

# Плазмонный резонанс в эллипсоидальных наночастицах с оболочкой

Д.В.Гузатов, А.А.Ораевский, **А.Н.Ораевский**

*Рассмотрено явление плазмонного резонанса в эллипсоидальных наночастицах с оболочкой. Исходя из геометрических размеров наночастицы и составляющих ее веществ построена теория, позволяющая рассчитывать спектры поглощения излучения. На основе теории Максвелла – Гарнетта рассмотрен коллективный плазмонный резонанс, который представляет собой нелинейную зависимость плазмонной частоты от концентрации наночастицы.*

**Ключевые слова:** плазмонный резонанс, наночастицы.

## 1. Введение

Сплошные металлические наночастицы и диэлектрические наночастицы с оболочкой (НЧО) из металла привлекают внимание прежде всего способностью изменять диапазон поглощения излучения при изменении своей геометрии [1, 2]. Такие наночастицы могут найти применение в биомедицинской технологии в качестве контрастных агентов, используемых для получения оптико-акустических изображений биологических тканей [3, 4], а также в оптико-акустической томографии опухолей [5, 6].

Это связано с тем, что внедрение наночастиц при исследовании биологических тканей позволяет существенно улучшить чувствительность методов оптической и оптико-акустической томографии, поскольку поглощение света наночастицами в ИК диапазоне на частоте, соответствующей частоте плазмонного резонанса, значительно превышает поглощение света самой тканью. В качестве источников излучения в этом диапазоне широко используются лазеры на александрите и на иттрий-алюминиевом гранате. Ознакомиться с оптическими свойствами металлических наночастиц можно, например, в работах [7 – 10].

Для практического использования в биомедицинской технологии требуются наночастицы, которые при заданном объеме наиболее интенсивно поглощали бы излучение в заданном диапазоне частот. Весьма эффективны с этой точки зрения эллипсоидальные наночастицы [11] с коэффициентом поглощения, почти на порядок большим, чем у сферических НЧО такого же объема.

В настоящей работе мы прежде всего исследуем эллипсоидальные НЧО, которые по степени поглощения не уступают сплошным эллипсоидальным наночастицам, но имеют при этом ряд существенных отличий.

Д.В.Гузатов, А.Н.Ораевский. Физический институт им. П.Н.Лебедева РАН, Россия, 119991 Москва, Ленинский проспект, 53; e-mail: dm\_guzatov@mail.ru

А.А.Ораевский. Fairway Medical Technologies, Inc., Houston 77099; e-mail: aoraevsky@fairwaymed.com

Поступила в редакцию 16 февраля 2003 г.

## 2. Электромагнитное поле эллипсоидальной наночастицы с оболочкой

Точное решение задачи дифракции электромагнитной волны на эллипсоиде является чрезвычайно громоздким и сложным в математическом отношении [12, 13]. Причина этого кроется в том, что в волновом уравнении для эллипсоида нельзя полностью разделить переменные, как, например, в уравнениях для сферы или бесконечного кругового цилиндра. Поэтому решение задачи дифракции здесь находится путем разложения полей эллипсоида по сферическим векторам Ми [12, 14], что, однако, приводит к выражениям для поля в виде векторного ряда и к сложным методам отыскания коэффициентов разложения [14].

Решение задачи о полях в шаровой оболочке [15] показывает, что из-за наличия второй граничной поверхности число коэффициентов Ми увеличивается вдвое и соответственно в два раза вырастает количество используемых уравнений. Поэтому нахождение точного значения полей в эллипсоиде с оболочкой при использовании метода разложения по системе векторов Ми должно приводить, на первый взгляд, к сложным уравнениям для коэффициентов и выражениям для полей. Решение подобной задачи существенно упрощается в случае однородного внешнего поля, что является хорошим приближением для находящейся в поле падающей волны эллипсоидальной наночастицы, размеры которой значительно меньше длины волны падающего излучения. Искомое поле в наночастице в этом случае можно получить, не прибегая к использованию векторов Ми.

Рассмотрим эллипсоидальную наночастицу из вещества с диэлектрической проницаемостью  $\epsilon_c$ , имеющую форму эллипсоида вращения с полуосями  $a_1$  и  $b_1$  (здесь  $b_1 > a_1$ ). Пусть большая полуось наночастицы располагается на оси  $z$ , и тогда поверхность эллипсоида будет определяться уравнением  $(x^2 + y^2)/a_1^2 + z^2/b_1^2 = 1$ .

Нанесем на такую эллипсоидальную наночастицу оболочку из вещества с диэлектрической проницаемостью  $\epsilon_s$ . В этом случае внешняя поверхность оболочки описывается уравнением  $(x^2 + y^2)/a_2^2 + z^2/b_2^2 = 1$  (здесь  $b_2 > b_1$  и  $a_2 > a_1$ ). Затем поместим наночастицу в среду

матрицы с проницаемостью  $\varepsilon_m$ . Здесь и далее диэлектрические проницаемости веществ наночастицы и матрицы будем считать действительными, если их комплексность не оговорена дополнительно.

Поскольку рассматриваемая нами наночастица имеет ось симметрии вращения, удобно исследовать отдельно два типа падающего поля: когда вектор напряженности направлен параллельно  $z$  и когда он перпендикулярен оси вращения наночастицы (например, направлен вдоль оси  $x$ ). Математическое условие, определяющее наноэллипсоид с оболочкой, записывается в виде  $(b_2 - b_1)\varepsilon_s^{1/2} + b_1\varepsilon_c^{1/2} < c/2\omega$ , где  $\omega$  – частота падающей волны,  $c$  – скорость света в вакууме.

Задача о поле в эллипсоидальной НЧО может быть сведена к решению уравнения Лапласа для потенциала поля в сфероидальных координатах [14, 16]. Внутренняя поверхность эллипсоида задается условием  $\xi_1 = 1/e_1$ , а внешняя –  $\xi_2 = 1/e_2$  (здесь  $\xi$  – одна из сфероидальных координат вытянутого сфероида вращения, а  $e_{1,2} = [1 - (a_{1,2}/b_{1,2})^2]^{1/2} = (1 - q_{1,2}^2)^{1/2}$  – эксцентриситеты внутренней и внешней поверхностей НЧО. Таким образом, решая уравнение Лапласа в сфероидальной системе координат, можно найти явный вид потенциалов поля внутри оболочки и выражения для напряженности полей.

Трудность, однако, состоит в том, что выражение для поля внутри оболочки содержит в явном виде фокусное расстояние, которое оказывается разным для внутренней и внешней оболочек в неконфокальном случае. На внутренней поверхности оболочки это фокусное расстояние  $d_1 = (b_1^2 - a_1^2)^{1/2}$ , на внешней –  $d_2 = (b_2^2 - a_2^2)^{1/2}$ . Решение задачи с неконфокальной оболочкой требует использования специальной методики, которая является громоздкой и неудобной [17, 18]. В наших вычислениях мы ограничимся рассмотрением конфокальной эллипсоидальной оболочки, для которой  $d_1 = d_2$ . Данный случай отличается наибольшей простотой получаемых формул.

Рассматривая конфокальные оболочки эллипсоида вращения, для удобства введем следующие обозначения:  $p_{\parallel} = b_2/b_1$ ,  $p_{\perp} = a_2/a_1$  и  $q = q_1$ ,  $e = e_1$ . В этом случае условие конфокальности имеет вид  $p_{\parallel}^2 = e^2 + p_{\perp}^2 q^2$ .

Из физических соображений ясно, что амплитуда поля, возбуждаемого в наночастице, пропорциональна амплитуде поля падающей волны. При этом поле в сердцевине однородно и направлено по возбуждающему полю [11, 19]; поля внутри оболочки и в матрице неоднородны.

Для падающего поля  $E_i^{(\parallel)} = E_0 e_z$  компоненты индуцированного поля в сердцевине НЧО, в оболочке и в окружающей среде, записанные в сфероидальной системе координат, имеют следующий вид:

$$\begin{aligned} E_c^{(\parallel)} &= -\gamma_1^{(\parallel)} \left\{ p_{\parallel} \frac{e^2}{q^2} \varepsilon_m \varepsilon_s E_0 e_z \right\}, \\ E_s^{(\parallel)} &= \gamma_1^{(\parallel)} \left\{ \frac{p_{\parallel}}{e} \varepsilon_m (\varepsilon_s - \varepsilon_c) E_0 (\xi^2 - \eta^2)^{-1} \xi \eta \left( \frac{1 - \eta^2}{\xi^2 - 1} \right)^{1/2} \right. \\ &\times [e_x \cos \varphi + e_y \sin \varphi] + \varepsilon_m E_0 e_z \left[ \frac{p_{\parallel}}{e} (\varepsilon_s - \varepsilon_c) \left[ \frac{\xi}{\xi^2 - \eta^2} \right. \right. \\ &\left. \left. - \frac{1}{2} \ln \left( \frac{\xi + 1}{\xi - 1} \right) \right] + p_{\parallel} \left[ (\varepsilon_s - \varepsilon_c) \frac{e^2}{2q^2} A^{(\parallel)} - \varepsilon_s \frac{e^2}{q^2} \right] \right\}, \quad (1) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} E_m^{(\parallel)} &= \gamma_2^{(\parallel)} \left\{ \frac{p_{\parallel}}{e} \left[ \frac{e^2}{2q^2} B^{(\parallel)} \right]^{-1} E_0 (\xi^2 - \eta^2)^{-1} \xi \eta \left( \frac{1 - \eta^2}{\xi^2 - 1} \right)^{1/2} \right. \\ &\times [e_x \cos \varphi + e_y \sin \varphi] + \frac{p_{\parallel}}{e} \left[ \frac{e^2}{2q^2} B^{(\parallel)} \right]^{-1} E_0 e_z \\ &\left. \times \left[ \frac{\xi}{\xi^2 - \eta^2} - \frac{1}{2} \ln \left( \frac{\xi + 1}{\xi - 1} \right) \right] \right\}, \end{aligned}$$

где  $\eta$  – переменная в сфероидальной системе координат. В этих выражениях введены функции

$$A^{(\parallel)} = -\frac{2q^2}{e^2} \left[ 1 - \frac{1}{2e} \ln \left( \frac{1+e}{1-e} \right) \right], \quad (2)$$

$$B^{(\parallel)} = -\frac{2q^2}{e^2} \left[ 1 - \frac{p_{\parallel}}{2e} \ln \left( \frac{p_{\parallel}+e}{p_{\parallel}-e} \right) \right]$$

и коэффициенты

$$\begin{aligned} \gamma_1^{(\parallel)} &= \frac{e^2}{p_{\perp}^2 q^2} \left\{ (\varepsilon_s - \varepsilon_c) \left[ \varepsilon_m \frac{e^2}{p_{\perp}^2 q^2} + \frac{e^2}{2q^2} B^{(\parallel)} (\varepsilon_s - \varepsilon_m) \right] \right. \\ &\times \frac{e^2}{2q^2} (p_{\parallel} A^{(\parallel)} - B^{(\parallel)}) - \varepsilon_s \frac{e^2}{2q^2} B^{(\parallel)} \left[ (\varepsilon_s - \varepsilon_m) p_{\parallel} \frac{e^2}{q^2} \right. \\ &\left. \left. - (\varepsilon_s - \varepsilon_c) \frac{e^2}{p_{\perp}^2 q^2} \right] - \varepsilon_m \varepsilon_s \frac{e^2}{p_{\perp}^2 q^2} p_{\parallel} \frac{e^2}{q^2} \right\}^{-1}, \quad (3) \end{aligned}$$

$$\gamma_2^{(\parallel)} = 1 - \varepsilon_m \gamma_1^{(\parallel)} \left[ (\varepsilon_s - \varepsilon_c) \frac{e^2}{2q^2} (p_{\parallel} A^{(\parallel)} - B^{(\parallel)}) - \varepsilon_s p_{\parallel} \frac{e^2}{q^2} \right].$$

В случае падающего поля вида  $E_i^{(\perp)} = E_0 e_x$  компоненты индуцированного поля имеют вид

$$\begin{aligned} E_c^{(\perp)} &= \gamma_1^{(\perp)} \left\{ p_{\perp} \frac{2e^2}{q} \varepsilon_m \varepsilon_s E_0 e_x \right\}, \\ E_s^{(\perp)} &= \gamma_1^{(\perp)} \left\{ -\frac{p_{\perp} q}{e} \varepsilon_m E_0 e_x \left[ \frac{e}{q} (\varepsilon_s - \varepsilon_c) \frac{e^2}{q} A^{(\perp)} - \varepsilon_s \frac{2e^2}{q^2} \right] \right. \\ &+ \frac{p_{\perp} q}{e} \varepsilon_m (\varepsilon_s - \varepsilon_c) E_0 R(\xi) \frac{\sin \varphi}{(\xi^2 - 1)^{1/2}} (e_x \sin \varphi - e_y \cos \varphi) \\ &+ \frac{p_{\perp} q}{e} \varepsilon_m (\varepsilon_s - \varepsilon_c) E_0 \frac{\cos \varphi}{\xi^2 - \eta^2} \left\{ \left[ \xi \left( \frac{1 - \eta^2}{\xi^2 - 1} \right)^{1/2} \right. \right. \\ &\left. \left. + \eta \left( \frac{\xi^2 - 1}{1 - \eta^2} \right)^{1/2} \right] R(\xi) (1 - \eta^2)^{1/2} + 2 \left( \frac{1 - \eta^2}{\xi^2 - 1} \right) \right\} \\ &\times (e_x \cos \varphi + e_y \sin \varphi) + 2 \frac{p_{\perp} q}{e} \varepsilon_m (\varepsilon_s - \varepsilon_c) E_0 e_z \\ &\left. \times \frac{\cos \varphi}{\xi^2 - \eta^2} \eta \left( \frac{1 - \eta^2}{\xi^2 - 1} \right)^{1/2} \right\}, \quad (4) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} E_m^{(\perp)} &= \gamma_2^{(\perp)} \left\{ -\frac{p_{\perp} q}{e} \left[ \frac{e^2}{q} B^{(\perp)} \right]^{-1} E_0 R(\xi) \frac{\sin \varphi}{(\xi^2 - 1)^{1/2}} \right. \\ &\times (e_x \sin \varphi - e_y \cos \varphi) - \frac{p_{\perp} q}{e} \left( \frac{e^2}{q} B^{(\perp)} \right)^{-1} E_0 \frac{\cos \varphi}{\xi^2 - \eta^2} \times \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \times \left\{ \left[ \xi \left( \frac{1-\eta^2}{\xi^2-1} \right)^{1/2} + \eta \left( \frac{\xi^2-1}{1-\eta^2} \right)^{1/2} \right] R(\xi) (1-\eta^2)^{1/2} \right. \\ & + 2 \left( \frac{1-\eta^2}{\xi^2-1} \right) \left. \right\} (e_x \cos \varphi + e_y \sin \varphi) - 2 \frac{p_{\perp} q}{e} \left( \frac{e^2}{q} B^{(\perp)} \right)^{-1} \\ & \times E_0 e_z \frac{\cos \varphi}{\xi^2 - \eta^2} \eta \left( \frac{1-\eta^2}{\xi^2-1} \right)^{1/2} \left. \right\}. \end{aligned}$$

Здесь

$$A^{(\perp)} = \frac{1}{e^2} \left[ 1 - \frac{q^2}{2e} \ln \left( \frac{1+e}{1-e} \right) \right]; \quad (5)$$

$$B^{(\perp)} = \frac{1}{e^2} \left[ \frac{p_{\parallel}}{p_{\perp}} - \frac{p_{\perp} q^2}{2e} \ln \left( \frac{p_{\parallel} + e}{p_{\parallel} - e} \right) \right];$$

$$R(\xi) = \frac{(\xi^2-1)^{1/2}}{2} \ln \left[ \frac{\xi-1}{\xi+1} \right] + \frac{\xi}{(\xi^2-1)^{1/2}}; \quad (6)$$

$$\begin{aligned} \gamma_1^{(\perp)} &= \frac{2e^2}{p_{\perp}^2 p_{\parallel} q^2} \left\{ (\varepsilon_s - \varepsilon_c) \left[ \varepsilon_m \frac{2e^3}{p_{\perp}^2 p_{\parallel} q^2} + \frac{e}{p_{\perp} q} (\varepsilon_s - \varepsilon_m) \right] \right. \\ & \times \frac{e^2}{q} B^{(\perp)} \left. \right] \frac{e^2}{q} (B^{(\perp)} - p_{\perp} A^{(\perp)}) + \varepsilon_s \frac{e^2}{q} B^{(\perp)} \\ & \times \left[ (\varepsilon_s - \varepsilon_m) \frac{2e^3}{q^2} - (\varepsilon_s - \varepsilon_c) \frac{2e^3}{p_{\perp}^2 p_{\parallel} q^2} \right] \\ & \left. + \varepsilon_m \varepsilon_s \frac{2e^2}{q} p_{\perp} \frac{2e^3}{p_{\perp}^2 p_{\parallel} q^2} \right\}^{-1}; \quad (7) \end{aligned}$$

$$\gamma_2^{(\perp)} = 1 - \varepsilon_m \gamma_1^{(\perp)} \left[ (\varepsilon_s - \varepsilon_c) \frac{e^2}{q} (B^{(\perp)} - p_{\perp} A^{(\perp)}) + \varepsilon_s p_{\perp} \frac{2e^2}{q} \right].$$

Индексы  $\parallel, \perp$  означают, что ось вращения эллипсоидальной частицы ориентирована параллельно и перпендикулярно вектору напряженности падающей волны.

Несмотря на относительную простоту поставленной задачи, выражения (1), (4) достаточно громоздки. Тем не менее они легко поддаются анализу. Так, например, полагая, что  $\varepsilon_s = \varepsilon_m$  или  $p_{\parallel} = 1 = p_{\perp}$ , мы получаем выражения для индуцированного поля сплошной эллипсоидальной наночастицы из материала с проницаемостью  $\varepsilon_c$  в рассматриваемой среде матрицы [19]. Переход от выражений (1) или (4) к аналогичным формулам для сферической оболочки можно осуществить, положив  $p_{\perp} = p_{\parallel} = p$  и устремив  $q \rightarrow 1$ .

### 3. Поглощение эллипсоидальной НЧО

Сечение поглощения эллипсоидальной НЧО, имеющей диэлектрическую сердцевину с проницаемостью  $\varepsilon_c$  и металлическую оболочку с комплексной проницаемостью  $\varepsilon_s$ , в соответствии с [20] имеет следующий вид:

$$\begin{aligned} \sigma_{\text{abs}}^{(\parallel, \perp)} &= \frac{3}{4\pi} V_{\text{es}} \frac{e^3}{p_{\perp}^2 p_{\parallel} q^2} E_0^{-2} \text{Im} \varepsilon_s \frac{\omega}{c} \int_{1/e}^{p_{\parallel}/e} d\xi \times \\ & \times \int_{-1}^1 d\eta (\xi^2 - \eta^2) \int_0^{2\pi} d\varphi |E_s^{(\parallel, \perp)}|^2, \quad (8) \end{aligned}$$

где  $V_{\text{es}}$  – полный объем наноэллипсоида с оболочкой. Поле внутри металлической оболочки определяется выражением (1) для параллельно ориентированной наночастицы или выражением (4) в случае ее перпендикулярной ориентации. Формула (8) записана для эллипсоидальной наночастицы, расположенной в матрице с диэлектрической проницаемостью  $\varepsilon_m$ . Сечение поглощения (8) имеет резонансную форму. Приближенные условия, позволяющие определить положение пика поглощения для эллипсоидальной НЧО параллельной или перпендикулярной ориентации, можно получить, приравнявая нулю действительную часть знаменателей  $\gamma^{(\parallel)}$  или  $\gamma^{(\perp)}$ .

Для наночастицы, ориентированной параллельно, это условие имеет вид

$$\begin{aligned} & (\text{Re} \varepsilon_s - \varepsilon_c) [2\varepsilon_m + (\text{Re} \varepsilon_s - \varepsilon_m) p_{\perp}^2 B^{(\parallel)}] (p_{\parallel} A^{(\parallel)} - B^{(\parallel)}) \\ & - 4\text{Re} \varepsilon_s \varepsilon_m p_{\parallel} + 2\text{Re} \varepsilon_s [\varepsilon_m p_{\parallel} p_{\perp}^2 - \varepsilon_c - \text{Re} \varepsilon_s (p_{\parallel} p_{\perp}^2 - 1)] B^{(\parallel)} \\ & = [\text{Im} \varepsilon_s]^2 [p_{\perp}^2 (p_{\parallel} A^{(\parallel)} - B^{(\parallel)}) - 2(p_{\parallel} p_{\perp}^2 - 1)] B^{(\parallel)}. \quad (9) \end{aligned}$$

Для наночастицы, ориентированной перпендикулярно, оно принимает следующую форму:

$$\begin{aligned} & (\text{Re} \varepsilon_s - \varepsilon_c) [2\varepsilon_m + (\text{Re} \varepsilon_s - \varepsilon_m) p_{\perp} p_{\parallel} B^{(\perp)}] (B^{(\perp)} - p_{\perp} A^{(\perp)}) \\ & + 4\text{Re} \varepsilon_s \varepsilon_m p_{\perp} + 2\text{Re} \varepsilon_s [\text{Re} \varepsilon_s (p_{\perp}^2 p_{\parallel} - 1) - \varepsilon_m p_{\perp}^2 p_{\parallel} + \varepsilon_c] B^{(\perp)} \\ & = [\text{Im} \varepsilon_s]^2 [p_{\perp} p_{\parallel} (B^{(\perp)} - p_{\perp} A^{(\perp)}) + 2(p_{\perp}^2 p_{\parallel} - 1)] B^{(\perp)}. \quad (10) \end{aligned}$$

Точное положение резонанса можно получить, приравнявая нулю производную по длине волны от формулы (8). Конкретные расчеты показывают, что отличие положения резонанса, определенного по формулам (9) и (10), от его точного значения не превышает нескольких процентов.

Полагая в (9), что  $p_{\parallel} = p_{\perp} = p$ ,  $A^{(\parallel)} = 2/3$  и  $B^{(\parallel)} = 2/(3p^2)$ , получаем условие плазмонного резонанса для сферической НЧО, для которой  $p$  – отношение радиуса внешней поверхности оболочки к радиусу ее внутренней поверхности.

Структура формулы (8) такова, что сечение поглощения, деленное на объем НЧО, зависит только от отношения полуосей  $q$ , частоты падающей волны и параметра  $p_{\parallel}$ . Таким образом, задавая  $q$ , можно подобрать такие значения  $p_{\parallel}$ , которые будут соответствовать положению максимума поглощения на заданной частоте.

На рис.1 и 2 представлены зависимости сечения поглощения помещенной в воду НЧО с сердцевинной из кварца ( $\varepsilon_c = 2.347$ ) и оболочкой из золота от длины волны. Частица имеет заданные значения  $q$  и толщину оболочки, определяющую положение максимума при  $\lambda = 755$  нм. Данные по поглощению золота для всех расчетов взяты из [21].

Как видно из рис.1,2, при заданном объеме НЧО как параллельной, так и перпендикулярной ориентации уменьшение параметра  $q$  сердцевинной наночастицы приводит к увеличению сечения поглощения.

Уменьшение  $q$  вызывает также сдвиг резонансной длины волны, поэтому для сохранения настройки резонанса поглощения на заданную длину волны необходимо при параллельной ориентации НЧО уменьшать  $p_{\parallel}$ , а при перпендикулярной – увеличивать  $p_{\perp}$ .

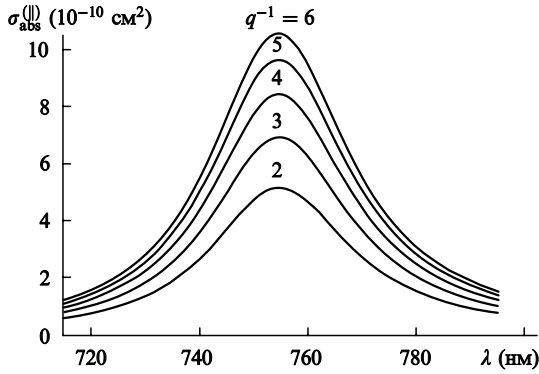


Рис.1. Зависимости  $\sigma_{\text{abs}}^{(||)}$  от  $\lambda$  для эллипсоидальной НЧО параллельной ориентации объемом  $V_{\text{nps}} = 5 \times 10^4 \text{ nm}^3$  при разных  $q^{-1}$ ;  $p_{||}$  соответствует положению максимума поглощения при  $\lambda = 755 \text{ nm}$ .

Наличие металла в виде оболочки вокруг диэлектрической эллипсоидальной наночастицы приводит к увеличению ее поглощения по сравнению со сплошной металлической наночастицей почти на порядок только в случае перпендикулярной ориентации. Сравнение спектров поглощения этих наночастиц при параллельной ориентации показывает, что, например, на длине волны  $\lambda = 755 \text{ nm}$  поглощение сплошной наночастицей в  $\sim 1.5$  раза больше.

Рассмотрим теперь поглощение металлическим наноэллипсоидом вращения, окруженным диэлектрической оболочкой. Образование такой структуры возможно, например, при проникновении металлической наночастицы в биологическую ткань микроорганизма. Особенности поглощения такой наночастицы мы рассмотрим на примере эллипсоида из золота, окруженного диэлектрической оболочкой с проницаемостью  $\epsilon_s \approx 4$  и помещенного в водную среду. Предположим, что наноэллипсоид имеет параллельную ориентацию, поскольку именно в этом случае наиболее ярко проявляются свойства наночастицы [11].

Выражение для сечения поглощения наночастицы параллельной ориентации (комплексная диэлектрическая проницаемость сердцевинки  $\epsilon_c$  и диэлектрическая проницаемость оболочки  $\epsilon_s$ ), находящейся в среде матрицы с  $\epsilon_m$ , возьмем в виде

$$\sigma_{\text{abs}} = V_{\text{me}} p_{||}^2 \frac{e^4}{q^4} \epsilon_m^2 \epsilon_s^2 \text{Im} \epsilon_c \frac{\omega}{c} \left| \gamma_1^{(||)} \right|^2, \quad (11)$$

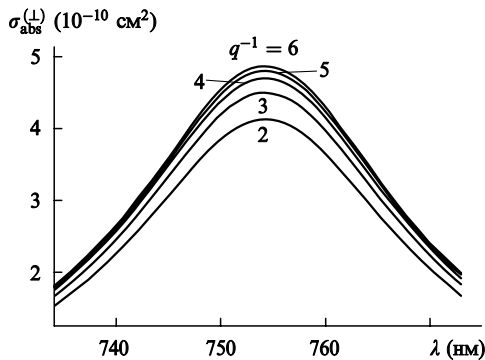


Рис.2. Зависимости  $\sigma_{\text{abs}}^{(\perp)}$  от  $\lambda$  для НЧО перпендикулярной ориентации с  $V_{\text{nps}} = 5 \times 10^4 \text{ nm}^3$  при разных  $q^{-1}$ ;  $p_{\perp}$  соответствует положению максимума поглощения при  $\lambda = 755 \text{ nm}$ .

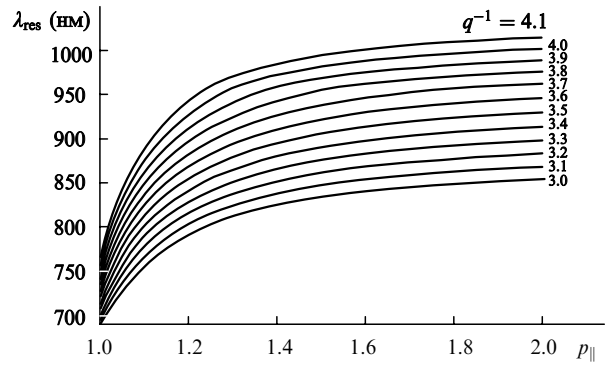


Рис.3. Зависимости  $\lambda_{\text{res}}$  от  $p_{||}$  для золотого наноэллипсоида с  $V_{\text{nps}} = 5 \times 10^4 \text{ nm}^3$  параллельной ориентации с протеиновой оболочкой в воде при разных  $q^{-1}$ .

где  $V_{\text{me}}$  – объем металлического наноэллипсоида. Эта формула получается путем интегрированием выражения для модуля поля  $E_c^{(||)}$ , даваемого формулой (1), по объему  $V_{\text{me}}$ . Формулу для сечения поглощения в случае перпендикулярной ориентации можно получить интегрированием модуля  $E_c^{(\perp)}$  (4) по объему  $V_{\text{me}}$ .

Расчет показывает, что сечение поглощения (11) как функция длины волны имеет резонансную форму, подобную представленной на рис.1 и 2. Резонансная длина волны, соответствующая максимуму сечения поглощения, зависит от толщины диэлектрической оболочки (рис.3). С ее увеличением (при заданном объеме наноэллипсоида с заданным отношением полуосей  $q$ ) резонансная длина волны  $\lambda_{\text{res}}$  растет, стремясь к предельной величине, которая соответствует случаю, когда наноэллипсоид помещен в бесконечно протяженную среду. Такая зависимость резонансной длины волны от толщины оболочки недавно наблюдалась экспериментально [22]. Отметим также, что увеличение  $\lambda_{\text{res}}$  происходит и при уменьшении  $q$ .

Зависимость резонансного максимума сечения (11) от толщины оболочки представлена на рис.4. Видно, что при заданном аспектном отношении  $q$  существует оптимальная толщина оболочки, обеспечивающая максимум сечения поглощения. Однако в области больших значений  $p_{||}$  для заданной длины волны можно ожидать немонотонного изменения сечения. Причиной этого является возникновение резонансов, когда размеры оболочки становятся сравнимыми с длиной волны в диэлектрике. В наших вычислениях данный факт не отражен, поскольку

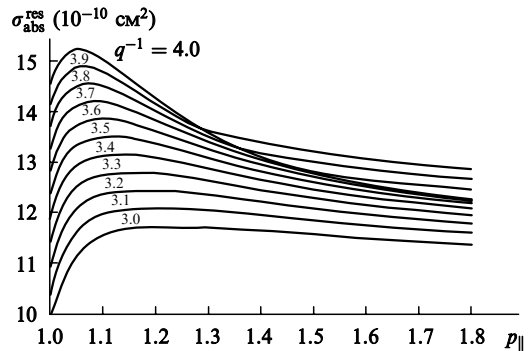


Рис.4. Зависимости  $\sigma_{\text{abs}}^{\text{res}}$  от  $p_{||}$  для золотого наноэллипсоида параллельной ориентации с протеиновой оболочкой в воде при разных  $q^{-1}$ .

его исследование выходит за рамки используемого квазистатического приближения. Анализ этого явления связан с точным решением задачи рассеяния на металлическом эллипсоиде с диэлектрической оболочкой, что требует специального рассмотрения.

#### 4. Коллективное поглощение эллипсоидальных НЧО

Рассмотрим гетерогенную среду, представляющую собой матрицу с  $\varepsilon_m$ , которая заполнена взвешенными в ней эллипсоидальными НЧО. Пусть все наночастицы изготовлены из одинаковых веществ сердцевины с  $\varepsilon_c$  и оболочки с  $\varepsilon_s$ . Значения параметров  $q$  и  $p_{\parallel}$  (или  $p_{\perp}$ ) считаем одинаковыми для всех НЧО.

Основой для исследования оптических свойств гетерогенной среды является формула Максвелла–Гарнетта [22, 23]. Она позволяет при известной поляризуемости отдельной наночастицы найти диэлектрическую проницаемость  $\varepsilon_{\text{eff}}$  гетерогенной среды как функцию концентрации наночастиц  $\chi$ . В случае эллипсоидальных НЧО дипольные моменты отдельной наночастицы различны для разных ее ориентаций относительно падающей волны. Поэтому диэлектрическая проницаемость гетерогенной среды  $\varepsilon_{\text{eff}}$  будет тензором. Рассмотрим отдельно два случая ориентации всех наночастиц – параллельной и перпендикулярной падающему полю. В этих частных случаях формула Максвелла–Гарнетта для диагональных элементов  $\varepsilon_{\text{eff}}^{(\parallel)}$  или  $\varepsilon_{\text{eff}}^{(\perp)}$  принимает вид

$$\varepsilon_{\text{eff}}^{(\parallel, \perp)} - \varepsilon_m = \chi \gamma_{\text{np}}^{(\parallel, \perp)} \left[ \varepsilon_{\text{eff}}^{(\parallel, \perp)} + 2\varepsilon_m \right]. \quad (12)$$

Здесь для НЧО, ориентированных параллельно,

$$\gamma_{\text{np}}^{(\parallel)} = \frac{1}{3} \gamma_1^{(\parallel)} \left\{ (\varepsilon_s - \varepsilon_c) \left[ (\varepsilon_s - \varepsilon_m) \frac{e^2}{2q^2} \right] \times (p_{\parallel} A^{(\parallel)} - B^{(\parallel)}) + \varepsilon_s \frac{e^2}{p_{\parallel}^2 q^2} \right\} - \varepsilon_s (\varepsilon_s - \varepsilon_m) p_{\parallel} \frac{e^2}{q^2}, \quad (13)$$

а для наночастиц, ориентированных перпендикулярно,

$$\gamma_{\text{np}}^{(\perp)} = \frac{1}{3} \gamma_1^{(\perp)} p_{\perp} q \left\{ (\varepsilon_s - \varepsilon_c) \left[ (\varepsilon_s - \varepsilon_m) \frac{e^2}{p_{\perp} q^2} \right] \times (B^{(\perp)} - p_{\perp} A^{(\perp)}) - \varepsilon_s \frac{2e^2}{p_{\parallel} p_{\perp}^2 q^2} \right\} + \varepsilon_s (\varepsilon_s - \varepsilon_m) \frac{2e^2}{q^2}. \quad (14)$$

Гетерогенные среды, состоящие из металлических наночастиц, взвешенных в активной лазерной среде, могут обладать гигантской нелинейностью и усилением, если концентрация наночастиц близка к критической [24]. Такие среды могут быть полезными и при исследовании некоторых экзотических явлений электродинамики [25]. Можно надеяться, что гетерогенная среда, составленная из эллипсоидальных наночастиц с оболочкой, также будет обладать подобными качествами. При этом, чтобы удовлетворить требуемым условиям, необходимо соответствующим образом подобрать материалы матрицы и наночастиц. Поиск таких материалов и рассмотрение оптических свойств получаемых гетерогенных сред требуют специального исследования. Ниже будет рассмотрено поглощение и отражение гетерогенными средами, составленными из НЧО.

Условия резонансного поглощения суспензии эллипсоидальных НЧО как специфического плазмонного резонанса большой группы наночастиц можно получить, если положить действительную часть знаменателя выражения для  $\varepsilon_{\text{eff}}$  равной нулю. Записанные в явном виде, эти условия принимают следующий вид:

для НЧО, ориентированных параллельно,

$$\begin{aligned} & (\text{Re } \varepsilon_s - \varepsilon_c) \left\{ 2\varepsilon_m + (\text{Re } \varepsilon_s - \varepsilon_m) \left[ p_{\perp}^2 B^{(\parallel)} - \frac{2}{3} \chi \right] \right\} \\ & \times (p_{\parallel} A^{(\parallel)} - B^{(\parallel)}) - 4\text{Re } \varepsilon_s \varepsilon_m p_{\parallel} + 2\text{Re } \varepsilon_s [\varepsilon_m p_{\parallel} p_{\perp}^2 - \varepsilon_c \\ & - \text{Re } \varepsilon_s (p_{\parallel} p_{\perp}^2 - 1)] \left( B^{(\parallel)} - \frac{2}{3p_{\perp}^2} \chi \right) \\ & = [\text{Im } \varepsilon_s]^2 [p_{\perp}^2 (p_{\parallel} A^{(\parallel)} - B^{(\parallel)}) - 2(p_{\parallel} p_{\perp}^2 - 1)] \\ & \times \left( B^{(\parallel)} - \frac{2}{3p_{\perp}^2} \chi \right), \end{aligned} \quad (15)$$

для НЧО, ориентированных перпендикулярно,

$$\begin{aligned} & (\text{Re } \varepsilon_s - \varepsilon_c) \left\{ 2\varepsilon_m + (\text{Re } \varepsilon_s - \varepsilon_m) \left[ p_{\perp} p_{\parallel} B^{(\perp)} - \frac{2}{3} \chi \right] \right\} \\ & \times (B^{(\perp)} - p_{\perp} A^{(\perp)}) + 4\text{Re } \varepsilon_s \varepsilon_m p_{\perp} + 2\text{Re } \varepsilon_s [\text{Re } \varepsilon_s (p_{\perp}^2 p_{\parallel} - 1) \\ & - \varepsilon_m p_{\perp}^2 p_{\parallel} + \varepsilon_c] \left( B^{(\perp)} - \frac{2}{3p_{\perp} p_{\parallel}} \chi \right) = [\text{Im } \varepsilon_s]^2 [p_{\perp} p_{\parallel} \\ & \times (B^{(\perp)} - p_{\perp} A^{(\perp)}) + 2(p_{\perp}^2 p_{\parallel} - 1)] \left( B^{(\perp)} - \frac{2}{3p_{\perp} p_{\parallel}} \chi \right). \end{aligned} \quad (16)$$

Полагая в (15) и (16) концентрацию  $\chi = 0$ , мы приходим к формулам (9) и (10) для плазмонного резонанса отдельной эллипсоидальной НЧО. Если же в выражении (15) положить  $p_{\parallel} = p_{\perp} = p$ ,  $A^{(\parallel)} = 2/3$  и  $B^{(\parallel)} = 2/(3p^2)$ , то получим условие коллективного поглощения для сферических НЧО.

На рис. 5 и 6 представлены зависимости коэффициента отражения от полубесконечной гетерогенной водной среды с НЧО как функции длины волны, падающей из вакуума перпендикулярно границе раздела. Наночастицы имеют кварцевую сердцевину и золотую оболочку и ориентированы параллельно или перпендикулярно. Хотя параметры отдельной НЧО подобраны такими, чтобы максимум поглощения находился на длине волны  $\lambda = 755$  нм, максимумы отражения и поглощения испытывают смещение в сторону больших длин волн при увеличении концентрации НЧО. Эти обстоятельства являются типичными при коллективном поглощении [26]. Отражение от гетерогенной среды, в которой все эллипсоидальные НЧО ориентированы параллельно, больше, чем при перпендикулярной ориентации наночастиц.

В табл. 1 приведены значения параметров  $p_{\parallel}$ ,  $p_{\perp}$  и  $q$ , соответствующие коллективному поглощению на длине волны  $\lambda = 755$  нм.

Как видно из табл. 1, значение  $p_{\parallel}$  ориентированных параллельно НЧО практически не зависит от концентрации наночастиц в матрице. Заметно лишь уменьшение  $p_{\parallel}$  при уменьшении  $q$ . При перпендикулярной ориентации НЧО увеличение концентрации приводит к уменьшению

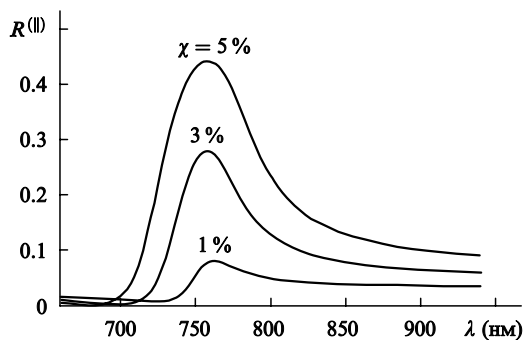


Рис.5. Зависимости коэффициента отражения  $R^{(||)}$  от  $\lambda$  при параллельной ориентации,  $q = 1/3$  и разных  $\chi$ ;  $p_{||}$  соответствует максимуму поглощения на  $\lambda = 755$  нм.

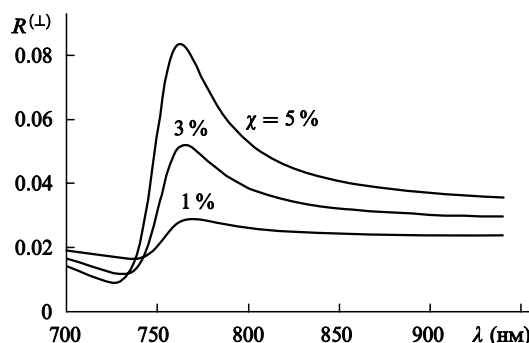


Рис.6. Зависимости коэффициента отражения  $R^{(\perp)}$  как функция  $\lambda$  при перпендикулярной ориентации,  $q = 1/3$  и разных  $\chi$ ;  $p_{\perp}$  соответствует максимуму поглощения на  $\lambda = 755$  нм.

Табл.1.

$q$	$p_{  }$				$p_{\perp}$			
	$\chi = 0$	$\chi = 1\%$	$\chi = 3\%$	$\chi = 5\%$	$\chi = 0$	$\chi = 1\%$	$\chi = 3\%$	$\chi = 5\%$
1/2	1.073	1.076	1.074	1.074	1.198	1.212	1.207	1.205
1/3	1.054	1.056	1.055	1.055	1.211	1.226	1.221	1.22
1/4	1.046	1.048	1.047	1.047	1.214	1.229	1.225	1.223
1/5	1.042	1.043	1.042	1.042	1.215	1.23	1.226	1.224
1/6	1.04	1.04	1.04	1.04	1.215	1.23	1.226	1.224

$p_{\perp}$ , а с уменьшением отношения полуосей  $q$  параметр  $p_{\perp}$  увеличивается.

### 5. Заключение

Проведенные исследования показали, что толщину металлической оболочки вокруг диэлектрической эллипсоидальной наночастицы можно подобрать такой, чтобы она соответствовала максимуму поглощения НЧО на данной длине волны и при заданном отношении полуосей сердцевинки НЧО. При этом поглощение излучения для эллипсоидальной НЧО, ориентированной параллельно поляризации падающего излучения, может быть почти на порядок больше, чем при перпендикулярной ориентации.

Использование диэлектрической оболочки для металлического наноэллипсоида позволяет сместить максимум поглощения в область более длинных волн. Этот эффект может быть использован при оптико-акустической томографии биологических тканей.

Существенным для исследования биологических тканей является также то, что спектр излучения, рассеянного наночастицей с металлической оболочкой, совпадает по форме со спектром поглощенного света. Оба спектра при этом имеют максимумы на частоте плазмонного резонанса. Исследования показали, что основной вклад вносят НЧО с параллельной полю ориентацией, т.к. при перпендикулярной ориентации поглощение почти на порядок меньше. При параллельной ориентации большим является смещение максимума отражения при изменении концентрации НЧО.

- Andres R.P., Bielefeld J.D., Henderson J.H., Janes D.V., Koagunta V.R., Kubiak C.P., Mahoney W.J., Osifchin R.G. *Science*, **273**, 1690 (1996).
- West J.L., Halas N.J. *Current Opinion in Biotechnol.*, **11**, 215 (2000).
- Karabutov A.A., Savateeva E.V., Oraevsky A.A. *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.*, **4256**, 179 (2001).

- Oraevsky A.A., Karabutov A.A., Savateeva E.V. *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.*, **4443**, 44 (2001).
- Oraevsky A.A., Jacques S.L., Esenaliev R.O., Tittel F.K. *Advances in Optical Imaging and Photon Migration* (New York: Acad. Press, 1994, v. 21, p. 161).
- Oraevsky A.A., Jacques S.L., Esenaliev R.O. *Optoacoustic Imaging for Medical Diagnosis*. US Patent 5,840,023, Jan. 31, 1996.
- Papavassiliou G.S. *Prog. Sol. St. Chem.*, **12**, 185 (1979).
- Onaka T. *Ann. Tokyo Astron. Obs.*, **18**, 1 (1980).
- Klimov V.V., Ducloy M., Letokhov V.S. *Europ. Phys. J. D*, **20**, 133 (2002).
- Климов В.В., Дюкля М., Летохов В.С. *Квантовая электроника*, **31**, 569 (2001).
- Ораевский А.А., Ораевский А.Н. *Квантовая электроника*, **32**, 79 (2002).
- Asano S., Yamamoto G. *Appl. Opt.*, **14**, 29 (1975).
- Фарафонов В.Г. *Дифференциальные уравнения*, **19**, 1765 (1983).
- Flammer C. *Spheroidal Wave Functions* (Stanford: Stanford University Press, 1957).
- Гузатов Д.В., Ораевский А.Н. *Квантовая электроника*, **33**, 349 (2003).
- Комаров И.В., Пономарев Л.И., Славянов С.Ю. *Сфероидальные и кулоновские сфероидальные функции* (М.: Наука, 1976).
- Voshchinnikov N.V. *J. Quantum Spectrosc. Radiat. Transfer*, **55**, 627 (1996).
- Farafonov V.G. *Opt. Spectrosc.*, **90**, 574 (2001).
- Stratton J.A. *Electromagnetic Theory* (New York: McGraw-Hill, 1941).
- Вайнштейн Л.А. *Электромагнитные волны* (М.: Радио и связь, 1987).
- Palik E.D. *Handbook of Optical Constants of Solids* (Orlando: Acad. Press, 1985).
- Chen C.D., Lai W.C., Chang S.S., Wang C.R.C. *Abstracts of the Spring Meeting of the Materials Research Society* (San Francisco, CA, 2003).
- Maxwell-Garnett J.C. *Philos. Trans. R. Soc. A*, **205**, 237 (1906).
- Ораевский А.Н., Проценко И.Е. *Квантовая электроника*, **31**, 252 (2001).
- Brillouin L. *Wave Propagation Group Velocity* (New York: Acad. Press, 1960).
- Петров Ю.И. *Физика малых частиц* (М.: Наука, 1982).