

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
имени М.В. ЛОМОНОСОВА  
ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ  
Кафедра квантовой электроники

ПЛАЗМОННАЯ ЛИНЕЙКА  
НА ОСНОВЕ ДИМЕРОВ  
ЗОЛОТЫХ НАНОСТЕРЖНЕЙ

Дипломная работа  
студента 627 группы  
Ле А.Т.

Научный руководитель:  
м.н.с., к.ф-м.н. Щербаков М.Р.

Допущен к защите «\_\_\_\_» декабря 2013 года  
Заведующий кафедрой

профессор \_\_\_\_\_ Панов В.И.



Москва - 2013

**Оглавление**

<b>Введение</b>	<b>2</b>
<b>Обзор литературы</b>	<b>3</b>
1. Локальные поверхностные плазмон-поляритоны . . . . .	3
2. Эффекты плазмонной линейки при взаимодействии димера плазмонных наночастиц . . . . .	4
3. Описание взаимодействия димеров наночастиц в дипольном приближении . . . . .	8
4. Метод конечных разностей во временной области . . . . .	12
5. Методика изготовления нанодимеров . . . . .	14
6. Постановка задачи . . . . .	16
<b>Результаты</b>	<b>17</b>
1. Исследуемые образцы . . . . .	17
2. Численное моделирование . . . . .	18
2.1. Расчет спектра пропускания и локального распределения плотности мощности электромагнитного поля $\pi$ -димера. . . . .	18
2.2. Расчет зависимости положения резонанса локальных плазмон-поляритонов от расстояния между наностержнями. . . . .	20
2.3. Вывод уравнения плазмонной линейки . . . . .	22
3. Экспериментальные данные. . . . .	24
4. Аналитический расчет взаимодействия двух диполей с резонансной поляризумостью. . . . .	29
5. Обсуждение результатов. . . . .	31
<b>Выводы</b>	<b>33</b>
<b>Список литературы</b>	<b>34</b>

## Введение

Дипломная работа посвящена изучению эффектов взаимодействия  $\pi$ -димеров золотых наностержней, на основе которых была построена плазмонная линейка. В работе представлены аналитические и численные расчеты взаимодействия двух наностержней, а также экспериментальные результаты исследования спектров пропускания ансамблей из димеров золотых наностержней как функции расстояния между ними.

Измерение расстояний на наномасштабах является актуальной на сегодняшний день задачей. Доступные на сегодняшний день методы микроскопии (электронно-лучевая, атомно-силовая и другие) требуют специальной подготовки образцов, которая в случае биологических объектов приводит к их гибели. Помимо методов микроскопии, на данный момент существует две методики косвенного определения расстояния, которые могут быть использованы в биологических системах. Первый метод носит название ферстеровского переноса энергии. В данном методе используется перенос энергии между двумя хромофорами — донором и акцептором. Безызлучательный перенос энергии происходит от донора, находящегося в возбужденном состоянии, на акцептор через ближнепольное диполь-дипольное взаимодействие. Эффективность этого процесса зависит от расстояния между объектами, что позволяет измерять расстояние как между двумя молекулами, так и между метками в одной макромолекуле. Расстояние, которое можно измерить с помощью такого метода, составляет 2 – 6 нм. Второй метод связан с использованием резонансных особенностей локальных плазмон-поляритонов (ЛПП) димеров металлических наночастиц. Оказывается, что электромагнитное взаимодействие между наночастицами приводит к сдвигу спектрального положения резонанса ЛПП по отношению к положению резонанса ЛПП изолированных наночастиц такой же формы и размера. Величина сдвига однозначно зависит от энергии взаимодействия между наночастицами, которая, в свою очередь, зависит от расстояния между наночастицами. На основе этого свойства была разработана так называемая плазмонная линейка для измерения расстояний на наномасштабах, в том числе в биологических системах [1]. Ранее были изучены плазмонные линейки на основе наночастиц различной формы: наносфер [2], нанодисков [3], нанопризм [4], наностержней [5] и других. Однако в предыдущих экспериментальных работах, во-первых, не уделялось внимание изучению плазмонных линеек на основе  $\pi$ -димеров наностержней, и, во-вторых, роли возбуждения ЛПП высших порядков в  $\pi$ -димерах.

Целями данной дипломной работы являются численное моделирование смещения резонанса ЛПП в  $\pi$ -димерах золотых наностержней различной длины, экспериментальная характеризация смещения резонанса ЛПП в димерах золотых наностержней, изготовленных методом электронно-лучевой литографии, и сравнение теоретических и экспериментальных данных. В работе оценена возможность использования  $\pi$ -димеров наностержней в качестве плазмонной линейки и определен диапазон расстояний, в котором плазмонная линейка может функционировать. Также в  $\pi$ -димерах наностержней были выявлены резонансы ЛПП различных порядков и было проведено сравнение их поведения в зависимости от размеров наностержней и расстояния между ними в  $\pi$ -димерах.

## Обзор литературы

### 1. Локальные поверхностные плазмон-поляритоны

Поверхностными поляритонами называются волны, распространяющиеся вдоль границы раздела двух различных сред и существующие одновременно в них обеих. Поля, переносимые этими волнами, локализованы вблизи поверхности и затухают по обе стороны от нее [6]. Поверхностными плазмон-поляритонами (ПП) являются поверхностные волны, распространяющиеся вдоль границы раздела сред металл-диэлектрик.

Помимо бегущих вдоль поверхности раздела сред металл-диэлектрик ПП, локализованные поверхностные электромагнитные возбуждения могут существовать и в других объектах, таких как металлические частицы. Такие поверхностные возбуждения в ограниченной геометрии называются локальными поверхностными плазмонами (ЛПП). Частота ЛПП может быть определена в электростатическом приближении из решения уравнения Лапласа с подходящими граничными условиями. Применение электростатического приближения, не учитывающего эффектов запаздывания, возможно при условии, что характерный размер частицы  $a$  много меньше длины волны  $\lambda$  возбуждающего излучения,  $a \ll \lambda$ . Для металлических сферических частиц, в которых диэлектрическая проницаемость металла определяется формулой Друде:

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}, \quad (1)$$

частота ЛПП находится по формуле:

$$\omega_l = \omega_p \left( \frac{l}{\varepsilon_0(l+1)+l} \right)^{1/2}, \quad (2)$$

где  $\omega_p$  — плазменная частота металла,  $l = 1, 2, 3\dots$  — натуральное число,  $\varepsilon_0$  — диэлектрическая проницаемость окружающей среды [7]. Для сфер радиуса  $a$  и объема  $V$  Лоренц вывел соотношение для электрической поляризуемости:

$$\alpha = \frac{3(m^2 - 1)}{4\pi(m^2 + 2)} V = \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} a^3, \quad (3)$$

где  $m = n - ik$  — комплексный показатель преломления, состоящий из показателя преломления  $n$  и коэффициента экстинкции  $k$ .

Для частиц в форме эллипсоида с полуосами  $a, b$  и  $c$  выполняется соотношение, которое дает три главных значения  $\alpha_1, \alpha_2$  и  $\alpha_3$  тензора поляризуемости:

$$\alpha_i = \frac{V}{4\pi(L_i + \frac{1}{m^2-1})}, \quad (4)$$

где  $L_i$  — фактор деполяризации, зависящий от размеров осей эллипсоида. При произвольном выборе полуосей  $a, b$  и  $c$  получим:

$$L_1 = \int_0^\infty \frac{abcds}{2(s+a^2)^{3/2}(s+b^2)^{1/2}(s+c^2)^{1/2}}, \quad (5)$$

и при циклической перестановке аналогичные формулы для  $L_2$  и  $L_3$  [8].

## 2. Эффекты плазмонной линейки при взаимодействии димера плазмонных наночастиц

Оптические свойства золотых наночастиц достаточно хорошо изучены и используются во многих областях науки и технологиях, таких как направленная транспортировка лекарственных веществ [9], визуализация клеток [10], фототермическая терапия [11] и других медицинских и биологических направлениях. Современные исследования в области плазмоники сосредоточены в том числе на изучении резонанса ЛПП в ансамблях металлических наночастиц в связи с использованием их, например, в биосенсорике [12]. В этих исследованиях было показано, что электромагнитное взаимодействие между частицами приводит к сдвигу спектрального положения резонанса ЛПП по отношению к положению резонанса ЛПП изолированных наночастиц такой же геометрической формы. На рис. 2 показано, как между двумя золотыми наночастицами закреплялась молекула ДНК, и ее длина измерялась по смещению положения резонанса ЛПП. Величина сдвига зависит от энергии взаимодействия между наночастицами, которая, в свою очередь, зависит от расстояния между наночастицами. Следовательно, измеряя величину сдвига резонанса, можно определить расстояние между наночастицами. Sonnichsen et al. [13] и Reinhard et al. [14] использовали данное свойство для разработки так называемой плазмонной линейки для измерения расстояний на наномасштабах, в том числе в биологических системах. Системы

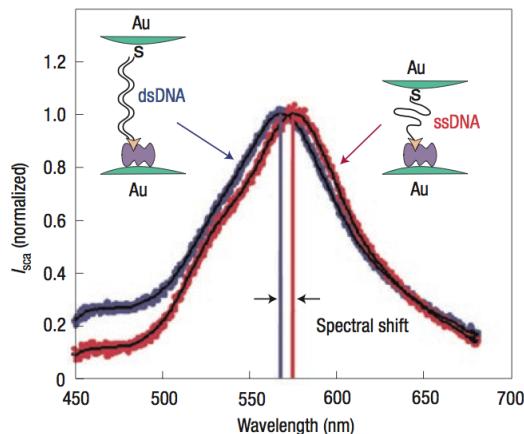


Рис. 2: Пример спектрального сдвига в системе из двух золотых наночастиц, соединенных между собой одноцепочечной молекулой ДНК (красная линия) и двухцепочечной молекулой ДНК (синяя линия) [12].

из двух оптически связанных наночастиц называются плазмонными димерами. Оптическими свойствами плазмонных димеров можно управлять, изменяя форму наночастиц в димере, их взаиморасположение, поляризацию падающего электромагнитного излучения.

Одними из первых димеров исследовались системы из двух нанодисков. В статье [3] исследуется зависимость положения локального плазмонного резонанса от расстояния между двумя нанодисками из золота. Пары нанодисков из золота располагались на кварцевой подложке и имели толщину 25 нм и диаметр 88 нм. Расстояние между нанодисками варьировалось и составляло 212, 27, 17, 12, 7 и 2 нм. Изображение ансамбля из димеров нанодисков с расстоянием между нанодисками 12 нм, полученное с помощью растрового электронного микроскопа, показано на рис. 3. Спектры резонансов ЛПП были получены с помощью микроспектроскопии пропускания. При падении света с поляризацией, параллельной оси между центрами нанодисков, наблюдался сдвиг резонанса ЛПП в красную

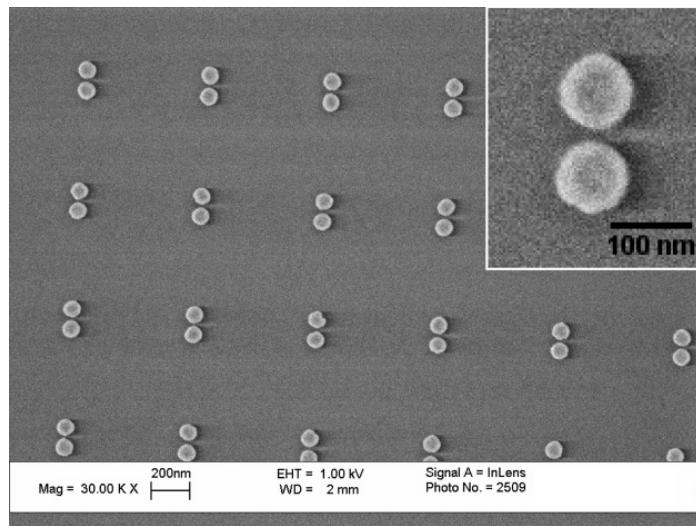


Рис. 3: Изображение пар нанодисков из золота, полученное с помощью растрового электронного микроскопа. Расстояние между нанодисками составляет 12 нм, диаметр нанодиска составляет 88 нм, а толщина — 25 нм [3].

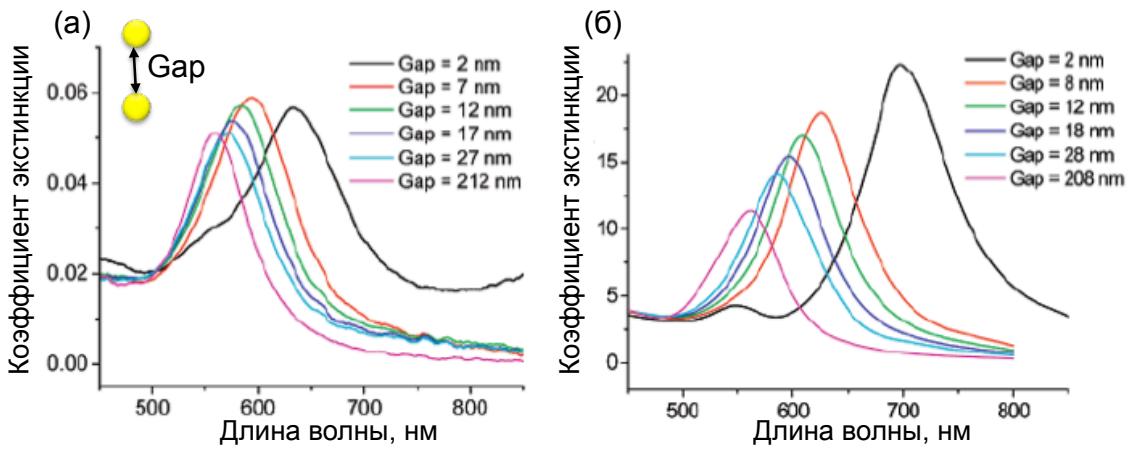


Рис. 4: (а) Экспериментальные и (б) численные спектры коэффициента экстинкции при падении света на структуру из димеров нанодисков из золота с различными расстояниями между нанодисками. Поляризация параллельна оси между центрами нанодисков [3].

область спектра при уменьшении расстояния между нанодисками. На рис. 4 показана зависимость коэффициента экстинкции от длины волны падающего света с поляризацией, параллельной оси между центрами нанодисков, для различных расстояний между нанодисками.

На рис. 5 показана зависимость сдвига резонанса ЛПП от расстояния между нанодисками. Резонанс ЛПП при расстоянии между нанодисками 212 нм был выбран опорным при расчете относительного сдвига, так как взаимодействие между нанодисками можно положить минимальным.

Учитывая данное поведение системы, было выведено следующее феноменологическое уравнение для плазмонной линейки:

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda_0} \approx 0.18 \cdot \exp\left(\frac{-(s/D)}{0.23}\right), \quad (6)$$

где  $\Delta\lambda$  — величина сдвига резонанса ЛПП,  $\lambda_0$  — резонанс ЛПП изолированной наночасти-

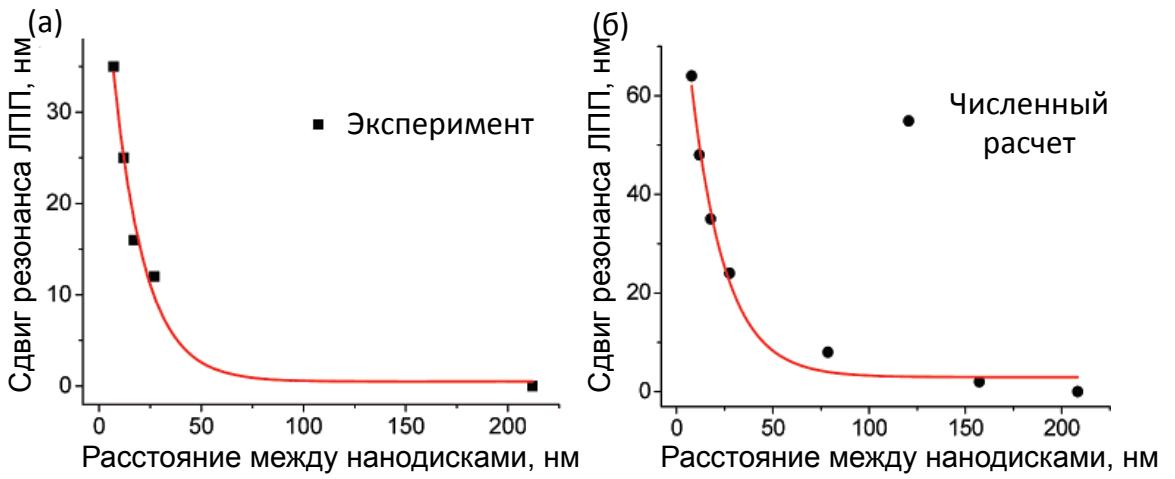


Рис. 5: Зависимость сдвига резонанса ЛПП для пар золотых нанодисков от расстояния между нанодисками в эксперименте (а) и численных расчетах (б). Красная линия соответствует кривой  $y = y_0 + a \cdot e^{-x/l}$  [3].

цы,  $D$  — диаметр наночастицы. Такая линейка, например, была использована для измерения длин молекул ДНК [15]. Более общее уравнение для плазмонной линейки выглядит следующим образом:

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda_0} = A \cdot \exp\left(\frac{-(s/D)}{\tau}\right), \quad (7)$$

где  $A$  — предэкспоненциальный множитель, а  $\tau$  — константа затухания взаимодействия наночастиц в димере.

Димеры из золотых наностержней являются наиболее часто используемыми при исследовании оптических свойств димеров золотых наночастиц. Это связано с тем, что появляется возможность исследовать не только зависимость положения резонанса ЛПП от расстояния между наночастицами, но и изучить поведение резонанса ЛПП при различном взаимном расположении наностержней. Двумя основными видами взаимного расположения пары наностержней являются  $\sigma$ -димеры и  $\pi$ -димеры. При этом наностержни располагаются наподобие орбитальных  $\sigma$ - и  $\pi$ -связей, соответственно. В статье [16] исследуется зависимость положения резонанса ЛПП от расстояния между наностержнями в  $\sigma$ -димерах. Массивы из  $\sigma$ -димеров располагались на кварцевой подложке и были изготовлены с помощью электронно-лучевой литографии. На рис. 6(A-C) показаны изображения исследуемых  $\sigma$ -димеров, полученные в растром электронном микроскопе. Поляризация света была линейная вдоль наностержней. Экспериментальные спектры экстинкции  $\sigma$ -димеров с различным расстоянием между наностержнями показаны на рис. 6E. Видно, что при уменьшении расстояния между наностержнями резонанс ЛПП сдвигается в красную область спектра. Экспериментальная и теоретическая зависимости относительного сдвига резонанса ЛПП от нормированного на длину наностержней расстояния между наностержнями показаны на рис. 6D. Как и в случае димеров нанодисков [3], наблюдается экспоненциальный спад. Красной сплошной линией на рис. 6D показано приближение плазмонной линейки, описываемое уравнением (7) с коэффициентом  $\tau = 0.2$ .

Когда две наночастицы, каждая из которых имеет свой резонанс ЛПП, приближаются друг к другу, ближнепольные компоненты поля рассеяния каждой из частиц перекрывают друг с другом, что и влияет на сдвиг резонансов ЛПП. Взаимодействие между двумя вырожденными плазмонными модами можно по аналогии свести к молекулярно-экситонной

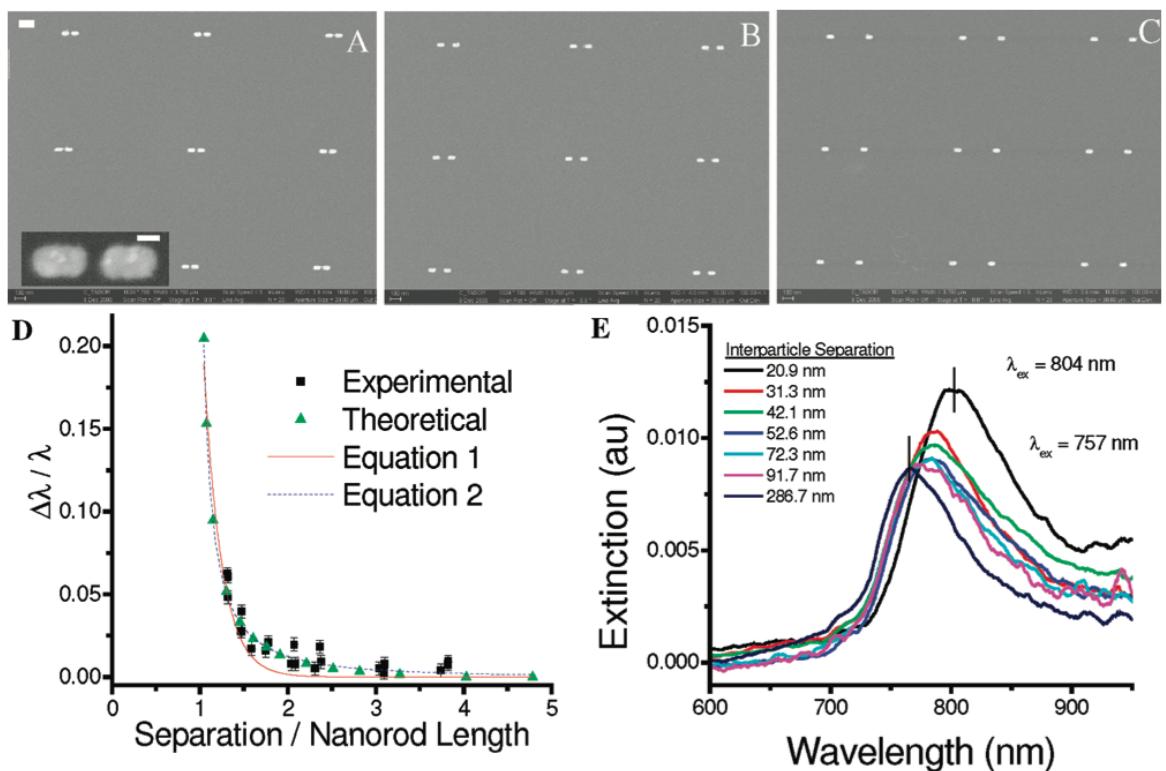


Рис. 6: (А – С) Изображения  $\sigma$ -димеров, полученные с помощью растрового электронного микроскопа, с расстоянием между наностержнями 20.9, 72.3, 286.7 нм, соответственно. Масштабная линейка в левом верхнем углу рис. А равняется 100 нм. Вставка в рис. А – увеличенное изображение  $\sigma$ -димера в 400000 раз. (Д) Зависимость относительного сдвига резонанса ЛПП от нормированного на длину наностержней расстояния между наностержнями. Черными квадратиками нанесены экспериментальные данные, зелеными треугольниками – расчетанные с помощью метода дискретного дипольного приближения. (Е) Экспериментальные спектры экстинкции семи  $\sigma$ -димеров с различным расстоянием между наностержнями показывают спектральный сдвиг резонанса ЛПП с 757 нм до 804 нм [16].

теории связи [17], которая описывает расщепление энергетического уровня возбужденного состояния на две моды: одну с большей энергией, а вторую с меньшей. При этом ширина полученной энергетической зоны описывается уравнением Симпсона-Петерсона. Аналогично, при взаимодействии двух наночастиц, дипольные моды каждой наночастицы взаимодействуют и преобразуются в две новые дипольные моды димера, одна с большей энергией, другая с меньшей. При этом в случае  $\sigma$ -димера мода с большей энергией является антисимметричной и темной, то есть не возбуждающейся плоской волной, а мода с меньшей энергией – симметричной и светлой.

Также возможны и другие варианты взаимного расположения наностержней. Так, в статье [18] рассматриваются не только  $\sigma$ -димеры, но и  $\pi$ -димеры. В случае  $\pi$ -димеров симметричная мода имеет большую энергию, чем антисимметричная мода, а значит при уменьшении расстояния между наностержнями резонанс ЛПП должен смешаться в синюю область. На рис. 7 показаны схемы гибридизации димеров наностержней при различном их взаимном расположении. Красным крестом отмечены моды, которые являются темными. При этом небольшой продольный сдвиг стержней в случае  $\pi$ -димеров превращает темную моду в светлую, что и показано на рис. 7b.

Помимо резонансов ЛПП с дипольной модой, примеры возбуждения которых в случае

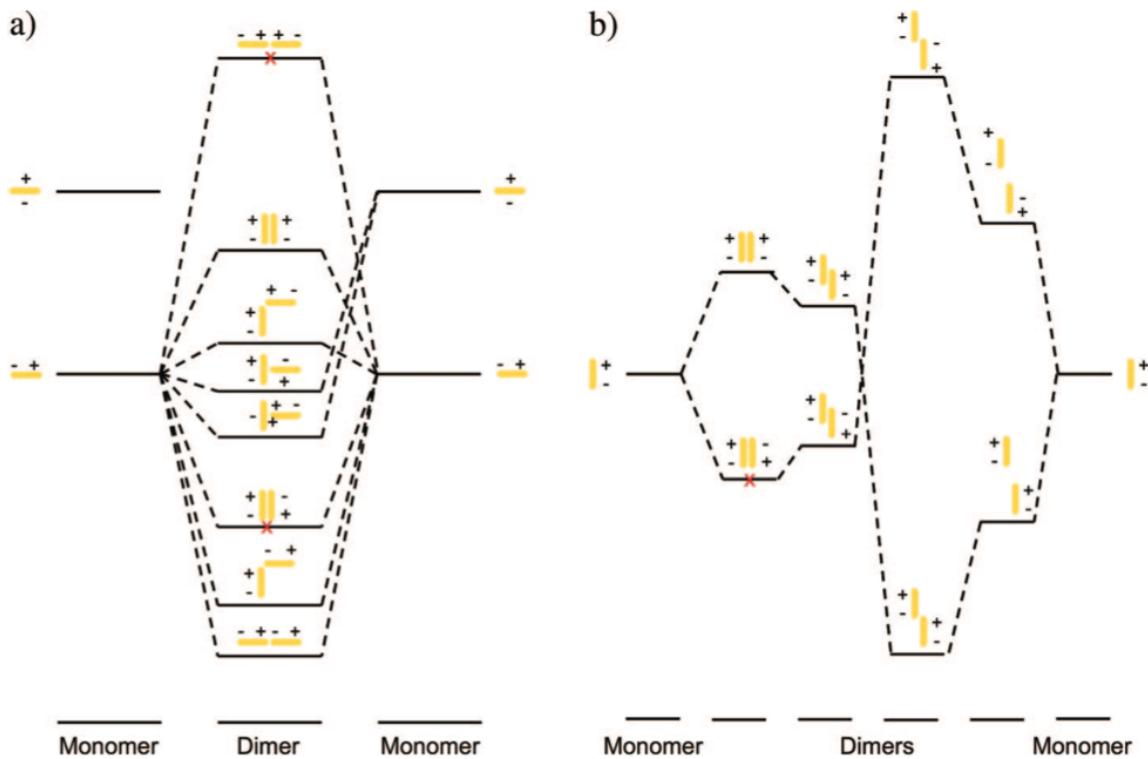


Рис. 7: Схемы гибридизации димеров наностержней при их различном взаиморасположении. (а) –  $\sigma$ -димеры, (б) –  $\pi$ -димеры [18].

$\sigma$ - и  $\pi$ -димеров представлены на рис. 7, возможно возбуждение резонансов ЛПП более высоких порядков. В статье [19] рассматриваются димеры золотых нанокольца, в которых помимо резонанса с дипольной модой (рис. 8(а, с)) возбуждался резонанс ЛПП более высокого порядка (рис. 8б). При этом резонанс ЛПП более высокого порядка для данного димера также подчинялся уравнению плазмонной линейки (7). В статье [20] изучается квадрупольная плазмонная мода в нанокольцах.

В других работах также исследовалась зависимость сдвига резонанса ЛПП в зависимости от расстояния между наночастицами. При этом частицы были различной геометрической формы, например, нанопризмы [4, 21], наносферы [2, 22],nanoциллиндры [23] и наностержни [5]. Также исследовался резонанс ЛПП при различных взаимных расположениях двух наночастиц одной геометрической формы [16, 24, 25]. При этом как правило изучалось поведение резонанса в  $\sigma$ -димерах, поэтому представляет большой интерес изучение поведения резонанса ЛПП в  $\pi$ -димерах, а также взаимодействия наночастиц, в которых возможно возбуждение различных плазмонных мод.

### 3. Описание взаимодействия димеров наночастиц в дипольном приближении

В данном параграфе будет рассмотрено ближнепольное взаимодействие двух золотых наностержней в дипольном приближении и продемонстрировано явление смещения резонанса ЛПП при изменении расстояния между наностержнями. При падении периодического электромагнитного излучения на наночастицу в ней наводится дипольный момент. Тогда взаимодействие двух наночастиц можно представить как взаимодействие двух точечных диполей. Теоретическое описание взаимодействия таких диполей приведено в статье [26].

Пусть один из двух диполей находится в начале декартовой системы координат (диполь

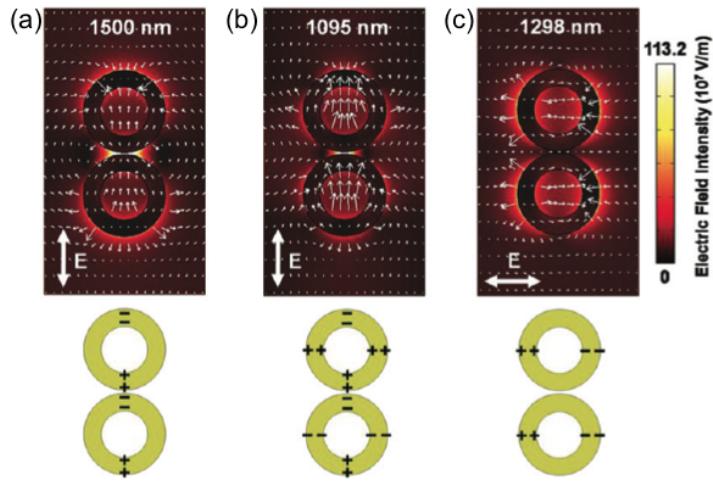


Рис. 8: Численно рассчитанное распределение интенсивности электромагнитного поля в случае резонанса ЛПП с дипольной модой (а,с) при падении света с различной линейной поляризацией, и в случае резонанса ЛПП более высокого порядка (б). Ниже представлено мгновенное распределение зарядов для данных плазмонных мод [19].

(1)), а второй диполь находится на расстоянии  $r$  от первого вдоль оси  $Oz$ . Энергия взаимодействия возникает вследствие взаимной поляризации, которая вычисляется следующим образом.

Пусть мгновенная поляризация диполя (1) задается следующим выражением:

$$\mathbf{P}(1, t) = \mathbf{P} \exp(-\imath\omega t), \quad (8)$$

где  $\omega$  — частота внешнего электромагнитного поля. Тогда векторный потенциал  $\mathbf{A}$  и скалярный потенциал  $\phi$  в произвольной точке на расстоянии  $r$  от диполя определяются формулами

$$\mathbf{A}(r, t) = -\frac{\imath\omega}{c} \mathbf{P} \exp(-\imath\omega t) \frac{\exp(\imath\omega r/c)}{r}, \quad (9)$$

и

$$\phi(r, t) = \frac{\mathbf{P} \cdot \mathbf{r}}{r^2} \left( \frac{1}{r} - \frac{\imath\omega}{c} \right) \exp(-\imath\omega t) \exp(\imath\omega r/c), \quad (10)$$

где  $c$  — скорость света в вакууме. Соответствующее электрическое поле задается выражением:

$$\mathbf{E}(r, t) = -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} - \nabla \phi. \quad (11)$$

Следовательно, получим  $\mathbf{E}(r, t) = \mathbf{E}(r) \exp(-\imath\omega t)$ , где:

$$\mathbf{E} = \frac{\mathbf{P}}{r} \left( \frac{\omega^2}{c^2} + \frac{\imath\omega}{cr} - \frac{1}{r^2} \right) \exp(\imath\omega r/c) - (\mathbf{P} \cdot \mathbf{r}) \frac{\mathbf{r}}{r^3} \left( \frac{\omega^2}{c^2} + \frac{3\imath\omega}{cr} - \frac{3}{r^2} \right) \exp(\imath\omega r/c). \quad (12)$$

Значит, если  $|\mathbf{r}|$  — расстояние между диполями, а  $\mathbf{r}$  — направление вдоль оси  $Oz$ , то компоненты  $\mathbf{E}(1)$ , вызванные диполем (1) при положении диполя (2), выражаются следующими формулами:

$$E_x(1) = f(r) P_x(1), \quad E_y(1) = f(r) P_y(1), \quad E_z(1) = h(r) P_z(1), \quad (13)$$

где

$$f(r) = \frac{\exp(\imath\omega r/c)}{r} \left( \frac{\omega^2}{c^2} + \frac{\imath\omega}{cr} - \frac{1}{r^2} \right), \quad h(r) = \frac{2 \exp(\imath\omega r/c)}{r} \left( \frac{1}{r^2} - \frac{\imath\omega}{cr} \right). \quad (14)$$

Это поле поляризует диполь (2), поляризация которого равна:

$$\mathbf{P}(2) = \hat{\alpha}(2)\mathbf{E}(1), \quad (15)$$

где  $\hat{\alpha}(2)$  – тензор поляризуемости второго диполя. Эта индуцированная поляризация в свою очередь создает электрическое поле в первом диполе, наводя свою поляризацию, и в соответствии с формулой (15) получим:

$$\mathbf{P}(1) = \hat{\alpha}(1)\mathbf{E}(2). \quad (16)$$

Из формул (13), (15) и (16) получим:

$$\mathbf{P}(2) = \hat{X}(2)\mathbf{P}(1), \quad \mathbf{P}(1) = \hat{X}(1)\mathbf{P}(2), \quad (17)$$

где матрицы  $\hat{X}$  определяются следующим образом:

$$\hat{X} = \begin{pmatrix} \alpha_{11}f & \alpha_{12}f & \alpha_{13}h \\ \alpha_{21}f & \alpha_{22}f & \alpha_{23}h \\ \alpha_{31}f & \alpha_{32}f & \alpha_{33}h \end{pmatrix}, \quad (18)$$

и  $\alpha_{ij}$  являются матричными элементами тензоров поляризуемости  $\hat{\alpha}(1)$  и  $\hat{\alpha}(2)$ , соответственно. Уравнения (17) обеспечивают условие согласования на разрешенные моды:

$$\mathbf{P}(1) = \hat{Y}\mathbf{P}(1), \quad \hat{Y} = \hat{X}(1)\hat{X}(2). \quad (19)$$

Частоты разрешенных мод задаются дисперсионным соотношением:

$$D(\omega) \equiv \det(\hat{I} - \hat{Y}) = 0. \quad (20)$$

Из уравнений (18) и (19) компоненты матрицы  $\hat{Y}$  имеют вид:

$$y_{11} = \{\alpha_{11}(1)\alpha_{11}(2) + \alpha_{12}(1)\alpha_{21}(2)\}f^2 + \alpha_{13}(1)\alpha_{31}(2)fh, \quad (21a)$$

$$y_{22} = \{\alpha_{21}(1)\alpha_{12}(2) + \alpha_{22}(1)\alpha_{22}(2)\}f^2 + \alpha_{23}(1)\alpha_{32}(2)fh, \quad (21b)$$

$$y_{33} = \{\alpha_{31}(1)\alpha_{13}(2) + \alpha_{32}(1)\alpha_{23}(2)\}fh + \alpha_{33}(1)\alpha_{33}(2)h^2, \quad (21c)$$

$$y_{12} = \{\alpha_{11}(1)\alpha_{12}(2) + \alpha_{12}(1)\alpha_{22}(2)\}f^2 + \alpha_{13}(1)\alpha_{32}(2)fh, \quad (21d)$$

$$y_{13} = \{\alpha_{11}(1)\alpha_{13}(2) + \alpha_{12}(1)\alpha_{23}(2)\}fh + \alpha_{13}(1)\alpha_{33}(2)h^2, \quad (21e)$$

$$y_{23} = \{\alpha_{21}(1)\alpha_{13}(2) + \alpha_{22}(1)\alpha_{23}(2)\}fh + \alpha_{23}(1)\alpha_{33}(2)h^2. \quad (21f)$$

Матричные элементы  $y_{21}$ ,  $y_{31}$  и  $y_{32}$  получаются из уравнений (21d), (21e) и (21f) путем перестановки индексов 1 и 2 диполей. Например,  $y_{21} = y_{12}\{(1) \rightleftharpoons (2)\}$ .

Возьмем модель двух взаимодействующих золотых эллипсоидов. Тогда тензор поляризуемости будет анизотропным. Пусть  $\alpha = \alpha_{xx} = \alpha_{11} \neq 0$ , а остальные компоненты равны нулю, что соответствует состоянию, в котором резонансная частота, возбужденная электрическим полем вдоль оси  $Ox$ , находится вдали от других резонансных частот. Тогда матрица (18) преобразуется в матрицу:

$$\hat{X} = \begin{pmatrix} \alpha f & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (22)$$

Используя уравнение (4) для поляризуемости эллипсоида и подставляя формулу Друде (1) для диэлектрической проницаемости металла, получим уравнение поляризуемости:

$$\alpha = \frac{\omega_p^2}{\omega_p^2 - \omega^2/L_x} \frac{V}{4\pi}, \quad (23)$$

где  $\omega_p$  – плазменная частота металла,  $L_x$  – фактор деполяризации эллипсоида, определяемый формулой (5),  $V$  – объем эллипсоида. Дисперсионное соотношение (20) преобразуется к виду:

$$\alpha f = \pm 1. \quad (24)$$

Рассмотрим близкое поленый случай, для которого  $r \ll \lambda$ . Тогда множитель  $\exp(ikr)$  функции  $f(r)$ , где  $k = \omega/c$ , можно разложить в ряд Тейлора. Тогда для функции  $f(r)$  получим уравнение:

$$f(r) = \frac{\exp(ikr)}{r} \left( k^2 + \frac{ik}{r} - \frac{1}{r^2} \right) \simeq \frac{1}{r} \left( 1 + ikr - \frac{k^2 r^2}{2} + \dots \right) \left( k^2 + \frac{ik}{r} - \frac{1}{r^2} \right). \quad (25)$$

Так как  $kr \ll 1$ , то  $\frac{1}{(kr)^2} \gg \frac{1}{kr}$  и  $\frac{1}{(kr)^3} \gg \frac{1}{kr}$  и пренебрегая членами порядка  $r^n$ , где  $n \geq -1$ , получим:

$$f(r) \simeq -\frac{1}{r^3}. \quad (26)$$

Подставляя (26) в (24), получим уравнение для собственных частот:

$$\omega_{\pm} = \omega_p \sqrt{L_x} \sqrt{1 \mp \frac{V}{4\pi r^3}}. \quad (27)$$

Выражая уравнение (27) в длинах волн, получим:

$$\lambda_{\pm} = \frac{\lambda_p}{\sqrt{L_x}} \frac{1}{\sqrt{1 \mp V/4\pi r^3}}, \quad (28)$$

где  $\lambda_p$  – плазменная длина волны.

Рассмотрим два эллипсоида, у которых длины полуосей равны 75 нм вдоль оси  $Ox$ , 15 нм вдоль оси  $Oy$  и 25 нм вдоль оси  $Oz$ . Для таких эллипсоидов фактор деполяризации вдоль оси  $Ox$   $L_x \approx 0.08$ . Объем одного эллипса  $V \approx 1.18 * 10^5$  нм<sup>3</sup>. Взаимное расположение этих эллипсоидов показано на рис. 9a. Значение плазменной частоты  $f_p = \omega_p/2\pi$  взято из статьи [27] и составляет  $2.183 * 10^{15}$  Гц.

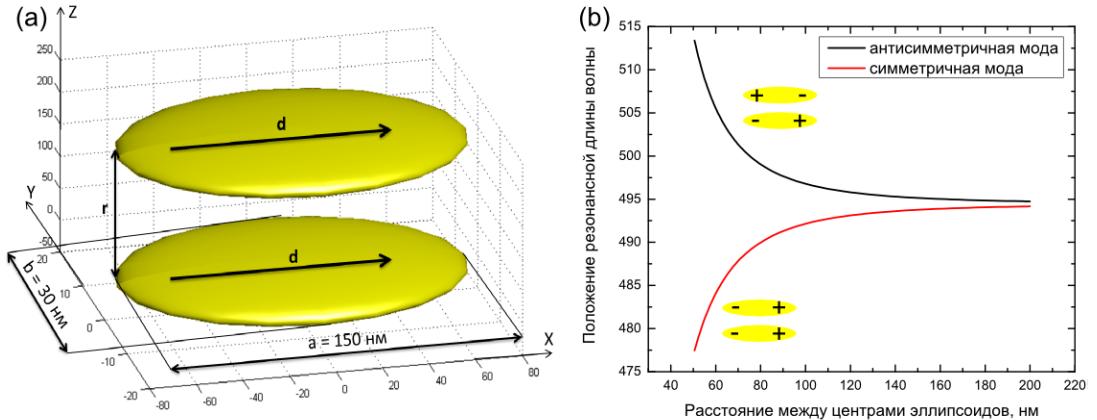


Рис. 9: Взаимное расположение двух эллипсоидов из золота и направление дипольного момента  $\mathbf{d}$  (а), зависимость резонансной длины волны от расстояния  $r$  между центрами эллипсоидов (б).

Зависимость резонансной длины волны от расстояния между центрами эллипсоидов показано на рис. 9b. На больших расстояниях взаимодействия между частицами нет, поэтому каждую частицу можно предположить одиночной, с собственной резонансной длиной волны  $\lambda_{isolated} \approx 495$  нм. При взаимодействии двух частиц появляется расщепление на две

моды: симметричную с большей энергией взаимодействия и антисимметричную с меньшей энергией взаимодействия. При расстояниях  $r \ll \lambda$  в однородных внешних полях антисимметричная мода возбуждается неэффективно, поэтому больший интерес представляет симметричная мода, на которой построены принципы «плазмонной линейки». Мгновенное распределение зарядов в симметричном и антисимметричном случае показано на рис. 9б.

#### 4. Метод конечных разностей во временной области

Для расчетов спектра пропускания и локального распределения плотности мощности электромагнитного поля димеров плазмонных наночастиц часто используют метод конечных разностей во временной области. Метод конечных разностей во временной области (англ. Finite Difference Time Domain, FDTD) — один из наиболее популярных методов численной электродинамики, основанный на дискретизации уравнений Максвелла, записанных в дифференциальной форме. Рассмотрим базовый алгоритм Йи для численного решения уравнений Максвелла, первоначально использованный в методе FDTD и подробно изложенный в статье [28].

Уравнения Максвелла в изотропной среде в системе СИ имеют вид:

$$\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} + \nabla \times \mathbf{E} = 0, \quad (29a)$$

$$-\frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} + \nabla \times \mathbf{H} = \mathbf{J}, \quad (29b)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = \rho, \quad (29c)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0. \quad (29d)$$

В декартовых координатах уравнения (29a) и (29b) эквивалентны следующей системе скалярных уравнений:

$$-\frac{\partial B_x}{\partial t} = \frac{\partial E_z}{\partial y} - \frac{\partial E_y}{\partial z}, \quad (30a)$$

$$-\frac{\partial B_y}{\partial t} = \frac{\partial E_x}{\partial z} - \frac{\partial E_z}{\partial x}, \quad (30b)$$

$$\frac{\partial B_z}{\partial t} = \frac{\partial E_x}{\partial y} - \frac{\partial E_y}{\partial x}, \quad (30c)$$

$$-\frac{\partial D_x}{\partial t} = \frac{\partial H_z}{\partial y} - \frac{\partial H_y}{\partial z} + J_x, \quad (30d)$$

$$-\frac{\partial D_y}{\partial t} = \frac{\partial H_x}{\partial z} - \frac{\partial H_z}{\partial x} + J_y, \quad (30e)$$

$$-\frac{\partial D_z}{\partial t} = \frac{\partial H_y}{\partial x} - \frac{\partial H_x}{\partial y} + J_z. \quad (30f)$$

Вводя разностную сетку, для точки в пространстве получим:

$$(i, j, k) = (i\Delta x, j\Delta y, k\Delta z), \quad (31)$$

и для любой функции координат и времени положим:

$$F(i\Delta x, j\Delta y, k\Delta z, n\Delta t) = F^n(i, j, k). \quad (32)$$

При идеально проводящих граничных условиях система разностных уравнений (30a) – (30f) выглядит следующим образом. Для (30a):

$$\begin{aligned}
 & \frac{B_x^{n+1/2}(i, j + \frac{1}{2}, k + \frac{1}{2}) - B_x^{n-1/2}(i, j + \frac{1}{2}, k + \frac{1}{2})}{\Delta t} = \\
 & = \frac{E_y^n(i, j + \frac{1}{2}, k + 1) - E_y^n(i, j + \frac{1}{2}, k)}{\Delta z} - \\
 & - \frac{E_z^n(i, j + 1, k + \frac{1}{2}) - E_z^n(i, j, k + \frac{1}{2})}{\Delta y}. \quad (33)
 \end{aligned}$$

Разностные уравнения для (30b) и (30c) выглядят аналогично (30a).

Для (30d) получим:

$$\begin{aligned}
 & - \frac{D_x^n(i + \frac{1}{2}, j, k) - D_x^{n-1}(i + \frac{1}{2}, j, k)}{\Delta t} = \frac{H_z^{n-1/2}(i + \frac{1}{2}, j + \frac{1}{2}, k) - H_y^{n-1/2}(i + \frac{1}{2}, j - \frac{1}{2}, k)}{\Delta y} - \\
 & - \frac{H_y^{n-1/2}(i + \frac{1}{2}, j, k + \frac{1}{2}) - H_z^{n-1/2}(i + \frac{1}{2}, j, k - \frac{1}{2})}{\Delta z} + J_x^{n-1/2}(i + 1/2, j, k). \quad (34)
 \end{aligned}$$

Разностные уравнения, относящиеся к (30e) и (30f), получаются аналогичным путем. Получается, что сетки для полей  $E$  и  $H$  смещены по отношению друг к другу на половину шага дискретизации по времени и по каждой из пространственных переменных. Конечно-разностные уравнения позволяют определить поля  $E$  и  $H$  на данном временном шаге на основании известных значений полей на предыдущем, как показано на рис.10. При заданных начальных условиях алгоритм Йи дает эволюционирующее во времени решение во времени от начала отсчета с заданным временным шагом.

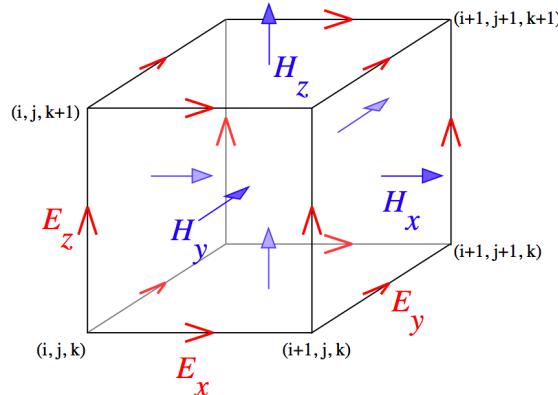


Рис. 10: Поля в ячейке сетки FDTD.  $E$  компонента находится в середине ребер сетки, а  $H$  компонента – в середине граней [28].

Как и в любом другом разностном методе, в FDTD существует проблема неточного отображения границы тела на вычислительную сетку. Любая кривая поверхность, разделяющая соседние среды и геометрически не согласованная с сеткой, будет искажаться эффектом «лестничного приближения». Для решения данной проблемы можно использовать дополнительную сетку с большим разрешением в тех областях пространства, где расположены тела со сложной геометрической структурой.

Для того, чтобы ограничить объем сетки, в FDTD нужны особые поглощающие граничные условия, которые моделируют уход электромагнитной волны на бесконечность. Для этого используются поглощающие граничные условия Мура или Ляо, или идеально согласованные слои (Perfectly Matched Layers, PML). Условия Мура или Ляо намного проще, чем PML. Тем не менее, PML – строго говоря, являющиеся поглощающей приграничной областью, а не граничным условием как таковым – позволяют получить на порядки меньшие по величине коэффициенты отражения от границы.

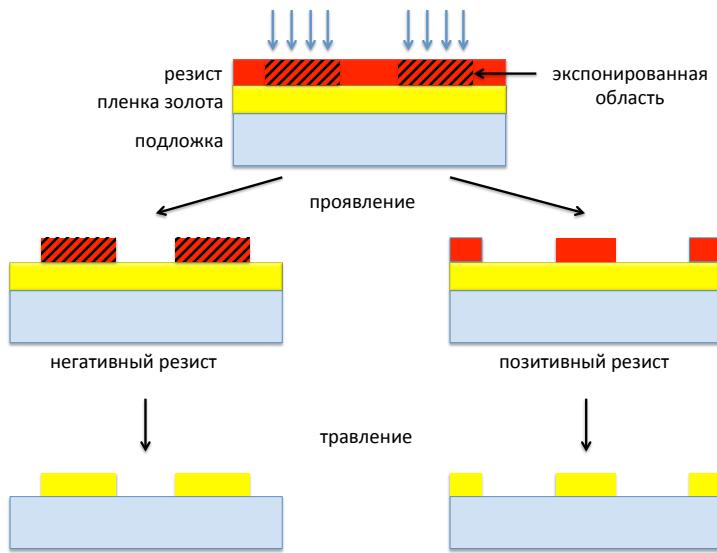


Рис. 11: Основные этапы литографического процесса с использованием негативного (слева) и позитивного (справа) резистов.

## 5. Методика изготовления нанодимеров

На данный момент существует достаточно много способов изготовления планарныхnanoструктур различных размеров и форм, и наиболее распространенными являются различные виды литографии [29]. В этом методе изображение элемента или схемы выполняется в виде рисунка на металлической пленке, нанесенной на прозрачную подложку. Такой рисунок называется маской или шаблоном. Затем рисунок с помощью потока электронов переносится на полупроводниковую пластину, в которой слой за слоем формируется физическая структура требуемого объекта. Таким образом, литография — процесс переноса изображения с маски на подложку. Для этого на поверхности подложки создается плечевое покрытие из полимерного материала — резиста; покрытие облучают через маску с изображением элементов схемы и затем покрытие проявляют (травят в растворителе) так, что изображение схемы переносится на подложку.

Существует два основных вида резистов: позитивные и негативные. Если в результате облучения резист полимеризуется и теряет растворимость, то обработка растворителем (проявление) ведет к удалению только необлученных участков и на подложке возникает негативное изображение маски. Соответствующие резисты называются негативными. Если же в результате воздействия облучения резист становится растворимым, то при облучении через маску и последующим проявлении удаляются облученные участки и на подложке возникает позитивное изображение маски. Такие резисты называются позитивными. На рис. 11 слева приведен процесс проявления образца с пленкой негативного резиста, а справа — позитивного. Далее такая структура подвергается травлению, и в результате получается массив объектов на поверхности подложки.

Создание структур субмикронных размеров возможно с помощью электронно-лучевой литографии (ЭЛЛ) [30], позволяющий получать объекты с характерным размером меньше 1 нм. Существуют две системы ЭЛЛ — сканирующая и проекционная. При использовании сканирующей системы резист экспонируется фокусированным потоком электронов. В сканирующей ЭЛЛ электронный луч перемещается в плоскости рисунка и производит его

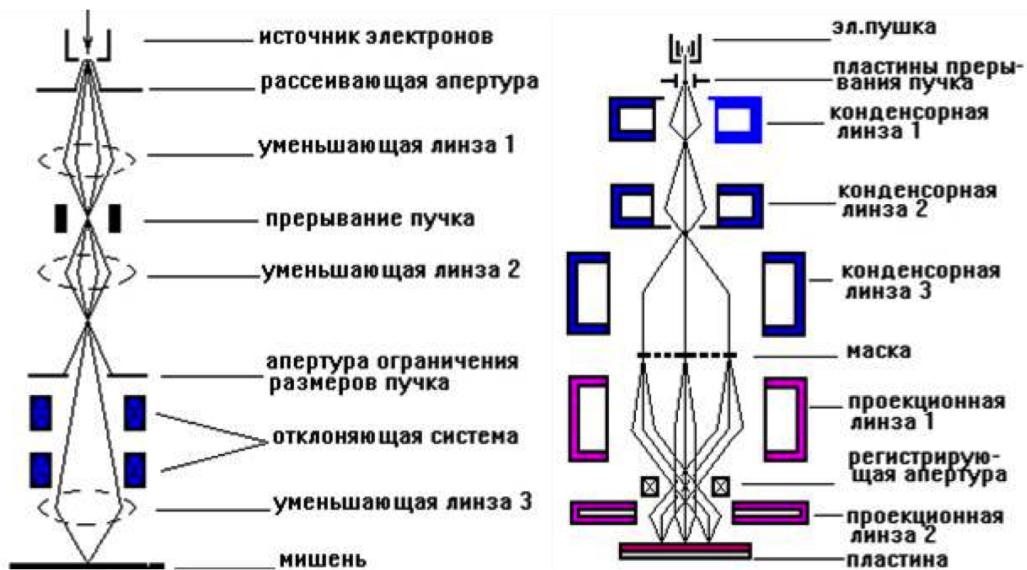


Рис. 12: Схемы установок для сканирующей (слева) и проекционной (справа) систем ЭЛЛ [29].

последовательное экспонирование. Информация для управления электронным лучом хранится в памяти управляющего компьютера, поэтому не нужно применять какие-либо шаблоны. Однако последовательное сканирование всего рисунка приводит к значительному увеличению времени экспонирования. В проекционной системе широкий несфокусированный поток электронов можно использовать для получения всего рисунка в течение одной экспозиции. Соответствующая электронная проекционная система описана в [31]. В этой системе фотокатод расположен на поверхности оптической маски с заданным рисунком. Ультрафиолетовые лучи облучают фотокатодный слой через маску, что вызывает эмиссию электронов с фотокатода в облученных местах рисунка. Эти электроны проецируются на поверхность резиста с помощью однородных электростатических и магнитных полей. В результате на всей площади подложки рисунок создается за одну экспозицию. На рис.12 представлены схемы установок для сканирующей (слева) и проекционной (справа) систем ЭЛЛ.

## 6. Постановка задачи

В результате обзора литературных источников можно сделать вывод о том, что изучение эффектов взаимодействия димеров различной геометрической формы является актуальной на сегодняшний день задачей. Ранее систематически не исследовались резонансные особенности  $\pi$ -димеров золотых наностержней, а также не исследовалось возбуждение резонансов высоких порядков в димерах наностержней.

В данной работе поставлены и решены следующие задачи:

1. Численное моделирование смещения резонанса локальных плазмон-поляритонов в димерах золотых наностержней различной длины и вывод уравнения плазмонной линейки для  $\pi$ -димера золотых наностержней.
2. Экспериментальные обнаружение и характеристизация смещения резонанса локальных плазмон-поляритонов в  $\pi$ -димерах золотых наностержней, изготовленных методом электронно-лучевой литографии, сравнение теоретических и экспериментальных данных.
3. Оценка возможности использования димеров наностержней в качестве плазмонной линейки и определение диапазона расстояний, в котором плазмонная линейка может функционировать. Сравнение характеристик  $\pi$ -димеров как плазмонных линеек при их работе на локальных плазмон-поляритонах первого и второго порядка.

## Результаты

### 1. Исследуемые образцы

В данной работе были исследованы образцы, представляющие собой пары параллельных наностержней из золота, расположенных на подложке из плавленного кварца. Ансамбли из наностержней были изготовлены с помощью электронно-лучевой литографии коллегами из Парижского института фундаментальной электроники (Institut d'Electronique Fondamentale). Наноструктурированная поверхность с одинаковыми парами наностержней была площадью  $100 \times 100 \text{ мкм}^2$ , и на ней находилось приблизительно  $10^4$  пар наностержней — димеров. На рис. 13 схематично показано расположение ансамблей димеров наностержней на одной подложке из плавленного кварца с толщиной 0.5 мм. В каждом ансамбле димеров все геометрические параметры наностержней были одинаковые, в то время как в различных ансамблях варьировалась длина наностержней и расстояние между ними. Длина наностержней составляла  $a = 50, 100, 150, 200, 400, 500 \text{ нм}$ , а расстояние между ними —  $d = 100, 150, 250, 350, 450, 650 \text{ нм}$ . Высота и ширина наностержней были фиксированы и равнялись 50 нм. Расстояние между ансамблями димеров составляло 850 мкм.

Расстояние между димерами наностержней составляло около 1 мкм, чтобы обеспечить отсутствие ближнепольного взаимодействия между димерами. На рис. 14 показано изображение одного из ансамблей димеров, полученного с помощью растрового электронного микроскопа. По изображениям с растрового электронного микроскопа также рассчитывалась погрешность в определении средней длины и ширины наностержней, составившая не более 3 нм и 1 нм, соответственно.

$a \backslash d$	50 нм	100 нм	150 нм	250 нм	350 нм	450 нм	650 нм
500 нм	█	█	█	█	█	█	█
400 нм	█	█	█	█	█	█	█
300 нм	█	█	█	█	█	█	█
200 нм	█	█	█	█	█	█	█
150 нм	█	█	█	█	█	█	█
100 нм	█	█	█	█	█	█	█

Рис. 13: Схематичное расположение ансамблей димеров золотых наностержней на подложке. В каждом из ансамблей фиксирована длина наностержней  $a$  и расстояние  $d$  между ними. Расстояние между ансамблями димеров равно 850 мкм.

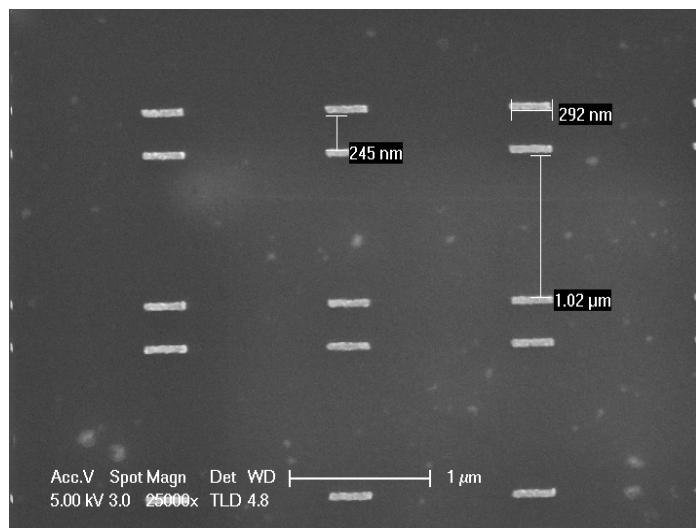


Рис. 14: Изображение одного из исследуемых ансамблей димеров из золота, полученного с помощью растрового электронного микроскопа.

## 2. Численное моделирование

### 2.1. Расчет спектра пропускания и локального распределения плотности мощности электромагнитного поля $\pi$ -димера

Численное моделирование проводилось с помощью программного пакета Lumerical FDTD Solutions. При этом исследовался спектр пропускания пар наностержней в виде прямоугольных параллелепипедов. Ширина и высота наностержней оставались фиксированными во всех численных расчетах и равнялись 50 нм и 30 нм, соответственно. Вид исследуемой структуры и основные элементы для проведения численного расчета показаны на рис. 15.

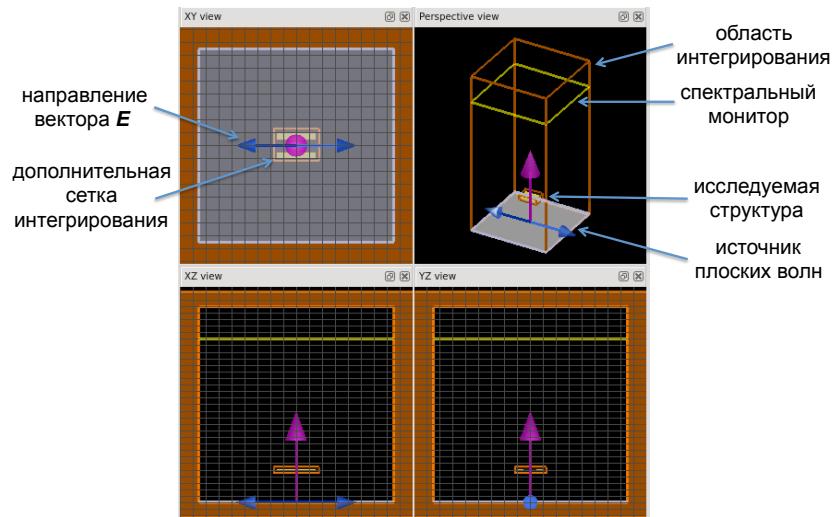


Рис. 15: Вид исследуемой структуры и основные элементы для проведения численного расчета в программе Lumerical FDTD Solutions.

Область интегрирования составляла  $1.5 * 1.5 * 3$  мкм<sup>3</sup>. Во всех пограничных плоскостях были выбраны граничные условия PML. Расчет спектра производился на расстоянии 1.5 мкм от образца для того, чтобы избежать детектирования ближнего поля. Минимальное количество узлов сетки было 22 на длину волны, которое было определено проверкой на сходимость; в дополнительной сетке расстояние между узлами сетки составляло 5 нм.

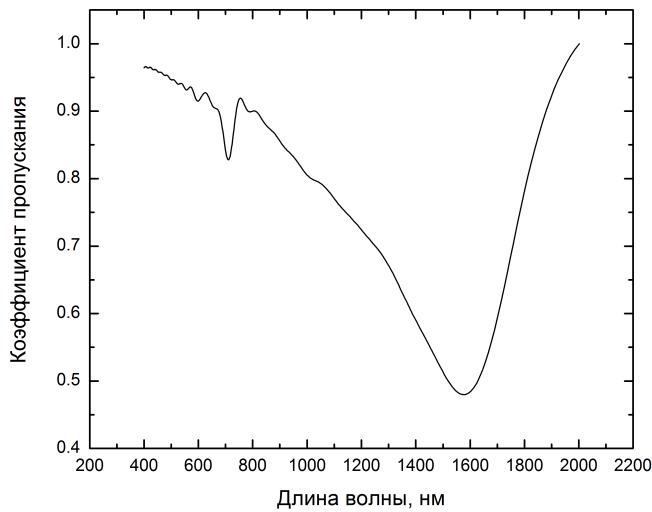


Рис. 16: Рассчитанный спектр пропускания  $\pi$ -димера наностержней длиной 500 нм и расстоянием 100 нм между наностержнями.

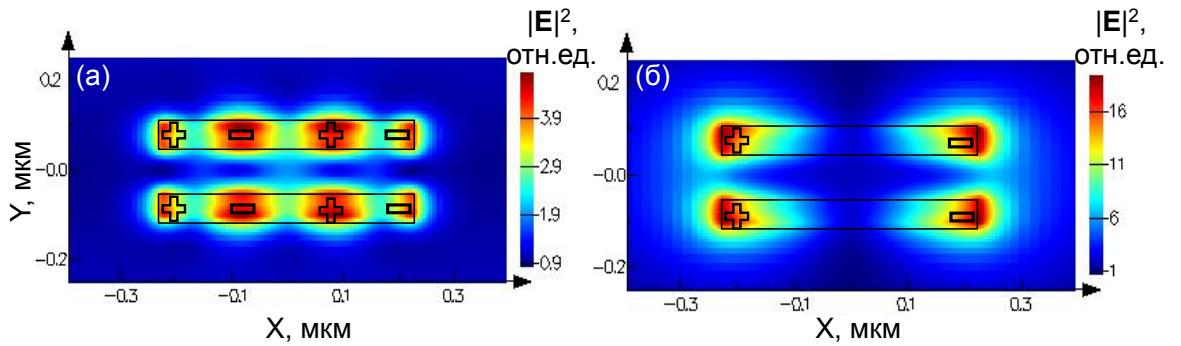


Рис. 17: Локальное распределение электромагнитного поля на расстоянии 20 нм от наностержней и мгновенное распределение зарядов при падающем электромагнитном излучении с длиной волны 710 нм (а) и 1600 нм (б).

для улучшения точности вычислений. На образец падал фемтосекундный импульс со спектральным составом от 100 нм до 3000 нм с поляризацией, параллельной наностержням. Далее, с помощью преобразования Фурье рассчитывался спектр пропускания для различных длин волн падающего электромагнитного излучения. Характерный спектр пропускания для  $\pi$ -димера с длиной наностержней 500 нм показан на рис. 16. Наблюдаются два резонанса: более глубокий при длине волны  $\approx 1600$  нм — далее будем называть его резонансом первого порядка, и при длине волны  $\approx 710$  нм — далее будем называть его резонансом второго порядка. Видно, что передача энергии осуществляется более эффективно в случае резонанса первого порядка, что свидетельствует о более сильной связи с плоскими волнами.

Локальное распределение плотности мощности электромагнитного поля для данных параметров пар наностержней представлено на рис. 17. При этом рассчитывалось значение квадрата модуля вектора электрической напряженности  $|E|^2$  на расстоянии 20 нм от наностержней вдоль оси  $Oz$  на резонансных длинах волн. Видно, что при падении света с длиной волны 1600 нм (рис. 17б) в наностержне возникает две пучности плотности мощности электромагнитного поля, а при падении света с длиной волны 710 нм (рис. 17а) — четыре пучности. Также был проведен численный расчет плотности мощности электромаг-

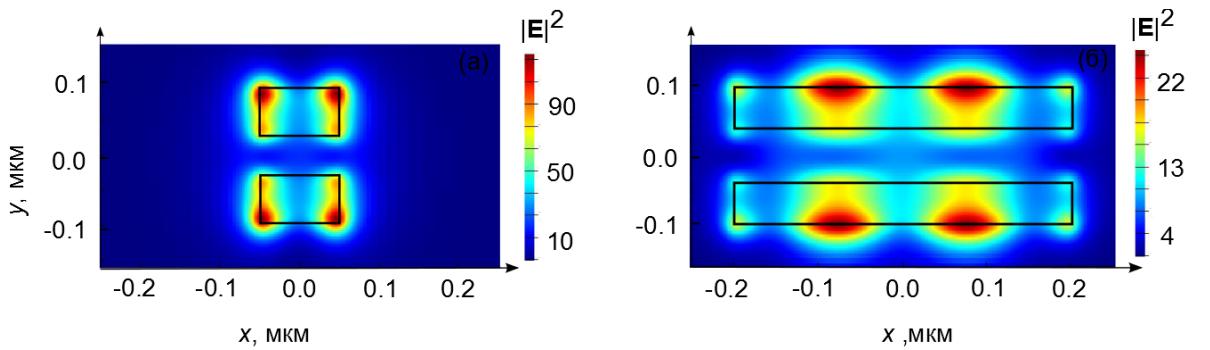


Рис. 18: Численно рассчитанная плотность мощности электромагнитного поля вблизи димера в случае длины наностержней  $a = 100$  нм (а) и  $a = 400$  нм (б).

нитного поля для  $\pi$ -димеров с различной длиной наностержней на резонансных частотах ЛПП. Он показан на рис. 18 для наностержней длиной  $a = 100$  нм и  $a = 400$  нм. На рис. 18а наблюдаются две пучности плотности мощности электромагнитного поля, что говорит о том, что этот резонанс ЛПП первого порядка. На рис. 18б наблюдаются четыре пучности плотности мощности электромагнитного поля, следовательно, это резонанс ЛПП второго порядка.

## 2.2. Расчет зависимости положения резонанса локальных плазмон-поляритонов от расстояния между наностержнями

Далее изменялось расстояние между наностержнями фиксированной длины 500 нм от 10 нм до 650 нм с шагом 20 нм. В итоге были получены спектры пропускания для различных расстояний между наностержнями. В каждом из спектров определялись положения резонансов первого и второго порядков. Графики зависимости положения резонансов первого и второго порядков от расстояния между наностержнями представлены на рис. 19. При уменьшении длины и фиксированном расстоянии наностержней резонансная длина волны смешалась в синюю область. На расстояниях до 150 нм график зависимости схож с графиком на рис. 9 для случая симметричной моды. Далее начинает появляться вклад дальнепольного взаимодействия, в связи с чем кривая положения резонанса не носит монотонный характер, а появляются осцилляции. Для резонанса второго порядка кривая носит монотонный характер до  $\approx 400$  нм, а дальше начинаются осцилляции с амплитудой  $\approx 3$  нм. Верхней границей применимости плазмонной линейки в данной работе будем называть такое расстояние между наностержнями, при котором производная положения резонанса ЛПП  $\lambda'_0(d)$  в первый раз равняется нулю. Значит, данную структуру можно использовать в качестве плазмонной линейки для резонанса первого порядка до  $\approx 150 \pm 10$  нм, а для резонанса второго порядка — до  $\approx 400 \pm 10$  нм. На рис. 20 показана зависимость положения резонансов от расстояния между наностержнями при их длине 300 нм. Видно, что характерные для резонансов первого и второго порядков осцилляции сохраняются, а значение верхней границы применимости плазмонной линейки составляет  $\approx 150 \pm 10$  нм для резонанса первого порядка и  $\approx 370 \pm 10$  нм для резонанса второго порядка.

На рис. 21 показаны зависимости положения резонанса ЛПП первого (I) и второго (II) порядков от расстояния между наностержней для наностержней одинаковой длины  $a = 400$  нм (слева) и для пар наностержней с длиной  $a = 420$  нм и  $a = 100$  нм. На данном графике наглядно видно, что верхняя граница применимости плазмонной линейки при длине наностержней  $a = 400$  нм в  $\pi$ -димере в случае резонанса первого порядка составляет

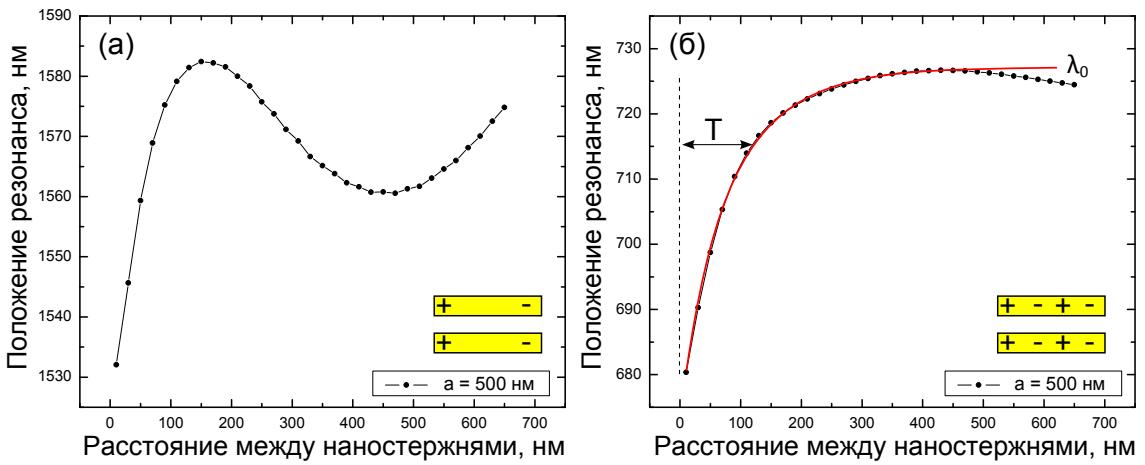


Рис. 19: Графики зависимости положения резонансов первого (а) и второго (б) порядков от расстояния между наностержнями длиной 500 нм. Во вставках схематично изображено мгновенное распределение зарядов для резонанса первого (а) и второго (б) порядков.

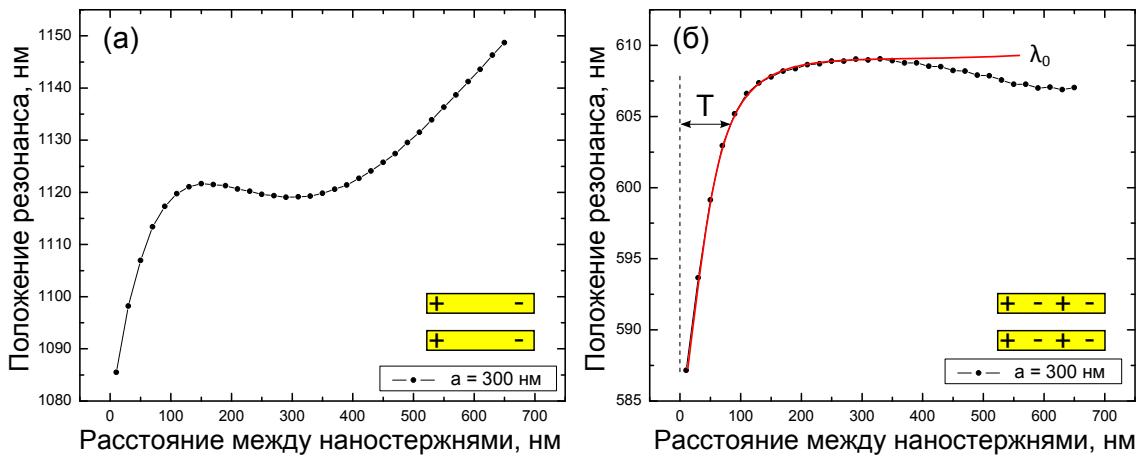


Рис. 20: Графики зависимости положения резонансов первого (а) и второго (б) порядков от расстояния между наностержнями длиной 300 нм. Во вставках схематично изображено мгновенное распределение зарядов для резонанса первого (а) и второго (б) порядков.

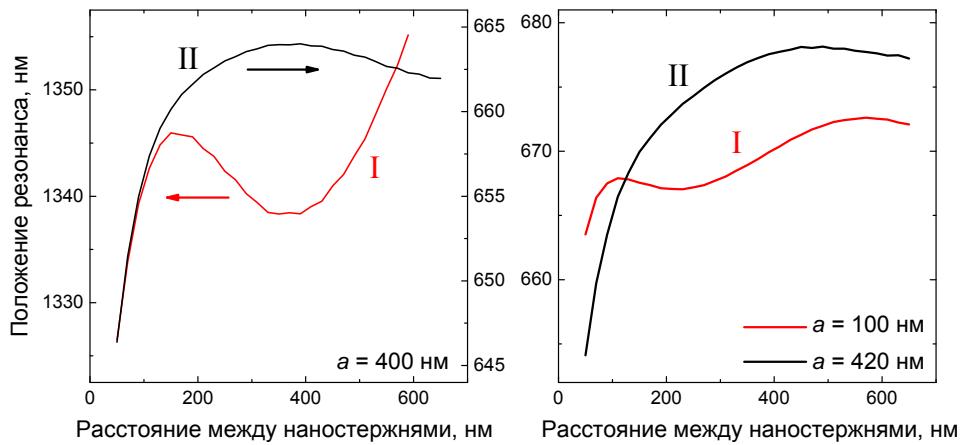


Рис. 21: Рассчитанное численно положение резонанса ЛПП первого (I) и второго (II) порядков от расстояния между наностержней для наностержней одинаковой длины  $a = 400$  нм (слева) и для пар наностержней с длиной  $a = 420$  нм и  $a = 100$  нм.

$\approx 170 \pm 10$  нм, а в случае резонанса второго порядка она больше и составляет  $\approx 370 \pm 10$  нм. Данные расчеты показывают, что, во-первых, резонанс ЛПП второго порядка можно использовать в качестве плазмонной линейки в большем диапазоне расстояний, и, во-вторых, более выгодно использование длинных наностержней  $\pi$ -димеров и резонанса ЛПП второго порядка, чем коротких наностержней резонансом ЛПП первого порядка. Среднее значение верхней границы применимости для  $\pi$ -димеров с длиной наностержней от 100 нм до 500 нм составило  $145 \pm 25$  нм для резонанса первого порядка и  $380 \pm 30$  нм для резонанса второго порядка.

### 2.3. Вывод уравнения плазмонной линейки

Далее рассчитывался спектр пропускания для пар наностержней длиной от 100 нм до 500 нм с шагом 50 нм, и для каждой фиксированной длины наностержней рассчитывалась зависимость положения резонанса первого и второго порядков от расстояния между наностержнями. При этом резонанс второго порядка становится различным при длине наностержней 250 нм и больше. Как это делалось в других работах [3–5, 15], данная зависимость положения резонансов от расстояния между наностержнями аппроксимировалась функцией вида  $y(x) = A \exp(-x/T) + y_0$ . График зависимости постоянной затухания  $T$  от длины наностержней показан на рис. 22а для резонанса первого порядка и на рис. 22б для резонанса второго порядка.

Из графиков видно, что линейная зависимость сохраняется для резонансов первого порядка при длине наностержней от 100 нм до 250 нм, а для резонанса второго порядка при длине наностержней от 350 нм до 500 нм. Значит, для уравнения плазмонной линейки положение резонанса первого порядка можно использовать для длин наностержней от 100 нм до 250 нм, а положение резонанса второго порядка — для длин наностержней от 350 нм до 500 нм.

Пусть  $\lambda_0$  — резонансная длина волны, которая определяется соотношением

$$\frac{\partial \lambda}{\partial d} \Big|_{\lambda_0} = 0, \quad (35)$$

где  $\lambda$  — длина волны резонанса первого или второго порядков,  $d$  — расстояние между наностержнями. Тогда график сдвига резонанса первого порядка  $\Delta\lambda = \lambda - \lambda_0$  от расстояния

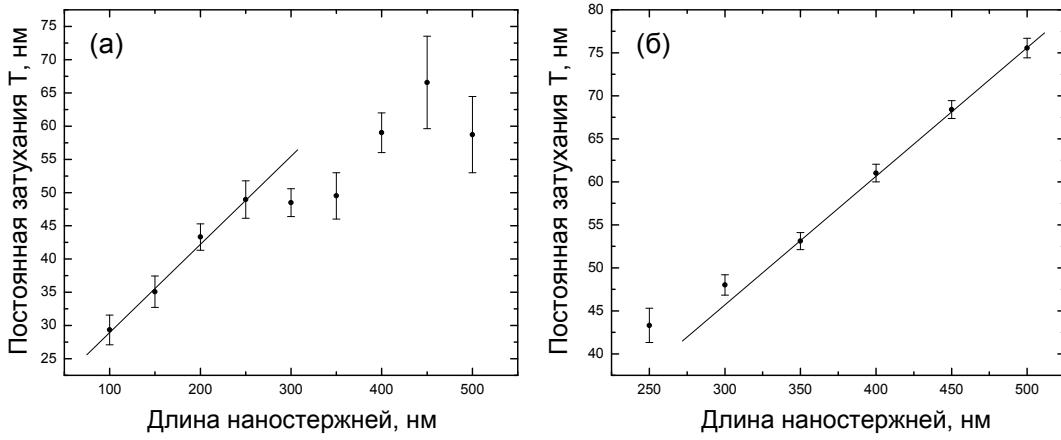


Рис. 22: Графики зависимости значения постоянной затухания  $T$  от длины наностержней для резонанса первого порядка (а) и для резонанса второго порядка (б).

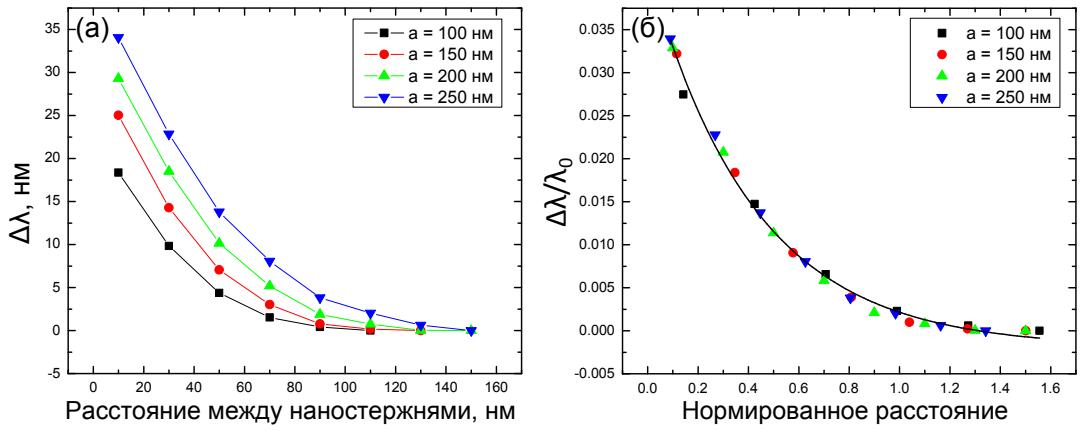


Рис. 23: Графики зависимости сдвига резонанса первого порядка  $\Delta\lambda$  от расстояния между наностержнями (а) и зависимость относительного сдвига резонанса первого порядка от нормированного на квадратный корень из площади наностержня расстояния (б) при длине наностержней 100, 150, 200 и 250 нм.

между наностержнями для различных длин наностержней показан на рис. 23а. Далее расстояние нормировалось на геометрический параметр наностержней с размерностью длины, и если расстояние нормировать на квадратный корень из площади  $S$  наностержня, то получается уравнение для плазмонной линейки:

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda_0} \approx 0.044 \exp\left(-2.38 \frac{d}{\sqrt{S}}\right). \quad (36)$$

График кривой, описывающейся уравнением (36), показан на рис. 23б сплошной черной линией, а точками показаны положения относительного сдвига резонансов первого порядка для наностержней с длиной 100, 150, 200 и 250 нм.

Для резонанса второго порядка также можно получить уравнение плазмонной линейки, если расстояние между наностержнями нормировать на длину наностержней  $a$ . Тогда уравнение выглядит следующим образом:

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda_0} \approx 0.063 \exp\left(-6.62 \frac{d}{a}\right). \quad (37)$$

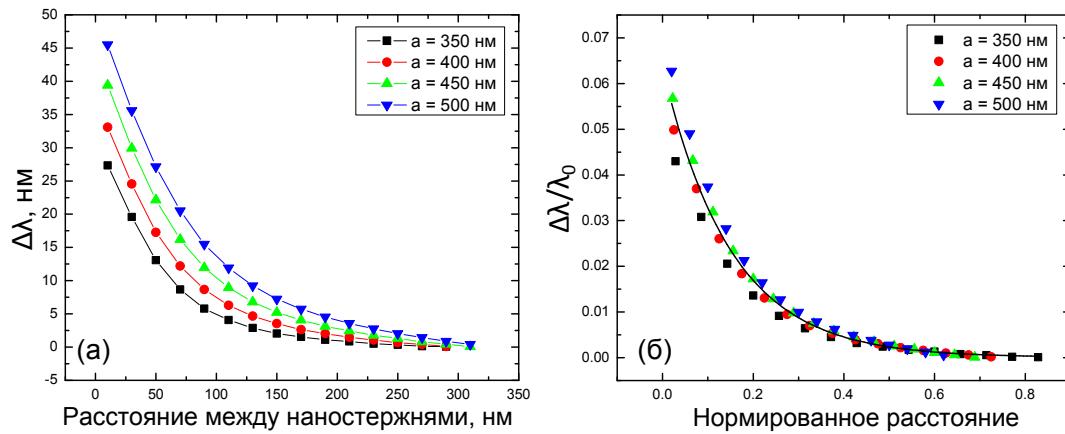


Рис. 24: Графики зависимости сдвига резонанса второго порядка  $\Delta\lambda$  от расстояния между наностержнями (а) и зависимость относительного сдвига резонанса второго порядка от нормированного на длину наностержня расстояния (б) при длине наностержней 350, 400, 450 и 500 нм

Графики зависимости сдвига резонанса второго порядка  $\Delta\lambda$  от расстояния между наностержнями и зависимость относительного сдвига резонанса второго порядка от нормированного расстояния при длине наностержней 350, 400, 450 и 500 нм показаны на рис. 24.

Как правило, в экспериментальных исследованиях измеряется спектр не одиночной пары наночастиц, а ансамбля из пар наночастиц с фиксированным расстоянием между ними, как показано на рис. 3. Поэтому вместо граничных условий PML в плоскостях XZ и YZ были выбраны периодические граничные условия. Тогда размер ячейки интегрирования вдоль осей  $Ox$  и  $Oy$  равен периоду расположения димеров наностержней. На рис. 25 показана зависимость нормированного коэффициента экстинкции от длины волны и периода расположения димеров наностержней. Нормированный коэффициент экстинкции вычислялся по следующей формуле:

$$A(\lambda) = -\ln(T(\lambda))/A_{max}, \quad (38)$$

где  $T(\lambda)$  — спектр пропускания ансамбля димеров,  $A_{max}$  — максимальное значение коэффициента экстинкции для нормировки  $A(\lambda)$ . Видно, что положение резонанса также зависит и от периода расположения димеров наностержней, что говорит о наличии дальнепольного дифракционного взаимодействия вплоть до периода в 3 мкм. Для длины волны  $\lambda \approx 600$  нм наблюдается резонанс второго порядка, который менее чувствителен к периоду структуры.

Таким образом, в результате численных расчетов обнаружено наличие двух резонансов ЛПП с различным локальным распределением плотности мощности для наностержней длиной до 500 нм, исследовано локальное распределение плотности мощности электромагнитного поля вблизи наностержней при резонансах различных порядков, а также на основе смещения положения резонансов первого и второго порядков были получены уравнения для плазмонных линеек.

### 3. Экспериментальные данные

Резонанс ЛПП изготовленных методом ЭЛЛ образцах димеров наностержней исследовался с помощью микроспектроскопии пропускания. Схема экспериментальной установки показана на рис. 26. Она состояла из источника света — галогенной лампочки мощностью

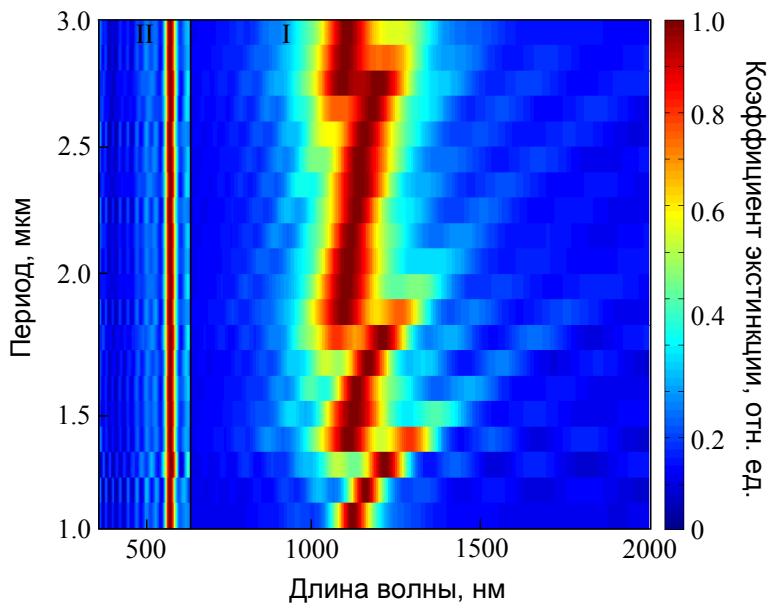


Рис. 25: График зависимости нормированного коэффициента экстинкции от длины волны падающего электромагнитного излучения и периода расположения димеров наностержней. Длина наностержней составляет 300 нм, а расстояние между ними – 300 нм.

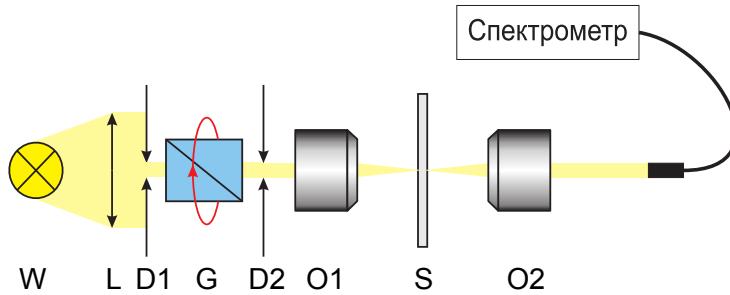


Рис. 26: Схема экспериментальной установки. W — источник света, L — собирающая линза для формирования параллельного пучка света, D1 — полевая диафрагма, G — призма Глана-Тейлора для преобразования излучения в линейно поляризованное, D2 — апертурная диафрагма, O1, O2 — система из двух объективов, S — исследуемый образец.

60 Вт и спектральным диапазоном  $\lambda = 400 - 1400$  нм, собирающей линзы с фокусным расстоянием 50 мм для формирования параллельного пучка, полевой диафрагмы, призмы Глана-Тейлора для преобразования излучения в линейно поляризованное, апертурной диафрагмы и системы из двух объективов с числовой апертурой 0.13 и десятикратным увеличением. Минимальный диаметр изображения полевой диафрагмы в плоскости образца составлял 50 мкм. Далее свет собирался в оптоволокно и анализировался дифракционным спектрометром S100 компании Solar LS, оснащенным кремниевой ПЗС линейкой с разрешением 0.85 нм. Спектры пропускания получались следующим образом: снимался спектр пропускания образца  $T_{sig}(\lambda)$ , потом на расстоянии  $\approx 100$  мкм от ансамбля димеров снимался спектр пропускания подложки  $T_{back}(\lambda)$ . Конечный спектр пропускания  $T$  образцов определялся следующим образом:

$$T(\lambda) = \frac{T_{sig}(\lambda)}{T_{back}(\lambda)}. \quad (39)$$

Для избавления от шумов каждая точка спектра сглаживалась по пятнадцати соседним с гауссовым весом. При определении положения резонанса выбиралась точка с минимальным коэффициентом пропускания, а также 20 соседних точек, и полученная кривая аппроксимировалась параболой  $y(x) = y_0 + (x - x_0)^2$ , где точка  $x_0$  являлась положением резонанса ЛПП. Обработка данных производилась с помощью скрипта, написанного на языке программирования PYTHON.

При получении спектров пропускания было выбрано два направления поляризации: параллельное наностержням и перпендикулярное им. При падении света с поляризацией, перпендикулярной наностержням, наблюдался небольшой сдвиг резонанса ЛПП в красную область спектра при уменьшении расстояния между наностержнями. В дальнейшем этот случай рассматриваться не будет. При падении света с поляризацией, параллельной наностержням, наблюдался сдвиг резонанса ЛПП в синюю область в случае наностержней с длиной  $a = 400, 500$  нм. В случае наностержней с длиной  $a = 100, 150, 200, 300$  нм плавного сдвига резонанса ЛПП в синюю область не наблюдалось. Все образцы можно разделить на две категории — образцы, в которых наблюдался резонанс первого порядка, и образцы, в которых наблюдался резонанс второго порядка. На рис. 27а и рис. 27б показаны примеры  $\pi$ -димеров, в которых наблюдался резонанс первого порядка, на рис. 27в и рис. 27г — образцы, в которых наблюдался резонанс второго порядка. Характерный спектр пропускания

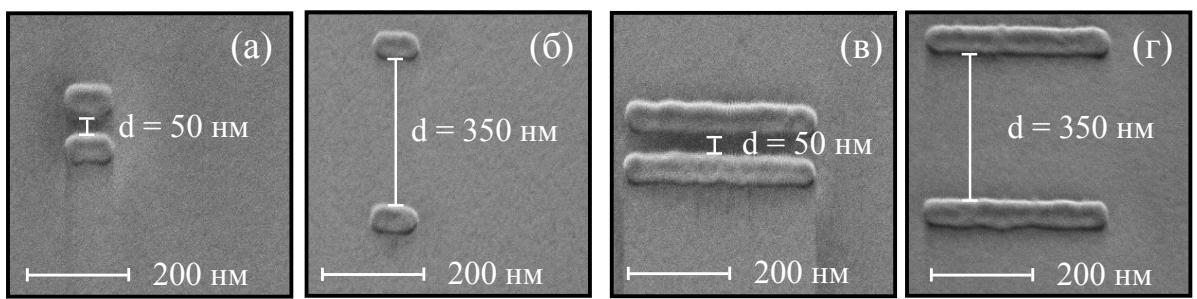


Рис. 27: Изображения с расторового электронного микроскопа  $\pi$ -димеров золотых наностержней с длиной наностержней  $a = 100$  нм (а,б) или  $a = 400$  нм (в,г) и расстоянием между наностержнями  $d = 50$  нм (а,в) или  $d = 350$  нм (б,г).

$\pi$ -димеров с резонансом ЛПП первого порядка показан на рис. 28а. На данном рисунке представлен спектр пропускания  $\pi$ -димера с длиной наностержней  $a = 150$  нм и расстоянием между наностержней  $d = 100$  нм. Глубина модуляции резонанса ЛПП составляет примерно 10 %, а ширина на полуысоте резонанса ЛПП — 100 нм. На рис. 28б показан типичный спектр пропускания для образцов второй категории с длиной наностержней  $a = 400, 500$  нм. При этом наблюдается резонанс второго порядка, так как глубина модуляции составляет 5 % и резонансная длина волны лежит в видимой области спектра, как и в численных расчетах.

Поведение резонанса ЛПП для димеров с длиной наностержней  $a = 100$  нм и  $a = 400$  нм и различным расстоянием  $d$  между наностержнями показано на рис. 29а и рис. 29б. Видно, что в случае резонанса второго порядка (рис. 29б) резонанс ЛПП сдвигается в красную область по мере увеличения расстояния между наностержней, а в случае резонанса первого порядка (рис. 29а) такой тенденции не наблюдается.

На рис. 30 показана зависимость положения резонанса второго порядка как функция расстояния между наностержнями для длин наностержней  $a = 400$  нм (рис. 30а) и  $a = 500$  нм (рис. 30б). На экспериментальном графике нанесены систематические ошибки, ко-

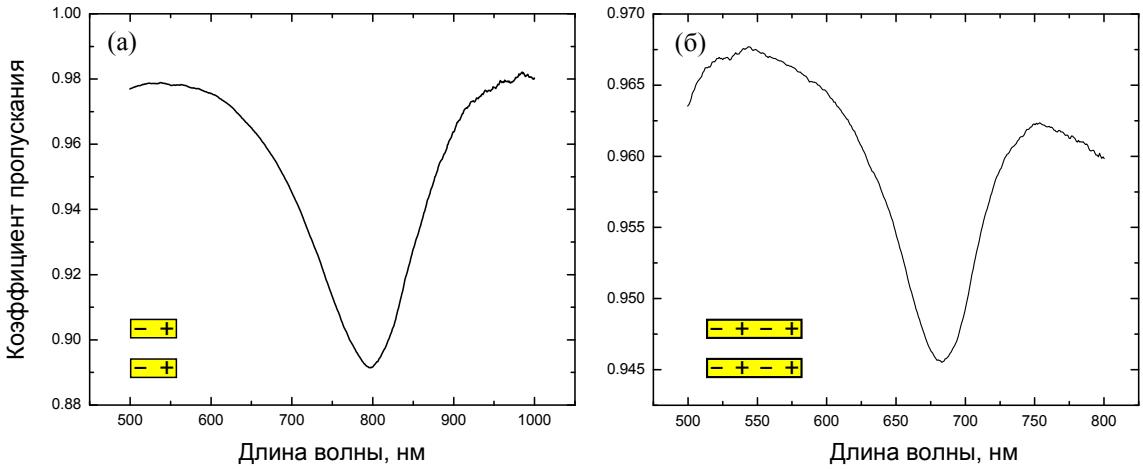


Рис. 28: Спектр пропускания ансамбля димеров золотых наностержней с длиной  $a = 150$  нм и расстоянием  $d = 100$  нм между ними (а),  $a = 400$  нм и  $d = 100$  нм (б).

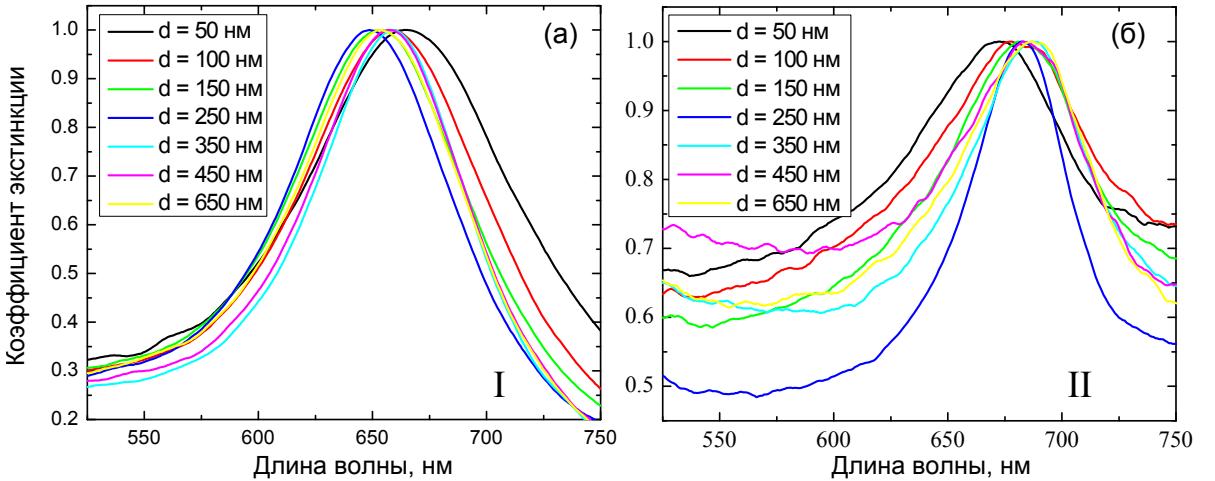


Рис. 29: Нормированный экспериментальный спектр экстинкции димеров с длиной наностержней  $a = 100$  нм (а) и  $a = 400$  нм (б), относящиеся к резонансу первого и второго порядка, соответственно.

торые рассчитывались следующим образом. Для фиксированного расстояния между наностержнями в 110 нм рассчитывалось численно положение резонанса второго порядка для длин наностержней 450 нм и 500 нм. Положение резонанса при этом составляло 685 нм и 713 нм. Так как погрешность в длине при изготовлении образцов составляла 3 нм, то систематическая ошибка определения положения резонанса ЛПП  $\sigma_{err} \approx 2$  нм. Также, с уменьшением длины наностержней резонанс ЛПП сдвигается в синюю область. Такое поведение резонанса ЛПП хорошо согласуется с исследованиями систем димеров другой геометрической формы [3, 4].

Графики относительного сдвига резонанса ЛПП второго порядка показаны на рис. 31. Здесь черной сплошной линией с точками обозначены данные численного расчета, а красными точками – экспериментальные данные. Видно, что численный расчет и экспериментальные данные сходятся в пределах погрешности за исключением точки, в которой расстояние между наностержнями составляет 250 нм. Это может быть связано с дальнепольным дифракционным взаимодействием, которое также влияет на положение резонанса. Данная

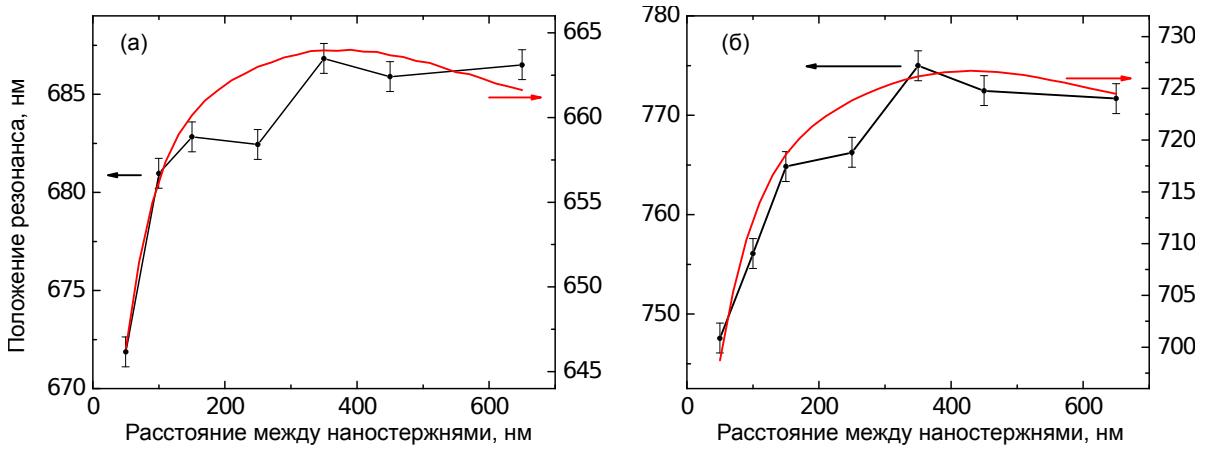


Рис. 30: Рассчитанные численно (сплошная линия) и полученные экспериментально (точки) зависимости положения резонанса второго порядка ЛПП от расстояния между наностержнями для длин наностержней  $a = 400$  нм (а) и  $a = 500$  нм (б).

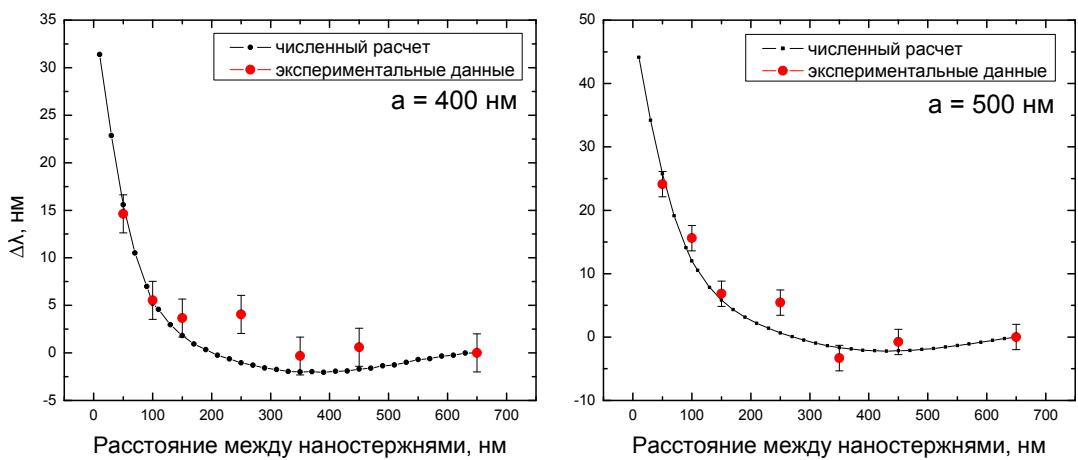


Рис. 31: Графики относительного сдвига резонанса второго порядка от расстояния между наностержнями при длине наностержней  $a = 400$  нм (слева) и  $a = 500$  нм (справа).

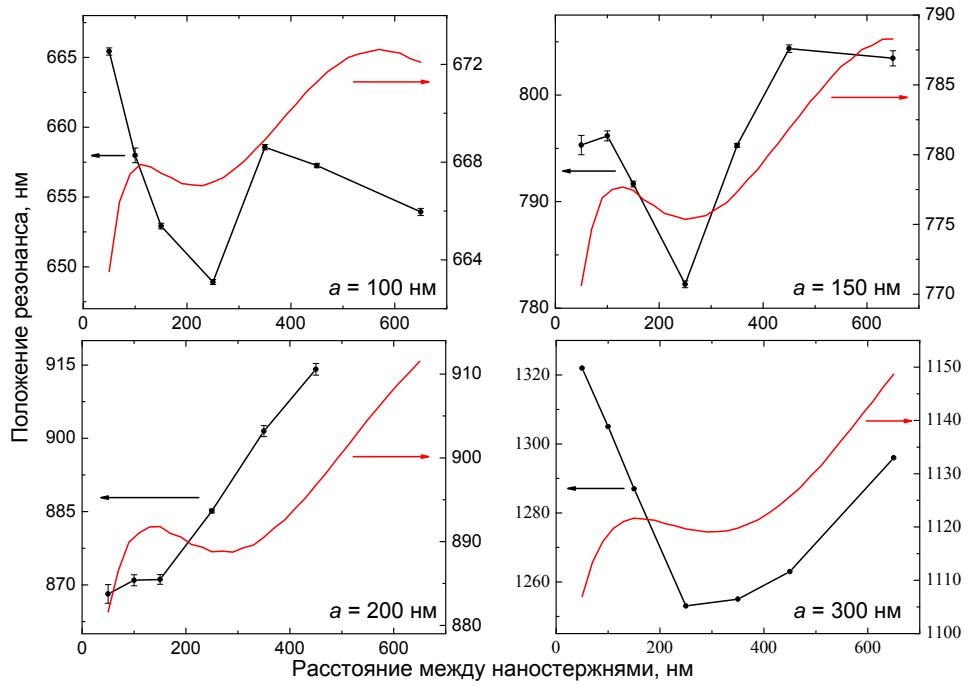


Рис. 32: Рассчитанные численно (сплошная линия) и полученные экспериментально (точки) зависимости положения резонанса первого порядка ЛПП от расстояния между наностержнями для длин наностержней  $a = 100, 150, 200$  и  $300$  нм.

особенность взаимодействия димеров обсуждается позже.

На рис. 32 показана зависимость резонанса первого порядка от расстояния между наностержней для длин наностержней 100, 150, 200 и 300 нм. Зависимость не носит характера насыщения, присутствуют осцилляции резонанса ЛПП первого порядка, и совпадения экспериментальных и численных результатов не наблюдается.

#### 4. Аналитический расчет взаимодействия двух диполей с резонансной поляризаемостью

Рассмотрим взаимодействие двух диполей без приближения ближнего поля (25). Так как поляризация первого диполя создает электрическое поле в первом диполе, а поляризация второго диполя — в первом, и зная соотношение между электрическим полем  $\mathbf{E}(r)$  и поляризацией  $\mathbf{P}$  из формулы (12) и введя коэффициент  $\beta$ , получим системы линейных однородных алгебраических уравнений относительно поляризации  $\mathbf{P}(i)$ , где  $i$  —  $i$ -ый диполь:

$$\frac{\mathbf{P}(1)}{\alpha} - \beta\mathbf{P}(2) = 0, \quad (40a)$$

$$\beta\mathbf{P}(1) - \frac{\mathbf{P}(2)}{\alpha} = 0, \quad (40b)$$

где  $\alpha$  — поляризуемость, определяемая формулой (23), а произведение  $\beta\mathbf{P}$  определяется в общем случае формулой

$$\begin{aligned} \beta\mathbf{P} = \exp(ikr) & \left( \left[ \frac{P_x}{r} \left( k^2 + i\frac{k}{r} - \frac{1}{r^2} \right) \right] \mathbf{e}_x + \left[ \frac{P_y}{r} \left( k^2 + i\frac{k}{r} - \frac{1}{r^2} \right) \right] \mathbf{e}_y + \right. \\ & \left. + \left[ \frac{P_z}{r} \left( -i\frac{2k}{r} + \frac{2}{r^2} \right) \right] \mathbf{e}_z \right). \quad (41) \end{aligned}$$

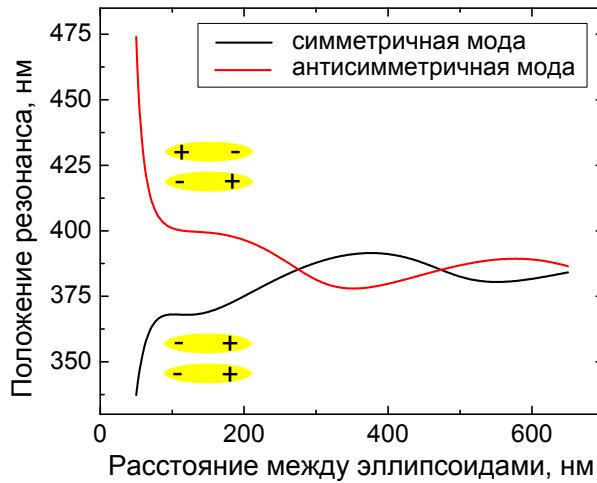


Рис. 33: Зависимость положения симметричного  $\lambda_s$  и антисимметричного  $\lambda_a$  резонанса от расстояния  $d$  между диполями. Вставки — мгновенное распределение зарядов в случае симметричной и антисимметричной моды.

Рассмотрим анизотропный тензор поляризуемости  $\alpha_{ij} = 0$ , кроме  $\alpha_{xx} \neq 0$ . Тогда в уравнении (41) не равны нулю только коэффициенты при  $e_x$ . Представим систему уравнений (40a, 40b) в виде матрицы и найдем через ее собственные значения резонансные частоты  $\omega_s$  и  $\omega_a$ , которые относятся к симметричному и антисимметричному случаю взаимодействия диполей. В ходе анализа был написан скрипт в программном пакете MATHEMATICA, который вычислял положения резонансов  $\lambda_s$  и  $\lambda_a$ . Далее была исследована зависимость положения резонансных длин волн  $\lambda_s$  и  $\lambda_a$  от расстояния между диполями. Для этого выбирались определенное расстояние  $d$  между диполями от значения  $d = 50$  нм до  $d = 400$  нм с шагом 1 нм и численно находились резонансные длины волн  $\lambda_s$  и  $\lambda_a$ . На рис. 33 показана зависимость положения резонансов ЛПП  $\lambda_s$  и  $\lambda_a$  от расстояния между диполями. Видно, что в отличие от зависимости в ближнепольном приближении (рис. 9) появляются осцилляции, связанные с влиянием дальнего поля. Данные осцилляции являются «паразитными» для верхней границы применимости димера в качестве плазмонной линейки. Они связаны с тем, что в отличие от формулы (28), в которой учитывалась только ближнепольная компонента поля  $\frac{1}{r^2}$ , учитывается и влияние множителей  $\frac{k}{r}$ ,  $k^2$ , а экспонента не раскладывается в ряд Тейлора по малому параметру  $kr$ .

Далее рассматривались эллипсоиды различной длины. По формуле (5) рассчитывался фактор деполяризации данного эллипсоида, а по формуле (4) — его поляризуемость. Для эллипсоидов с длиной  $a = 100, 150, 200$  и  $300$  нм рассчитывалась зависимость положения резонансной длины волны ЛПП симметричной моды от расстояния между эллипсоидами. Полученные данные сравнивались с численными расчетами для  $\pi$ -димера золотых наностержней такой же длины с граничными условиями PML на рис. 34. Как в аналитических, так и в численных расчетах наблюдаются осцилляции. Эти осцилляции связаны дальнепольным взаимодействием эллипсоидов. Кроме того, период этих осцилляций увеличивается с увеличением длины эллипсоидов в случае аналитического расчета и с увеличением длины наностержней в случае численного расчета.

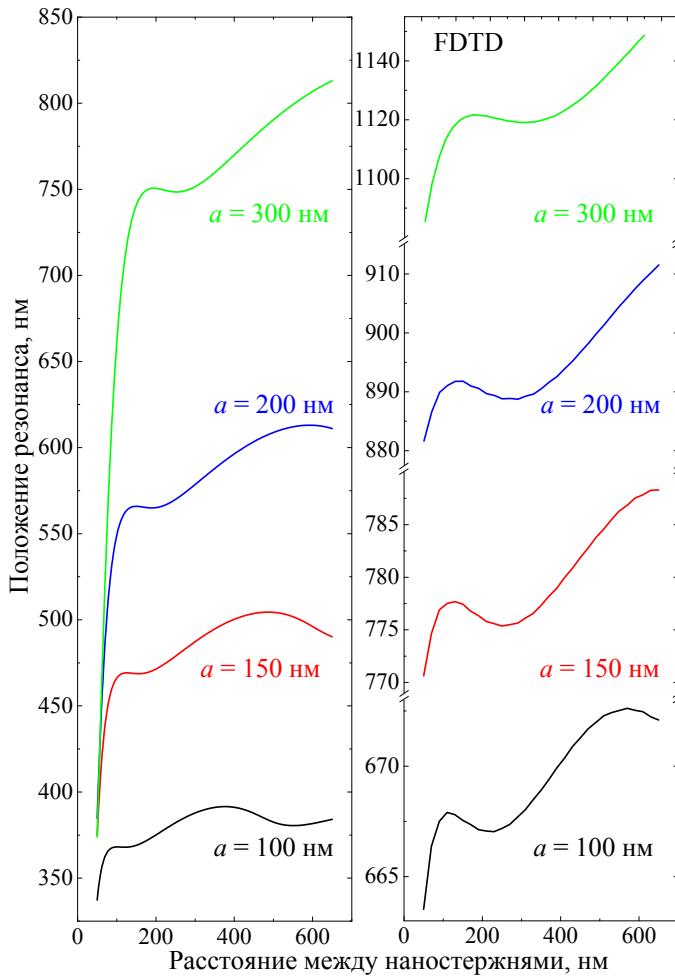


Рис. 34: Зависимость положения резонансной длины волны ЛПП  $\lambda_s$  от расстояния между наностержнями с длиной  $a = 100, 150, 200, 300$  нм.

## 5. Обсуждение результатов

Из численных результатов (рис. 21) было получено, что верхняя граница применимости плазмонной линейки в случае резонанса первого порядка составляет  $\approx 170 \pm 10$  нм, а в случае резонанса второго порядка она больше и составляет  $\approx 370 \pm 10$  нм. Из экспериментальных данных мы видим, что для резонанса ЛПП второго порядка экспериментальная кривая положения резонанса ЛПП от расстояния между наностержнями согласуется с численными расчетами за исключением того, что в абсолютных значениях экспериментально полученные данные положения резонанса ЛПП сдвинуты в красную область на  $\approx 25$  нм в случае длины наностержней  $a = 400$  нм и на  $\approx 50$  нм в случае длины наностержней  $a = 500$  нм. Это связано с тем, что численном расчете не учитывалась кварцевая подложка, которая влияет на положение резонанса ЛПП. В случае резонанса первого порядка ЛПП экспериментальные данные не согласуются с численными расчетами (рис. 32). Это связано с дифракцией излучения на периодически расположенных  $\pi$ -димерах в исследуемых образцах. В случае же численного эксперимента при расчете зависимости положения резонанса ЛПП от расстояния между наностержнями использовались граничные условия PML, которые с физической точки зрения поглощают все падающее на них электромагнитное поле. Поэтому при расчете зависимости положения резонанса ЛПП от расстояния между наностержнями граничные условия PML были изменены на периодические граничные условия.

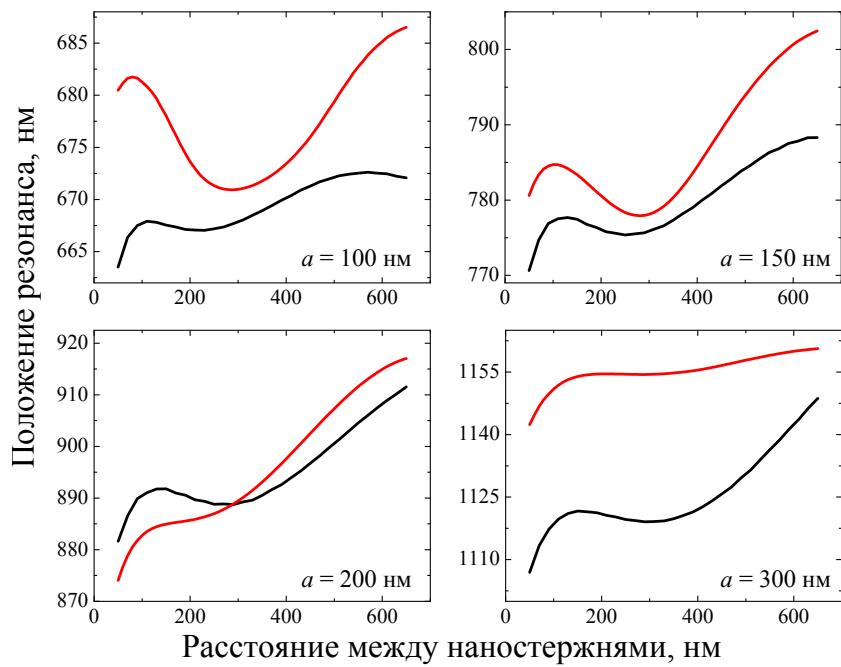


Рис. 35: Численно рассчитанная зависимость положения резонанса ЛПП от расстояния между наностержнями в случае периодических граничных условий (красная кривая) и в случае условий PML (черная кривая) для  $\pi$ -димеров с длиной наностержней  $a = 100, 150, 200$  и  $300$  нм.

На рис. 35 показана рассчитанная численно зависимость положения резонанса ЛПП в случае периодических граничных условий (красная кривая) и условий PML (черная кривая). Видно, что дифракционное взаимодействие влияет и на период осцилляций положения резонанса, и на его модуляцию. Для того, чтобы учесть периодичность структуры были проведены численные расчеты спектров коэффициента экстинкции для  $\pi$ -димеров с фиксированной длиной наностержней  $a = 300$  нм и расстоянием между наностержнями  $d = 300$  нм от расстояния между  $\pi$ -димерами (рис. 25). Видно, что резонанс второго порядка менее чувствителен к периоду между  $\pi$ -димерами, в то время как положение резонанса первого порядка начинает сильно изменяться из-за дифракционного взаимодействия между  $\pi$ -димерами, а иногда происходит расщепление резонанса ЛПП первого порядка. Аналогичный эффект дифракционного взаимодействия наблюдался в случае периодически расположенныхnanoантенн в работе [20]. Наноантенны представляли собой нанокольца, и наблюдалось два резонанса: дипольный и квадрупольный. Квадрупольный резонанс оказался менее чувствителен к дифракционному взаимодействию наноантенн. В нашем случае было показано, что резонанс ЛПП первого порядка сильнее связан с плоскими волнами, как показано на спектре пропускания на рис. 16, что говорит о его большей чувствительности к дальнепольному (в том числе дифракционному) взаимодействию. Таким образом, дальнепольное взаимодействие между наностержнями в димере приводят к тому, что верхняя граница применимости  $\pi$ -димера в качестве плазмонной линейки в случае резонанса первого порядка меньше, чем для резонанса второго порядка, а дифракционное взаимодействие делает невозможным использование резонанса ЛПП первого порядка в качестве плазмонной линейки.

## Выходы

Основные выводы работы могут быть сформулированы следующим образом:

1. Методом конечных разностей во временной области исследовано смещение резонанса локальных плазмон-поляритонов в  $\pi$ -димерах золотых наностержней. Обнаружено два резонанса локальных плазмон-поляритонов — первого и второго порядков — с различным локальным распределением плотности мощности электромагнитного поля вблизи димеров для наностержней длиной от 100 нм до 500 нм. На основе смещения положения резонансов первого и второго порядков получены уравнения для плазмонных линеек. Численно определена верхняя граница применимости рассматриваемых димеров золотых наностержней в качестве плазмонной линейки, составившая  $145 \pm 25$  нм для резонанса первого порядка и  $380 \pm 30$  нм для резонанса второго порядка.
2. Методами микроспектроскопии пропускания экспериментально охарактеризовано смещение резонансов локальных плазмон-поляритонов в образцах  $\pi$ -димеров золотых наностержней. Для длин наностержней 100, 150, 200 и 300 нм наблюдался резонанс первого порядка, а для наностержней длиной 400 и 500 нм — резонанс второго порядка. Экспериментальные данные смещения резонанса второго порядка сходятся в пределах погрешности с результатами численного расчета, в то время как резонанса первого порядка совпадения экспериментальных и численных результатов не наблюдается.
3. Проведено сравнение полуаналитических расчетов, численных расчетов и экспериментальных данных. Из численных и полуаналитических расчетов установлено, что вследствие дальнепольного взаимодействия верхняя граница применимости  $\pi$ -димера золотых наностержней в качестве плазмонной линейки меньше для резонанса первого порядка, чем для резонанса второго порядка. Это связано с большей чувствительностью резонанса локальных плазмон-поляритонов первого порядка к дальнепольному взаимодействию. Из численных расчетов с периодическими граничными условиями и экспериментальных данных следует, что из-за дифракционного взаимодействия периодически расположенные  $\pi$ -димеров использование резонанса первого порядка для построения плазмонной линейки невозможно. Резонанс локальных плазмон-поляритонов второго порядка оказался менее чувствителен к дифракционному взаимодействию  $\pi$ -димеров, поэтому его использование для построения плазмонной линейки более целесообразно.

Автор выражает особую благодарность научному руководителю Максиму Радиковичу Щербакову за постановку актуальной и интересной задачи, поддержку с его стороны в проведении экспериментов и расчетов, Артему Вячеславовичу Четверухину за помощь в получении численных результатов, а также всем студентам, аспирантам и сотрудникам лаборатории нанооптики метаматериалов, принимавшим активное участие в обсуждении результатов.

## Список литературы

- [1] L. Yang, H. Wang, B. Yan, B.M. Reinhard, Calibration of silver plasmon rulers in the 1–25 nm separation range: experimental indications of distinct plasmon coupling regimes // Physical Chemistry C – 2010. – Vol. 114, p. 4901.
- [2] E.R. Encina, E.A. Coronado, Plasmon coupling in silver nanosphere pairs // Physical Chemistry C – 2010. – Vol. 114, p. 3918.
- [3] P.K. Jain, W. Huang, M.A. El-Sayed, On the universal scaling behavior of the distance decay of plasmon coupling in metal nanoparticle pairs: A plasmon ruler equation // Nano Letters – 2007. – Vol. 7, p. 2080.
- [4] C. Tabor, R. Murali, M. Mahmoud, M.A. El-Sayed, On the use of plasmonic nanoparticle pairs as a plasmon ruler: The dependence of the near-field dipole plasmon coupling on nanoparticle size and shape // Physical Chemistry A – 2009. – Vol. 113, p. 1946.
- [5] K.C. Woo, L. Shao, H. Chen, Y. Liang, J. Wang, H. Lin, Universal scaling and fano resonance in the plasmon coupling between gold nanorods // ACS Nano – 2011. – Vol. 5, p. 5976.
- [6] М.Н. Либенсон, Поверхностные электромагнитные волны оптического диапазона // Соросовский образовательный журнал – 1996. – Vol. 10, p. 92.
- [7] A.V. Zayats, I.I. Smolyaninov, A.A. Maradudin, Nano-optics of surface plasmon polaritons // Physics Reports – 2005. – Vol. 408, p. 131.
- [8] H.C. Hulst, *Light Scattering by Small Particles*. – Dover Publications, 1981.
- [9] S.D. Brown, P. Nativo, J.A. Smith, D. Stirling, P.R. Edwards, B. Venugopal, D.J. Flint, J.A. Plumb, D. Graham, N.J. Wheate, Gold nanoparticles for the improved anticancer drug delivery of the active component of oxaliplatin // Journal of American Chemical Society – 2010. – Vol. 132, p. 4678.
- [10] S.D. Parrault, W.C. Chan, In vivo assembly of nanoparticle components to improve targeted cancer imaging // Proceedings of the National Academy of Sciences – 2010. – Vol. 107, p. 11194.
- [11] X. Huang, I.H. El-Sayed, W. Qian, M.A. El-Sayed, Cancer cell imaging and photothermal therapy in the near-infrared region by using gold nanorods // Journal of American Chemical Society – 2006. – Vol. 128, p. 2115.
- [12] J.N. Anker, W.P. Hall, O. Lyandres, N.C. Shah, J. Zhao, R.P. Van Duyne, Biosensing with plasmonic nanosensors // Nature Materials – 2008. – Vol. 7, p. 442.
- [13] C. Sonnichsen, B. M. Reinhard, J. Liphardt, A. P. Alivisatos, A molecular ruler based on plasmon coupling of single gold and silver nanoparticles // Nature Biotechnology – 2005. – Vol. 23, p. 741.

- [14] B.M. Reinhard, S. Sheikholeslami, A. Mastroianni, A. Alivisatos, J. Liphardt, Use of plasmon coupling to reveal the dynamics of dna bending and cleavage by single ecorv restriction enzymes// Proceedings of the National Academy of Sciences – 2007. – Vol. 104, p. 2667.
- [15] B.M. Reinhard, M. Siu, H. Agarwal, A.P. Alivastos, J. Liphard, Calibration of dynamic molecular rulers based on plasmon coupling between gold nanoparticles// Nano Letters – 2005. – Vol. 5, p. 2246.
- [16] C. Tabor, D.V. Haute, M.A. El-Sayed, Effect of orientation on plasmonic coupling between gold nanorods// ACS Nano – 2009. – Vol. 3, p. 3670.
- [17] B.Z. Packard, D.D. Toptygin, A. Komoriya, L. Brand, Intramolecular resonance dipole–dipole in a profluorescent protease substrate// Physical Chemistry B – 1998. – Vol. 102, p. 752.
- [18] A.M. Funston, C. Novo, T.J. Davis, P. Mulvaney, Plasmon coupling of gold nanorods at short distances and in different geometries// Nano Letters – 2009. – Vol. 9, p. 1651.
- [19] C.Y. Tsai, J.W. Lin, C.Y Wu, P.T. Lin, T.W. Lu, P.T. Lee, Plasmonic coupling in gold nanoring dimers: Observation of coupled bonding mode// Nano Letters – 2012. – Vol. 12, p. 1648.
- [20] T.V. Teperik, A. Degiron, Superradiant optical emitters coupled to an array of nanosize metallic antennas// Physics Review Letters – 2012. – Vol. 108, p. 147401.
- [21] P.K. Jain, M.A. El-Sayed, Universal scaling of plasmon coupling in metal nanostructures: Extension from particle pairs to nanoshells// Nano Letters – 2007. – Vol. 7, p. 2854.
- [22] M. Chandra, A.M. Dowgiallo, K.L. Knappenberger, Controlled plasmon resonance properties of hollow gold nanosphere aggregates // American Chemical Society – 2010. – Vol. 132, p. 15783.
- [23] P.K. Jain, M.A. El-Sayed, Surface plasmon coupling and its universal size scaling in metal nanostructures of complex geometry: Elongated particle pairs and nanosphere trimers // Physical Chemistry C – 2008. – Vol. 112, p. 4954.
- [24] L.S. Slaughter, Y. Wu, B.A. Willingham, P. Nordlander, S. Link, Effects of symmetry breaking and conductive contact on the plasmon coupling in gold nanorod dimers // ACS Nano – 2010. – Vol. 4, p. 4657.
- [25] T.J. Davis, M. Hentschel, H. Giessen, Analytical model of the three-dimensional plasmonic ruler// ACS Nano – 2012. – Vol. 6, p. 1291.
- [26] D.J. Mitchel, B.W. Ninham, P. Richmond, Exact energy of interaction between nonpolar molecules represented as dipoles// Australian Journal of Physics – 1972. – Vol. 25, p. 33.
- [27] K.I. Murata, H. Tanaka, Surface-wetting effects on the liquid – liquid transition of a single-component molecular liquid// Nature Communications – 2010. – Vol. 1, p. 16.
- [28] K.S. Yee, Numerical solution of initial boundary value problems involving Maxwell's equations in isotropic media// IEEE Transactions on Antennas and Propagation – 1966. – Vol. 14, p. 302.

- [29] А.И. Гусев, *Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии.* – ФИЗМАТЛИТ, 2005.
- [30] P. Rai-Choudhury, *Handbook of Microlithography, Micromachining and Microfabrication.* – SPIE Optical Engeneering Press, 1997.
- [31] J.P. Scott, Recent progress on the electron image projector // Journal of Vacuum Science and Technology – 1978. – Vol. 15, p. 1016.