо таке. За малих значень ефективного аспектного відно-

Таблиця 3. Розраховані значення поперечної $\gamma_{\text{eff}}^{\perp}$ та поздовжньої $\gamma_{\text{eff}}^{\parallel}$ ефективних швидкостей релаксації для гантелеподібних наночастинок різних металів у тефлоні за різних значень аспектного відношення

Метал	ϱ_{eff}	$\gamma_{\text{eff}}^{\perp}$, eВ	$\gamma_{\text{eff}}^{\parallel}$, eВ
Au	0,1	1,315	0,030
	0,2	0,152	0,028
	0,3	0,103	0,030
	0,4	0,096	0,036
	0,5	0,114	0,052
	0,6	0,158	0,086
	0,7	0,233	0,150
	0,8	0,346	0,264
	0,9	0,507	0,452
Ag	0,1	0,679	0,024
	0,2	0,085	0,022
	0,3	0,062	0,023
	0,4	0,063	0,028
	0,5	0,081	0,042
	0,6	0,118	0,071
	0,7	0,179	0,124
	0,8	0,270	0,216
	0,9	0,401	0,367
Cu	0,1	1,476	0,032
	0,2	0,178	0,031
	0,3	0,138	0,036
	0,4	0,159	0,054
	0,5	0,232	0,098
	0,6	0,364	0,190
	0,7	0,576	0,365
	0,8	0,889	0,675
	0,9	1,332	1,188
Pt	0,1	1,622	0,084
	0,2	0,258	0,085
	0,3	0,260	0,103
	0,4	0,369	0,162
	0,5	0,598	0,300
	0,6	0,992	0,583
	0,7	1,609	1,108
	0,8	2,523	2,016
	0,9	3,823	3,497

шення $\gamma_{\text{eff}}^{\perp} \gg \gamma_{\text{eff}}^{\parallel}$, а зі збільшенням ефективного аспектного відношення $\gamma_{\text{eff}}^{\perp}$ і $\gamma_{\text{eff}}^{\parallel}$ зростають і значення $\gamma_{\text{eff}}^{\parallel}$ наближаються до $\gamma_{\text{eff}}^{\perp}$ (табл. 3). Це пов'язано з тим, що за малих ρ_{eff} малим буде і відношення r/l , а, отже, зіткнення електронів, що рухаються в радіальному напрямку, з поверхнею відбуватимуться частіше, і поперечна компонента тензора швидкості поверхневої релаксації буде великою. Таким чином, і ширина максимуму, який відповідає поперечному поверхневому плазмонному резонансу, також буде великою. Крім того, в інтервалі $0,1 < \rho_{\text{eff}} < 0,2$ вказані величини мають мінімум. Проте, якщо $\min \{\gamma_{\text{eff}}^{\parallel}\}$ є ледь помітним, а для наночастинок Pt його взагалі немає, то $\min \{\gamma_{\text{eff}}^{\perp}\}$ є глибоким.

Частотні залежності перерізів екстинкції для гантелеподібних наночастинок однакового розміру і різних металів якісно подібні (відповідні криві мають два максимуми), а положення максимумів (значення частот поздовжнього і поперечного поверхневих плазмонних резонансів) і відстань між ними визначаються оптичними властивостями конкретного металу (рис. 4, c).

На рис. 5 продемонстровано частотні залежності поздовжньої компоненти тензора підсилення полів. Порівняння таких залежностей для сферіодальних та гантелеподібних частинок однакового об'єму (рис. 5, a) свідчить про якісну подібність результатів, проте кількісно вони суттєво відрізняються в ближній інфрачервоній області спектра (зокрема, це стосується спектрального положення $\max \{G_{\parallel}\}$). Таким чином, ототожнення оптичних властивостей гантелеподібної та сферіодальної наночастинок однакового об'єму є можливим лише в частотних областях, де немає максимумів оптичних характеристик. Відмітимо, що це не є особливістю саме гантелеподібних наночастинок, оскільки в роботі [18] встановлено, що положення поздовжнього поверхневого плазмонного резонансу для циліндрів, сфероциліндрів і витягнутих сфероїдів однакового об'єму залежить від геометрії наночастинок. Характер і послідовність розташування кривих частотних залежностей поздовжньої компоненти тензора підсилення електричних полів для гантелеподібних наночастинок з різними ефективними аспектними відношеннями (рис. 5, b) такі самі, як і в кривих частотних залежностей уявної частини поздовжньої компоненти тензора по-

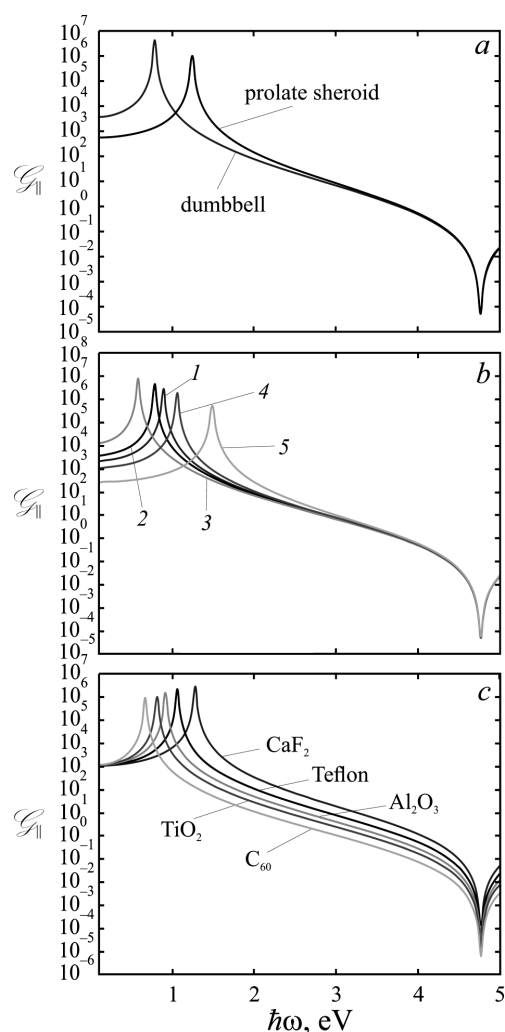


Рис. 5. Частотні залежності поздовжньої компоненти тензора підсилення полів в околі подовжених наночастинок Ag: a – порівняння результатів для гантелеподібної і сферіодальної наночастинок однакового об'єму в тefлоні; b – гантелеподібні наночастинок різного розміру в тefлоні (1 – $r = 10$ нм, $l = 60$ нм; 2 – $r = 10$ нм, $l = 80$ нм; 3 – $r = 10$ нм, $l = 150$ нм; 4 – $r = 20$ нм, $l = 80$ нм; 5 – $r = 50$ нм, $l = 80$ нм); c – гантелеподібні наночастинок в різних середовищах ($r = 10$ нм, $l = 80$ нм)

ляризовності, а максимальні величини підсилення (що відповідають частотам поздовжніх поверхневих плазмонних резонансів) є досить суттєвими (10^6 – 10^7). У свою чергу, у випадку гантелеподібної наночастинок Ag у різних діелектриках має місце “блакитний” зсув $\max \{G_{\parallel}\}$ зі збільшенням проникності навколишнього середовища – ряд ді-

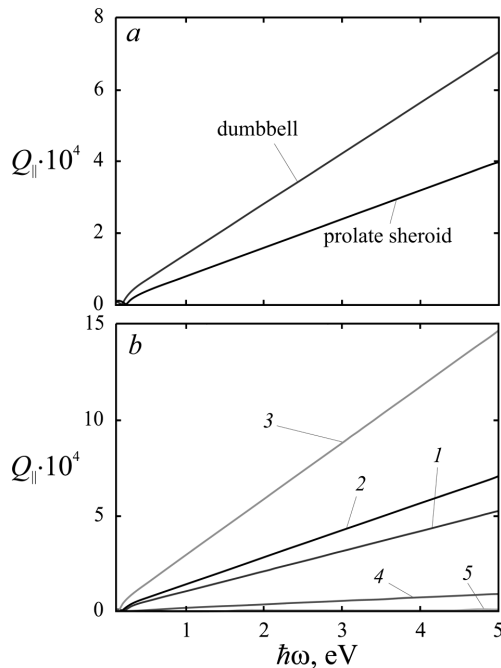


Рис. 6. Частотні залежності поздовжньої компоненти тензора добротності подовжених наночастинок Ag: *a* – порівняння результатів для гантелеподібної і сфероїдальної наночастинок однакового об’єму в тефлоні; *b* – гантелеподібні наночастинок різного розміру в тефлоні (1 – $r = 10$ нм, $l = 60$ нм; 2 – $r = 10$ нм, $l = 80$ нм; 3 – $r = 10$ нм, $l = 150$ нм; 4 – $r = 20$ нм, $l = 80$ нм; 5 – $r = 50$ нм, $l = 80$ нм)

електриків $\text{CaF}_2 \rightarrow \text{Teflon} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{TiO}_2 \rightarrow \text{C}_{60}$ (рис. 5, с).

Частотні залежності поздовжньої компоненти тензора добротності зображено на рис. 6. Результати розрахунків свідчать про те, що поздовжня компонента тензора добротності гантелеподібної наночастинок в усьому досліджуваному спектральному інтервалі більше, ніж у витягнутої сфероїдальної частинки, а, отже, гантелеподібна частинка має більша перспектив для застосування як оптичних резонаторів (рис. 6, *a*). Серед гантелеподібних наночастинок із різним ефективним аспектним відношенням найбільшою поздовжня компонента тензора добротності буде для частинки із найменшим ефективним аспектним відношенням (рис. 6, *b*).

4. Висновки

У межах підходу еквівалентного сфероїда отримано співвідношення для діагональних компонент

тензорів поляризації, підсилення полів та добротності, а також перерізів поглинання, розсіювання та екстинкції для металевих наночастинок гантелеподібної форми.

Показано, що максимуми оптичних характеристик гантелеподібних наночастинок, які відповідають поздовжньому та поперечному поверхневим плазмонним резонансам, значно рознесені за спектром, що суттєво полегшує використання поздовжнього резонансу, зокрема, в наномедицині, оскільки цей резонанс потрапляє в одне з біологічних вікон прозорості.

Продемонстровано, що зменшення ефективного аспектного відношення гантелеподібної наночастинок зумовлює “відштовхування” резонансів, тому для практичних застосувань, зокрема, в наномедицині доцільним є використання наночастинок із малим ефективним аспектним відношенням.

Результати розрахунків вказують на те, що, на відміну від наночастинок інших форм, для гантелеподібних частинки переріз розсіювання на порядок більший за переріз поглинання, що вказує на домінування радіаційних процесів у наночастинок досліджуваної форми.

Показано, що резонансні піки, які відповідають поздовжньому резонансу, завжди мають меншу ширину, ніж піки, які відповідають поперечному резонансу, причому різниця ширини спектрального піка (ефективних швидкостей релаксації) збільшується зі зменшенням аспектного відношення.

Доведено, що ототожнення оптичних властивостей гантелеподібної та сфероїдальної частинки однакового об’єму в області частот, близьких до резонансної неможливе, внаслідок суттєвої розбіжності значень поздовжньої компоненти тензора підсилення полів. Встановлено доцільність використання як оптичних резонаторів саме гантелеподібних, а не сфероїдальних наночастинок, оскільки в усьому досліджуваному частотному інтервалі поздовжня компонента добротності для гантелеподібних частинки більша, ніж для сфероїдальних.

Продемонстровано суттєву залежність положень максимумів оптичних характеристик, насамперед перерізу екстинкції та поздовжньої компоненти тензора підсилення поля, від матеріалу наночастинок та навколишнього середовища, яка пов’язана з суттєвою відмінністю їхніх оптичних та електрофізичних параметрів.

1. T. Patil, R. Gambhir, A. Vibhute, A.P. Tiwari. Gold nanoparticles: Synthesis methods, functionalization and biological applications. *J. Cluster Sci.* **34**, 705 (2023).
2. M.M. Ghobashy, S.A. Alkhursani, H.A. Alqahtani, T.K. El-damhougy, M. Madani. Gold nanoparticles in microelectronics advancements and biomedical applications. *Mater. Sci. Eng.* **301**, 117191 (2024).
3. M.A. Morsi, A.H. Oraby, A.G. Elshahawy, R.M. Abd El-Hady. Preparation, structural analysis, morphological investigation and electrical properties of gold nanoparticles filled polyvinyl alcohol/carboxymethyl cellulose blend. *J. Mater. Res. Technol.* **8**, 5996 (2019).
4. J. Milan, K. Niemczyk, M. Kus-Liśkiewicz. Treasure on the earth—gold nanoparticles and their biomedical applications. *Materials* **15** (9), 3355 (2022).
5. X. Zhang. Gold nanoparticles: recent advances in the biomedical applications. *Cell Biochem. Biophys.* **72**, 771 (2015).
6. X. Li, Y. Zhang, G.K. Liu, Z. Luo, L. Zhou, Y. Xue, M. Liu. Recent progress in the applications of gold-based nanoparticles towards tumor-targeted imaging and therapy. *RSC Adv.* **12**, 7635 (2022).
7. J. Sun, Y. Lu, L. He, J. Pang, F. Yang, Y. Liu. Colorimetric sensor array based on gold nanoparticles: design principles and recent advances. *TrAC, Trends Anal. Chem.* **122**, 115754 (2020).
8. G. Liu, M. Lu, X. Huang, T. Li, D. Xu. Application of gold-nanoparticle colorimetric sensing to rapid food safety screening. *Sensors* **18**, 4166 (2018).
9. Y.-Y. Yu, S.-S. Chang, C.-L. Lee, C.R.C. Wang. Gold nanorods: Electrochemical synthesis and optical properties. *J. Phys. Chem. B* **101**, 6661 (1997).
10. M.-C. Daniel, D. Astruc. Gold nanoparticles: Assembly, supramolecular chemistry, quantum-size-related properties, and applications toward biology, catalysis, and nanotechnology. *Chem. Rev.* **104**, 293 (2004).
11. B. Nikoobakht, M.A. El-Sayed. Surface-enhanced raman scattering studies on aggregated gold nanorods. *J. Phys. Chem. A* **107**, 3372 (2003).
12. P.M. Tomchuk, N.I. Grigorichuk. Shape and size effects on the energy absorption by small metallic particles. *Phys. Rev. B* **73**, 155423 (2006).
13. N.I. Grigorichuk, P.M. Tomchuk. Pressure force of radiation on a spheroidal metallic nanoparticle nearby plasmon resonance. *Fizika Nizkikh Temperatur* **33**, 1119 (2007).
14. N.I. Grigorichuk, P.M. Tomchuk. Optical and transport properties of spheroidal metal nanoparticles with account for the surface effect. *Phys. Rev. B* **84**, 085448 (2011).
15. N.I. Grigorichuk. Plasmon resonant light scattering on spheroidal metallic nanoparticle embedded in a dielectric matrix. *Europhys. Lett.* **97**, 45001 (2012).
16. П.М. Томчук. Залежність перерізу розсіяння світла металевими наночастинками від їх форми. *УФЖ* **57**, 553 (2012).
17. A.V. Korotun, N.I. Pavlyshche. Anisotropy of the optical properties of metal nanodisks. *Optics and Spectroscopy.* **130**, 269 (2022).
18. A.V. Korotun, Ya.V. Karandas, V.I. Reva. Analytical theory of plasmon effects in rod-like metal nanoparticles. The equivalent-spheroid model. *Ukr. J. Phys.* **67**, 848 (2022).
19. A.V. Korotun. Plasmonic phenomena in biconical and bipyramidal metal nanoparticles. *Ukr. J. Phys.* **68**, 697 (2023).
20. A.V. Korotun. More on the size effects on the spectral figure of merit and enhancement of the local fields in the neighborhood of biconical and bipyramidal metallic nanoparticles. *Low Temp. Phys.* **51**, 133 (2025).
21. N.I. Pavlyshche, A.V. Korotun, V.P. Kurbatsky, V.I. Reva. Plasmon phenomena in metal-dielectric nanodisks. An equivalent-spheroid approach. *Ukr. J. Phys.* **70**, 263 (2025).
22. C.A. Foss Jr., G.L. Hornyak, J.A. Stockert, C.R. Martin. Optical properties of composite membranes containing arrays of nanoscopic gold cylinders. *J. Phys. Chem.* **96**, 7497 (1992).
23. S.-S. Chang, C.-W. Shih, C.-D. Chen, W.-C. Lai, C.R.C. Wang. The shape transition of gold nanorods. *Langmuir* **15**, 701 (1999).
24. C.J. Murphy, T.K. Sau, A.M. Gole, C.J. Orendorff, J. Gao, L. Gou, S.E. Hunyadi, T. Li. Anisotropic metal nanoparticles: synthesis, assembly, and optical applications. *J. Phys. Chem. B* **109**, 13857 (2005).
25. X. Xu, M.B. Cortie. Shape change and color gamut in gold nanorods, dumbbells, and dog bones. *Adv. Funct. Mater.* **16**, 2170 (2006).
26. B. Saute, R. Narayanan. Solution-based direct readout surface enhanced Raman spectroscopic (SERS) detection of ultra-low levels of thiram with dogbone shaped gold nanoparticles. *Analyst* **136**, 527 (2011).
27. H. Chen, L. Shao, Q. Li, J. Wang. Gold nanorods and their plasmonic properties. *Chem. Soc. Rev.* **42**, 2679 (2013).
28. M. Grzelczak, A. Sánchez-Iglesias, B. Rodríguez-González, R. Alvarez-Puebla, J. Pérez-Juste, L.M. Liz-Marzán. Influence of iodide ions on the growth of gold nanorods: Tuning tip curvature and surface plasmon resonance. *Adv. Funct. Mater.* **18**, 3780 (2008).
29. P. Wang, M. Liu, G. Gao, S. Zhang, H. Shi, Z. Li, L. Zhang, Y. Fang. From gold nanorods to nanodumbbells: A different way to tailor surface plasmon resonances by a chemical route. *J. Mater. Chem.* **22**, 24006 (2012).
30. D.A. Zweifel, A. Wei. Sulfide-arrested growth of gold nanorods. *Chem. Mater.* **17**, 4256 (2005).
31. E. Carbó-Argibay, B. Rodríguez-González, S. Gómez-Graña, A. Guerrero-Martinez, I. Pastoriza-Santos, J. Pérez-Juste, L.M. Liz-Marzán. The crystalline structure of gold nanorods revisited: Evidence for higher-index lateral facets. *Angew. Chem. Int. Ed.* **49**, 9397 (2010).
32. H. Katz-Boon, C.J. Rossouw, M. Weyland, A.M. Funston, P. Mulvaney, J. Etheridge. Three-dimensional morphology and crystallography of gold nanorods. *Nano Lett.* **11**, 273 (2011).

33. B. Rodríguez-González, F. Attouchi, M.F. Cardinal, V. Myroshnychenko, O. Stéphan, F.J. Garcia de Abajo, L.M. Liz-Marzán, M. Kociak. Surface plasmon mapping of dumbbell-shaped gold nanorods: The effect of silver coating. *Langmuir* **28**, 9063 (2012).
34. M. Grzelczak, A. Sánchez-Iglesias, H.H. Mezerji, S. Bals, J. Pérez-Juste, L.M. Liz-Marzán. Steric hindrance induces crosslike self-assembly of gold nanodumbbells. *Nano Lett.* **12**, 4380 (2012).
35. M.F. Cardinal, B. Rodríguez-González, R.A. Alvarez-Puebla, J. Pérez-Juste, L.M. Liz-Marzán. Modulation of localized surface plasmons and sers response in gold dumbbells through silver coating. *J. Phys. Chem. C* **114**, 10417 (2010).
36. D. Constantin. Why the aspect ratio? Shape equivalence for the extinction spectra of gold nanoparticles. *Eur. Phys. J. E.* **38**, 116 (2015).
37. N.L. Dmitruk, A.V. Goncharenko, E.F. Venger. *Optics of Small Particles and Composite Media* (Naukova Dumka, 2009) [ISBN: 978-966-00-0948-8].

Одержано 31.05.25

A.V. Korotun

RESONANT OPTICAL PHENOMENA
IN METALLIC DUMBBELL-SHAPED NANOPARTICLES.
EQUIVALENT-SPHEROID APPROACH

Expressions for the diagonal components of the Q -factor, local electric field enhancement, and polarizability tensors, as well as the absorption, scattering, and extinction cross-sections have been obtained for metallic dumbbell-shaped nanoparticles in the classical approximation. The equivalent-spheroid approach is used to develop an analytic theory. The calculation results for the indicated optical characteristics are obtained for dumbbell-shaped nanoparticles of various sizes and materials. The influence of the particle's effective aspect ratio on the frequency dependences of the studied optical characteristics has been analyzed. The feasibility of using dumbbell-shaped nanoparticles with small aspect ratios in nanomedicine and as optical high- Q resonators has been shown.

Keywords: dumbbell-shaped nanoparticle, polarizability tensor, field enhancement, Q -factor, absorption, scattering cross-section, extinction cross-section, equivalent-spheroid approach, effective aspect ratio, surface plasmon resonance.