

ЛЬВІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ім. І.ФРАНКА
МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

ІНСТИТУТ ПРИКЛАДНИХ ПРОБЛЕМ МЕХАНІКИ І МАТЕМАТИКИ
ім. Я.С. ПІДСТРИГАЧА
НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

ДЕМЧУК АНТОНІНА ОЛЕКСАНДРІВНА

УДК 537.8:519.6

ДИСЕРТАЦІЯ
МАТЕМАТИЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ПЛАЗМОННИХ СПЕКТРІВ
МЕТАЛІЧНИХ НАНОЧАСТИНОК ТА ФРАКТАЛЬНИХ КЛАСТЕРІВ

01.05.02 – математичне моделювання та обчислювальні методи

Подається на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

 А.О. Демчук

Науковий керівник:

Болеста Іван Михайлович

доктор фізико-математичних наук, професор

Львів - 2020

АНОТАЦІЯ

Демчук А.О. Математичне моделювання плазмонних спектрів металічних наночастинок та фрактальних кластерів. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 01.05.02 – математичне моделювання та обчислювальні методи. – Інститут прикладних проблем механіки і математики ім. Я. С. Підстригача НАН України, Львів, 2021.

У дисертаційній роботі розроблено математичні моделі та методи для опису процесів розсіювання та поглинання світла наночастинками металів і кластерами, сформованими з таких наночастинок. Узагальнено модель дипольного збудження на випадок урахування впливу заряду підкладки на спектри поверхневого плазмонного резонансу.

Сформульовано і розв'язано обернені задачі, які дають змогу визначати параметри наночастинок та їх кластерів (розміри, форма, відстань та взаємодія) на основі експериментальних і розрахованих у різних наближеннях (метод дискретних диполів DDA, метод скінченних різниць у часовій області FDTD) спектрів екстинкції.

Розроблено та удосконалено алгоритми методу дискретних диполів (DDA) та методу скінченних різниць у часовій області (FDTD) для розрахунку спектрів екстинкції та локальних полів. Спроектовано та реалізовано програмну складову обчислювально-вимірювального комплексу для моделювання поширення світла і розрахунку спектрів екстинкції у середовищах за наявності у них металічних наночастинок та кластерів.

Ключові слова: наноплазмонні структури, система рівнянь Максвелла, математичні моделі розсіювання та поглинання світла наночастинками, метод дискретних диполів, метод скінченних різниць у часовій області, обернені задачі визначення параметрів наночастинок.

ANNOTATION

Demchuk A.O. Mathematical modeling of plasmon spectra of metal nanoparticles and fractal clusters. – Qualification scientific work with the manuscript copyright.

Thesis for granting the Degree of Candidate of technical sciences in specialty 01.05.02 – mathematical modeling and computational methods. – Ya. S. Pidstryhach Institute for Applied Problems of Mechanics and Mathematics, National Academy of Sciences of Ukraine, Lviv, 2021.

Mathematical models and methods describing the process of light absorption and scattering by metal nanoparticles and the clusters formed from such nanoparticles are developed in the dissertation. The dipole excitation model is generalized for the case of the substrate charge influence on the surface plasmon resonance spectra.

Inverse problems are formulated and solved to determine the nanoparticles and clusters' parameters (size, shape, distance and interaction) based on the experimental and simulated extinction spectra in the different approximations (discrete dipole approximation method – DDA, finite-difference time-domain method – FDTD).

Algorithms of the discrete dipole approximation (DDA) and the finite-difference time-domain (FDTD) methods for calculating extinction spectra and local fields have been developed and improved. The software part of the computational-measurement system is designed and implemented that is aimed to light propagation and extinction spectra calculation for metal nanoparticles and clusters in dielectric media.

Key words: nanoplasmonic structures, Maxwell's equations, mathematical models of light scattering and absorption by nanoparticles, discrete dipole approximation method, finite-difference time-domain method, inverse problems for nanoparticle parameters identification.

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА

1. Karbovnyk I., Collins J., Bolesta I., Stelmashchuk A., Kolkevych A., Velupillai S., Klym H., Fedyshyn O., Tymoshuk S., Kolych I. Random nanostructured metallic films for environmental monitoring and optical sensing: experimental and computational studies. *Nanoscale Research Letters*. 2015. Vol. 10. No. 151. PP. 1-5.
2. Demchuk A., Bolesta I., Kushnir O., Kolych I. The Computational Studies of Plasmon Interaction. *Nanoscale Research Letters*. 2017. Vol. 12. No. 273. PP. 1-7.
3. Bolesta I., Demchuk A. Parallel FDTD simulation using task parallel library (TPL). *Journal of Applied Computer Science*. 2016. Vol. 24. No. 2. PP. 7-16.
4. Bolesta I., Vakiv M., Haiduchok V., Kushnir O., Demchuk A., Nastyshyn S., Gamernyk R. Optical Properties of LiNbO₃-Ag Nanocomposites. *Acta Physica Polonica A*. 2018. Vol. 133. No. 4. PP. 860-863.
5. Демчук А. Поверхневий плазмонний резонанс у наночастинках довільної форми. *Електроніка та інформаційні технології*. 2017. Вип. 7. С. 13–19.
6. Болеста І., Демчук А., Кушнір О., Колич І. Обчислювальні методи у плазмоніці. 1. Теорія Мі та квазістатичне наближення. *Електроніка та інформаційні технології*. 2018. Вип. 9. С. 3–23.
7. Болеста І., Демчук А., Кушнір О., Колич І. Обчислювальні методи у плазмоніці. 2. Метод дискретно-дипольної апроксимації. *Електроніка та інформаційні технології*. 2018. Вип. 10. С. 3–22.
8. Болеста І., Демчук А., Кушнір О. Обчислювальні методи у плазмоніці. 3. Метод скінченних різниць у часовій області. *Електроніка та інформаційні технології*. 2019. Вип. 11. С. 3–20.
9. Болеста І., Колич І., Колкевич А., Шмигельський Я., Шувар Р. Моделювання електромагнітних полів в присутності наночастинок. *I Міжнародна ХХ Всеукраїнська наукова конференція «Сучасні проблеми прикладної математики та інформатики»*: матеріали конференції (Львів, 7-9 квітня 2014 р.). Львів. 2014. С. 45.
10. Karbovnyk I., Bolesta I., Stelmashchuk A., Kolkevych A., Velgosh S. Computer

- simulations of the local field enhancement effect in nanostructured metallic films. *Conference "Nanoscience & Nanotechnology 2014"*, Frascati National Laboratories INFN: book of abstracts (Frascati, Italy, October 6-7 2014). Frascati. 2014. PP. 64-65.
11. Kolkevych A. Parallel FDTD simulation using Task Parallel Library (TPL). *VII Українсько-польська науково-практична конференція «Електроніка та інформаційні технології» (ЕЛІТ-2015): матеріали конференції (Львів-Чинадієво, 27-30 серпня 2015 р.)*. Львів. 2015. С. 144-145.
 12. Kolkevych A. The study of the plasmon coupling resonance using DDA method). *VII Українсько-польська науково-практична конференція «Електроніка та інформаційні технології» (ЕЛІТ-2015): матеріали конференції (Львів-Чинадієво, 27 – 30 серпня 2015 р.)*. Львів. 2015. С. 209-210.
 13. Demchuk A., Bolesta I. Voxel-based mesh generation for computational electromagnetics simulations. *Міжнародна науково-практична конференція «Нанотехнології та наноматеріали» (НАНО-2016): тези доповідей (Львів, 24-27 серпня 2016 р.)*. Львів. 2016. – С. 54.
 14. Demchuk A. Voxelization of complex-shaped physical objects using Blender tools. *VIII Українсько-польська науково-практична конференція «Електроніка та інформаційні технології» (ЕЛІТ-2016): матеріали конференції (Львів-Чинадієво, 27-30 серпня 2016 р.)*. Львів. 2016. С.235.
 15. Demchuk A. The discrete dipole approximation of large dipole arrays. *VIII Українсько-польська науково-практична конференція «Електроніка та інформаційні технології» (ЕЛІТ-2016): матеріали конференції (Львів-Чинадієво, 27-30 серпня 2016 р.)*. Львів. 2016. С. 236.
 16. Demchuk A., Bolesta I. The influence of the shape on the optical properties of nanoparticles. *Міжнародна науково-практична конференція «Нанотехнології та наноматеріали» (НАНО-2017): тези доповідей (Чернівці, 23-26 серпня 2017 р.)*. Чернівці. 2017. С. 168.
 17. Bolesta I., Vakiv M., Haiduchok V., Kushnir O., Demchuk A., Nastyshyn S., Gamernyk R. Influence of Ag Nanofilms on the Optical Properties of LiNbO₃.

- Oxide Materials for Electronic Engineering – fabrication, properties and applications*: book of abstracts international conference (Lviv, Ukraine, May 29 – June 2 2017). Lviv. 2017. P. 94.
18. Demchuk A., Bolesta I. Modeling the substrate impact on the surface plasmon resonance. *XXIV Всеукраїнська наукова конференція «Сучасні проблеми прикладної математики та інформатики»*: матеріали конференції (Львів, 26-28 вересня 2018 р.). Львів. 2018. С. 50-52.
 19. Bolesta I., Kushnir O., Bavdys M., Khvyshchun I., Demchuk A. Computational-Measurement System “Nanoplasmonics”. Part 1: Architecture. *XIth International Scientific and Practical Conference on Electronics and Informational Technologies (ELIT-2019)*: proceedings (Lviv, Ukraine, September 16-18 2019). Lviv. 2019. PP. 51-54.
 20. Bolesta I., Kushnir O., Bavdys M., Khvyshchun I., Demchuk A. Computational-Measurement System “Nanoplasmonics”. Part 2: Structure of Microservices. *XIth International Scientific and Practical Conference on Electronics and Informational Technologies (ELIT-2019)*: proceedings (Lviv, Ukraine, September 16-18 2019). Lviv. 2019. PP. 55-58.
 21. Болеста І., Кушнір О., Демчук А., Бавдис М. Розроблення програмно-апаратного комплексу «Наноплазмоніка». *X міжнародна наукова конференція «Релаксаційні, нелінійні, акустооптичні процеси і матеріали» (РНАОПМ-2020)*: матеріали конференції (Луцьк-Світязь, 25-29 червня 2020 р.). Луцьк. 2020. С. 160-161.

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ І СИМВОЛІВ

DDA	– discrete dipole approximation, метод дискретних диполів;
FDTD	– finite-difference time-domain, метод скінченних різниць у часовій області;
нм	– нанометр;
eВ	– електрон-вольт;
в.о.	– відносні одиниці;
1D, 2D, 3D	– одновимірний, двовимірний, тривимірний;
TPL	– task parallel library, бібліотека розпаралелення завдань;
PML	– perfectly matched layers, ідеально узгоджені шари;
λ	– довжина хвилі;
C_{ext}	– переріз екстинкції;
Q_{ext}	– ефективний переріз екстинкції, коефіцієнт екстинкції;
Ag	– срібло;
LiNbO ₃	– ніобат літію;
CPU	– central processing unit, центральний процесор;
UI	– user interface, інтерфейс користувача;
dll	– dynamic link library, динамічно приєднувана бібліотека;
ОС	– операційна система;
АОД	– агрегація, обмежена дифузією;
АСМ	– атомно-силова мікроскопія;
СЕМ	– скануючий електронний мікроскоп;
ТЕМ	– трансмісійний електронний мікроскоп.

ЗМІСТ

ВСТУП	12
РОЗДІЛ 1. ВИБІР ТА ОБҐРУНТУВАННЯ НАПРЯМКУ ДОСЛІДЖЕНЬ. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ	19
1.1. Вибір напрямку досліджень	19
1.1.1. <i>Металічні наночастинки – як об’єкти досліджень. Коротка історія застосування.....</i>	19
1.1.2. <i>Явище поверхневого плазмонного резонансу.....</i>	20
1.1.3. <i>Вплив параметрів наночастинок та нанокластерів на плазмонний резонанс</i>	22
1.2. Аналіз актуальності, перспектива застосування	25
1.2.1. <i>Наноплазмоніка – як нова галузь електроніки</i>	25
1.2.2. <i>Наукометричний аналіз у галузі наноплазмоніки.....</i>	27
1.2.3. <i>Сучасне застосування металічних наночастинок</i>	32
1.3. Огляд літератури.....	34
1.3.1. <i>Дослідження структурних параметрів простих композитів – сфер, димерів, нанолінійок, фрактальних кластерів.....</i>	34
1.3.2. <i>Дослідження впливу форми наночастинок на оптичні спектри</i>	36
1.3.3. <i>Дослідження впливу параметрів наночастинок та плівок на діелектричних підкладках на оптичні спектри</i>	37
1.3.4. <i>Модифікація класичних методів для моделювання розсіювання та поглинання електромагнітного випромінювання.</i>	38
Висновки до розділу 1	40
РОЗДІЛ 2. МАТЕМАТИЧНІ МОДЕЛІ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ ПЛАЗМОННИХ СПЕКТРІВ МЕТАЛІЧНИХ НАНОЧАСТИНОК ТА КЛАСТЕРІВ НА ЇХНІЙ ОСНОВІ	41
2.1. Математичні моделі для опису плазмонного резонансу в однорідних та неоднорідних середовищах	41
2.1.1. <i>Модель розсіювання електромагнітного випромінювання в однорідних та неоднорідних середовищах</i>	41

2.1.2. Модель дипольного збудження у сферичній металічній частинці.....	45
2.1.3. Модель Друде для діелектричної проникності металів з врахуванням розмірної залежності	47
2.2. Математичні методи для дослідження плазмонних спектрів наночастинок	51
2.2.1. Метод дискретних диполів DDA	52
2.2.2. Метод скінченних різниць у часовій області FDTD.....	55
2.3. Узагальнення моделей наночастинок і наноструктур на їх основі.	59
2.3.1. Модель наночастинки на поверхні зарядженої підкладки.....	59
2.3.2. Модель наночастинок - правильних многогранників.....	63
2.3.3. Модель димера – системи з двох наночастинок.....	65
2.3.4. Модель фрактального кластера та фрактальна розмірність	67
2.3.5. Модель метал-діелектричних композитів.....	69
2.4. Розроблення методики дослідження плазмонних спектрів та визначення параметрів наночастинок та наноструктур на їх основі.....	70
2.4.1. Встановлення розподілу за розмірами та формою	71
2.4.2. Встановлення відстані між частинками	73
2.4.3. Визначення ступеню агрегації фрактальних кластерів.	74
Висновки до розділу 2	75
РОЗДІЛ 3. РОЗРОБЛЕННЯ ОБЧИСЛЮВАЛЬНИХ МЕТОДІВ, АЛГОРИТМІВ І ПРОГРАМ ДЛЯ ДОСЛІДЖЕННЯ ПЛАЗМОННИХ СПЕКТРІВ НАНОЧАСТИНОК ТА КЛАСТЕРІВ НА ЇХНІЙ ОСНОВІ.....	
3.1. Розроблення методу досліджень плазмонних спектрів методом дискретних диполів	77
3.1.1. Обчислення спектрів розсіяння та поглинання на основі методу дискретних диполів DDA	77
3.1.2. Врахування додаткового поля радіації та розмірної залежності діелектричної проникності	80
3.1.3. Особливості розв'язування систем лінійних рівнянь у методі DDA	81
3.1.4. Модифікація методу спряжених градієнтів з метою зменшення необхідного обсягу пам'яті	84

3.2. Розроблення методу досліджень плазмонних спектрів методом скінченних різниць у часовій області	86
3.2.1. Обчислення спектрів розсіяння та поглинання на основі алгоритму <i>FDTD</i>	86
3.2.2. Реалізація моделей дисперсних середовищ для методу <i>FDTD</i>	88
3.2.3. Реалізація граничних умов ідеально узгоджених шарів (<i>PML</i>)	90
3.2.4. Перетворення у дальню область та розрахунок оптичного відгуку.....	94
3.2.5. Розпаралелення методу <i>FDTD</i> за допомогою бібліотеки <i>TPL</i>	98
3.3. Алгоритми і програми генерування об'єктів досліджень	103
3.3.1. Генерування сіток. Реалізація тіл довільної форми	104
3.3.2. Моделювання росту фрактальних кластерів	108
3.3.3. Моделювання метал-діелектричних нанокompatитів методом Монте-Карло.....	110
3.4. Характеристика обчислювально-вимірювального комплексу «Наноплазмоніка»	112
3.4.1. Загальна архітектура програмного комплексу.....	112
3.4.2. Реалізація базових бібліотек і алгоритмів методів.	116
Висновки до розділу 3	123
РОЗДІЛ 4. ДОСЛІДЖЕННЯ ПЛАЗМОННИХ СПЕКТРІВ НАНОЧАСТИНОК ТА КЛАСТЕРІВ НА ЇХНІЙ ОСНОВІ ТА ОЦІНЮВАННЯ ЇХНІХ ПАРАМЕТРІВ....	124
4.1. Вплив розміру частинок на спектр екстинкції	124
4.1.1. Врахування розмірної залежності діелектричної проникності при розрахунку спектрів екстинкції.....	124
4.1.2. Визначення розподілу за розмірами частинок із їх оптичних спектрів	128
4.2. Вплив форми частинок на спектр екстинкції	131
4.2.1. Розрахунок спектрів сферичної наночастинки.....	131
4.2.2. Розрахунок спектрів правильних многогранників.....	133
4.3. Моделювання впливу взаємодії на спектри екстинкції	135
4.3.1. Розрахунок спектрів гомодимера	136
4.3.2. Розрахунок спектрів гетеродимера	139

4.3.3. Розрахунок спектрів екстинкції фрактальних кластерів та визначення ступеня агрегації.....	141
4.4. Моделювання впливу діелектричної проникності оточуючого середовища та заряду підкладки на спектри екстинкції	145
4.4.1. Розрахунок спектрів частинки на поверхні підкладки.....	145
4.4.2. Порівняння результатів моделювання з експериментальними даними спектрів плівок на поверхні підкладки	146
4.4.3. Механізм впливу заряду поверхні.....	147
4.5. Моделювання спектрів наночастинок методом скінченних різниць у часовій області.....	149
4.5.1. Розрахунок спектрів металічної кулі.....	150
4.5.2. Розрахунок спектрів димера	154
4.5.3. Розрахунок локальних полів метал діелектричних композитів з фрактальною структурою.	155
4.5.4. Порівняльні характеристики можливостей методів DDA і FDTD.....	157
Висновки до розділу 4	160
ВИСНОВКИ.....	162
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	164
ДОДАТКИ	179
Додаток А. Приклади застосування комплексу «Наноплазмоніка»	179
Додаток Б. Список опублікованих робіт за темою дисертації.....	183

ВСТУП

Актуальність теми. Останніми роками інтенсивно розвивається новітній напрям електроніки – наноплазмоніка, який суміщає нанометрові розміри приладів з оптичними частотами їхнього функціонування.

Фізична основа наноплазмоніки пов'язана з ефектами, які виникають при коливанні вільних електронів у металічних наночастинках, поміщених у полі електромагнітної хвилі оптичного діапазону, внаслідок чого збуджуються поверхневі плазмони, які зумовлюють локалізацію енергії на наночастинках. Природу поверхневого плазмонного поглинання пояснюють тим, що під дією електричного поля падаючої хвилі електрони провідності у наночастинках зміщуються відносно позитивно зарядженого іонного остова. Зміщення електронів має колективний характер, за якого рух електронів є узгодженим по фазі і призводить до локалізації носіїв на поверхні. Така поверхнева густина заряду коливається з частотою падаючої хвилі, що у разі резонансу проявляється у вигляді смуги поглинання у видимій ділянці, якої немає у масивному металі. На основі наноплазмонних ефектів розробляють пристрої: сенсори для біології, медицини, промисловості й екологічного моніторингу, наноантени для фотоелементів і світлодіодів, наноплазмонні мітки. Перспективним напрямом застосування плазмонних ефектів є лікування ракових пухлин та перетворення сонячної енергії в електричну.

Прогрес у розвитку наноплазмоніки пов'язаний із формуванням одно- дво- і тривимірних структур та вивченням ефектів взаємодії електромагнітної хвилі з металевими наноструктурами та/або композитними матеріалами, у склад яких входять металеві нанорозмірні елементи та структури, сформовані ними. У цьому аспекті визначальна роль належить моделюванню, оскільки безпосереднє експериментальне дослідження ефектів наноплазмоніки вимагає наявності складних технологій отримання наночастинок та структур, сформованих ними, які недоступні широкому загалу дослідників.

Враховуючи вищевказане, у дисертаційній роботі розвинуто моделювання плазмонних ефектів, які проявляються в металічних наночастинках. Зокрема,

узагальнено модель розсіювання та поглинання електромагнітного випромінювання окремими наночастинками та їх сукупністю та удосконалено методи розрахунку оптичних спектрів наночастинок плазмонних металів (Ag, Au, Cu та інших) і структур, сформованих у однорідних та неоднорідних діелектричних середовищах. Проведені дослідження мають також важливе практичне значення, оскільки на їхній основі розроблено методи визначення параметрів наноструктур з експериментальних зразків.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконана відповідно до планів науково-дослідних робіт кафедри радіофізики та комп'ютерних технологій Львівського національного університету імені Івана Франка МОН України в межах держбюджетних тем: «Моделювання пристроїв і матеріалів наноелектроніки з використанням технологій розподілених та паралельних обчислень» (№ д/р 0112U001288, 2012-2013 рр.); «Експериментальне дослідження та комп'ютерне моделювання наноструктурованих метал-діелектричних композитів для наноплазмоніки» (№ д/р 0115U003253, 2015-2016 рр.); «Експериментальне дослідження та комп'ютерне моделювання матеріалів та пристроїв наноелектроніки» (№ д/р 0116U001681, 2016-2018 рр.); «Розробка методів і програм для моделювання процесів і явищ наноплазмоніки» (№ д/р 0119U002330, 2019-2021 рр.), в яких здобувачка брала участь як виконавець.

Частина наукових результатів отримана в межах виконання проєкту «SAFENANOTECH» за грантом Фонду цивільних досліджень та розвитку США (CRDF Global, 2013-2014 рр.).

Метою дисертаційного дослідження є узагальнення моделі розсіювання та поглинання електромагнітних хвиль металічними наночастинками різної форми та ансамблями таких частинок у діелектричних середовищах, встановлення взаємозв'язку між структурними параметрами (розміри, форма, відстань та взаємодія) наночастинок і фрактальних структур, сформованих ними, з їхніми плазмонними спектрами, модифікація існуючих методів розрахунку фізичних характеристик таких структур і розробка оптимізаційних методів для визначення

характерних параметрів структур, які досліджуються, на основі порівняння даних експериментальних та модельних спектрів розсіювання.

Для досягнення поставленої мети необхідно було виконати такі *завдання*:

- узагальнити моделі розсіювання та поглинання електромагнітного випромінювання наночастинками та реалізувати методи розрахунку плазмонних спектрів частинок та їх ансамблів;

- сформулювати в рамках використаних моделей обернену задачу з порівняння експериментальних та розрахованих спектрів екстинкції, визначити структурні параметри, що характеризують об'єкти дослідження (розміри, форма, відстань та взаємодію між ними);

- удосконалити алгоритми методів для розрахунку спектрів екстинкції наночастинок і наноструктур (використавши для цього розпаралелення алгоритмів, модифікацію алгоритмів з метою зменшення необхідної пам'яті);

- розробити програмне забезпечення для розрахунку спектрів екстинкції методами дискретних диполів та скінченних різниць у часовій області, генерації фрактальних агрегатів та наноструктур довільної форми, розрахунку локальних полів у фрактальних наноструктурах, сформованих наночастинками.

Об'єктом дослідження є математичні моделі та методи опису спектрів екстинкції і локальних полів наночастинок срібла та наноструктур на їхній основі, фізичні властивості металевих наночастинок і їх кластерів у однорідних та неоднорідних діелектричних середовищах.

Предметом дослідження є процеси розсіювання та поглинання світла наночастинками металів і кластерами, сформованими з таких наночастинок, та оптичні й структурні властивості діелектричних матриць, що містять сукупність таких наночастинок, а також встановлення кількісних закономірностей, які визначають вплив параметрів структур, що досліджуються, на їхні плазмонні спектри.

Методи досліджень. Для розрахунку спектрів та локальних полів у рамках описаних математичних моделей використано методи дискретних диполів (DDA – discrete-dipole approximation) та інтегрування рівнянь Максвелла методом

скінченних різниць у часовій області (FDTD – finite-difference time-domain), що враховують специфіку фізичних та геометричних параметрів об'єктів, які досліджуються.

Наукова новизна отриманих результатів полягає у тому, що в дисертаційній роботі:

- узагальнено модель розсіювання та поглинання світла наночастинками, розміщеними на поверхні діелектричної підкладки, яка дає змогу встановити вплив заряду підкладки на спектри поверхневого плазмонного резонансу;

- з використанням методу дискретних диполів та методу скінченних різниць у часовій області розроблено обчислювальні схеми для розрахунку спектрів екстинкції наноструктур та локальних полів у фрактальних плівках, які враховують специфіку геометрії та взаємодії наночастинок;

- на основі запропонованих методів розроблено алгоритми та відповідне програмне забезпечення, яке дає змогу отримати числовий розв'язок як прямої задачі визначення розрахунку спектрів наночастинок, так і оберненої задачі визначення характеристик ансамблю частинок (розміри, форма, відстань та взаємодія між ними) за результатами порівняння отриманих спектрів;

- спроектовано та реалізовано програмну складову обчислювально-вимірювального комплексу для розрахунку спектрів екстинкції наноструктур та локальних полів у фрактальних плівках;

- з'ясовано, що зміщення смуг поверхневого плазмонного резонансу димерів (пар частинок) пропорційне за експоненційним законом до безрозмірного параметра – відношення міжчастинкової відстані до розміру частинки, що зменшує залежність від розміру частинки;

- встановлено, що спектральне положення максимуму в спектрах екстинкції фрактального кластера не залежить від ступеня агрегації;

- показано, що інтенсивність полів підсилення доперколяційних нанотонких плівок суттєво залежить від локальної морфології і коефіцієнту напилення плівок.

Достовірність отриманих результатів і висновків забезпечується

застосуванням фундаментальних фізичних принципів та перевірених підходів до опису процесів відбивання та поглинання електромагнітного випромінювання наночастинками металів; застосуванням перевірених аналітичних і чисельних методів для моделювання поширення електромагнітного випромінювання у діелектричних матрицях; узгодженням математичної моделі та отриманих результатів моделювання із відомими в літературі моделями та результатами теоретичних і експериментальних досліджень.

Практичне значення одержаних результатів дослідження полягає у тому, що на основі розробленої моделі, розвинутих методів і створеного програмного забезпечення визначено взаємозв'язок між структурними параметрами наночастинок (розміри, форма, відстань та взаємодія між ними), фрактальних кластерів (ступінь агрегації), тонких плівок (морфологія) з їхніми плазмонними спектрами та запропоновано способи визначення параметрів плазмонних наноструктур на основі експериментальних спектрів екстинкції.

Розроблено обчислювально-вимірювальний комплекс для моделювання спектрів екстинкції метал-діелектричних композитів на основі методів DDA та FDTD, який може бути використаним для подальших досліджень плазмонних спектрів металевих наночастинок у діелектричних матрицях. Реалізовано розпаралелення алгоритму методу FDTD, оцінено ефективність обраної технології розпаралелення. Створено програмний пакет, який дає змогу розробляти 3D моделі середовищ та дискретизувати обчислювальний простір для подальшого моделювання розсіювання та поглинання світла наночастинками.

Частина отриманих результатів передана у НВП «ЕЛЕКТРОН-КАРАТ» для використання при виконанні науково-дослідної роботи по розробці технології виготовлення епітаксійних структур арсеніду галію та діодів Гана на їхній основі для НВЧ електронних систем та розроблення пристроїв функціональної електроніки на основі монокристалів групи перовськіту.

Особистий внесок здобувача. Основні результати дисертаційної роботи отримані здобувачкою самостійно. Спільно з науковим керівником проф. І. М. Болестою обрано напрям дослідження, визначено основні завдання,

проведено обговорення та інтерпретацію результатів. Наведені в роботі дослідження виконані авторкою особисто або за її безпосередньої участі. У спільних працях внесок дисертантки є переважним і полягає у формулюванні задач, розробці моделей, виконанні розрахунків, аналізі та порівнянні отриманих результатів і оформленні публікацій.

Апробація результатів дисертації. Основні положення та результати дисертації доповідалися та обговорювалися на: XX та XXIV Всеукраїнських наукових конференціях «Сучасні проблеми прикладної математики та інформатики» (Львів, 2014, 2018); Conference «Nanoscience & Nanotechnology 2014», Frascati National Laboratories INFN (Frascati, Italy, 2014); VII і VIII Українсько-польських та XI Міжнародній науково-практичних конференціях «Електроніка та інформаційні технології» (Львів-Чинадієво, 2015, 2016, 2019); Міжнародних науково-практичних конференціях «Нанотехнології та наноматеріали» (Львів, 2016; Чернівці, 2017); Міжнародній науковій конференції «Оксидні матеріали електронної техніки – отримання, властивості, застосування» ОМЕЕ-2017 (Львів, 2017); X Міжнародній науковій конференції «Релаксаційні, нелінійні, акустооптичні процеси і матеріали» РНАОПМ-2020 (Луцьк-Світязь, 2020), також наукових конференціях факультету електроніки і семінарах кафедри радіофізики та комп'ютерних технологій Львівського національного університету імені Івана Франка МОН України.

У повному обсязі дисертаційна робота доповідалася та обговорювалася на розширеному науковому семінарі кафедри радіофізики та комп'ютерних технологій Львівського національного університету імені Івана Франка МОН України під керівництвом д. ф.-м. н., доц. І.Д. Карбовника; розширеному науковому семінарі відділу числових методів математичної фізики під керівництвом д. т. н., с. н. с. М.І. Андрійчука та загальноінститутському науковому семінарі за напрямком «Математичне моделювання та обчислювальні методи» під керівництвом д.ф.-м.н., проф. В.Ф. Чекуріна Інституту прикладних проблем механіки і математики ім. Я. С. Підстригача НАН України; науковому семінарі кафедри електронних засобів інформаційно-комп'ютерних технологій

Національного університету «Львівська політехніка» МОН України під керівництвом д. т. н., проф. Ю.М. Романишина.

Публікації. За матеріалами дисертаційної роботи опубліковано 21-у наукову працю, зокрема, 4 статті [1-4] в іноземних наукових виданнях, 4 статті [5-8] у наукових фахових виданнях України та 13 публікацій [9-21] у матеріалах та тезах міжнародних та всеукраїнських наукових конференцій. Праці [5, 11, 12, 14, 15] опубліковані авторкою одноосібно. Статті [1, 2] прореферовані наукометричною базою Scopus. Праці [1, 9-12] опубліковані під дівочим прізвищем дисертантки Колкевич А.О.

Структура та обсяг роботи. Дисертаційна робота складається зі вступу, чотирьох розділів, які містять 68 рисунків та 2 таблиці, висновків, списку використаних джерел із 163 найменувань та додатків. Загальний обсяг дисертаційної роботи становить 187 сторінок. Обсяг основного тексту – 152 сторінки.

РОЗДІЛ 1. ВИБІР ТА ОБҐРУНТУВАННЯ НАПРЯМКУ ДОСЛІДЖЕНЬ. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

1.1. Вибір напрямку досліджень

1.1.1. Металічні наночастинки – як об'єкти досліджень. Коротка історія застосування

На сучасному етапі визначальними у галузі матеріалознавства є створення нанорозмірних частинок і композитних матеріалів на їхній основі. Дослідження властивостей наночастинок є однією з важливих задач сучасної науки і техніки. Це пов'язано з важливою роллю, яку відіграють наночастинки як в природі, так і розвитку сучасних технологій.

Важливе місце серед наночастинок належить металічним наночастинкам, що зумовлено їхніми оптичними властивостями – здатністю ефективно поглинати та розсіювати електромагнітні хвилі [1]. Ця властивість металічних наночастинок використовується у побутових цілях впродовж декількох тисяч років, про що свідчить використання кольорового скла для вітражів ще у Древньому Єгипті (II тис. до н.е.).

Прекрасною ілюстрацією високого рівня розвитку технології отримання кольорового скла служить знаменитий кубок Лікурга, який був виготовлений у древньому Римі в IV ст. н. ери: скло кубку набуває червоного кольору в наскрізному світлі, і зелено-сірого - у відбитому. Структурні дослідження показують, що скло, з якого виготовлено кубок Лікурга, містить наночастинки золота діаметром 70 нм [2].

Новий етап у дослідження металічних наночастинок пов'язаний з працями М. Фарадея (друга половина XIX ст.), який відмітив суттєвий вплив металічних наночастинок, зокрема їхніх розмірів, на забарвлення скла [3].

На початку XX ст. було встановлено, що приховане зображення у фотоемульсіях формується кластерами срібла ($Ag)_n$, які виникають при фотолізі галоїдів срібла [4].

У другій половині XX століття у Львівському університеті виявлено квазіметалічні центри в лужно-галоїдних кристалах, які формуються декількома

атомами металу ($(Me)_n$, $n = 2,3,4$ і більше) та виникають при опроміненні кристалів та/або їхньому витримуванні у парах металів [5].

У хімічних технологіях давно успішно використовуються дрібнодисперсні металічні порошки як каталізатори хімічних реакцій [6].

У 70-х роках ХХ ст. розроблена технологія виготовлення кермет матеріалів, які отримувалися шляхом впровадження в кераміку металічних наночастинок. Такі матеріали широко використовуються у авіаційній (програма «Стелс», США), космічній та військовій галузях [7].

Крім того, наночастинки є важливим «будівельним матеріалом» для створення нового типу наноструктурованих композиційних матеріалів, які мають унікальні властивості, корисні для практичного використання [2,8,9,10,11]. До них в першу чергу слід віднести фотонні кристали, метаматеріали з від'ємним значенням показника заломлення, та структури, у яких спостерігаються квантові ефекти, які реєструються в області кімнатних температур, тощо, що відкриває принципово нові можливості їхнього застосування.

В останні роки металічні наночастинки використовуються для створення одно-, дво- та тривимірних нанорозмірних структур та пристроїв на базі ДНК [12].

1.1.2. Явище поверхневого плазмонного резонансу

Спектри поглинання металічних наночастинок характеризуються смугою поглинання в ультрафіолетовій чи видимій області спектру, яка відсутня у масивних зразках [13,14]. Походження цієї смуги пов'язано з колективним рухом електронів частинки у полі електромагнітної хвилі, обмеженим поверхнею. Це виражається у появі поверхневого плазмонного резонансу.

Відмітимо, що поверхневий плазмонний резонанс спостерігається не тільки у металічних наночастинках, але і у напівпровідникових нанокристалах за наявності у них вільних носіїв заряду [15].

Природа плазмонного поглинання пов'язана з тим, що під дією електричного поля падаючої електромагнітної хвилі електрони провідності наночастинки металу концентруються поблизу її поверхні і зміщуються відносно додатньо зарядженого остова, утворюючи диполь (рис. 1.1).

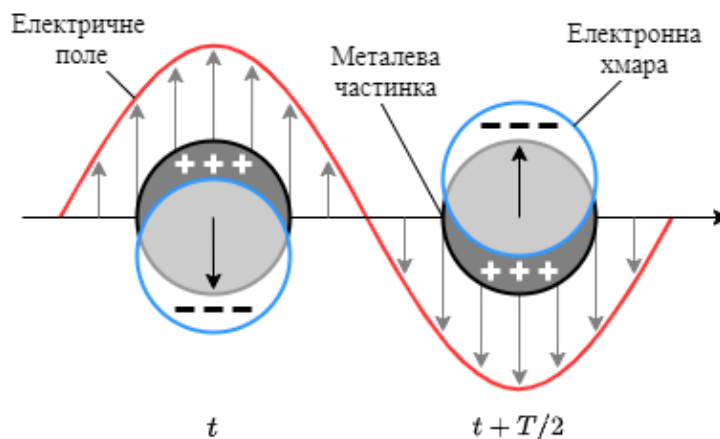


Рис. 1.1. Схематичне зображення зміщення вільних носіїв у металевих наночастинок під дією зовнішнього поля у момент часу t та $t + T/2$.

Цей диполь змінює напрямок з частотою падаючого змінного електричного поля. У випадку гармонічного поля поверхнева хвиля електронної густини перерозподілятиметься з одного полюса частинки до іншого з частотою зовнішнього поля. Якщо власна частота коливань поверхневої густини електронів співпадає з частотою падаючої електромагнітної хвилі, то виникає так званий **поверхневий плазмонний резонанс**.

Резонансна частота відображає інтенсивну взаємодію падаючої електромагнітної хвилі з матеріалом, що формує наносферу; така сильна взаємодія накладає колективні когерентні коливання на електрони провідності. Однак, колективним рух електронів стає лише тоді, коли відсутнє загасання, тобто у випадку, якщо середня довжина вільного пробігу електронів не перевищує розмір частинки. Цей коливний когерентний рух називається **локалізованим поверхневим плазмонним резонансом**, а резонансна частота відома як частота плазмонів.

Внаслідок плазмонного резонансу індукується електричне поле, яке називається **локальним полем**. Воно локалізоване на поверхні сфери і поширюється на навколишню область, яка відома як область ближнього поля, що визначається відстанню еквівалентною радіусу металеві наносфери.

Відповідно до симетрії просторового розподілу заряду, колективний резонансний рух електронів може розглядатись як коливання окремих плазмонних мод: дипольної, квадрупольної та інших мультиполів (рис. 1.2).

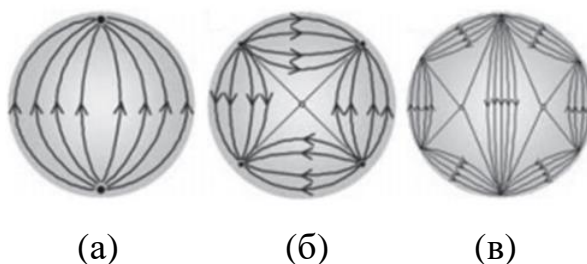


Рис. 1.2 Схематичне зображення ліній електричного поля а) дипольного, б) квадрупольного та в) октупольного плазмових резонансних мод.

При збудженні дипольних мод електрони перерозподіляються у одному напрямку (а). Дипольний режим плазмонного резонансу в основному задіяний у відносно невеликих наночастинках розміром декількох десятків нанометрів, таких як диполі зі сферичними срібними та золотими частинками з радіусом менше 15 нм.

Наступні вищі режими плазмона - це квадрупольне (б), октупольне (в) та інші збудження, які спостерігаються в більших частинках, ніж при дипольному плазмонному резонансі. Наприклад, при квадрупольному збудженні (б) рух електронної хмари порівну розподіляється на два напрямки; паралельно і антипаралельно до зовнішнього електричного поля [16], отже, на поверхні сферичної наночастинки виникають два від'ємні полюси та два додатні полюси.

1.1.3. Вплив параметрів наночастинок та нанокластерів на плазмонний резонанс

Плазмонний резонанс суттєво залежить від ряду факторів, за якими характеризуються оптичні властивості металевої наночастинки. Це такі фактори:

- Матеріал: метал, з якого складаються наночастинки.
- Геометрія: наночастинки можуть бути спроектовані у простому вигляді або можуть представляти собою композити.
- Розмір: плазмонний резонанс збуджується нижніми дипольними або багатопольними модами залежно від розміру частинок.
- Навколишнє середовище: наночастинки можуть бути розподілені в рідині, введені в твердий матеріал, осаджені на субстратну речовину, заповнені діелектричними стрижнями або покриті багатопольними оболонками.

Маніпулюючи одним чи декількома з цих факторів, можна налаштовувати параметри плазмонного резонансу, тобто довжину хвилі резонансу, смугу пропускання плазмонів, інтенсивність плазмонного зонду (ефективність екстинкції) та режим плазмона (дипольні або мультипольні режими) відповідно до бажаних моделей, які корисні для практичного використання.

Оптичні властивості сферичної металевої частинки залежать від діаметру цієї частинки. Менші наносфери в першу чергу поглинають електромагнітне випромінювання, а більші сфери демонструють збільшення розсіювання і мають ширші піки, які зміщені у сторону довгих хвиль (т. з. red-shifting – червоне зміщення). При збільшенні розміру частинок електричне поле всередині частинки більш не можна вважати однорідним, отже, збуджуються високі плазмонні моди, резонансні хвилі плазмонних мод зміщені у довгохвильову область, а загальний профіль лінії плазмонного резонансу розширюється. Ці факти експериментально спостерігались в спектрах екстинкції наноструктур срібла Кумбхаром та ін. [17].

Оптичні властивості частинок також залежать від коефіцієнту відбивання біля поверхні частинки, а саме від матеріалу, який є близько до поверхні металу. Якщо коефіцієнт відбивання біля поверхні збільшується, спектр екстинкції зміщується в сторону довших довжин хвиль. Прикладом такої взаємодії є частинки з оболонками і частинки напilenі на підкладки та поміщені в діелектричне середовище.

Якщо частинки помістити в непоглинаюче середовище, яке характеризується дійсним значенням діелектричної проникності ε_m , то при збільшенні значення ε_m довжина електромагнітної хвилі опромінення буде зменшуватися $\lambda_{eff} = \lambda / n_m$, де $n_m = \sqrt{\varepsilon_m}$ – коефіцієнт відбивання матеріалу середовища. Як результат, пік плазмонного резонансу наночастинки буде розширюватися і зміщуватися в довгохвильову область.

Аналіз чисельних розрахунків частинок з оболонками на основі теорії Мі, крім тривіальних висновків, які притаманні частинками сферичної форми без оболонок, показує також неочевидні результати. Наприклад, якщо ядро частинки

має деяке поглинання, а оболонка непоглинаюча, то зі збільшенням її товщини переріз поглинання спочатку збільшується, а потім коливається відносно середнього (асимптотичного) значення [1]. Якщо оболонка теж характеризується деяким поглинанням, то зі збільшенням уявної частини діелектричної проникності положення мінімумів залежності спектрів поглинання від товщини оболонки зміщується в бік меншої товщини, а положення максимумів, навпаки, в бік більшої товщини оболонки.

При наявності підкладки, діелектрична проникність якої суттєво відрізняється від матеріалу наночастинки і оточуючого середовища, відбувається розщеплення максимуму спектру екстинкції і відстань між піками збільшується зі збільшенням площі контакту з підкладкою [18]. Також зі збільшенням товщини підкладки довжина хвилі плазмонного резонансу в наночастинці збільшується, а амплітуда зменшується.

Експериментальні дослідження показують, що при прикладанні електричного заряду на підкладку максимум спектру екстинкції наночастинок зміщуються, при чому величина і напрям зміщення залежить від знаку заряду – додатного або від'ємного [19].

Поверхневий плазмонний резонанс збуджує колективний рух електронів на поверхні металевих наночастинок. Отже, геометрія наночастинки обмежує колективний рух електронів провідності, що приводить до прямого впливу на характер плазмонного резонансу. Наприклад, гладка кривизна поверхні наносфероїдів послаблює відновлюючу силу через силу кулонівського притягання між осцилюючими електронами та локальними іонами, що виражається фактором деполаризації [18].

Оптичні властивості наночастинок також зміняться, коли частинки агрегуються та утворюють кластери, електрони провідності поблизу кожної поверхні частинок делокалізуються і є спільними для сусідніх частинок. Вивчення властивостей кластерів залежно від числа атомів, що входять до їх складу, дало можливість виявити принципово нові явища, які не властиві ні атомам, ні твердим тілам [20]. Зміна оптичних відгуків кластерів залежить від (1) напрямку

поляризації падаючого світла відносно поверхні осі лінійного ланцюга наночастинок, (2) координаційного числа вибраної наночастинки (числа найближчих сусідніх частинок) і (3) розділення (відстані) між частинками.

1.2. Аналіз актуальності, перспектива застосування

1.2.1. Наноплазмоніка – як нова галузь електроніки

Відмітимо ще одну галузь використання металевих наночастинок, яка сформувалася в останні десятиріччя. Металічні наночастинки служать базою нового напрямку розвитку електроніки – наноплазмоніки.

Фізична основа наноплазмоніки ґрунтується на ефектах, пов'язаних з коливанням вільних електронів в наночастинках під дією електромагнітного випромінювання, що зумовлює появу електромагнітних полів, локалізованих біля поверхонь наночастинок, які суттєво підвищують величину світлового поля.

Елементна база наноплазмоніки - це металічні наночастинки та структури, сформованій на їхній основі. Її важливість та перспективність полягає у тому, що наноплазмоніка суміщає нанометрові розміри приладів та сенсорів з оптичними частотами їхнього функціонування. Схематично місце наноплазмоніки у структурі сучасної електроніки показано на рис. 1.3.

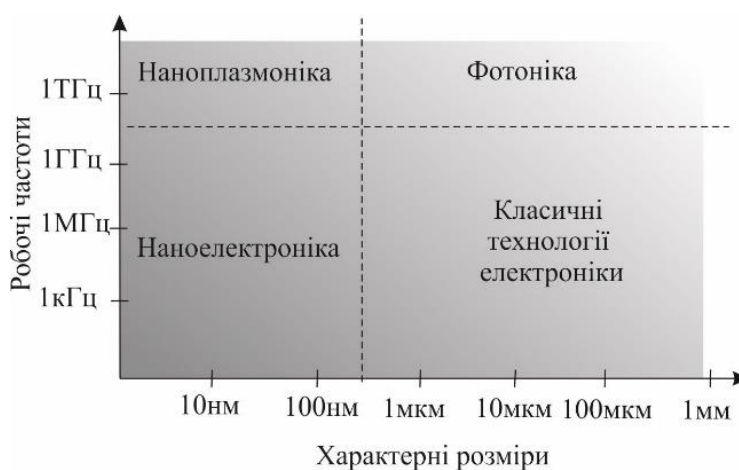


Рис. 1.3. Схематичне зображення місця наноплазмоніки у структурі сучасної електроніки в координатах «робоча частота–розміри елементів схеми».

Плазмоніка, як дослідницьке поле, привертало велику увагу протягом останніх двох десятиліть, породжуючи численні пропозиції щодо застосування. Зараз на галузь плазмоніки покладаються великі очікування результатів.

Проаналізуємо коротко історію технологічних проривів та сучасний стан наноплазмоніки в методології циклу надочікувань Гартнера (Gartner Hype cycle) [21]. Впродовж останнього десятиліття ця методологія успішно застосовується для різноманітних технологій і стверджує, що це ефективний спосіб їх адаптації до реальних промислових проблем.

На рис. 1.4 наведено цикл надочікувань Гартнера для галузі наноплазмоніки [21].

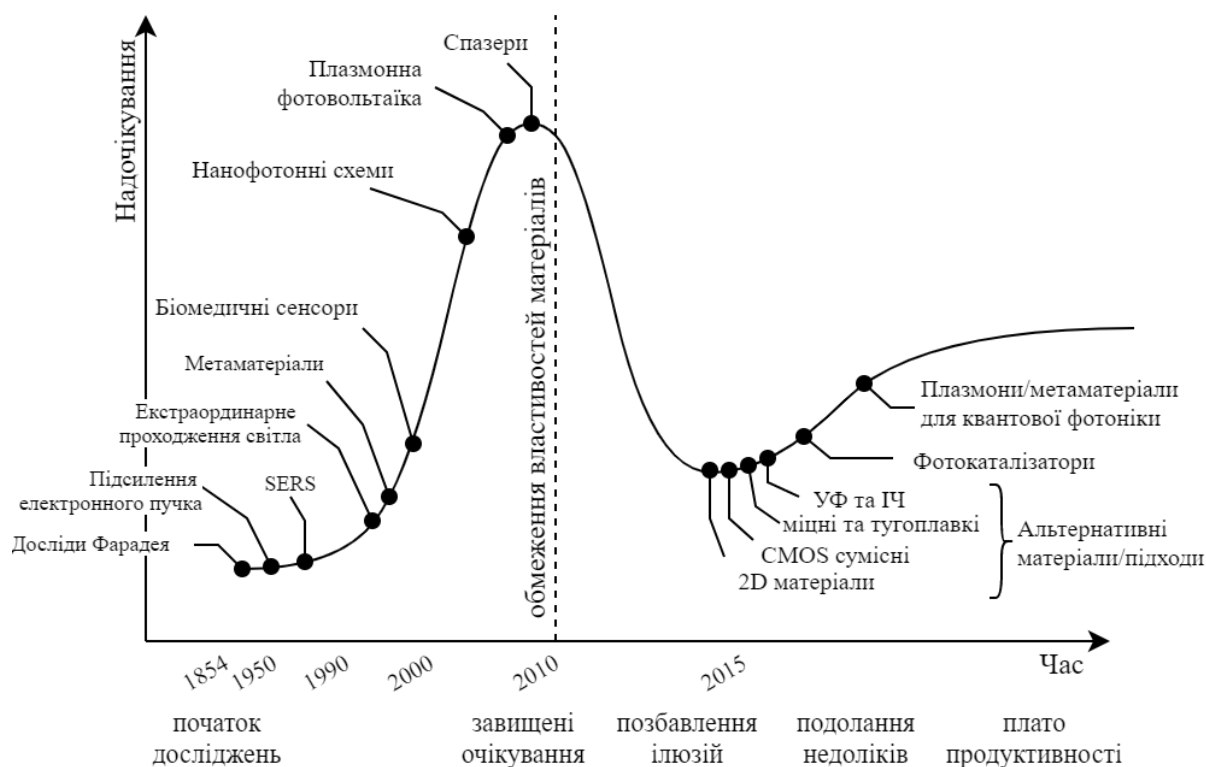


Рис. 1.4. Цикл надочікувань Гартнера для галузі плазмоніки [21].

Видно, що з кінця XX і початку XXI ст. спостерігається ріст очікувань, пов'язаних з відкриттям гігантського підсилення комбінаційного розсіювання світла молекул за наявності наноструктурованих металічних поверхонь чи острівцевих плівок (SERS – surface enhanced Raman scattering). Аналогічно виявлено вплив наночастинок на люмінесценцію окремих молекул та/або нанокристалічних квантових точок. Це дає можливість створювати сенсори, які здатні реєструвати окремі молекули. На сьогодні цей напрям є одним із найважливіших у розвитку науки та технології.

Наступним кроком вважається екстраординарне проходження світлової

хвилі через наноотвори, на основі якого створені скануючі оптичні мікроскопи ближнього поля, які дають можливість досліджувати окремі молекули, та реалізовано оптичну літографію з субнанометровим розділенням.

Подальший розвиток технологій дав можливість отримати метаматеріали – штучні матеріали, у яких замість атомів використовуються наночастинки. Можливість впливу на форму і природу наночастинок та на їхнє розміщення дає можливість отримати матеріали, властивості яких принципово відрізняються від природних матеріалів (покриття-невидимки на основі плазмонних матеріалів, супер- та гіперлінзи – оптичні нанопристрої, які дають змогу отримувати зображення з поперечним розділенням, меншим від довжини хвилі, ідеальні лінзи).

З початку XXI ст. розпочалися інтенсивні дослідження створення елементної бази для інтегральних схем на плазмонах, використання плазмонів у енергетиці та створення спазерів (SPASER – surface plasmon amplification by stimulated emission of radiation) – аналогів лазера, у якому замість фотонів використовуються плаزمони.

Після десятиліття зростання очікувань, обмеження фізичних властивостей матеріалів (низька температура плавлення, твердість, хімічна стабільність та ін.) затримують реалізацію запропонованих концепцій та технології. Об'єднання плазмоніки з матеріалознавством та хімією може забезпечити нові рішення та принести технологічний прогрес у багатьох сферах застосування.

У цьому аспекті важливе значення належить комп'ютерному моделюванню, оскільки проведення лабораторних експериментів обмежується складною технологією отримання наночастинок та формування структур на їхній основі.

1.2.2. Наукометричний аналіз у галузі наноплазмоніки

Для обґрунтування актуальності обраного напрямку досліджень, було проведено наукометричний аналіз у галузі наноплазмоніки.

Ефективність наукової діяльності може оцінюватися з використанням як якісних, так і кількісних показників. В основі якісних оцінок лежать висновки експертів. Кількісні оцінки засновані на опублікованих даних і патентній

інформації: це число публікацій, аналіз частоти їх цитованості (індекс цитування), індекс Гірша [22], імпакт-фактор наукового журналу, в якому роботи опубліковані, кількість отриманих вітчизняних та міжнародних грантів, стипендій, вітчизняних та іноземних премій, участь у міжнародному науковому співробітництві, складі редколегій наукових журналів, тощо.

Міжнародна практика наукометричних досліджень сьогодні базується на використанні наукометричних баз даних. До найбільш важливіших наукометричних баз світу належать, насамперед, SciVerse Scopus та Web of Science Core Collection.

В роботі проведено наукометричний аналіз публікацій з наукометричної бази Scopus щодо напрямів досліджень наноплазмоніки по ключових словах «nanoplasmonic» за період з 2003 до 2020 року і «plasmonic» за період з 1974 до 2020 року з використанням методів обробки кількості наукових публікацій за відповідними ознаками.

Перші роботи з даної галузі з'явилися у першій половині 70-тих років минулого століття, і практично упродовж трьох десятиліть число статей було незначним. Значне збільшення кількості публікацій починається з 1997 року. На рис. 1.5 (а) наведено залежність числа публікацій від часу за період з 1997 до 2020 року.

Стрімкий ріст числа публікацій спостерігається на початку XXI століття. Відмітимо, що початок росту кількості публікацій співпадає з початком бурхливого розвитку обчислювальних потужностей комп'ютерів, що, в свою чергу, дало величезний поштовх до розвитку напрямку моделювання явищ і процесів, зокрема, і у галузі наноплазмоніки.

На рис. 1.5 (б) часова залежність числа публікацій наведена у напівлогарифмічному масштабі.

Видно, що у цих координатах у період з кінця XX століття по приблизно 2010 рік часова залежність кількості публікацій добре апроксимується прямою лінією. З цього випливає, що у цьому часовому проміжку спостерігається експоненційна залежність.

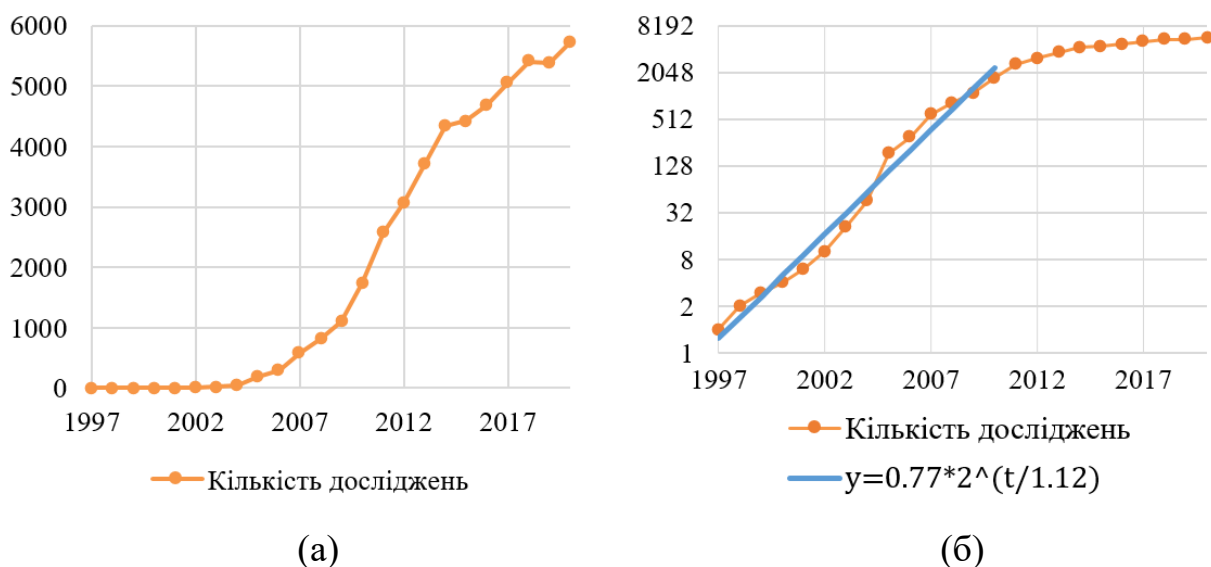


Рис. 1.5. Часова залежність числа публікацій у лінійному (а) та напівлогарифмічному (б) масштабі по ключових словах nanoplasmonic і plasmonic за період з 1997 до 2020 року.

За відсутності обмежуючих факторів швидкість росту наукових публікацій визначається досягнутим рівнем розвитку науки. Механізм росту числа публікацій у задається диференціальним рівнянням (1.1) і розв'язком цього рівняння є експоненційна залежність (1.2):

$$\frac{dy}{dt} = ky \quad (k > 0), \quad (1.1)$$

$$y = a2^{t/T}, \quad (1.2)$$

де k - константа, яка характеризує середній відгук на публікації в тій чи іншій сфері знань, $T = \frac{\ln 2}{k}$ - час подвоєння числа публікацій.

З даних рис. 1.5 випливає, що значення коефіцієнта k , яке чисельно рівне тангенсу кута нахилу прямої, становить $k = 0,6175$, що дало можливість встановити час подвоєння який рівний приблизно $T = 1,12$ років (або приблизно 410 днів). Отримане значення часу подвоєння свідчить про інтенсивний розвиток досліджень у галузі наноплазмоніки.

Механізм росту, що задається рівнянням (1.1), не може тривати як завгодно довго, оскільки включаються фактори, які стримують ріст (недостача кадрових та матеріальних ресурсів, тощо). У цьому випадку ріст описується наступним

диференціальним рівнянням (1.3), а розв'язок (1.4) має вигляд так званої логістичної кривої [23]:

$$\frac{dy}{dt} = ky(b - y) \quad (0 < y < b, k > 0), \quad (1.3)$$

$$y = \frac{b}{1 + a \exp(-kt)} \quad (k > 0). \quad (1.4)$$

У цьому випадку ріст обмежений величиною b , яка є максимальним значенням величини y . В початкові моменти часу (коли $y \ll b$), логістична крива практично співпадає з експонентою, а прямі $y = b$, $y = 0$ є асимптотами логістичної кривої. Точка $y = b/2$ є точкою перегину логістичної кривої, при якій змінюється знак прискорення.

Апроксимація часової залежності числа публікацій логістичною кривою (1.4) наведена на рис. 1.6.

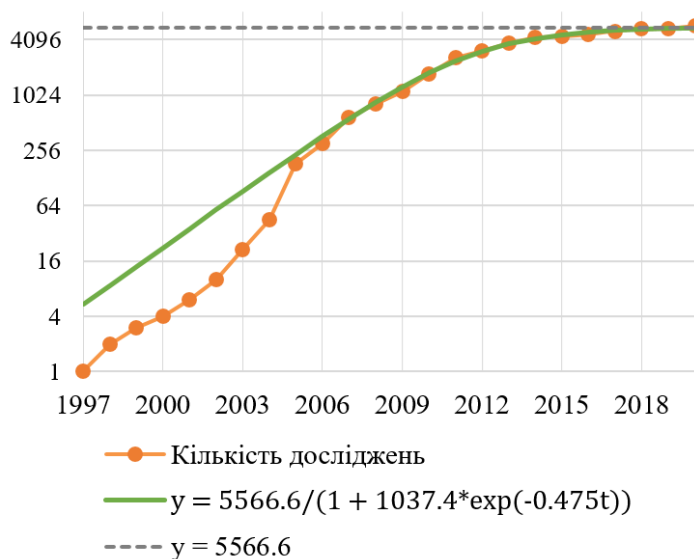


Рис. 1.6. Апроксимація залежності числа публікацій логістичною кривою.

При коефіцієнті $b = 5566,6$ точка перегину логістичної кривої $y = b/2 = 2783,3$, при якій починається уповільнення темпів публікацій, відповідає значенню часу $t = 2011$ рік. Отримане значення t добре узгоджується з припущенням про стримування росту наукових досліджень через недостатку ресурсів – а саме обмеження матеріалів, яке описується у циклі надочікувань Гартнера (рис. 1.4) [21].

Результати проведених досліджень проілюстровані на рис. 1.7, де наведено

перелік країн, де найбільш інтенсивно вивчаються проблеми наноплазмоніки, а також місце України у цьому переліку.

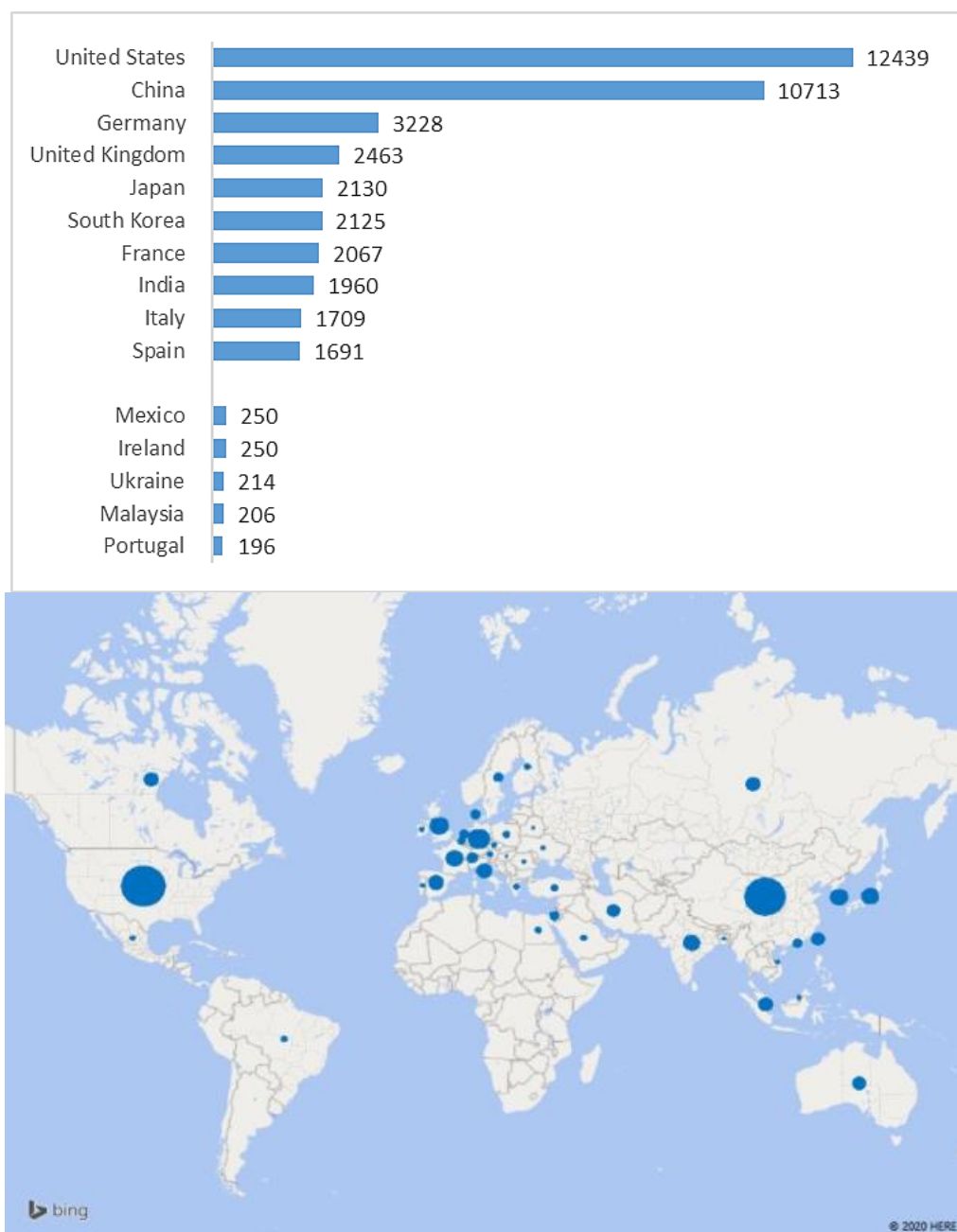


Рис. 1.7. Країни, у яких ведуться дослідження в галузі наноплазмоніки.

Видно, що лідерами досліджень у цій галузі є Сполучені Штати Америки та Китай. В другому ешелоні знаходяться країни Європейського Союзу, Японії, Південної Кореї та Індії.

В Україні проблемами фізики, технології та використанням металічних наночастинок займаються провідні наукові центри Києва (Інститут Фізики НАН України, Інститут напівпровідників НАН України, Київський національний університет), Львова (Львівський національний університет ім. І. Франка,

Національний Університет «Львівська Політехніка», Інститут біології клітин НАН України), та інших наукових центрах країни.

1.2.3. Сучасне застосування металічних наночастинок

Застосування наночастинок металу у різних областях пов'язано, в першу чергу, із збудженням у них поверхневих плазмонів, а залежність спектрів поверхневого плазмонного резонансу від форми, розмірів наночастинок та концентрації вільних носіїв дає додаткову можливість для керування світлом в нанометровому діапазоні. Існує багато потенційних напрямів застосування металічних наночастинок.

Однією з найбільш перспективних областей використання плазмонних матеріалів є біомедична. Окрім поверхневого плазмонного резонансу, наночастинок шляхетних металів мають іншу корисну властивість для застосування у цій області, оскільки їхні розміри є співмірними з ланцюжками ДНК, вірусами, бактеріями та клітинами [24,25,26]. Внаслідок цього, можлива окрема взаємодія наночастинок з такими органічними об'єктами, що збільшує ефективність лікування. Крім того, такі наночастинок мають високу біосумісність і легко функціоналізуються (в основному через тіолові ланцюжки, які зв'язуються з поверхнею наночастинок і можуть слугувати зв'язуючим елементом з більшими органічними молекулами), що розширює перспективу їхнього застосування.

Вже сьогодні наночастинок застосовують для секвенування ДНК, замінивши технології на основі барвників [27,28], недоліком якої є фотознебарвлення та нестабільність барвників за певних умов, що звужує їх застосування [29,30]. Роздільна здатність та чутливість, необхідні для виконання тестів, змушують використовувати складні дорогі пристрої [31]. Застосування наночастинок дасть можливість усунути ці недоліки, оскільки шляхетні метали мають високу стійкість, а великий переріз екстинкції, зумовлений поверхневим плазмонним резонансом, дає змогу легко виявляти малі кількості наночастинок.

Наночастинок металів можна використовувати для виявлення ракових клітин [32,33,34,35]. Це є можливим, оскільки наночастинок функціоналізуються з

біомолекулами, спорідненими з певним видом та/або певними клітинними особливостями і вводяться в клітинні культури. Іншими словами, наночастинками можна позначати (маркувати) клітин. Наночастинки, функціоналізовані з молекулами, що мають більшу спорідненість з раковими клітинами, ніж з нормальними, будуть зосереджені навколо цих ракових клітин. Потім їх можна виявити за допомогою оптичної мікроскопії і знищити, опромінивши світлом з області плазмонного поглинання.

Іншою областю застосування наночастинок є енергетика. Основною проблемою сучасної енергетики є пошук альтернативних джерел енергії, відмінних від заснованих на викопному паливі. До них, у першу чергу, відноситься Сонце, яке розглядається як екологічно чисте та практично безмежне джерело енергії. Використання сонячної енергії відбувається шляхом її перетворення з використанням фотоелектричних [36,37,38,39], фотохімічних [40,41,42] або фототермічних [43,44,45] методів. Ефективність цих методів залежить у першу чергу від величини поглинутого світла. Підвищення ефективності фотоелектричних пристроїв ґрунтується на концентрації та локальному зростанні поглинання світлових потоків внаслідок поверхневого плазмонного резонансу.

Ще одним напрямом використання металевих наночастинок є інформаційні технології. Оптоволоконні системи дають змогу передати значний об'єм інформації з високою швидкістю. У таких системах в основному використовують діелектричні матеріали для керування світлом, оскільки вони мають значну глибину проникнення для хвиль оптичного діапазону у порівнянні з металами. Проте, ефект дифракції [46] у таких оптичних системах обмежує мінімальні розміри елементів половиною довжини хвилі. Це обмеження можна обійти, якщо використати плазмон-поляритонні хвилі, довжина яких є значно меншою від довжини світлової хвилі [47], а значний переріз поглинання та розсіювання цих хвиль дає змогу виявляти незначні сигнали [48,49]. Як наслідок, наночастинки можуть застосовуватись для створення оптичних хвилеводів, антен, лінз і резонаторів [50].

Окрім проблеми передачі інформації, існує ще одна, пов'язана зі зберіганням інформації оптичними методами. У випадку магнітної пам'яті, розміри ділянки біта інформації перетнули межу в 100 нм, що для класичних оптичних пристроїв є недосяжним. Як наслідок, виникає проблема мініатюризації оптичних носіїв інформації та приведення її до нанометрового масштабу. З використанням плазмонних металевих нанооб'єктів зараз розробляється нове покоління носіїв інформації, розмір яких є суттєво меншим за довжину світлової хвилі [47].

1.3. Огляд літератури

Теорія світлорозсіяння розвивається вже більше століття, починаючи з класичних робіт Релея [51] та Мі [52], де характеристики розсіяних хвиль описуються на основі розрахунку точного розв'язку рівнянь Максвелла в присутності сферичної частинки.

Існує багато різних підходів до моделювання світлорозсіяння. Систематичний огляд різних методів можна знайти у класичній монографії ван де Хюлста [53] та у сучасних працях - огляді Канерта [54] та монографіях Венгера та ін. [1] і Міщенко та ін. [55], Клімова [56].

Прогрес у дослідженні плазмонних спектрів наночастинок металу суттєво сприяє розвитку технологій, експериментальних методів та чисельного моделювання їх спектрів екстинкції. Це дає змогу вивчати вплив різних факторів на спектр екстинкції наночастинок та їх композитів.

1.3.1. Дослідження структурних параметрів простих композитів – сфер, димерів, нанолінійок, фрактальних кластерів

Борен К. і Хафман Д. на основі рівнянь Максвелла в рамках теорії Мі вперше отримали вирази для перерізу екстинкції для сфери [18]. Кумбахар А. разом з іншими авторами [17] експериментально дослідив залежність плазмонного резонансу окремої сфери від її розміру.

В [57] методом DDA досліджено оптичні спектри окремих частинок, димерів (сукупності двох частинок) та самоподібних ланцюгів (що складаються з

частинок такого ж розміру), залежність від середовища, розділення (відстані) між частинками та напрямку поляризації падаючої хвилі.

Для вирішення оберненої задачі – знаходження розміру однієї наночастинки з наявних експериментальних спектрів – Сем'янов К. та ін. [58] методом регресійного аналізу вивели лінійну залежність між розміром частинки і зсувом максимуму спектру екстинкції.

Так як переважно в природі не зустрічається матеріалів, які мають вкраплення сферичних наночастинок з величезною відстанню між ними, якою можна знехтувати при розрахунку з допомогою теорії Мі, то є потреба розглядати ансамблі наночастинок і вплив їхньої конфігурації на спектри екстинкції.

У праці [59] Рехбергер В. та інші досліджували взаємодію двох ідентичних срібних сфер нанорозмірів залежно від міжчастинкової відстані. Лі та його колеги [60] продемонстрували, що додаткове підсилення поля може бути досягнуто в самоподібному ланцюжку наночастинок, цей ефект має назву нанолінзи. Автори показали, що скінченна кількість наночастинок із належним розподілом та розмірами може призвести до високого локального підсилення поля у визначеному місці та певній частоті.

Шейколесламі С. та інші автори [61] досліджували спектри екстинкції та схеми гібридизації плазмонів димерів наночастинок різного розміру та матеріалу. Торогі С. та ін. [62] досліджували каскадне підсилення поля в срібних несиметричних димерах, у яких частинки відрізняються за розміром. Спектри посилення поля автори оцінюють як залежність від різниці розмірів частинок та міжчастинкових відстаней.

У праці [63] автори розглядають підсилення в двовимірних лінійках, які складаються з несиметричних димерів, і зумовлюють появу мультипольного каскадного підсилення поля при збільшенні різниці у розмірі між частинками. Цей ефект може бути використаний для посилення нелінійної оптичної відповіді ефективного середовища, що складається з частинок з спеціально заданою різницею розмірів та розміщенням частинок.

Спектр екстинкції фрактальних кластерів істотно відрізняється від спектрів

окремих не взаємодіючих наночастинок. Джонс А. у роботі [64] досліджував розсіяння електромагнітної хвилі на кластері частинок для визначення розміру і кількості частинок у кластері. Маковський Д. [65,66] досліджував спектри екстинкції кластерів і димерів в рамках теорії Мі.

Маркел В., Пустовіт В. та інші автори [67] досліджували оптичні відгуки згенерованих кластерів – лінійок наночастинок, що дотикаються. Автори [68] досліджують оптичні впливи невеликих кластерів (до 6-ти наночастинок) за допомогою методу дискретних диполів і теорії Мі.

Козаса Т. та інші автори [69] досліджували оптичні властивості агрегатів пилу в залежності від розміру і хімічного складу і показали, що довжина хвилі піку екстинкції залежить від параметра асиметрії агрегату, від розміру частинок, а також структури пилових агрегатів, і не залежить від хімічного складу складових частинок.

Попередні дослідження наночастинок зводилися до впливу одночасно декількох параметрів на спектри екстинкції, а саме розмірів частинок та міжчастинкової відстані, що утруднює вирішення оберненої задачі.

Аналіз проведених досліджень вказує на необхідність розробки адекватних моделей поширення хвиль світлового діапазону в системах, що досліджуються.

1.3.2. Дослідження впливу форми наночастинок на оптичні спектри

У XIX столітті Фарадей М. [3] помітив, що рубіновий колір колоїдного золота зумовлений наявністю агрегатів атомів у його складі, хоча він не мав засобів аналізу розміру цих золотих наночастинок за допомогою сучасних аналітичних методів, таких як трансмісійний електронний мікроскоп (ТЕМ).

Починаючи з 1908 року, Мі Г. [52] перший пояснив червоне забарвлення розчинів золотих наночастинок. Він розв'язав рівняння Максвелла для електромагнітної світлової хвилі, що взаємодіє з малими сферами, що мають ту саму макроскопічну діелектричну константу, як і основний метал.

У роботі [16] Келлі К. та інші автори дослідили вплив форми на оптичні властивості наночастинок. Оптична характеристика сферичної, циліндричної, кубічної та інших геометричних форм, таких як стержні та трикутні призми, вже

добре досліджена в рамках теорії Мі.

Пенніпекер Е. та Парсел К. вперше застосували метод дискретних диполів для розрахунку спектрів частинок неправильної форми при дослідженні міжзоряного пилу [70]. Лі К., Ель-Саед М. та співавтори [71] використовували метод DDA і вивчали оптичні властивості наностержнів золота при різних гідродинамічних розмірах.

Дрейн Б. і Флато П. [72], Піллер Н. у своїй роботі [73], Хедж Д. з авторами [74] та інші запропонували деякі покращення методу дискретних диполів для обчислення спектрів частинок неправильної форми.

Автори у статті [75] розглядають моделювання розсіювання електромагнітної хвилі оптичного діапазону кристалами льоду за допомогою методу скінченних різниць у часовій області. У статті [76] FDTD метод, вперше розроблений для двовимірної (2D) задачі розсіювання, було розширено до загальної тривимірної (3D) конфігурації для гексагональних кристалів льоду різної форми. Венбо С. з авторами [76] досліджували вплив на оптичні відгуки нерівностей поверхні кристалів льоду за допомогою методу скінченних різниць.

Ці дослідження показують вплив наночастинок простої форми (сфероїдів, кубів, циліндрів, стержнів) на спектри екстинкції, але в реальних агрегатах наявні здебільшого наночастинок складнішої форми, тому є потреба досліджувати вплив на спектри екстинкції параметрів наночастинок складних форм та композитів, що складаються з таких частинок.

1.3.3. Дослідження впливу параметрів наночастинок та плівок на діелектричних підкладках на оптичні спектри

Айзпура Д. та інші автори у роботі [77] досліджували вплив діелектричної проникності і коефіцієнту відбивання підкладки на оптичні спектри наночастинок на поверхні підкладки. Пінчук А. та ін. [78] досліджували оптичні спектри наночастинок на підкладці і показали залежність положення піку екстинкції від відстані між частинкою та підкладкою.

У роботі [79] Валаманеш М. та інші автори досліджують експериментальні спектри сфероїдів поміщених на підкладку і показують, що можна отримати

розподіл по розмірах наночастинок залежно від вимірних експериментальних спектрів.

Також поширеним є дослідження зміни оптичних спектрів метал-діелектричних композитів у залежності від наявності шкідливих домішок у повітрі, воді тощо.

Попович І. та інші [80] використовували метод молекулярної динаміки для моделювання наночастинок з оболонками Zn-ZnO та досліджували люмінісцентні спектри таких структур у присутності газів залежно від розмірів ядра і товщини оболонок. У роботі [81] досліджується вплив «власних» дефектів нанокластерів $(\text{ZnO})_n$ на електронні властивості таких структур.

Су С. та ін. [82] роблять огляд різноманітних наноматеріалів, таких як вуглецеві нанотрубки, золоті наночастинки, кремній-органічні нанопроводи та квантові точки, які можуть використовуватися при виявленні та вимірюванні токсичних іонів металів, токсичних газів, пестицидів та небезпечних промислових хімікатів з високою чутливістю, селективністю та простотою.

У роботі [83] Берто-Розелло Ф. та інші автори проводять моделювання методом FDTD нанопористих анодних структур оксиду алюмінію в якості платформи для біосенсорів на основі рефлектометрії і обґрунтовують доцільність використання золотого покриття для підсилення чутливості.

У попередніх роботах мало досліджений вплив інших параметрів підкладки (крім діелектричної проникності) на спектри екстинкції, а саме товщина підкладки, структурні нерівності підкладки, наявність електричного струму, що подається на підкладку тощо.

1.3.4. Модифікація класичних методів для моделювання розсіювання та поглинання електромагнітного випромінювання.

У монографії [56] Клімова В. з використанням квазістатичного наближення було розв'язано низку задач наноплазмоніки для частинок різної геометрії. На основі ϵ -методу у роботі [84] Андрійчука М. для сферичної наночастинки було розраховано власні значення ϵ_i однорідної задачі і отримано явні формули для компонент електромагнітного поля, що дає можливість легко розраховувати

перерізи розсіювання і поглинання. У роботі [85] ці результати було узагальнено на випадок наночастинок у вигляді тіла обертання.

Після представлення методу дискретних диполів у роботі Парселла і Пенніпекера [70] було запропоновано багато покращень методу у роботах Дрейна і Флатоу [72,86,87], які покращують точність і швидкодію початкового методу.

Також у роботі [88] Юркіна зроблено ґрунтовний огляд варіантів методу дискретних диполів і способів розв'язку системи лінійних рівнянь для цього методу та порівняно точність при моделюванні різних обчислюваних об'єктів.

Аналіз проведених досліджень показує, що для адекватного опису фізичних властивостей наночастинок та їх кластерів необхідно використовувати строгі електродинамічні моделі, які враховують особливості поширення хвиль в таких структурах, а числові методи і відповідні алгоритми повинні враховувати фізичні властивості та особливості геометрії об'єктів, які досліджуються.

Неоднорідні частинки довільної форми складають область застосування чисельних методів, які напряду дискретизують диференціальні або інтегральні рівняння для електромагнітного поля. Дискретизація споживає пам'ять комп'ютера, а розв'язання систем рівнянь вимагає значного часу. З розвитком багатопроесорної обчислювальної техніки з'явилася можливість розпаралелити існуючі алгоритми методів, що дає змогу моделювати великі нанокластери і наночастинок неправильної форми за прийнятний час.

У роботі [89] автори досліджували прискорення паралельного алгоритму FDTD залежно від схеми віртуальної топології на основі повідомлень (MPI) і запропонували покращення схем топологій.

Гаселіч М. та ін. [90] порівняли дві технології прискорення алгоритму FDTD – TPL та OpenMP, і показали, що попри однакову розмірність задачі і теоретичні показники прискорення, дві технології при певних сценаріях показують різні показники прискорення, час виконання паралельного алгоритму, а також кількість активних ядер комп'ютера.

Отже, широкомасштабні задачі електромагнітної динаміки, які вимагають використання спеціальних методів і алгоритмів, застосовних до певного типу

задач, стикаються з обмеженнями пам'яті та процесора, вимагають використання суперкомп'ютерів та/або впровадження паралелізму.

Висновки до розділу 1

1. У цьому розділі проаналізовано явище поверхневого плазмонного резонансу, яке виникає при взаємодії електромагнітного випромінювання з частинками металів нанорозмірів.

2. Показано, що параметри наночастинок і наноструктур на їх основі, такі як розміри частинок, форма, відстань між частинками, кількість частинок, діелектрична проникність середовища, наявність підкладок та інші, впливають на спектри розсіювання та поглинання.

3. Розглянуто історичні аспекти досліджень та використання металічних наночастинок в методології циклу надочікувань Гартнера.

4. Проведено наукометричний аналіз досліджень у галузі наноплазмоніки та визначено параметри, які характеризують ріст інформаційних потоків - час подвоєння числа публікацій, час початку уповільнення темпів досліджень.

5. Встановлено, що подальший розвиток наноплазмоніки у значній мірі пов'язаний з математичним моделюванням явищ та процесів електродинаміки.

6. Наведено сучасний стан досліджень спектрів наночастинок і нанокompatитів, та впливу на них різних факторів, таких як розмір, форма частинки, кількість частинок, міжчастинкова відстань, параметри плівки та підкладки під наночастинками та плівками.

7. На основі аналізу проведених досліджень сформульовано перспективні напрямки досліджень у галузі наноплазмоніки, які розвинуто у даній роботі.

РОЗДІЛ 2. МАТЕМАТИЧНІ МОДЕЛІ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ ПЛАЗМОННИХ СПЕКТРІВ МЕТАЛІЧНИХ НАНОЧАСТИНОК ТА КЛАСТЕРІВ НА ЇХНІЙ ОСНОВІ

2.1. Математичні моделі для опису плазмонного резонансу в однорідних та неоднорідних середовищах

2.1.1. Модель розсіювання електромагнітного випромінювання в однорідних та неоднорідних середовищах

Розглянемо середовище, яке характеризується деякою непоглинаючою діелектричною проникністю ϵ_m і в яке поміщені тіла, що характеризуються діелектричною проникністю ϵ . Середовище піддається дії електромагнітного випромінювання, яке у свою чергу, поляризує тіла і відбувається розсіювання електромагнітного випромінювання.

У середовище поміщений ансамбль частинок різної форми і розмірів, які можуть взаємодіяти або не взаємодіяти, залежно від розмірів і відстані між ними. При відсутності взаємодії розсіювання падаючої електромагнітної хвилі сукупністю частинок, що полягає в збудженні деяких елементарних диполів, поширенні вторинних хвиль і подальшому їх накладанні, може розглядатись незалежно для кожної частинки, а результат розсіювання отримується шляхом підсумовування ефектів окремо від кожної частинки.

Опис електромагнітного поля і його зв'язок з електричними зарядами і струмами в вакуумі і неперервних середовищах задається рівняннями Максвелла:

$$\nabla \cdot \vec{D} = \rho, \quad (2.1)$$

$$\nabla \cdot \vec{B} = 0, \quad (2.2)$$

$$\nabla \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t}, \quad (2.3)$$

$$\nabla \times \vec{H} = \vec{j} + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t}. \quad (2.4)$$

У формулах (2.1) – (2.4) використано такі позначення:

ρ – густина стороннього електричного заряду (в одиницях СІ - Кл / м³);

\vec{j} – густина електричного струму (густина струму провідності) (в одиницях СІ - A / m^2)

\vec{E} – напруженість електричного поля (в одиницях СІ - V / m);

\vec{H} – напруженість магнітного поля (в одиницях СІ - A / m);

\vec{D} – електрична індукція (в одиницях СІ - $Kл / m^2$);

\vec{B} – магнітна індукція (в одиницях СІ - $Tл = Bб / m^2 = kг \cdot c^{-2} \cdot A^{-1}$).

Наведені вище рівняння Максвелла не становлять повної системи рівнянь електромагнітного поля, оскільки вони не містять властивостей середовища, в якому поширюється електромагнітне поле. Співвідношення, що зв'язують величини \vec{D} і \vec{E} , \vec{H} і \vec{B} і враховують фізичні властивості середовища, називаються матеріальними рівняннями:

$$\vec{D} = \epsilon \vec{E} = \epsilon_0 \epsilon_r \vec{E}, \quad (2.5)$$

$$\vec{B} = \mu \vec{H} = \mu_0 \mu_r \vec{H}. \quad (2.6)$$

Скалярний коефіцієнт $\epsilon_0 = \frac{1}{36\pi} \times 10^{-9} \frac{\Phi}{m}$ називають електричною постійною

(або діелектричною проникністю вакууму), а величину $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \frac{Гн}{m}$

називають магнітною постійною (або магнітною проникністю вакууму), ϵ_r і μ_r – відносні діелектрична і магнітна проникність матеріалу відповідно.

Для опису нелінійних середовищ використовують діелектричну і магнітну проникність, які є функціями від частоти і в загальному випадку є комплексними. Також діелектрична і магнітна проникність можуть бути функціями від часу (наприклад, для опису матеріалу, що нагрівається), або просторових координат (для опису неоднорідних середовищ).

Взаємодія між падаючими електромагнітними хвилями та наночастинками може бути проілюстрована опроміненою сферою (рис. 2.1), яку досліджував Г. Мі в 1908 р. [52].

Нехай падаюча хвиля має векторні складові – електричне і магнітне поля \vec{E}_i і \vec{H}_i , поля всередині частинки \vec{E}_1 і \vec{H}_1 а поле в навколишньому середовищі

частинки \vec{E}_2 і \vec{H}_2 є суперпозицією падаючого \vec{E}_i і \vec{H}_i та розсіяного \vec{E}_s і \vec{H}_s полів:

$$\vec{E}_2 = \vec{E}_i + \vec{E}_s, \quad (2.7)$$

$$\vec{H}_2 = \vec{H}_i + \vec{H}_s. \quad (2.8)$$

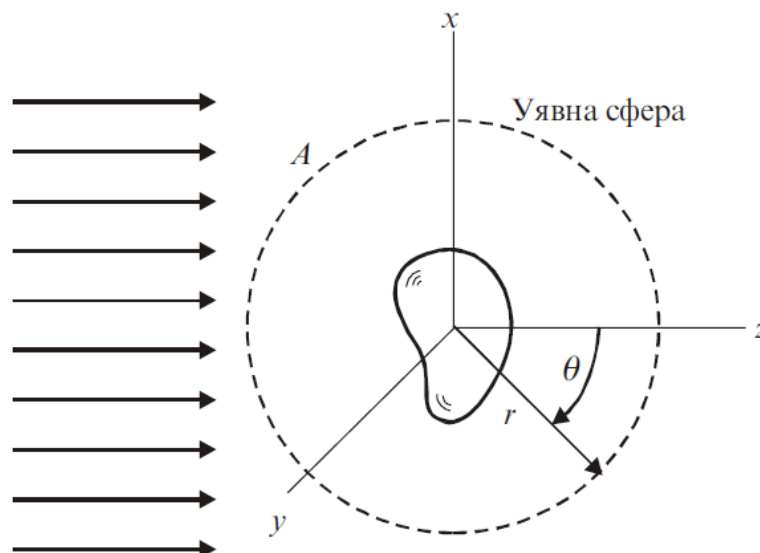


Рис. 2.1. Геометрія розсіювання падаючої хвилі окремою частинкою.

Знаючи поле всередині частинки і розсіяне нею поле та використовуючи розв'язок рівнянь Максвелла з урахуванням граничних умов, можна розрахувати вектор переносу електромагнітної енергії (вектор Пойнтінга) \vec{S} в довільній точці простору. У системі одиниць СІ усереднений за часом вектор \vec{S} з урахуванням суперпозицій має вигляд:

$$\begin{aligned} \vec{S} &= \frac{1}{2} \operatorname{Re}(\vec{E}_2 \times \vec{H}_2^*) \\ &= \frac{1}{2} \operatorname{Re}(\vec{E}_i \times \vec{H}_i^*) + \frac{1}{2} \operatorname{Re}(\vec{E}_s \times \vec{H}_s^*) + \frac{1}{2} \operatorname{Re}(\vec{E}_i \times \vec{H}_s^* + \vec{E}_s \times \vec{H}_i^*) \\ &= \vec{S}_i + \vec{S}_s + \vec{S}_{ext}, \end{aligned} \quad (2.9)$$

де * зірочка означає комплексно-спряжену величину; \vec{S}_i – вектор Пойнтінга падаючої хвилі; \vec{S}_s – розсіяної; \vec{S}_{ext} – результат взаємодії падаючої і розсіяної хвиль.

Розглянемо усереднений потік електромагнітної енергії через деяку уявну сферу навколо частинки, вміщеної в зовнішнє поле випромінювання. Для цього

необхідно проінтегрувати вираз (2.9) по поверхні сфери. Цей сумарний потік дорівнює швидкості поглинання енергії тілом W_a , а оскільки генерація енергії тілом виключається, то:

$$-W_a = W_i + W_s + W_{ext}, \quad (2.10)$$

де W_i, W_s і W_{ext} – інтеграли від радіальних компонент відповідно \vec{S}_i , \vec{S}_s і \vec{S}_{ext} .

Оскільки середовище навколо частинки вважається прозорим ($W_i = 0$), маємо:

$$W_a + W_s = -W_{ext} = -\frac{1}{2} \operatorname{Re} \iint_S \left(\vec{E}_i \times \vec{H}_s^* + \vec{E}_s \times \vec{H}_i^* \right) \vec{n} dS, \quad (2.11)$$

де S – поверхня уявної сфери, \vec{n} – одиничний вектор зовнішньої нормалі до сфери.

Величина екстинкції (послаблення) W_{ext} віднесена до інтенсивності падаючого електромагнітного випромінювання (тотожна енергії на одиницю площі в одиницю часу) називається перерізом екстинкції:

$$C_{ext} = \frac{W_s + W_a}{\left| \langle \vec{S}_i \rangle \right|}, \quad (2.12)$$

де $\left| \langle \vec{S}_i \rangle \right| = \frac{\sqrt{\operatorname{Im} \varepsilon}}{2} E_{i0}^2$, E_{i0} – амплітуда падаючої монохроматичної електричної хвилі. Співвідношення для C_{ext} називається формулою Ван де Хюлста [53].

Аналогічно вводяться перерізи розсіювання C_{sca} і поглинання C_{abs} .

З умови суперпозиції переріз екстинкції дорівнює сумі перерізу поглинання C_{abs} і перерізу розсіювання C_{sca} :

$$C_{ext} = C_{abs} + C_{sca}. \quad (2.13)$$

Ефективності екстинкції, розсіювання і поглинання визначаються формулами:

$$Q_{ext} = \frac{C_{ext}}{G}, \quad Q_{sca} = \frac{C_{sca}}{G}, \quad Q_{abs} = \frac{C_{abs}}{G}, \quad (2.14)$$

де G – площа перерізу частинки в напрямку падіння світлової хвилі. Величина ефективного перерізу екстинкції не обов'язково є в межах від нуля до одиниці. Це пояснюється тим, що деякі частинки можуть відбивати і поглинати набагато більше світла, ніж падає на їхній переріз.

Згідно з оптичною теоремою [91], екстинкція залежить тільки від амплітуди розсіювання в напрямку падіння електромагнітної хвилі вперед. Разом з тим екстинкція є результатом як і поглинання в частинці, так і розсіювання у всіх напрямках.

Одиницею виміру перерізу екстинкції є площа. З точки зору геометричної оптики можна сказати, що частинка «відкидає тінь» площею C_{ext} . Як вже зазначалося вище, ця площа може бути як і більша, так і менша ніж геометрична тінь частинки [18].

Оскільки навколишнє середовище, що розглядається, є непоглинаючим (прозорий діелектрик), то поглинання W_a може бути зумовлене лише витратами енергії випромінювання на нагрівання. Таким чином, діелектрична проникність матеріалу обов'язково має уявну частину: $\text{Im} \varepsilon = \frac{\sigma}{\omega} > 0$ (σ – провідність матеріалу частинки на частоті ω).

2.1.2. Модель дипольного збудження у сферичній металічній частинці

Проаналізуємо детальніше процеси, які відбуваються при дипольному збудженні у сферичній металічній частинці з радіусом R . При опроміненні вектор електричного поля світлової хвилі \vec{E} поляризує сферичну частинку. Поляризація сфери \vec{P} пов'язана з електричним полем співвідношенням:

$$\vec{P} = \varepsilon_m \alpha \vec{E}, \quad (2.15)$$

$$\alpha = 4\pi R^3 \varepsilon_0 \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m}, \quad (2.16)$$

де α – статична поляризованість виражена формулою Клаузіуса-Мосотті [92], ε_0 - діелектрична проникність вакууму, ε_m - діелектрична проникність середовища приймача, а ε – діелектрична стала металу.

Діелектрична проникність металу є комплексною величиною і залежить від частоти падаючого електромагнітного випромінювання ω :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega), \quad (2.17)$$

де $\varepsilon_1(\omega)$ - дійсна частина, а $\varepsilon_2(\omega)$ - уявна частина діелектричної сталої металу.

У випадку металевої наночастинки, розмір якої є значно меншим довжину електромагнітної хвилі $2R \ll \lambda$, частоти поверхневих плазмонних мод визначаються формулою [13]:

$$\omega_l = \frac{\omega_p}{\sqrt{1 + \frac{l+1}{l} \varepsilon_m}}, \quad (2.18)$$

де ε_m – відносна діелектрична проникність середовища, $\omega_p = \sqrt{4\pi n e^2 / m}$ – плазмонна частота вільних електронів, n – концентрація, e – заряд, m – ефективна маса вільних електронів, а $l = 1, 2, \dots$ – тип моди.

У випадку частинки з ідеального металу з вільними електронами, розташованої у діелектричному середовищі, частота поверхневих дипольних ($l = 1$) коливань (так звана частота Фрьоліха) рівна:

$$\omega_1 = \omega_p / \sqrt{1 + 2\varepsilon_m}. \quad (2.19)$$

Поверхнева плазмонна частота реального металу визначається його комплексною діелектричною проникністю $\varepsilon(\omega)$:

$$\omega_{pl} = \frac{\omega_p}{\sqrt{\varepsilon(\omega) + 2\varepsilon_m}}. \quad (2.20)$$

Спектральне положення резонансного плазмонного максимуму поглинання для металічної кулі у діелектричному середовищі визначається з (2.20):

$$\text{Re}[\varepsilon(\omega)] = -2\varepsilon_m. \quad (2.21)$$

Рівняння (2.21) виражає залежність дипольної резонансної частоти поверхневого плазмону від діелектричних властивостей оточуючого середовища: з ростом максимум смуги зміщується у довгохвильову область.

Від'ємне значення дійсної частини діелектричної проникності необхідне для задоволення цієї умови, що є випадком комплексних діелектричних проникностей металів. Крім того, дійсна частина $\varepsilon_1(\omega)$ також залежить від частоти.

Отже, умова, виражена в рівнянні (2.21) діє на певній частоті ω_{sp} падаючої електромагнітної хвилі, при якій максимальна поляризованість досягається як відгук прикладеного електромагнітного поля.

Відповідно до відомої межі дифракції Релея частинка розміром, меншим за довжину падаючої електромагнітної хвилі, не може обмежувати світло. Проте об'єм, що містить ближнє поле, набагато менший, ніж значення дифракційної межі, так як $R \ll \lambda$; Таким чином, плазмонні коливання на поверхні металевих наночастинок можуть розглядатися як обмежені нанорозмірними лінзами апертури $2R$.

Зрештою, плазмонний резонанс є явищем, яке забезпечує локалізацію світла металевими наноструктурами, які мають значне посилення світлового поперечного перерізу екстинкції.

Згідно з оптичною теоремою [91], переріз екстинкції наночастинок можна визначити з поляризованості α за допомогою співвідношення:

$$C_{ext} = 4\pi k \operatorname{Im}(\alpha). \quad (2.22)$$

2.1.3. Модель Друде для діелектричної проникності металів з врахуванням розмірної залежності

З наведеного вище випливає, що плазмонний відгук визначається у першу чергу діелектричною проникливістю матеріалу частинок, яка залежить від частоти падаючого поля.

Дисперсні властивості металів описуються за допомогою комплексної діелектричної проникності $\varepsilon(\omega)$, яка пов'язана з провідністю співвідношенням:

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2 = \varepsilon_1 + i4\pi\sigma / \omega, \quad (2.23)$$

де ε_1 та ε_2 – дійсна та уявна частини діелектричної проникності.

У широкій області частот оптичні властивості металів можна пояснити в рамках плазмонної моделі Друде, або моделі «вільних» електронів [29].

Перша класична модель газу вільних електронів в металі була побудована Друде в 1900 році. Незважаючи на обмеженість цієї моделі, вона містить деякі положення, що до цього часу залишаються важливою частиною більш точних моделей. В ній припускається:

- всі електрони рухаються з однаковими середньоквадратичними швидкостями, визначеними розподілом Больцмана;

– електрони, що рухаються, розсіюються в результаті зіткнень з атомними осердями. Після будь-якого зіткнення швидкість рівна нулю, тобто будь-яка (в тому числі дрейфова) швидкість знищується в результаті зіткнення;

– в проміжках між зіткненнями поле може міняти рух електронів у будь-який бік, але результат дії поля ліквідується при зіткненні.

У моделі вільних електронів не враховуються неоднорідності ґраткового потенціалу, електрон-електронні зіткнення та взаємодії внаслідок реакції випромінювання.

Будемо вважати, що за одиницю часу електрон робить зіткнення (тобто, раптово змінює швидкість) із ймовірністю, яка дорівнює $1/\tau$. Час τ називається часом релаксації або часом вільного пробігу — це середній час вільного прискорення електрона в електричному полі, проміжок між зіткненнями з іншими електронами чи з атомами кристалічної ґратки.

В металах вільні електрони можна розглядати, як кульки масою m та зарядом e , які коливаються під дією поля \vec{E} . Модель передбачає, що такі коливання приводять до поглинання падаючої хвилі, а також не враховує взаємодії внаслідок реакції випромінювання.

Щоб дізнатись про вплив системи електронів, необхідно спершу розглянути один, який знаходиться в локальному полі \vec{E}_l , яке, у загальному, відрізняється від макроскопічного. Останнє припущення є результатом усереднення по області з великою кількістю електронів, які коливаються. Рівняння руху такого електрона, відповідно до запропонованої моделі, має вигляд:

$$m\ddot{\vec{r}} + b\dot{\vec{r}} = e\vec{E}_l, \quad (2.24)$$

де \vec{r} — зміщення від положення рівноваги; $b\dot{\vec{r}}$ — гальмівна сила, b — постійна загасання. Для монохроматичного електричного поля, отримується наступний розв'язок цього рівняння:

$$\vec{r} = -\frac{(e/m)\vec{E}}{\omega^2 + i\gamma\omega}, \quad (2.25)$$

де $\gamma = b/m = 1/\tau$ — величина, обернена до часу релаксації.

Наведений дипольний момент електрона визначається як $e\vec{r}$. Тоді одиничний об'єм, відповідно до співвідношення, матиме поляризацію:

$$\vec{P} = -\frac{(ne^2/m)\vec{E}}{\omega^2 + i\gamma\omega} = \chi\vec{E}, \quad (2.26)$$

де n – концентрація вільних електронів. Враховуючи матеріальне рівняння:

$$\vec{D} = \vec{E} + 4\pi\vec{P} = \varepsilon\vec{E}, \quad (2.27)$$

отримаємо діелектричну проникність системи:

$$\varepsilon = 1 + 4\pi\chi = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega}, \quad (2.28)$$

де $\omega_p^2 = 4\pi ne^2/m$ – плазмонна частота.

При частотах, менших за плазмонну частоту, дійсна частина діелектричної проникності металів від'ємна, і, як наслідок, у цьому діапазоні метали не пропускають світло, що є причиною металевого блиску і дає змогу використовувати метали для виготовлення дзеркал.

Якщо дійсна частина діелектричної проникності - додатна величина, то світло може поширюватись в металі і метал є «прозорим».

Проаналізуємо поведінку діелектричної проникності при різних частотах. При малих частотах $\omega < \omega_p$ діелектрична проникність металів залишається комплексною. В області високих частот, тобто при $\omega \gg \gamma$, загасання є малим, тому в цьому частотному діапазоні $\varepsilon(\omega)$ є дійсною величиною: $\varepsilon(\omega) = 1 - \omega_p^2/\omega^2$, яка може характеризувати діелектричну проникність газу вільних електронів.

Варто зазначити, що поведінка діелектричної проникності шляхетних металів (золото та срібло) у частотному діапазоні $\omega > \omega_p$ повністю змінюється через міжзонні переходи, що призводить до збільшення уявної частини діелектричної проникності ε_2 . В області $\omega > \omega_p$ (де відгук зумовлений вільними s -електронами) необхідне ускладнення цієї моделі, бо близька до поверхні Фермі заповнена d -зона зумовлює високу поляризацію навколишнього середовища [93].

Залишкова поляризація, зумовлена додатним фоном іонних остовів, що приводить до незначної зміни рівняння (2.28), враховується додаванням константи

ε_∞ , що не залежить від частоти падаючої хвилі [93]:

$$\varepsilon = \varepsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega}. \quad (2.29)$$

У випадку маленьких металевих частинок починає змінюватись їх діелектрична проникність зі зміною їх розміру. Це зумовлено зменшенням середньої довжини вільного пробігу електрона при зіткненнях з поверхнею частинки. Вважається, що постійна загасання теорії Друде, яка обернено пропорційна часу між зіткненнями електронів провідності, збільшується внаслідок зіткнень з поверхнею [18].

При розгляді розмірних ефектів розрізняють внутрішні і зовнішні розмірні ефекти [94]. Внутрішні ефекти, пов'язані з загасанням коливань електронів: під час збудження поверхневих плазмонів, рух електронів загасає через розсіювання на іонних остовах та на межі з поверхнею. Загасання для електронних коливань виражається формулою [95]:

$$\gamma = \gamma_0 + Av_F / R. \quad (2.30)$$

Перший доданок (γ_0) описує загасання внаслідок розсіювання на іонних остовах. Він не залежить від розміру та за порядком величини є рівним $\gamma_0 = v_F l_\infty$, де v_F – Фермі швидкість електронів, а l_∞ – середня довжина вільного пробігу електронів. Цей доданок залежить тільки від природи металу та його кристалічної ґратки. Для срібла $v_F = 1,39 \times 10^6 \text{ м/с}$, $l_\infty = 52 \text{ нм}$, тому $\gamma_0 = 2,6 \times 10^{13} \text{ с}^{-1}$ [96].

Другий доданок у формулі (2.30) описує розмірний ефект $\varepsilon(\omega)$. Число електронів, що розсіюються у приповерхневій області наночастинки, залежить від швидкості: чим більша швидкість осцилюючих електронів (що є близькою до швидкості Фермі), тим більша величина розсіювання електронів об поверхню під час їхнього руху (тобто більша товщина при поверхневої області). Одночасно, при збільшенні розмірів наночастинки, частка електронів в приповерхневій області зменшується, а отже, зменшується загальне загасання. Таким чином, поверхнєве загасання є пропорційним до швидкості Фермі в металі і обернено пропорційним до радіуса наночастинки. Константа A – це залежна від матеріалу наночастинки

стала, яка враховує особливості поверхні розсіювання: дефектності граней, покриття поверхні, деформації, тощо [97]. Її, зазвичай, розглядають як феноменологічний параметр.

З теорії коливання гармонічного осцилятора відомо [98], що з ростом постійної загасання γ зменшується інтенсивність лінії і зростає ширина резонансу лінійного осцилятора. Одночасно, вплив γ на резонансну частоту є незначним: спостерігається невеликий зсув частоти у довгохвильову область.

З наведеного випливає, що при розрахунку спектрів малих наночастинок або нанокompatитів, що складаються з частинок різних розмірів, потрібно враховувати розмірну залежність як параметр комплексної діелектричної проникності. Результати впливу описаного розмірного ефекту показано у пункті 4.3.2.

2.2. Математичні методи для дослідження плазмонних спектрів наночастинок

Для моделювання розсіювання та поглинання електромагнітних хвиль наночастинами існують аналітичні методи, наприклад, теорія розсіювання Мі. Кілька аналітичних рішень відомі для дуже простих геометричних фігур, таких як сфери, циліндри або еліпсоїди [18].

Оскільки визначальним фізичним параметром, який характеризує розсіювання наночастиною, є її діелектрична проникність, то саме вона може використовуватися як власне значення при формулюванні однорідних задач розсіювання [99] відповідний метод розв'язання таких задач отримав назву ϵ -методу. На основі цього підходу у монографії [56] з використанням квазістатичного наближення було розв'язано низку задач наноплазмоніки для частинок різної геометрії. Однак недоліком такого підходу є те, що він дає змогу отримувати результати з задовільною точністю лише для нижнього діапазону терагерцових хвиль.

Коли виникає необхідність в дослідженні наночастинок із складними, довільними формами або взаємодіючих частинок, зазвичай потрібний числовий підхід [100]. Серед чисельних методів, що використовуються в наноплазмоніці,

виділяють поверхнево-базовані (методи Т-матриць, поточної зшивки, моментів та узагальнена мультипольна техніка) та об'ємно-базовані (метод дискретних диполів, методи скінченних різниць у часовій області та скінченних елементів в частотній області) підходи [1].

У даній роботі буде використовуватися метод дискретних диполів та метод скінченних різниць у часовій області, які є методами для розрахунку взаємодії електромагнітних хвиль із середовищем, яке містить нанокompозити з довільною геометрією та діелектричною проникністю, що становить інтерес досліджень у цій роботі.

2.2.1. Метод дискретних диполів DDA

Метод дискретних диполів, який ще називають дискретною дипольною апроксимацією (discrete-dipole approximation, DDA), у загальному випадку, використовується для розрахунку дипольних моментів системи диполів, розміщених у електричному полі.

В основному, цей метод використовується для розрахунку оптичних властивостей металевих наночастинок довільної форми [74], об'єм яких можна апроксимувати диполями. Цей метод можна використовувати також у випадку, коли кожна наночастинка розглядається як окремий диполь.

У випадку апроксимації досліджуваного об'єкта диполями, його необхідно розбити на N комірок кубічної сітки, елементи якої зображуються взаємодіючими диполями, які поляризуються під дією зовнішнього поля. Даний метод використовують для розрахунків оптичних властивостей при виконанні наступних умов [70]:

- оскільки розглядається лише електрична складова поля, що спричиняє взаємодію диполів, то розсіювач повинен бути немагнітним діелектриком ($\mu = 1$).

У іншому випадку, необхідно розглядати магнітну взаємодію між частинками;

- усі поля мають гармонічну часову залежність: $E(r,t) = E(r)e^{-i\omega t}$ або розкладеними на такі за допомогою перетворення Фур'є;

- середовище, в яке поміщений розсіювач, не поглинає;

– падаюча гармонічна електромагнітна хвиля має визначену поляризацію або є сумою хвиль з різною поляризацією.

У DDA вважається, що для кожного j -го диполя ($j=1, \dots, N$) є відомими його координати r_j та тензор поляризованості $\hat{\alpha}_j$, який в загальному випадку може бути комплексним. Тоді дипольний момент p_j j -го диполя виражається співвідношенням:

$$p_j = \varepsilon_m \hat{\alpha}_j E_{j, \text{лок}}, \quad (2.31)$$

де $E_{j, \text{лок}}$ – локальне поле у точці локалізації відповідного диполя, ε_m – діелектрична проникність середовища, у яке поміщений диполь. У випадку ізотропного матеріалу діагональні компоненти тензора α_j є однаковими, тоді рівняння (2.31) набуває вигляду $p_j = \varepsilon_m \alpha_j E_{j, \text{лок}}$.

Поляризованість диполя є його характеристикою, яка залежить від форми диполя та комплексної діелектричної проникності матеріалу ε . У випадку кулі з радіусом a , поміщеної у статичне однорідне поле, поляризованість задається співвідношенням Клаузіуса-Мосотті [92]:

$$\alpha_j = a^3 \frac{\varepsilon + \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m}. \quad (2.32)$$

Важливо зазначити, що у випадку апроксимації об'єму комірками, що формують кубічну сітку, кожен елемент сітки розглядається як сфера з ефективним радіусом a , об'єм якої є рівним об'єму елемента кубічної сітки.

Переріз екстинкції для металеві сфери можна виразити через поляризацію, і для системи диполів отримується наступне співвідношення:

$$C_{ext} = \frac{4\pi k}{\varepsilon_m |E_{nad}|^2} \sum_j \text{Im}(E_{j, nad}^* \cdot p_j), \quad (2.33)$$

де j – номер кубічного елементарного диполя, з яких складається куля, $E_{j, nad}$ – падаюче електричне поле у точці розміщення j -го диполя, p_j – дипольний момент якого визначається локальним полем, створеним рештою диполів.

З отриманого виразу видно, що для розрахунку спектрів екстинкції необхідно порахувати дипольні моменти системи диполів p_j . Для цього необхідно розв'язати рівняння (2.31), у якому локальне поле $E_{j,лок}$ складається з падаючого поля $E_{j,над} = E_0 \exp(ik \cdot r_j - i\omega t)$ поля, створеного рештою $N - 1$ диполів $E_{j,дун}$ в місці j -го, тобто:

$$E_{j,лок} = E_{j,над} + E_{j,дун}. \quad (2.34)$$

Електричне поле, створене k -тим диполем в місці j -го описується лінійним стосовно дипольного моменту p_k рівнянням [91]:

$$E_{jk,дун} = \frac{e^{ikr_{jk}}}{\varepsilon_m r_{jk}^3} \left[k^2 (r_{jk} \times p_k) \times r_{jk} + (3r_{jk} (r_{jk} \cdot p_k) - r_{jk}^2 p_k) \frac{1 - ikr_{jk}}{r_{jk}^2} \right] (j \neq k). \quad (2.35)$$

Перший доданок у правій частині рівняння описує електричне поле в дальній (хвильовій) області. Як видно, поле на великих відстанях від диполя має вигляд поля випромінювання. Другий доданок характеризує ближнє поле, яке має вигляд електростатичного поля диполя.

Оскільки рівняння (2.35) є лінійним відносно p , то поляризація j -го диполя (2.31), з врахуванням виразу (2.34), запишеться у вигляді:

$$p_j = \alpha_j \left(\varepsilon_m E_{j,над} - \sum_{k \neq j} A_{jk} p_k \right), \quad (2.36)$$

де $A_{jk} p_k = E_{jk,дун}$ – поле, створене k -тим диполем у місці j -го, A_{jk} – матриця розміром 3×3 .

З рівняння (2.36) отримується система лінійних рівнянь:

$$\sum_k A_{jk} p_k = \varepsilon_m E_{j,над} (j = 1, 2, \dots, N). \quad (2.37)$$

Систему рівнянь (2.37) можна записати у матричному вигляді:

$$A \vec{p} = \varepsilon_m \vec{E}_{над}, \quad (2.38)$$

де A – симетрична матриця з комплексними елементами, розмір якої становить $3N \times 3N$, а \vec{p} та $\vec{E}_{над}$ – вектор-стовпці дипольного моменту та напруженості поля падаючого електромагнітного випромінювання, відповідно.

Наведені співвідношення (2.31)-(2.38) будуть використані для розрахунку спектрів екстинкції наночастинок правильних многогранників, димерів та фрактальних кластерів, що складаються зі сферичних частинок, а також наночастинок на зарядженій діелектричній підкладці. Розроблений алгоритм методу з модифікаціями описано у підрозділі 3.1. Аналіз результатів моделювання даним методом представлено у розділі 4.

2.2.2. Метод скінченних різниць у часовій області FDTD

Метод скінченних різниць у часовій області (англ. finite-difference time-domain, FDTD) - один з найбільш популярних методів чисельної електродинаміки, заснований на дискретизації рівнянь Максвелла, записаних в диференціальній формі.

FDTD відноситься до загального класу сіткових методів розв'язку диференціальних рівнянь. Базовий алгоритм методу був вперше запропонований Кейном Йі (Каліфорнійський університет) в 1966 р [101].

У рівняннях Максвелла зміна електричного поля E (частинна похідна) залежить від розподілу в просторі магнітного поля H (ротор). Аналогічно, зміна поля H залежить від розподілу в просторі поля E . На цьому спостереженні заснований алгоритм Йі. Сітки для полів E і H зміщені відносно один до одного на половину кроку дискретизації часу і по кожній з просторових змінних (рис. 2.2).

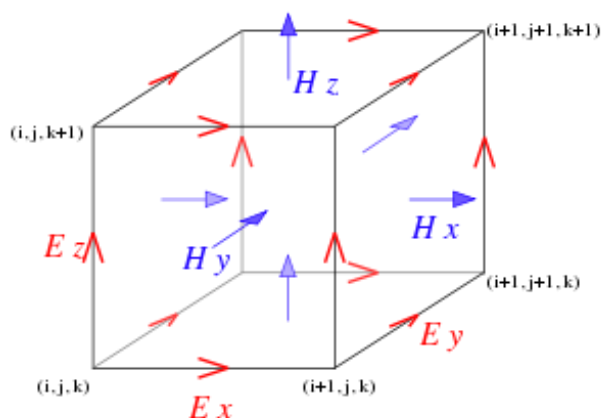


Рис. 2.2 Просторова сітка Йі.

Різницеві рівняння дають змогу визначити поля E і H на даному часовому

кроці на підставі відомих значень полів на попередньому. При заданих початкових умовах алгоритм Йі дає ітераційний розв'язок в часі від початку відліку із заданим часовим кроком.

Розглянемо запис рівнянь Максвелла для поширення електромагнітної хвилі у вакуумі, де густина струму $\vec{j} = 0$:

$$\frac{\partial \vec{D}}{\partial t} = \frac{1}{\varepsilon_0} \nabla \times \vec{H}, \quad (2.39)$$

$$\vec{D}(\omega) = \varepsilon_r^*(\omega) \cdot \vec{E}(\omega), \quad (2.40)$$

$$\frac{\partial \vec{H}}{\partial t} = -\frac{1}{\mu_0} \nabla \times \vec{E}. \quad (2.41)$$

$\varepsilon_r^*(\omega)$ – дійсна частина відносної проникності матеріалу;

ε_0 - електрична стала (або діелектрична проникність вакууму);

μ_0 магнітна стала (або магнітна проникність вакууму).

Так як значення ε_0 та μ_0 відрізняються на декілька порядків, то компоненти полів E та H також будуть відрізнятися на декілька порядків. Тому проводять наступну нормалізацію змінних:

$$E = \sqrt{\frac{\varepsilon_0}{\mu_0}} E. \quad (2.42)$$

Розпишемо рівняння (2.39) та (2.41) по кожній з просторових компонент і апроксимуємо рівняння за допомогою центральних скінченних різниць:

$$\frac{D_{x(i+1/2,j,k)}^{n+1/2} - D_{x(i+1/2,j,k)}^{n-1/2}}{\Delta t} = \frac{1}{\sqrt{\varepsilon_0 \mu_0}} \frac{H_{z(i+1/2,j+1/2,k)}^n - H_{z(i+1/2,j-1/2,k)}^n}{\Delta y} - \frac{1}{\sqrt{\varepsilon_0 \mu_0}} \frac{H_{y(i+1/2,j,k+1/2)}^n - H_{y(i+1/2,j,k-1/2)}^n}{\Delta z}, \quad (2.43)$$

$$\frac{D_{y(i,j+1/2,k)}^{n+1/2} - D_{y(i,j+1/2,k)}^{n-1/2}}{\Delta t} = \frac{1}{\sqrt{\varepsilon_0 \mu_0}} \frac{H_{x(i,j+1/2,k+1/2)}^n - H_{x(i,j+1/2,k-1/2)}^n}{\Delta z} - \frac{1}{\sqrt{\varepsilon_0 \mu_0}} \frac{H_{z(i+1/2,j+1/2,k)}^n - H_{z(i-1/2,j+1/2,k)}^n}{\Delta x}, \quad (2.44)$$

$$\frac{D_{z(i,j,k+1/2)}^{n+1/2} - D_{z(i,j,k+1/2)}^{n-1/2}}{\Delta t} = \frac{1}{\sqrt{\varepsilon_0 \mu_0}} \frac{H_{y(i+1/2,j,k+1/2)}^n - H_{y(i-1/2,j+1/2)}^n}{\Delta x} - \frac{1}{\sqrt{\varepsilon_0 \mu_0}} \frac{H_{x(i,j+1/2,k+1/2)}^n - H_{x(i,j-1/2,k+1/2)}^n}{\Delta y}, \quad (2.45)$$

$$\frac{H_{x(i,j+1/2,k+1/2)}^{n+1} - H_{x(i,j+1/2,k+1/2)}^n}{\Delta t} = \frac{1}{\sqrt{\varepsilon_0 \mu_0}} \frac{E_{y(i,j+1/2,k+1)}^{n+1/2} - E_{y(i,j+1/2,k)}^{n+1/2}}{\Delta z} - \frac{1}{\sqrt{\varepsilon_0 \mu_0}} \frac{E_{z(i,j+1,k+1/2)}^{n+1/2} - E_{z(i,j,k+1/2)}^{n+1/2}}{\Delta y}, \quad (2.46)$$

$$\frac{H_{y(i+1/2,j,k+1/2)}^{n+1} - H_{y(i+1/2,j,k+1/2)}^n}{\Delta t} = \frac{1}{\sqrt{\varepsilon_0 \mu_0}} \frac{E_{z(i+1,j,k+1/2)}^{n+1/2} - E_{z(i,j,k+1/2)}^{n+1/2}}{\Delta x} - \frac{1}{\sqrt{\varepsilon_0 \mu_0}} \frac{E_{x(i+1/2,j,k+1)}^{n+1/2} - E_{x(i+1/2,j,k)}^{n+1/2}}{\Delta z}, \quad (2.47)$$

$$\frac{H_{z(i+1/2,j+1/2,k)}^{n+1} - H_{z(i+1/2,j+1/2,k)}^n}{\Delta t} = \frac{1}{\sqrt{\varepsilon_0 \mu_0}} \frac{E_{x(i+1/2,j+1,k)}^{n+1/2} - E_{x(i+1/2,j,k)}^{n+1/2}}{\Delta y} - \frac{1}{\sqrt{\varepsilon_0 \mu_0}} \frac{E_{y(i+1,j+1/2,k)}^{n+1/2} - E_{y(i,j+1/2,k)}^{n+1/2}}{\Delta x}. \quad (2.48)$$

Під індексом n мається на увазі час $t = \Delta t \cdot n$, індекси i, j, k визначають просторові координати компонент електромагнітного поля, де $x = \Delta x \cdot i$, $y = \Delta y \cdot j$, $z = \Delta z \cdot k$ відповідно. Як видно з рис. 2.2, в використання індексів $k + 1/2$ та $k - 1/2$ пов'язане з тим, що електричне і магнітне поля у сітці Йі зміщені одне відносно одного, і кожна компонента поля E оточена чотирма компонентами поля H , і навпаки. Таке розташування компонент дає змогу апроксимувати частинні похідні за допомогою центральних скінченних різниць, що забезпечує другий порядок точності.

Для забезпечення стійкості часовий крок Δt визначається з критерію Куранта-Фрідрікса-Леві [102]:

$$\Delta t = \frac{\Delta z}{2 \cdot c_0}, \quad (2.49)$$

де $c_o \approx 3 \times 10^8 \frac{M}{c}$ – швидкість світла в вакуумі. Таким чином,

$$\frac{1}{\sqrt{\varepsilon_0 \mu_0}} \frac{\Delta t}{\Delta z} = c_o \frac{\Delta z / 2 \cdot c_o}{\Delta z} = \frac{1}{2}. \quad (2.50)$$

Використавши заміну змінних, отримаємо ітераційні рівняння для розрахунку полів:

$$D_{x(i+1/2,j,k)}^{n+1/2} = D_{x(i+1/2,j,k)}^{n-1/2} + \frac{1}{2} \left(H_{z(i+1/2,j+1/2,k)}^n - H_{z(i+1/2,j-1/2,k)}^n - H_{y(i+1/2,j,k+1/2)}^n + H_{y(i+1/2,j,k-1/2)}^n \right), \quad (2.51)$$

$$D_{y(i,j+1/2,k)}^{n+1/2} = D_{y(i,j+1/2,k)}^{n-1/2} + \frac{1}{2} \left(H_{x(i,j+1/2,k+1/2)}^n - H_{x(i,j+1/2,k-1/2)}^n - H_{z(i+1/2,j+1/2,k)}^n + H_{z(i-1/2,j+1/2,k)}^n \right), \quad (2.52)$$

$$D_{z(i,j,k+1/2)}^{n+1/2} = D_{z(i,j,k+1/2)}^{n-1/2} + \frac{1}{2} \left(H_{y(i+1/2,j,k+1/2)}^n - H_{y(i-1/2,j,k+1/2)}^n - H_{x(i,j+1/2,k+1/2)}^n + H_{x(i,j-1/2,k+1/2)}^n \right), \quad (2.53)$$

$$H_{x(i,j+1/2,k+1/2)}^{n+1} = H_{x(i,j+1/2,k+1/2)}^n + \frac{1}{2} \left(E_{y(i,j+1/2,k+1)}^{n+1/2} - E_{y(i,j+1/2,k)}^{n+1/2} - E_{z(i,j+1,k+1/2)}^{n+1/2} + E_{z(i,j,k+1/2)}^{n+1/2} \right), \quad (2.54)$$

$$H_{y(i+1/2,j,k+1/2)}^{n+1} = H_{y(i+1/2,j,k+1/2)}^n + \frac{1}{2} \left(E_{z(i+1,j,k+1/2)}^{n+1/2} - E_{z(i,j,k+1/2)}^{n+1/2} - E_{x(i+1/2,j,k+1)}^{n+1/2} + E_{x(i+1/2,j,k)}^{n+1/2} \right), \quad (2.55)$$

$$H_{z(i+1/2,j+1/2,k)}^{n+1} = H_{z(i+1/2,j+1/2,k)}^n + \frac{1}{2} \left(E_{x(i+1/2,j+1,k)}^{n+1/2} - E_{x(i+1/2,j,k)}^{n+1/2} - E_{y(i+1/2,j+1/2,k)}^{n+1/2} + E_{y(i,j+1/2,k)}^{n+1/2} \right). \quad (2.56)$$

З цього рівняння видно, що значення полів в наступний момент часу визначаються тільки зі значень в попередній момент часу, тобто обчислювальна схема за часовою координатою є явною [103].

Так у методі FDTD розрахунок поширення хвилі проводиться у часовій області, а матеріальні рівняння (2.40) описані як залежності від частоти, тому для врахування впливу діелектричної проникності матеріалу у схему методу необхідно провести зворотне Z-перетворення, яке буде запропоноване в пункті

3.2.3.

Переріз розсіювання, поглинання і екстинкції визначаються розсіянням в області дальнього поля. Тому потрібно перетворити частотну характеристику розсіювання частинки з ближнього поля в дальній зоні. Для досягнення цієї мети існує загальний підхід до застосування методу скінченних різниць – це інтегрування по поверхні на основі принципу еквівалентності, який включає тангенціальні компоненти електричного і магнітного полів на поверхні частинки [18].

Оскільки в методі FDTD зв'язуються між собою лише сусідні точки на сітці, то збереження та інвертування матриць не вимагається, що вважається головною перевагою методу. Разом з тим цей метод може виявити нестійкість і вимагає певної обережності при виборі часового кроку.

Метод FDTD є неощадливим щодо пам'яті, що зумовлено великим об'ємом обчислюваної області, який має бути дискретизованим у випадку діелектричного розсіювача. Разом з тим це досить простий і загальний за своїм формулюванням метод. Похибка методу може бути досить низькою, якщо вибрати досить дрібну сітку і значний простір навколо частинки. При цьому легко можуть бути враховані будь-які неоднорідності матеріалу розсіювача.

Описаний метод буде використано для розрахунку спектрів екстинкції наночастинок, димерів та для розрахунку локальних полів підсилення у наноструктурованих плівках, осаджених на діелектричну підкладку. Розроблений алгоритм методу з модифікаціями описано у підрозділі 3.2. Аналіз результатів моделювання даним методом представлено у підрозділі 4.4.

2.3. Узагальнення моделей наночастинок і наноструктур на їх основі.

2.3.1. Модель наночастинки на поверхні зарядженої підкладки.

У класичному варіанті зміщення вільних носіїв у наночастинці відбувається тільки під дією поля світлової хвилі. Якщо розмістити наночастинку на діелектричній підкладці, зміщення електронної хмари спричиняє розподіл заряду на підкладці, який діє на колективний рух коливальних електронів і впливає на параметри плазмонного резонансу. У цьому випадку загальне поле, що діє на

частинку, вже не однорідним і залежить від локального поля та індукованого поля підкладки, що породжує мультипольні збудження у частинці. Такі параметри, як товщина підкладки, відстань від підкладки, показник заломлення, площа контакту, вже досліджені у рамках моделі плазмонного збудження [104,105,57].

За наявності заряду на поверхні підкладки на вільні електрони у наночастинці діятиме додаткове поле. Величина цього поля буде різною для позитивно та негативно заряджених поверхонь внаслідок вкладу від'ємного вбудованого заряду у сумарне поле підкладки.

Експериментальні дані показують, що оптичні спектри композиту у цьому випадку змінюються, причому зміщення піку спектрів поглинання залежить від знаку заряду кристалу [19]. Це підтверджує необхідність урахування діелектричної проникності оточуючого середовища при розрахунку спектрів екстинкції частинок у реальних умовах.

У даній роботі запропоновано модифікацію моделі дипольного збудження, що дає змогу описати вплив заряду підкладки на спектри екстинкції наночастинок, поміщених на таку підкладку.

Наявність підкладки викликає відбивання електромагнітної хвилі від поверхні. Це можна зобразити як уявний диполь, який створює додаткове поле $E_{j,nid}$, яке діє на диполь (рис. 2.3). Тоді локальне поле всередині диполя $E_{j,лок}$ можна зобразити, як суму падаючого поля $E_{j,над}$, полів $E_{j,дun}$, створених іншими диполями, падаючого поля, відбитого від підкладки $E_{j,від}$, та поля, утвореним уявним диполем $E_{j,nid}$:

$$E_{j,лок} = E_{j,над} + E_{j,дun} + E_{j,від} + E_{j,nid}. \quad (2.57)$$

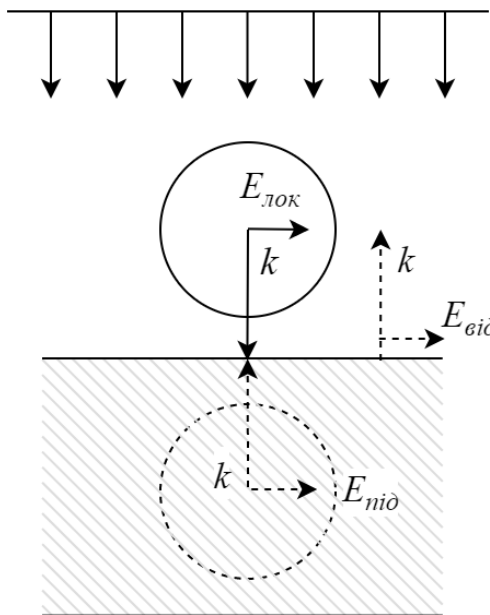


Рис. 2.3. Схема наночастинки, поміщеної на підкладку: $E_{j,від}$ – поле, відбите від підкладки, $E_{j,нід}$ – поле, утворене уявним диполем, $E_{j,лок}$ – локальне поле.

Для опису поля, створеного за наявності підкладки, використаємо наближення [104], згідно з яким дипольний момент p_k'' уявного диполя на позиції $r_k'' = (x_k, y_k, -z_k)$ визначається з дипольного моменту p_k диполя на позиції $r_k = (x_k, y_k, z_k)$ з врахуванням коефіцієнту відбивання підкладки:

$$E_{j,нід} = -\sum_k A_{jk} p_k'', \quad (2.58)$$

$$p_k'' = -\frac{\varepsilon_{нід} - 1}{\varepsilon_{нід} + 1} p_k, \quad (2.59)$$

де $\varepsilon_{нід}$ - діелектрична проникність підкладки, p_k - дипольний момент k -го диполя, A_{jk} - коефіцієнт, що описує вплив k -го диполя на j -й диполь.

Наступне узагальнення моделі стосується випадку наявності заряду на підкладці. Нехай підкладка має деякий заряд q на поверхні (рис. 2.4). Як і у попередньому випадку підкладки без заряду, утворюється додаткове поле, яке можна описати за допомогою поляризації уявного диполя, але це поле буде мати додатковий член внаслідок впливу заряду підкладки $E_{j,зар}$:

$$E_{j,лок} = E_{j,над} + E_{j,дун} + E_{j,від} + E_{j,нід} + E_{j,зар}. \quad (2.60)$$

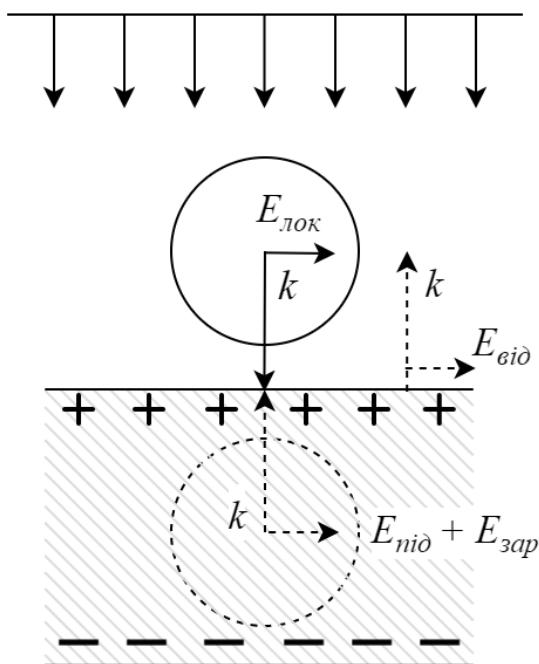


Рис. 2.4. Схема наночастинки, поміщеної на заряджену підкладку. $E_{j,від}$ – поле, відбите від підкладки, $E_{j,нід}$ – поле, утворене уявним диполем, $E_{j,зар}$ – поле, утворене зарядом підкладки, $E_{j,лок}$ – локальне поле всередині диполя.

Пропонуємо поле, утворене зарядом підкладки, описати наступним наближенням з врахуванням значення заряду на поверхні підкладки:

$$E_{j,зар} = -q\gamma \sum_k A_{jk} p_k'', \quad (2.61)$$

де q – електричний заряд, поданий на підкладку, p_k'' – дипольний момент уявного диполя, γ – коефіцієнт для нормалізації одиниць вимірювання, так як заряд визначається в кулонах, а напруженість поля у В/м.

Значення коефіцієнту γ вважаємо константою незалежною від інших параметрів середовища, яку можна визначити з експериментальних даних спектрів екстинкції композиту, знаючи величину заряду на підкладці.

Отже, розроблена модель дає можливість розрахувати локальні поля і спектри екстинкції нанокompозитів на поверхні діелектричної підкладки з врахуванням додаткового заряду на поверхні підкладки. Розрахунки і аналіз в рамках цієї моделі буде продемонстровано у підрозділі 4.4.

2.3.2. Модель наночастинок - правильних многогранників

В природі дуже часто зустрічаються структури, які мають форми правильних многогранників. Такі многогранники ще називають Платоновими тілами – це тетраедр, куб, октаедр, ікосаедр та додекаедр.

Важливою властивістю правильних многогранників є їх високий ступінь симетрії. Крім того, ці тіла серед інших многогранників з такою ж кількістю граней мають найбільший об'єм і найменшу площу поверхні. Математики називають цю властивість екстремальною властивістю. Саме ця властивість зумовлює ікосаедральну форму вірусів, морських одноклітинних мікроорганізмів та інших структур які зустрічаються у природі. Також форму куба мають кристали, ікосаедра і додекаедра – квазікристали, тетраедра – вуглеводні зв'язки в алмазі та органічних речовинах (рис 2.5).

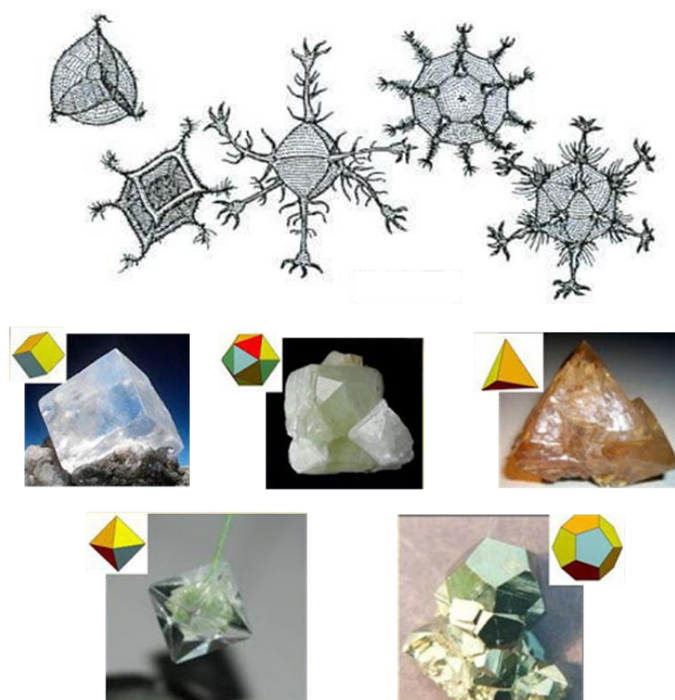


Рис. 2.5. Віруси, мікроорганізми, та кристали, які мають форму правильних многогранників.

Основними числовими характеристиками Платонових тіл є число сторін граней m , число граней n , що знаходяться в кожній вершині, число граней Γ , число вершин B , число ребер P і число плоских кутів U на поверхні многогранника.

Таблиця 1. Числові характеристики правильних многогранників.

Многогранник	Число сторін грані, m	Число граней, які сходяться в вершині, n	Число граней Γ	Число вершин B	Число ребер P	Число плоских кутів на поверхні U	$\Gamma - P + B$
Тетраедр	3	3	4	4	6	12	2
Куб	4	3	6	8	12	24	2
Октаедр	3	4	8	6	12	24	2
Ікосаедр	3	5	20	12	30	60	2
Додекаедр	5	3	12	20	30	60	2

Ейлер відкрив відоме співвідношення, що вказує на таку властивість многогранників як дуалізм:

$$B - P + \Gamma = 2. \quad (2.62)$$

Виділяють такі дуальні пари, як куб-октаедр і ікосаедр-додекаедр, а тетраедр дуальний сам собі. На властивості дуалізму заснована інша можливість Платонових тіл. Якщо уважніше поглянути на кількість граней, вершин, то можна помітити що Платонові тіла можна вписувати легко один в одного, що також часто зустрічається в формі хімічних структур і мікроорганізмів в природі.

Розглянемо модель наночастинки, що має форму правильного многогранника.

Наночастинку у цьому випадку описують як набір суміжних сферичних наночастинок з радіусом r , що розташовані у вузлах рівномірної сітки з кроком a (рис. 2.6). Кожна така сферична частинка поводить як диполь, що поляризується під дією зовнішньої падаючої електромагнітної хвилі, що описано за допомогою моделі дипольного збудження (2.15).

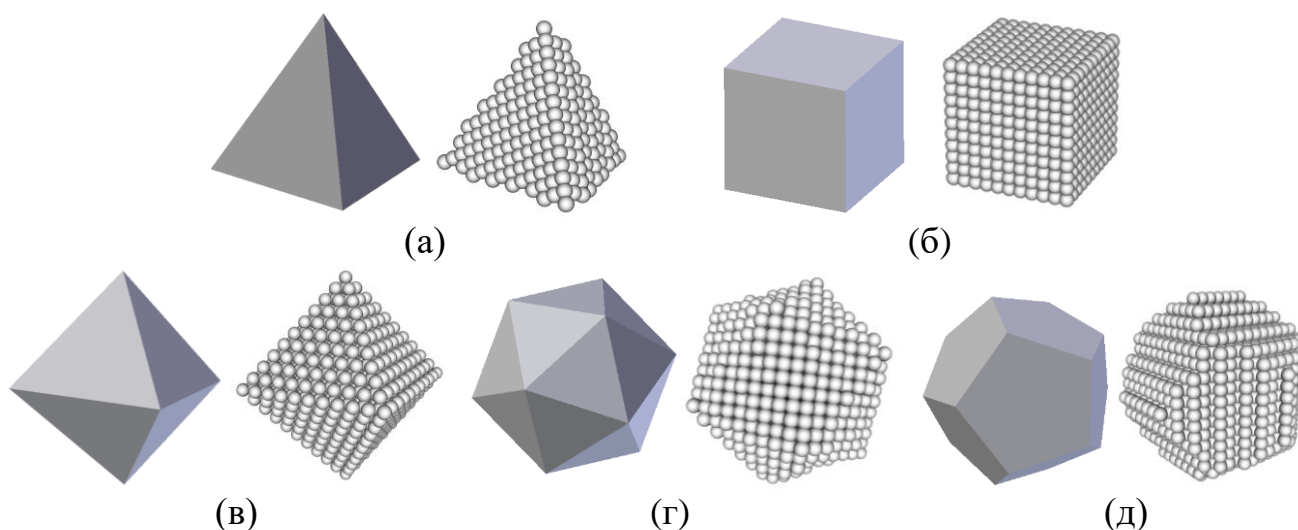


Рис. 2.6. Вигляд форми многогранника і відповідної дискретизації сферичними частинками для тетраедра (а), куба (б), октаедра (в), ікосаедра (г) та додекаедра(д).

Роздільна здатність сітки a визначається таким чином, щоб виконувалися умови:

- після дискретизації сферичними частинками зберігалася форма многогранника;
- радіус сферичної частинки r має бути значно менший за довжину падаючої хвилі λ ;
- об'єм сферичної частинки був рівний об'єму комірки сітки, тобто радіус частинки визначається як $r = a\sqrt[3]{3/4\pi}$.

Така модель у підрозділі 4.2 буде використана для розрахунку спектрів екстинкції многогранників та визначення впливу кількості граней на поверхнево-плазмонний резонанс.

2.3.3. Модель димера – системи з двох наночастинок

Розглянемо модель димера під дією зовнішнього електромагнітного випромінювання згідно з моделлю дипольного збудження (2.15). Димер складається з двох сферичних металевих частинок з радіусом r на відстані D одна від одної. У випадку, коли дві наночастинки мають однаковий радіус, такий димер називають гомодимером або симетричним димером.

Взаємодія частинок у димері описується електричними полями (2.35), які утворюються внаслідок збудження вільних носіїв у частинках. Сукупне

електричне поле у кожній частинці описується за допомогою співвідношення (2.34).

Комплексна діелектрична проникність ε металевих частинок задається моделлю Друде (2.28) з врахуванням розмірної залежності (2.30), наночастинки розміщені в однорідному непоглинальному середовищі з діелектричною проникністю ε_m . На димер падає зовнішнє монохроматичне електромагнітне поле $E_{\text{пад}}$ у напрямку, як показано на рисунку.

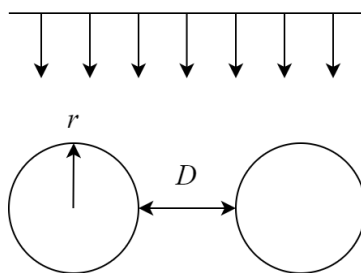


Рис. 2.7. Димер з радіусом наночастинок r та відстанню D між частинками.

Переріз екстинкції для цієї моделі димера розраховується для подовжньої, поперечної та косої поляризацій падаючої хвилі. Як повздовжні, так і поперечні зони плазмонних з'єднань для гомодимера можна визначити з спектрів для косої поляризації.

Розглянемо модель димера, що складається з сферичних наночастинок різного радіусу. Такий димер будемо називати гетеродимером, або асиметричним димером.

Наночастинки гетеродимера з радіусами r_1 та r_2 , знаходяться на відстані D одна від однієї (рис. 2.8). Величина розділення s визначається як відстань між центрами частинок.

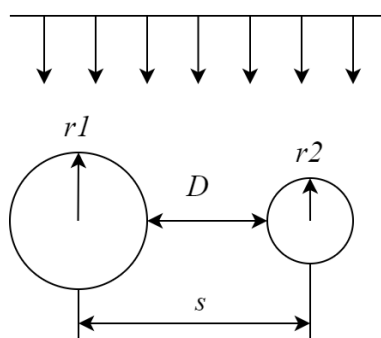


Рис. 2.8. Димер з радіусом наночастинок r_1 та r_2 та відстанню D та розділенням s .

Переріз екстинкції для цієї моделі димера розраховується за формулою (2.33) для подовжньої та поперечної поляризацій падаючої хвилі.

Розрахунки спектрів екстинкції димерів для визначення впливу міжчастинкової відстані буде проведено у розділі 4.3 за допомогою методу DDA та у пункті 4.5.2 за допомогою методу FDTD.

2.3.4. Модель фрактального кластера та фрактальна розмірність

Загальний випадок взаємодії наночастинок – фрактальні кластери. Фрактальні кластери характеризуються локальною анізотропією кожної частинки середовища, це призводить до виникнення сильних локальних електромагнітних полів, які можуть змінюватися в різних частинах фрактального кластера (поле флуктуації) [59]. Локальні поля, в свою чергу, покращують оптичну чутливість частинок, що відображається в лінійних та нелінійних оптичних характеристиках фрактальних кластерів [106]. У результаті спектр екстинкції фрактальних кластерів істотно відрізняється від спектрів окремих не взаємодіючих наночастинок.

При дослідженні властивостей об'єктів конденсованого стану зустрічаються матеріали (напр., кераміка), які мають не суцільну, а пористу структуру. Опис структурних характеристик таких матеріалів здійснюється з використанням фрактальних концепцій, уведених Мандельбротом [107].

Основною величиною, яка описує кількісні характеристики фракталів, є їхня розмірність D . Фрактальна розмірність D характеризує розподіл маси у просторі [108]:

$$\rho(r) = \frac{3A}{4\pi} r^{D-3}, \quad (2.63)$$

де $\rho(r)$ – густина частинок у точці з координатою r , усереднена по всіх положеннях частинок, A – стала.

Для щільно розміщених сфер в d -вимірному евклідовому просторі фрактальна розмірність співпадає з топологічною розмірністю d : $D = d$. Для сфер розміщених у лінію – $D = 1$, для плоскої фігури $D = 2$, а для об'ємної – $D = 3$. Таким чином, з вищенаведеного означення D випливає, що у випадку суцільних

середовищ фрактальна розмірність співпадає з топологічною. Для фрактальних агрегатів у тривимірному просторі розмірність набуває значень D від 1 до 3 [109].

Фрактальна розмірність тривимірних кластерів визначається із співвідношення [110]:

$$D = \log \frac{N}{R_g / a}, \quad (2.64)$$

де N – кількість частинок у фракталі, a – середній радіус частинки, а

$R_g = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_i (r_c - r_i)^2}$ – радіус обертання кластера (r_c – координати центра мас, r_i – радіус-вектор частинки).

Розглянемо модель фрактального кластера під дією зовнішнього електромагнітного випромінювання.

Фрактальний кластер складається з частинок сферичної форми (рис. 2.9), розміри частинок малі в порівнянні з довжиною хвилі і кожна з них може розглядатися як окремий диполь згідно з моделлю дипольного збудження (2.15). Також вважається, що між частинками немає омичного контакту, що є необхідною умовою для розрахунку у рамках цієї моделі.

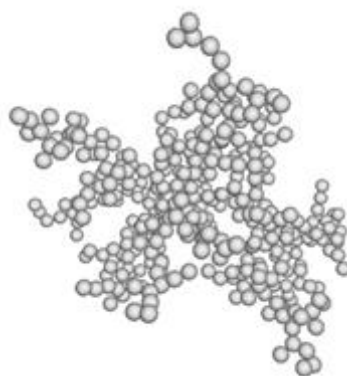


Рис. 2.9. Фрактальний кластер, згенерований за допомогою моделі «кластер-кластер».

Наночастинки розміщені в однорідному непоглинальному неперервному середовищі з діелектричною проникністю ε_m . На кластер падає зовнішнє монохроматичне електромагнітне поле E_{nao} .

Комплексна діелектрична проникність наночастинок кластеру ε задається за

моделлю Друде (2.28) з врахуванням розмірної залежності за формулою (2.30).

Ріст фрактального кластеру здійснювався з використанням моделі «кластер-кластер» [108,111], детальніше алгоритм росту кластера розглянуто у пункті 3.4.2.

Розрахунок та аналіз спектрів екстинкції фрактального кластеру на різних етапах формування кластеру (агрегації) буде проведено у підрозділі 4.3.

2.3.5. Модель метал-діелектричних композитів

Метал-діелектричні композити - острівцеві плівки металів з фрактальною структурою на поверхні діелектричної підкладки характеризуються локальною анізотропією оточення кожної наночастинки та зумовлюють підсилення енергії поля падаючої електромагнітної хвилі у локальних точках у 100 – 260 разів за рахунок перерозподілу енергії поверхневими плазмонами, що призводить до підвищення ефективності усіх явищ в околі їхнього впливу.

Розглянемо наноструктуровану срібну плівку, що складається з наночастинок, осаджених на діелектричну підкладку. Такі плівки можуть бути використані для виявлення шкідливих газів при навколишніх умовах за рахунок зміни спектрів екстинкції.

Діелектрична проникність наночастинок срібла ε описується за допомогою моделі Друде (2.28) з параметрами. Плівка розміщена у непоглинаючому неперервному середовищі з діелектричною проникністю ε_m . Діелектрична підкладка характеризується відносною діелектричною проникністю ε_s .

Наноструктуровану плівку можна описати за допомогою елементарних об'ємних часток, розміщених у вузлах тривимірної сітки – вокселями (рис. 2.10).

Масова товщина срібної плівки не однакова на всій площині плівки і характеризується коефіцієнтом заповнення k :

$$k = \frac{N}{h_{max} \cdot w \cdot l}, \quad (2.65)$$

де N – кількість вокселів, що відповідають часточкам срібла плівки, h_{max} – максимальна висота плівки у вокселях, w і l – ширина і довжина плівки у вокселях відповідно.

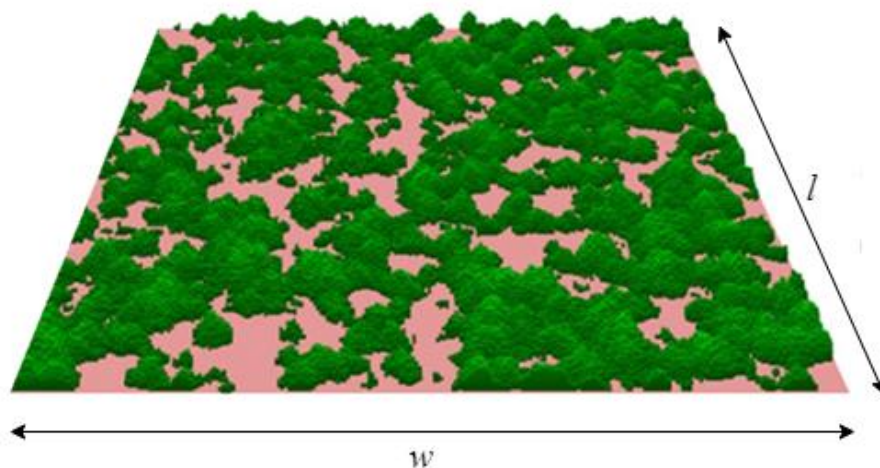


Рис. 2.10. Зображення тривимірної плівки з коефіцієнтом заповнення $k = 0,55$.

Оптичні властивості плівок сильно залежать від їх локальної морфології. При зміні коефіцієнту заповнення з'являються області локалізації сильно посилених електромагнітних полів («гарячі точки»). Такі зразки плівок з наноструктурованою поверхнею мають посилені оптичні відгуки у присутності молекул, що може використовуватися для моніторингу навколишнього середовища і виявлення молекул шкідливих газів.

Результати моделювання оптичних властивостей таких плівок буде наведено в підрозділі 4.5.3.

2.4. Розроблення методики дослідження плазмонних спектрів та визначення параметрів наночастинок та наноструктур на їх основі.

На основі описаних математичних моделей та методів можна вирішувати два типи задач – пряму і обернену.

Прямою задачею є знаходження оптичних відгуків - значень спектрів екстинкції наночастинок і наноструктур при заданих значеннях їхніх геометричних і фізичних параметрів.

Оберненою задачею є визначення структурних параметрів нанооб'єктів (розміри, форма) та наноструктур (розміри, кількість, відстань та взаємодія між частинками) шляхом порівняння вимірних спектрів екстинкції експериментальних матеріалів та спектрів екстинкції змодельованих нанооб'єктів з визначеними параметрами.

У цій роботі пропонується методика оцінювання структурних параметрів наночастинок і нанокompatитів на основі розв'язування прямої і оберненої задачі, що складається з наступних кроків:

- За допомогою методів моделювання розсіяння та поглинання електромагнітного випромінювання наночастинок та методів розрахунку плазмонних спектрів частинок та ансамблів розрахувати спектри екстинкції для визначеного набору параметрів (розмір, форма, відстань між частинками тощо) – пряма задача.

- Маючи форму і значення точок максимуму розрахованих плазмонних спектрів для визначеного набору параметрів, провести визначення параметрів експериментальних зразків матеріалів на основі їх вимірних оптичних спектрів методами похідної спектроскопії або методом декомпозиції кривими – обернена задача.

2.4.1. Встановлення розподілу за розмірами та формою

У роботі запропоновано метод знаходження розподілу частинок за радіусами із оптичних спектрів. Його суть полягає у визначенні сукупності вагових коефіцієнтів, що відповідають вкладу частинок певного радіуса у сукупний спектр золю. Визначення коефіцієнтів реалізується шляхом мінімізації середньоквадратичного відхилення між експериментальним та розрахованим спектром екстинкції досліджуваної системи наночастинок.

Для обрахунку спектрів екстинкції нанокompatиту, який складається зі сферичних наночастинок металу, що знаходяться у діелектричному середовищі, використовується метод дискретних диполів.

Для реалізації запропонованого методу вибрався прогнозований набір з n радіусів частинок, наприклад, від 1 нм до 20 нм з кроком в 1 нм, які зображалися вектором стовпцем $R = (r_1, r_2, \dots, r_n)^T$ (T – операція транспонування). Для всіх частинок з вибраними радіусами на основі методу DDA розраховувалися спектри екстинкції у діапазоні довжин хвиль, де вимірювалися експериментальні спектри.

Експериментальний спектр зображається вектором стовпцем E у просторі

довжин хвиль, що містить m компонент для $\lambda_i (i = 1, \dots, m)$. Розраховані спектри $C_{ji} (j = 1, \dots, n, i = 1, \dots, m)$ у цьому «просторі» формують матрицю C з n стовпцями та m стрічками, кожен елемент C_{kl} якої задає значення екстинкції сфери з радіусом r_k на довжині хвилі λ_l .

При такому зображенні кожену точку експериментальної кривої E_l можна апроксимувати лінійною комбінацією розрахованих значень екстинкції $C_{jl} (j = 1, \dots, n)$ на вибраній довжині хвилі λ_l .

$$E_l = \sum_{j=1}^n C_{jl} \omega_j, \quad (2.66)$$

де ω_j – вага вкладу j -тої частинки у сумарний спектр, ваги утворюють вектор-стовпець W . Тоді апроксимація експериментального спектру E досягається мінімізацією середньоквадратичного відхилення

$$S = \sum_{i=1}^m \left(E_i - \sum_{j=1}^n C_{ji} \omega_j \right)^2, \quad (2.67)$$

яке зводиться до матричного рівняння

$$C^T (CW - E) = 0 \quad (2.68)$$

Для знаходження значень коефіцієнтів ваг використовується метод градієнтного спуску. Точність апроксимації визначалася з середньоквадратичного відхилення за формулою:

$$\delta = \frac{\sqrt{S}}{\sum_{i=1}^m |E_i|} \quad (2.69)$$

Представлений метод можна використовувати для експрес аналізу розмірів та розподілу за розмірами частинок металу у гідрозолях [112].

Цей метод можна використати для знаходження розподілу не тільки за розмірами частинок, але й за формою.

Провівши моделювання спектрів частинок правильної форми (розв'язавши пряму задачу), можна вирішити з обернені задачі:

1. Визначення форми частинок у нанокompозиті на основі значень експериментального спектра екстинкції.

2. Визначення відстані між частинками правильної форми у композитах, що складаються з таких частинок, за допомогою виділення піків у експериментальних спектрах екстинкції шляхом накладання змодельованого спектру екстинкції частинки правильної форми.

3. Визначення розподілу за розмірами частинок правильних многогранників у нанокompозиті на основі значень експериментального спектра екстинкції.

Результати знаходження розподілу за розмірами частинок на основі експериментальних спектрів буде наведено у підрозділі 4.1.

2.4.2. Встановлення відстані між частинками

Параметри, які впливають на положення піку у спектрах екстинкції димерів – це радіус наночастинок r та відстань між частинками D .

Коли відстань між наночастинками досить велика, наночастинка вважається ізольованою, тому взаємодія між наночастинками дуже слабка. У випадку коли відстань мала, система наночастинок розглядається, як ціле. Отже, в обох випадках немає взаємодії між частинками, яка проявляється у появі і зміщенні смуг екстинкції на різних довжинах хвиль.

У інших випадках у спектрах димера з'являється великий зсув в довгохвильову область при зменшенні міжчастинкової відстані для поляризації падаючої хвилі, що паралельна осі димера, внаслідок прикладених та індукованих електричних полів, які додаються одне до одного. Для поляризації падаючої хвилі, яка перпендикулярна осі димера, передбачається деструктивна взаємодія між прикладеними та індукованими електричними полями, що призводить до малого спектрального зсуву у короткохвильову область [113].

Розглянуто співвідношення $d = D/r$ – так звану відносну відстань, яка є більш універсальним параметром димерів, оскільки вона мінімізує залежність положення спектральних максимумів від радіуса наночастинок r у димері. У підрозділі 4.2 буде показано, що положення спектральних максимумів,

розрахованих для димерів, має експоненційну залежність від відносної відстані d .

На основі результатів досліджень залежності спектрів екстинкції від відносної відстані $d = D/r$ у димері можна розв'язати обернену задачу - знаходження довжини молекулярного ланцюга, що зв'язує наночастинки, у експериментальних композитах на основі вимірних спектрів екстинкції цих композитів.

2.4.3. Визначення ступеню агрегації фрактальних кластерів.

В разі об'єднання частинок у фрактальному кластері зростають інтенсивності та кількість довгохвильових смуг (див. рис. 4.18 (б)), на основі спектральних характеристик яких можна оцінити ступінь агрегації.

Кількісний опис ступеня агрегації визначається співвідношенням [35]:

$$A = \frac{A_p}{A_0}, \quad (2.70)$$

де $A_p = \Delta S / e_{max}$; ΔS – різниця площ під спектром екстинкції між частково агрегованим та неагрегованим фрактальним кластером, для якої враховуються лише додатні значення різниць, e_{max} – значення екстинкції частково агрегованого золю в максимумі поверхневого плазмонного резонансу, A_0 – ступінь агрегації у випадку повністю агрегованого золю (для експериментальних даних, це еквівалентно випаданню золю в осад).

У розділі 4 буде показано, що кількість спектральних компонентів зростає зі збільшенням числа наночастинок у фрактальному кластері на різних етапах формування кластера, але положення спектральних компонентів суттєво не змінюється при збільшенні кількості частинок чи ступені агрегації.

На основі цих спостережень можна розв'язувати дві обернені задачі:

1. знаходження розподілу частинок кластеру за розмірами у експериментальних зразках;
2. знаходження ступеня агрегації експериментального кластера.

Висновки до розділу 2

1. У цьому розділі розглянуто математичні моделі, що описують розсіяння і поглинання електромагнітного випромінювання, поширення електромагнітних хвиль у однорідних та неоднорідних середовищах стосовно явища поверхневого плазмонного резонансу.

2. Розглянуто математичні методи, що застосовуються при розрахунку спектрів екстинкції та локальних полів.

3. Узагальнено модель дипольного збудження, в рамках якої враховано вплив підкладки та заряду підкладки на спектри поверхневого плазмонного резонансу.

4. Описано математичні моделі наночастинок і наноструктур на їх основі: правильні многогранники, димери, фрактальні кластери, наноструктуровані плівки, та розглянуто параметри, які впливають на спектри поглинання та розсіяння.

5. Сформульовано постановки обернених задач, які дають змогу визначати параметри наночастинок та їх кластерів на основі даних спектрів екстинкції, запропоновано методику визначення параметрів експериментальних зразків на основі вимірених спектрів екстинкції.

РОЗДІЛ 3. РОЗРОБЛЕННЯ ОБЧИСЛЮВАЛЬНИХ МЕТОДІВ, АЛГОРИТМІВ І ПРОГРАМ ДЛЯ ДОСЛІДЖЕННЯ ПЛАЗМОННИХ СПЕКТРІВ НАНОЧАСТИНОК ТА КЛАСТЕРІВ НА ЇХНІЙ ОСНОВІ

Для моделювання поширення електромагнітних полів у середовищах та обчислення плазмонних спектрів методами дискретних диполів DDA і скінченних різниць у часовій області FDTD необхідно розробити алгоритми і програмне забезпечення, що реалізують ці методи.

Розроблені методи повинні бути орієнтовані на дослідження характеристик спектрів наночастинок довільної форми та їх ансамблів у широкому діапазоні геометричних та фізичних параметрів.

Методи DDA та FDTD належать до групи об'ємно-базованих методів, в яких дискретизується весь об'єм частинки-розсіювача.

У методі DDA точки-диполі, якими дискретизується розсіювач, набувають дипольного моменту як відгук на локальне електричне поле. Диполі при цьому взаємодіють через їх електричні поля. Також цей метод накладає обмеження на розмір частинок (менші довжини хвилі) та середовище розсіювача (не повинне поглинати).

У методі FDTD використовується інтегрування рівнянь Максвелла, які є універсальними для опису електричних і магнітних полів, то цим методом можна змоделювати більш складні середовища, неоднорідні, не обов'язково наномасштабу, у яких має місце не тільки електрична, але й магнітна взаємодія між частинками. Також цим методом можна розрахувати локальні поля («гарячі точки») у наноструктурах, що дає змогу проектувати такі структури для виявлення чужорідних молекул у середовищі.

Програмне забезпечення, розроблене на основі цих методів та запропонованих алгоритмів повинне забезпечувати зручний і зрозумілий інтерфейс користувачу для моделювання плазмонних спектрів наночастинок та їх кластерів без залучення додаткових програмних засобів.

З метою забезпечення цих вимог, у даному розділі необхідно розв'язати такі завдання:

- розробити програмну реалізацію базового алгоритму методу дискретних диполів DDA;
- модифікувати розроблений алгоритм на випадок врахування додаткового поля радіації та розмірної залежності діелектричної проникності матеріалу наночастинки;
- розробити алгоритми обчислення плазмонних спектрів методом FDTD для різних типів граничних умов;
- модифікувати алгоритм методу FDTD з урахуванням можливості розпаралелення обчислень компонент E , H , та D електромагнітного поля в кожен окремий момент часу;
- на основі методів DDA та FDTD розробити програмний комплекс розрахунку плазмонних спектрів 3D об'єктів довільної форми з професійним користувацьким інтерфейсом;

У цьому розділі буде розглянуто обчислювальні методи, алгоритми та їх модифікації, які використовуються для моделювання та розрахунку спектрів екстинкції об'єктів, що описані у підрозділі 2.3. Розглянуті алгоритми реалізовані у вигляді обчислювально-вимірювального комплексу «Наноплазмоніка», який буде описаний у підрозділі 3.3.

3.1. Розроблення методу досліджень плазмонних спектрів методом дискретних диполів

3.1.1. Обчислення спектрів розсіяння та поглинання на основі методу дискретних диполів DDA

У цьому підрозділі буде розглянуто розроблений підхід для обчислення спектрів розсіяння та поглинання за допомогою методу дискретних диполів на основі рівнянь, поданих у пункті 2.2.1. Метод дискретних диполів буде узагальнено на випадок врахування додаткового поля радіації та розмірної залежності діелектричної проникності від параметрів наночастинки.

Процедура обчислення спектрів поглинання та розсіювання поряд із застосуванням самого методу DDA вимагає низки додаткових операцій, пов'язаних із заданням геометричних і фізичних параметрів наночастинки, тому

послідовність операцій, необхідних для отримання результатів моделювання, є наступною.

1. Цільовий об'єкт подається у вигляді сукупності дискретних диполів. Наприклад, наночастинки довільної форми дискретизуються по рівномірній кубічній сітці набором диполів. Фрактальні кластери описуються сферичними диполями однакового або різного радіусу у неперервному просторі.

2. Задаються параметри набору диполів – радіус диполя R_j , позиція у тривимірному просторі r_j , діелектрична проникність матеріалу ε .

3. Задаються параметри падаючої монохроматичної електромагнітної хвилі E_{nad} – частота ω , хвильовий вектор k , амплітуда E_0 . Падаюче електричне поле описується рівнянням:

$$E_{j,nad} = E_0 \exp(ik \cdot r_j - i\omega t) \quad (3.1)$$

4. Для заданої електромагнітної хвилі отримуються співвідношення дипольного моменту і локального поля для набору диполів із врахуванням взаємодії :

$$p_j = \alpha_j \left(\varepsilon_m E_{j,nad} - \sum_{k \neq j} A_{jk} p_k \right). \quad (3.2)$$

У цьому співвідношенні α_j – поляризованість, яка визначається формулою:

$$\alpha_j = a^3 \frac{\varepsilon + \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m}. \quad (3.3)$$

5. Для знаходження дипольних моментів розв'язується система лінійних рівнянь:

$$\sum_k A_{jk} p_k = \varepsilon_m E_{j,nad} \quad (j = 1, 2, \dots, N). \quad (3.4)$$

Елементи матриці A_{jk} задаються з співвідношень (2.31)-(2.36) наступним чином. Діагональні елементи матриці A_{jj} враховують поляризованість окремого диполя з (3.2), а недіагональні елементи A_{jk} враховують дипольну взаємодію попарно між диполями з рівняння (2.35):

$$A_{jj} = \frac{1}{\alpha_j} I_3, \quad (3.5)$$

$$A_{jk} = \frac{e^{ikr_{jk}}}{\varepsilon_m r_{jk}^3} \left[k^2 (r_{jk} r_{jk} - I_3) + \frac{ikr_{jk} - 1}{r_{jk}^2} (3r_{jk} r_{jk} - I_3) \right]. \quad (3.6)$$

де r_{jk} – вектор зміщення між елементами j та k , $r_{jk} r_{jk}$ – тензорний добуток векторів зміщення (матриця 3×3), I_3 – одинична матриця 3×3 .

6. Обчислюється переріз екстинкції та поглинання на основі значень дипольних моментів системи диполів:

$$C_{ext} = \frac{4\pi k}{\varepsilon_m |E_{nao}|^2} \sum_j \text{Im}(E_{nao,j}^* \cdot p_j), \quad (3.7)$$

$$C_{abs} = \frac{4\pi k}{\varepsilon_m |E_{nao}|^2} \sum_j \text{Im}(E_j^* \cdot p_j). \quad (3.8)$$

7. Кроки 3-6 повторюються для набору частот (довжин хвиль).

На рис. 3.1 показано діаграму активності для розробленого алгоритму методу дискретних диполів.

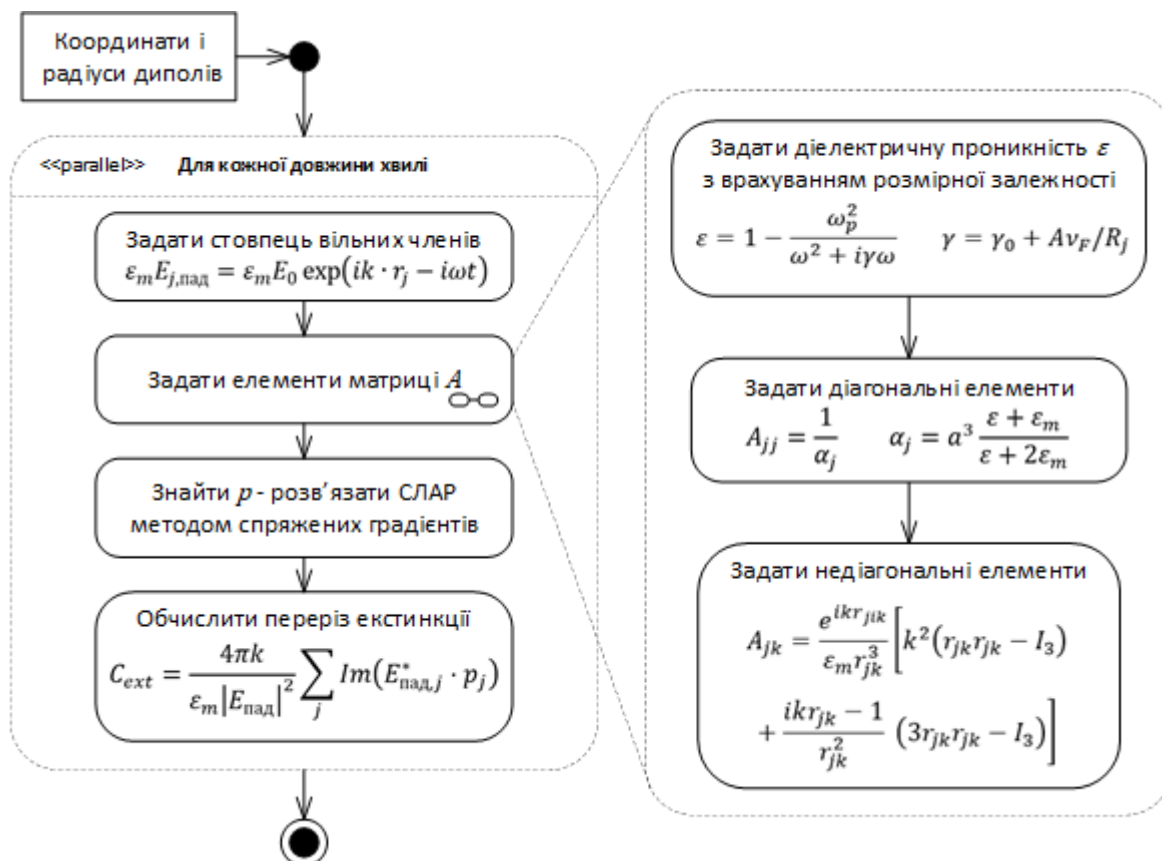


Рис. 3.1. Діаграма активності алгоритму методу дискретних диполів.

Так як у методі DDA розраховуються коефіцієнти екстинкції для кожного значення частоти незалежно від інших, то цей крок алгоритму можна паралелізувати – обчислювати одночасно декілька значень екстинкції.

3.1.2. Врахування додаткового поля радіації та розмірної залежності діелектричної проникності

У електричному полі світлової хвилі диполі коливаються з частотою ω цієї хвилі, що є причиною виникнення додаткового електричного поля радіації [91]:

$$E_{j,rad} = i \frac{2}{3} k^3 p_j, \quad (3.9)$$

де $k = 2\pi n_m / \lambda$ – хвильове число, а n_m – показник заломлення середовища. Тоді, з врахуванням поля реакції, дипольний момент задається виразом:

$$p_j = \varepsilon_m \alpha_j^0 (E_{j,лок} + E_{j,rad}). \quad (3.10)$$

З врахуванням (3.9) та (3.10) поляризованість j -го диполя набуде вигляду:

$$\alpha_j = \frac{\alpha_j^0}{1 - i(2/3)k^3 \alpha_j^0}, \quad (3.11)$$

де α_j^0 – поляризація диполя, задана співвідношенням Клаузіуса-Мосотті (3.3).

З врахуванням радіаційного випромінювання вираз для перерізу поглинання має вигляд [86]:

$$C_{abs} = 4\pi k \sum_j \left[\text{Im}(E_j^* \cdot p_j) - \frac{2}{3} k^3 p_j \cdot p_j^* \right]. \quad (3.12)$$

Таким чином, у розробленому алгоритмі враховується поправка до поляризованості диполя (3.3) та перерізу поглинання (3.8) внаслідок коливання диполя у змінному полі [114].

Розглядаючи димери та фрактальні кластери, необхідно враховувати поправки на розмірний ефект, розташування та відстань між частинками – складовими димера або кластера. Для цього у алгоритмі методу дискретних диполів використано співвідношення для впливу розмірної залежності діелектричної проникності у моделі Друде, описаної у пункті 2.1.3, тобто враховано залежність діелектричної проникності від частоти і фізичних

властивостей наночастинки (природи металу та його кристалічної ґратки). У літературних даних ми не зустрічали, щоб використовувався підхід для врахування розмірної залежності діелектричної проникності для задач такого типу.

Діелектрична проникність у моделі Друде описується формулою (2.30), де загасання γ для електронних коливань враховує радіус частинки R виражається формулою (3.14) [95]:

$$\varepsilon = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega}, \quad (3.13)$$

$$\gamma = \gamma_0 + \frac{Av_F}{R}. \quad (3.14)$$

Результати врахування розмірної залежності для наночастинок срібла різних розмірів наведено у пункті 4.1.1.

3.1.3. Особливості розв'язування систем лінійних рівнянь у методі DDA

Метод дискретних диполів для знаходження поляризації зводиться до системи лінійних рівнянь (2.37), яку можна записати у матричному вигляді:

$$Ap = \varepsilon_m E_{\text{над}}. \quad (3.15)$$

Для вирішення систем лінійних рівнянь такого типу застосовують два загальні класи методів: прямі та ітераційні [115]. Прямі методи призводять до точного розв'язку за певну визначену кількість кроків, в той час ітераційні методи знаходять розв'язок за кількість ітерацій N_{iter} , яка апріорі не відома. У залежності від особливостей системи лінійних рівнянь, ітераційні методи можуть знаходити розв'язок за меншу кількість кроків ніж прямі.

Стосовно методу дискретних диполів зазвичай використовують ітераційні методи, оскільки необхідність зберігання всієї матриці A в пам'яті обмежує прямі методи. Також, при розгляді великої кількості диполів у методі DDA система лінійних рівнянь досить велика, тому ітераційні методи допомагають знайти розв'язок за суттєво меншу кількість кроків, ніж прямі.

У методі дискретних диполів широко використовуються методи на основі простору Крилова, такі як метод спряжених градієнтів та інші. Матриця

коефіцієнтів A у системі рівнянь є симетрична і додатньо-визначена, тому використання методу спряжених градієнтів є теоретично обґрунтованим. Отже, для реалізації алгоритму розв'язування системи лінійних рівнянь методу DDA використано метод спряжених градієнтів.

Перший етап алгоритму полягає у виборі нульового розв'язку p^0 системи лінійних рівнянь (3.15). Наступний крок алгоритму – обчислення похибки для вибраного p^0 :

$$e^0 = \varepsilon_m E_{nad} - Ap^0. \quad (3.16)$$

Вважаємо, що при кроці $i = 0$ напрям мінімізації рівний вектору похибки:

$$\gamma^0 = A^T e^0. \quad (3.17)$$

Далі починається цикл, в загальному кількість кроків якого рівна n (в більшості випадків від $3n$ до $5n$). Відбувається обчислення параметру (величини напрямку мінімізації):

$$a^i = \frac{|A^T e^i|^2}{|A\gamma^i|^2}. \quad (3.18)$$

Таким чином, отримуємо наступне наближення для розв'язку матричного рівняння:

$$p^{i+1} = p^i + a^i \gamma^i. \quad (3.19)$$

Оскільки пораховано новий наближений розв'язок, то похибка на $i + 1$ кроці має вигляд

$$e^{i+1} = e^i - a^i A\gamma^i. \quad (3.20)$$

У випадку, якщо вектор похибки достатньо малий, тобто менший від наперед заданої величини похибки, то маємо результат розв'язку і завершуємо цикл. При невиконанні умови завершення циклу, розраховується інший параметр, який, в подальшому, визначає напрям мінімізації:

$$b^i = \frac{|A^T e^{i+1}|^2}{|A^T e^i|^2}. \quad (3.21)$$

Наступний напрям мінімізації розраховується з допомогою наступного

співвідношення, після чого відбувається повернення до початку циклу:

$$\gamma^{i+1} = A^T e^{i+1} + b^i \gamma^i. \quad (3.22)$$

Існує два підходи для використання методу спряжених градієнтів у випадку комплексних чисел. Перший підхід полягає у заміні дійсних елементів матриць та векторів, що використовуються у алгоритмі методу, на комплексні. При цьому матриця A залишається симетричною. Це створює труднощі при програмній реалізації алгоритму, оскільки необхідно визначити додаткові типи даних для комплексних чисел і операцій дій над ними. Також при такому підході неможливо замінити метод спряжених градієнтів на інший метод для розв'язування системи лінійних рівнянь.

Другий підхід для розв'язку системи полягає у приведенні її до вигляду:

$$\begin{bmatrix} \operatorname{Re} A & -\operatorname{Im} A \\ \operatorname{Im} A & \operatorname{Re} A \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \operatorname{Re} p \\ \operatorname{Im} p \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \operatorname{Re} E_{inc} \\ \operatorname{Im} E_{inc} \end{bmatrix} \quad (3.23)$$

Внаслідок такого перетворення, нова матриця A , елементами якої є тепер дійсні числа, стає несиметрична. Розв'язати таку систему рівнянь можливо з допомогою несиметричного методу спряжених градієнтів [116]. Також такий підхід дає можливість використати інші методи для розв'язку системи лінійних рівнянь, у тому числі для несиметричних матриць, ці методи можуть бути легко використані зі сторонніх бібліотек.

Використаний у роботі другий підхід при реалізації методу спряжених градієнтів дає можливість використовувати інші методи розв'язку систем лінійних рівнянь з мінімальними обчислювальними ресурсами.

Після розв'язання системи рівнянь для однієї довжини хвилі рекомендується задавати значення $p^n(\lambda_k)$ як нульовий розв'язок для наступної довжини хвилі $p^0(\lambda_{k+1})$, що зменшує накопичення похибки та кількості ітерацій, необхідних для отримання результату.

Також разом із цим підходом у методі розроблено паралельну схему обчислень, яка дає змогу проводити обчислення значень поляризації для набору довжин хвиль у випадку, коли кількість обчислювальних ядер менша за кількість

довжин хвиль, що становлять інтерес.

Відповідно до цієї схеми, весь набір довжин хвиль розбивається на m партицій (partition), де m – це кількість обчислювальних ядер. Всі розрахунки довжин хвиль у партиції є послідовні в межах партиції і обчислюються на одному ядрі. Тому в межах партиції можна скористатися розв’язком рівняння для першої довжини хвилі як нульовим розв’язком для подальших обчислень. Зокрема, всі m партицій обчислюються паралельно одна відносно одної. Однак, і при розпаралеленні потрібне попереднє обчислення результатів для першої частоти.

3.1.4. Модифікація методу спряжених градієнтів з метою зменшення необхідного обсягу пам’яті

У цьому пункті описано процедуру, яка дає змогу суттєво зменшити обсяг пам’яті, що використовується для зберігання матриць методу спряжених градієнтів.

Розглянемо частку об’єму V , представлену масивом N дискретних диполів, розташованих на кубічній сітці. Для того, щоб дискретна дипольна модель забезпечила достатньо точну апроксимацію, необхідно, щоб величина N була досить великою, тобто межа кубічного масиву задовільно описувала потрібну форму. Однак обчислювальні потужності навіть найсучасніших комп’ютерів обмежують кількість диполів, які можуть міститися у вказаному об’ємі.

У системі лінійних рівнянь (3.4) матриця A представлена діагональними елементами (3.5), які описують статичну поляризованість диполя, та недіагональними елементами (3.6), які враховують попарно взаємодію всіх диполів N . Кожен елемент матриці A в свою чергу є матрицею комплексних коефіцієнтів 3×3 , що є результатом тензорного добутку при розрахунку елементів матриці (3.5) та (3.6).

Таким чином, для цієї системи рівнянь $3N \times 3N$ оцінка обсягу пам’яті є порядку $O(N^2)$. Це означає, що, наприклад, для невеликої матриці комплексних чисел $A(3N \times 3N)$ необхідно використати $144N^2$ байти пам’яті за умови, що використовується подвійна точність дійсного числа (16 байтів для зберігання

комплексного числа). Якщо розглядати відносно невелику кубічну сітку ($20 \times 20 \times 20$), в якій клітинки можуть містити $N = 8000$ дипольні елементи, то для неї матриця A повинна бути розміром 8,6 гігабайти (для порівняння, 64-бітна операційна система Windows 7 дозволяє зберігати в оперативній пам'яті не більше 8 гігабайт на одну програму).

Тому нижче наведемо міркування, які дають можливість суттєво зменшити обсяг необхідної пам'яті при зберіганні відповідних матриць. Якщо N диполів розташовані в довільних позиціях r_j , то $9N^2$ елементів матриці A мали б різні значення. Розміщуючи диполі на рівномірній сітці, багато елементів матриці A стають однаковими, оскільки вони залежать тільки від зміщення $r_j - r_i$. Як наслідок, вимоги до пам'яті залежать приблизно лінійно від N , а не від N^2 .

Розроблена чисельна реалізація алгоритму зберігання елементів матриці використовує той факт, що багато елементів матриці A залежать лише від зміщення між розташуванням диполя i та j . Оскільки диполі розташовані на простій кубічній рівномірній сітці, то впливає, що багато різних пар диполів мають спільні значення зсуву $i - j$, отже, значення матриці A залежить від зміщення r_{ij} [86].

Для N диполів кількість унікальних зміщень r_{ij} , і відповідно недіагональних елементів матриці A_{ij} , $\epsilon \leq 4N$ [86]. Недіагональні елементи A_{ij} симетричні і для них потрібно зберігати тільки 6 чисел. Діагональні елементи A_{jj} – це діагональна матриця 3×3 , де діагональні елементи α_j^{-1} однакові в загальному випадку. Таким чином обсяг пам'яті для зберігання квадратної матриці чисел для N диполів можна оцінити наступним чином:

- зберігання діагональних елементів: N комплексних чисел;
- зберігання недіагональних елементів $\leq 24N$ комплексних чисел.

Загальна оцінка обсягу пам'яті є порядку $O(N)$, оскільки константами можна знехтувати [117].

Для зберігання таких елементів в процесі реалізації алгоритму було

розроблено спеціальні структури даних, які дають змогу ефективно зберігати та отримувати значення за допомогою пошуку через механізм хешування [118].

Розроблена структура даних у використанні схожа на двовимірний масив, який зазвичай використовується для зберігання матриць. Але реалізація цієї структури відрізняється тим, що дані не зберігаються у пам'яті в окремих комірках для кожного індексу. Натомість дані про діагональний елемент зберігаються в окремому одновимірному масиві з розміром N , а дані про недиагональні елементи – в словнику даних (Dictionary).

Як вже було сказано, значення елементів матриці A при рівномірній сітці та рівномірному розміщенню диполів залежить тільки від зміщення $r_{ij} = r_j - r_i$ між диполями. Отже ключем в словнику даних можна використовувати значення зміщення r_{ij} . Пошук по одновимірному масиву діагональних елементів здійснюється по індексу диполя $j = 1..N$.

Ще однією перевагою такого підходу є те, що навіть якщо сітка не є рівномірною, але більшість диполів попарно знаходяться на однаковому зміщенні одне від одного, то все одно отримаємо зменшення обсягу необхідної пам'яті.

3.2. Розроблення методу досліджень плазмонних спектрів методом скінченних різниць у часовій області

3.2.1. Обчислення спектрів розсіяння та поглинання на основі алгоритму FDTD

У пункті 2.2.2 коротко розглянуто рівняння Максвелла та апроксимацію рівнянь за допомогою скінченних різниць. Для розв'язку поставлених в роботі задач наноплазмоніки потрібно програмно реалізувати і оптимізувати базовий алгоритм методу, ввести граничні умови, врахувати вплив дисперсного середовища, а також розрахувати спектри екстинкції в частотному зображенні.

Послідовність дій чисельної реалізації методу FDTD виглядає наступним чином:

1. Задаються геометричні розміри області, роздільна здатність сітки і граничні умови. Граничні умови можуть бути поглинаючими або періодичними.

Останні застосовуються для моделювання нормального падіння плоскої хвилі на періодичну структуру.

2. Всередині заданої області поміщаються матеріальні тіла (наночастинки або наноструктури) із заданими оптичними властивостями (діелектрична і магнітна проникності, провідність). Задаються параметри матеріалу розсіювача в кожному вузлі сітки.

3. Задається джерело, яке генерує скінченну в часі електромагнітну хвилю, спектральний склад якої повинен покривати цікавий для нас діапазон частот.

4. У кожен момент часового кроку розраховуються в межах обчислювальної області компоненти напруженості полів E , H , та вектор електричної індукції D за явною схемою з рівнянь Максвелла.

5. Далі, хвиля падає на тіла, розсіюється на них, і, при наявності поглинаючих граничних умов, через якийсь час виходить за межі обчислюваної області. Історія поширення хвилі (значення компонент E , H , та D в кожен момент часу) зберігається в пам'яті комп'ютера.

6. За допомогою перетворення Фур'є пораховані та збережені значення напруженості та індукції полів переводяться в частотне подання.

7. Обчислюються перерізи екстинкції і поглинання даної структури тіл на основі значень полів у частотному поданні (наприклад, інтегруючи потік енергії поля через будь-яку поверхню).

Розроблена діаграма активності алгоритму FDTD показана на рис. 3.2. Алгоритм складається з підготовчого етапу, основного етапу розрахунку електромагнітних полів в часі на основі явної схеми дискретизації рівнянь Максвелла, та завершального етапу – перехід у частотну область і обчислення спектрів екстинкції.

Кожна ітерація розрахунку полів у часі виконує щонайменше один розрахунок електричних полів, а потім один розрахунок магнітних полів, відповідно до схеми FDTD, але значення у сусідніх комірках обчислювального домену залишаються тими самими в межах ітерації.

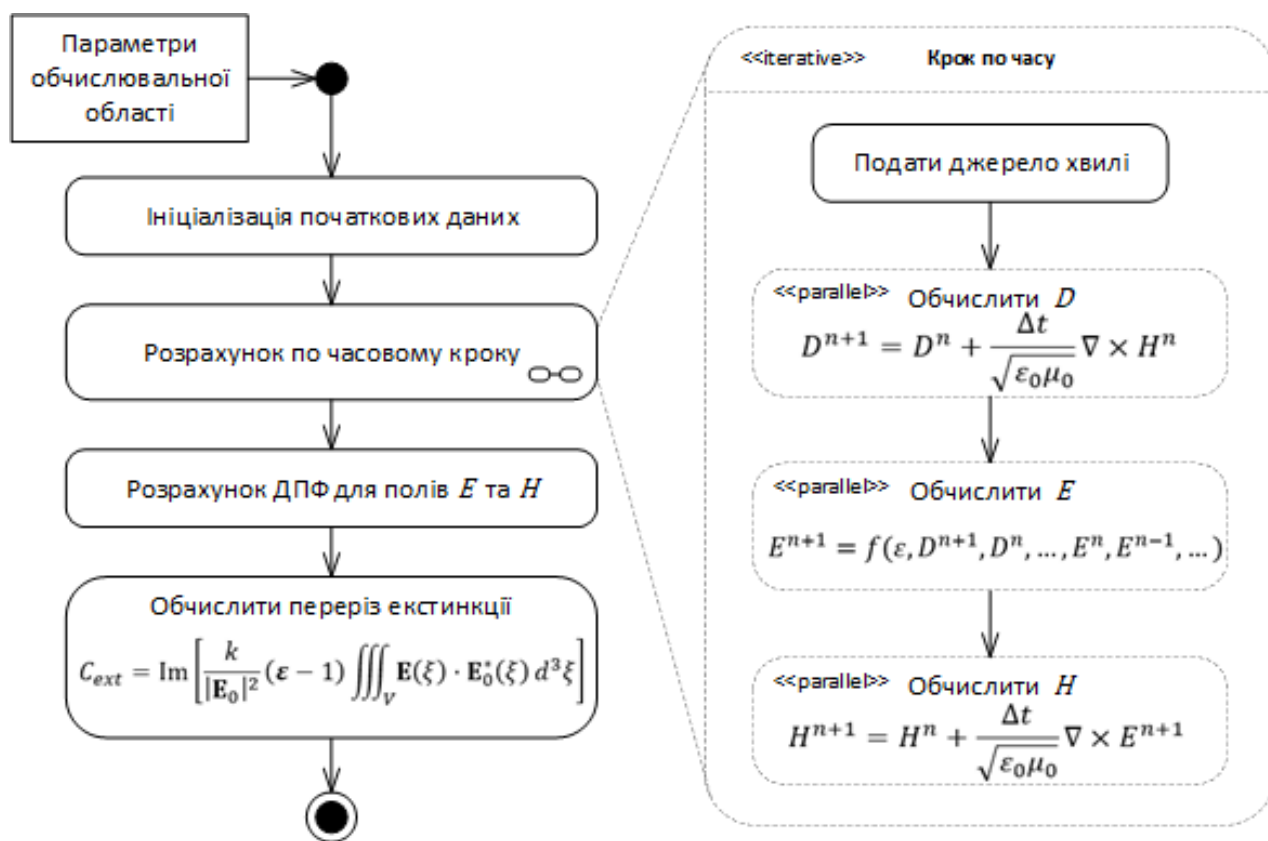


Рис. 3.2 Діаграма активності паралелізованого алгоритму FDTD.

Основні переваги цього методу лежать в декількох аспектах. По-перше, весь діапазон частот може бути отриманий лише одним розрахунком у часовій області. По-друге, простота явної числової схеми FDTD. Також у методі FDTD можна легко моделювати складні об'єкти. Нарешті, необхідна кількість оперативної пам'ять відносно менша, ніж та, яка використовується в інших чисельних методах, наприклад, у методі дискретних диполів.

3.2.2. Реалізація моделей дисперсних середовищ для методу FDTD

Матеріальні рівняння описують зв'язок електромагнітних полів у дисперсних середовищах. У частотній області цю залежність описують так:

$$D(\omega) = \varepsilon(\omega)E(\omega). \quad (3.24)$$

Так у методі FDTD розрахунок поширення хвилі проводиться у часовій області, а матеріальні рівняння описані як залежність від частоти, тому для врахування впливу діелектричної проникності матеріалу необхідно провести її зворотне Z-перетворення.

Z-перетворення це частковий випадок перетворення Лапласа у випадку

дискретизованої функції від часу, яке використовують для знаходження частотного зображення системи, у якому у багатьох випадках простіше знаходити розв'язки диференціальних та інтегральних рівнянь, ніж у вигляді рівнянь залежних від часової змінної. Зворотнє Z-перетворення - це перетворення частотного зображення у дискретизовану функцію від часу відповідно.

Розглянемо виведення виразу матеріального рівняння (3.24) для діелектричної проникності в моделі Друде за допомогою зворотного Z-перетворення [119]. Діелектрична проникність середовища, описаного за допомогою моделі Друде, має вигляд:

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega}. \quad (3.25)$$

Розклавши вираз на прості дроби, отримаємо наступне співвідношення:

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \frac{\omega_p^2 / \gamma}{j\omega} - \frac{\omega_p^2 / \gamma}{\gamma + j\omega}. \quad (3.26)$$

Запишемо цей вираз у Z-області шляхом переходу від частотного параметра $j\omega$ до параметра z за допомогою таблиці Z-перетворення [120]:

$$\varepsilon(z) = \frac{1}{\Delta t} + \frac{\omega_p^2 / \gamma}{1 - z^{-1}} - \frac{\omega_p^2 / \gamma}{1 - e^{-\gamma\Delta t} z^{-1}}. \quad (3.27)$$

Таблиця 2. Z-перетворення елементарних функцій.

Функція	Часова область	Частотна область	Z-область
Одиничний імпульс	$\delta[n]$	1	$1 / \Delta t$
Одинична функція	$u[n]$	$\frac{1}{j\omega}$	$\frac{1}{1 - z^{-1}}$
Експоненційне згасання	$e^{-\alpha\Delta t \cdot n} u[n]$	$\frac{1}{j\omega + \alpha}$	$\frac{1}{1 - e^{-\alpha\Delta t} z^{-1}}$

Вираз для матеріального рівняння у Z-області матиме вигляд:

$$D(z) = \varepsilon(z) \cdot E(z) \cdot \Delta t, \quad (3.28)$$

$$\begin{aligned}
D(z) &= E(z) + \frac{\omega_p^2 \Delta t}{\gamma} \left[\frac{1}{1-z^{-1}} - \frac{1}{1-e^{-\gamma \Delta t} z^{-1}} \right] E(z) \\
&= E(z) + \frac{\omega_p^2 \Delta t}{\gamma} \left[\frac{(1-e^{-\gamma \Delta t}) z^{-1}}{1-(1+e^{-\gamma \Delta t}) z^{-1} + e^{-\gamma \Delta t} z^{-2}} \right] E(z).
\end{aligned} \tag{3.29}$$

Проведемо наступну заміну змінних:

$$S(z) = \frac{\omega_p^2 \Delta t}{\gamma} \left[\frac{(1-e^{-\gamma \Delta t}) z^{-1}}{1-(1+e^{-\gamma \Delta t}) z^{-1} + e^{-\gamma \Delta t} z^{-2}} \right] E(z). \tag{3.30}$$

Розв'язати це рівняння відносно $E(z)$ можна так:

$$E(z) = D(z) - z^{-1} S(z), \tag{3.31}$$

$$S(z) = (1+e^{-\gamma \Delta t}) z^{-1} S(z) - e^{-\gamma \Delta t} z^{-2} S(z) + \frac{\omega_p^2 \Delta t}{\gamma} (1-e^{-\gamma \Delta t}) z^{-1} E(z). \tag{3.32}$$

Змінна z^{-1} описує зсув функції назад по часовому кроку на один крок дискретизації, z^{-2} на два і т.д. Відповідно до цього запишемо попереднє співвідношення у часовій області:

$$E^n = D^n - S^{n-1}, \tag{3.33}$$

$$S^n = (1+e^{-\gamma \Delta t}) S^{n-1} - e^{-\gamma \Delta t} S^{n-2} + \frac{\omega_p^2 \Delta t}{\gamma} (1-e^{-\gamma \Delta t}) E^{n-1}. \tag{3.34}$$

З отриманого виразу бачимо, що нам необхідно лише 2 додаткові змінні, щоб зберігати значення S на попередніх часових кроках $n-1$ та $n-2$.

3.2.3. Реалізація граничних умов ідеально узгоджених шарів (PML)

Можна визначити граничні умови щодо тангенціальної складової електричного поля E шляхом інтегрування електричного поля через замкнутий контур, який охоплює частину простору на межі двох середовищ. У загальному випадку, граничні умови на межі двох середовищ можна описати наступним чином :

$$n \cdot (D_1 - D_2) = \rho_s, \tag{3.35}$$

$$n \times (E_1 - E_2) = 0, \tag{3.36}$$

де ρ_s - поверхнева щільність заряду, n – вектор нормалі до поверхні межі.

Поглинаючі граничні умови допомагають позбутися необхідності враховувати відбивання падаючої та розсіяної хвилі від границь досліджуваної області. Для опису поглинаючих граничних умов приймемо, що заряд на межі області відсутній $\rho_s = 0$, і компоненти електромагнітного поля поза межами обчислювальної області рівні 0. Таким чином, сформульований математично поглинаючі граничні умови описуються наступним чином:

$$n \cdot D_1 = 0, \quad D_2 = 0, \quad (3.37)$$

$$n \times E_1 = 0, \quad E_2 = 0. \quad (3.38)$$

Одна з найбільш гнучких і ефективних реалізацій поглинаючих граничних умов - це ідеально узгоджені шари PML (perfectly matched layers), розроблена Беренгером [102]. Цю реалізацію використано для алгоритму методу FDTD враховуючи специфіку обчислювальної області та модельованих об'єктів, а саме те, що об'єкти ізолювані і знаходяться всередині області, а також простоту реалізації PML і невеликий розмір локальної межі (7-10 комірок сітки), необхідної для забезпечення умов поглинання на межі обчислювальної області.

Якщо хвиля поширюється в середовищі А і стикається з середовищем В, то коефіцієнт відбивання Γ залежить від хвильового опору η обох середовищ:

$$\Gamma = \frac{\eta_A - \eta_B}{\eta_A + \eta_B}, \quad (3.39)$$

$$\eta = \sqrt{\frac{\mu}{\varepsilon}}. \quad (3.40)$$

До цього часу ми вважали, що магнітна проникність μ стала. Якщо μ буде змінюватися залежно від діелектричної проникності ε так, що η буде залишатися постійною величиною, то в такому випадку Γ буде дорівнювати нулю, отже відбивання не буде.

Хвиля буде продовжувати рух в новому середовищі, отже це середовище повинне бути таким, щоб імпульс повністю загасав до того часу, як він досягне межі досліджуваної області. З огляду на це потрібно зробити величини

діелектричної та магнітної проникності ϵ та μ комплексними, оскільки уявна частина забезпечує поглинання.

Тепер можна сформулювати дві умови для побудови PML: хвильовий опір при проходженні з основного середовища в PML повинен бути сталою величиною і дорівнювати одиниці внаслідок нормалізації:

$$\eta_0 = \eta_m = \sqrt{\frac{\mu_{F_x}^*}{\epsilon_{F_x}^*}} = 1. \quad (3.41)$$

У напрямку, перпендикулярному до межі (наприклад, у напрямку x), відносна діелектрична проникність і відносна магнітна проникність повинна бути оберненою величиною до величин в інших напрямках ($m = x$ або $m = y$).

$$\epsilon_{F_x}^* = 1 / \epsilon_{F_y}^*, \quad (3.42)$$

$$\mu_{F_x}^* = 1 / \mu_{F_y}^*, \quad (3.43)$$

$$\epsilon_{F_m}^* = \epsilon_{F_m} + \frac{\sigma_{D_m}}{j\omega\epsilon_0}, \quad (3.44)$$

$$\mu_{F_m}^* = \mu_{F_m} + \frac{\sigma_{H_m}}{j\omega\mu_0}. \quad (3.45)$$

Вибір параметрів повинен задовольняти такі умови:

$$\epsilon_{F_m} = \mu_{F_m} = 1, \quad (3.46)$$

$$\frac{\sigma_{D_m}}{\epsilon_0} = \frac{\sigma_{H_m}}{\mu_0} = \frac{\sigma_D}{\epsilon_0}. \quad (3.47)$$

Підставивши ці вирази у рівняння хвильового опору, одержимо наступну рівність:

$$\eta_0 = \eta_m = \sqrt{\frac{\mu_{F_x}^*}{\epsilon_{F_x}^*}} = \sqrt{\frac{1 + \frac{\sigma(x)}{j\omega\epsilon_0}}{1 + \frac{\sigma(x)}{j\omega\epsilon_0}}} = 1. \quad (3.48)$$

Запишемо рівняння Максвелла (2.39) для розрахунку компоненти поля D_z в частотній області (через заміну операції диференціювання d / dt на множник $j\omega$)

і додамо штучні множники $\varepsilon_{F_z}^*$ та $\mu_{F_z}^*$ для кожного просторового напрямку:

$$j\omega D_z \cdot \varepsilon_{F_z}^*(x) \cdot \varepsilon_{F_z}^*(y) = c_0 \cdot \mu_{F_z}^*(z) \left(\frac{\partial H_y}{\partial x} - \frac{\partial H_x}{\partial y} \right) \quad (3.49)$$

Розписавши ці вирази за допомогою скінченних різниць і провівши заміну змінних $\varepsilon_{F_z}^*$ та $\mu_{F_z}^*$ на вирази з рівняння (3.48), отримаємо співвідношення:

$$\begin{aligned} j\omega \left(1 + \frac{\sigma_x(x)}{j\omega\varepsilon_0} \right) \left(1 + \frac{\sigma_y(y)}{j\omega\varepsilon_0} \right) D_z &= c_0 \left(1 + \frac{\sigma_z(z)}{j\omega\varepsilon_0} \right) \left(\frac{\partial H_y}{\partial x} - \frac{\partial H_x}{\partial y} \right) \\ &= c_0 \cdot \text{rot}H + c_0 \frac{\sigma_z(z)}{\varepsilon_0} \frac{1}{j\omega} \text{rot}H, \end{aligned} \quad (3.50)$$

де використано наступне позначення змінної $\text{rot}H$:

$$\text{rot}H = H_{y(i+1/2, j, k+1/2)}^n - H_{y(i-1/2, j, k+1/2)}^n - H_{x(i, j+1/2, k+1/2)}^n + H_{x(i, j-1/2, k+1/2)}^n. \quad (3.51)$$

Проведемо наступну заміну змінних:

$$I_{D_z} = \frac{1}{j\omega} \text{rot}H \quad (3.52)$$

За допомогою процедури Z-перетворення, описаної у попередньому пункті, перейдемо від частотної залежності (змінна $j\omega$) у часову область для рівняння (3.52):

$$I_{D_z(i, j, k+1/2)}^n = I_{D_z(i, j, k+1/2)}^{n-1} + \text{rot}H, \quad (3.53)$$

Проведемо аналогічне перетворення для виразу у лівій частині рівняння (3.50), і, з врахуванням описаних змінних, отримаємо наступний вираз для розрахунку компоненти поля D_z у наступний момент часового кроку:

$$\begin{aligned} D_{z(i, j, k+1/2)}^{n+1/2} &= gi3(i) \cdot gj3(j) \cdot D_{z(i, j, k+1/2)}^{n-1/2} \\ &+ gi2(i) \cdot gj2(j) \cdot \frac{1}{2} \left(\text{rot}H + gk1(k) \cdot I_{D_z(i, j, k+1/2)}^n \right). \end{aligned} \quad (3.54)$$

$$gi2(i) = \frac{1}{1 + \frac{\sigma_D(i) \cdot \Delta t}{2 \cdot \varepsilon_0}}, \quad gi3(i) = \frac{1 - \frac{\sigma_D(i) \cdot \Delta t}{2 \cdot \varepsilon_0}}{1 + \frac{\sigma_D(i) \cdot \Delta t}{2 \cdot \varepsilon_0}}, \quad (3.55)$$

$$gk1(k) = \frac{\sigma_D(k) \cdot \Delta t}{2 \cdot \epsilon_0} \quad (3.56)$$

Якщо провідність σ поступово збільшується при поширенні хвилі у граничній області PML, то поля D і H будуть послаблюватися. Для інших компонент полів D і H граничні умови виводяться аналогічно до формули (3.54).

3.2.4. Перетворення у дальню область та розрахунок оптичного відгуку

Для обчислення оптичного відгуку наночастинок та наноструктур потрібно здійснити перетворення електромагнітного поля з ближньої зони у дальню. У ближній зоні поле на відстані $r \leq \lambda / 6$ від розсіювача ще не має суттєвого плоскохвильового характеру, як наслідок цього, одна з складових поля набагато менша за іншу. У дальній зоні у електромагнітного поля уже виражені обидві складові і локально рівномірний розподіл напруженості електричного та магнітного поля в площинах, поперечних до напрямку поширення, тому у цій зоні обчислюються поверхнева густина енергії W_{ext} , W_{abs} та перерізи C_{ext} , C_{abs} екстинкції та поглинання відповідно.

Для розрахунку ближнього поля використано метод повного і розсіяного поля (total/scattered field) [102], який дає можливість моделювати нескінченно віддалене джерело плоскої хвилі. Метод заснований на лінійності рівнянь Максвелла і принципу суперпозиції. А саме, припускається, що повне поле E_{total} і H_{total} (те, яке вимірюється) зображується у вигляді суми:

$$E_{total} = E_{inc} + E_{scat}, \quad (3.57)$$

$$H_{total} = H_{inc} + H_{scat}, \quad (3.58)$$

E_{inc}, H_{inc} відповідають полю падаючої хвилі, які є відомими у всіх точках простору в будь-який момент часу. Це та хвиля, яка поширювалася б в просторі, якби в ньому не існувало ніяких інших тіл. E_{scat}, H_{scat} відповідають розсіяній хвилі, що представляє собою результат взаємодії падаючої хвилі з тілами (рис. 3.3). Значення розсіяної хвилі заздалегідь невідомо.

Різницеві рівняння FDTD можуть незалежно застосовуватися як для повного поля, так і для падаючого або розсіяного полів. Це дає змогу розбити

обчислювальну область на дві підобласті: область повного поля, в якій розраховується повне поле, і область розсіяного поля, в якій розраховується розсіяне поле.

Ці дві області розділяє віртуальна межа, яка служить для генерації плоскої хвилі в області повного поля. Різницеві рівняння, які використовуються для розрахунку компонент поля в прилеглих до цієї межі сіткових вузлах, відрізняються від загальних наявністю додаткових членів, в яких враховується значення поля падаючої хвилі. На межі з боку джерела значення поля падаючої хвилі додається до рівнянь, а з протилежного боку вилучається.

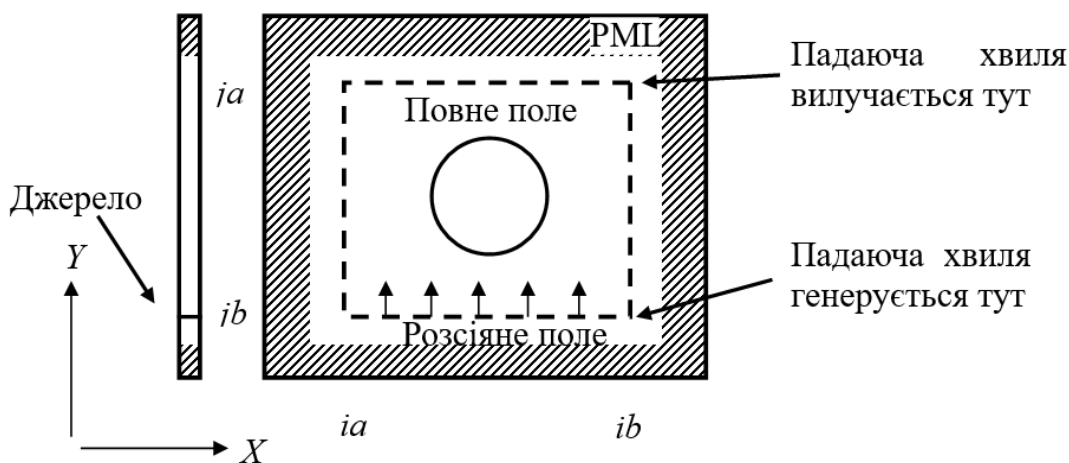


Рис. 3.3 Повне поле та розсіяне поле

Для тривимірної обчислювальної області розглянуто хвилю, що поширюється у просторі у напрямку Y по всій площині XZ (рис. 3.3). Для цього випадку використані наступні співвідношення, які додають у різницеву схему для врахування падаючої електромагнітної хвилі.

Значення D_y на межі $k = k_a$ і $k = k_b$:

$$D_y(i, j, k_a) = D_y(i, j, k_a) - \frac{1}{2} H_{x_{inc}}(j), \quad (3.59)$$

$$D_y(i, j, k_b) = D_y(i, j, k_b) + \frac{1}{2} H_{x_{inc}}(j). \quad (3.60)$$

Значення D_z на межі $j = j_a$ і $j = j_b$:

$$D_z(i, j_a, k) = D_z(i, j_a, k) + \frac{1}{2} H_{x_{inc}} \left(j_a - \frac{1}{2} \right), \quad (3.61)$$

$$D_z(i, j_b, k) = D_z(i, j_b, k) - \frac{1}{2} H_{x_{inc}} \left(j_b + \frac{1}{2} \right). \quad (3.62)$$

Значення H_x на межі $j = j_a$ і $j = j_b$:

$$H_x \left(i, j_a - \frac{1}{2}, k \right) = H_x \left(i, j_a - \frac{1}{2}, k \right) + \frac{1}{2} E_{z_{inc}}(j_a), \quad (3.63)$$

$$H_x \left(i, j_b + \frac{1}{2}, k \right) = H_x \left(i, j_b + \frac{1}{2}, k \right) - \frac{1}{2} E_{z_{inc}}(j_b), \quad (3.64)$$

Значення H_y на межі $i = i_a$ і $i = i_b$:

$$H_y \left(i_a - \frac{1}{2}, j, k \right) = H_y \left(i_a - \frac{1}{2}, j, k \right) - \frac{1}{2} E_{z_{inc}}(j), \quad (3.65)$$

$$H_y \left(i_b + \frac{1}{2}, j, k \right) = H_y \left(i_b + \frac{1}{2}, j, k \right) + \frac{1}{2} E_{z_{inc}}(j), \quad (3.66)$$

Значення компонентів повного поля E та H , визначені з рівнянь, наведених вище, відповідають значенню ближнього поля.

Як джерело падаючої електромагнітної хвилі можна взяти синусоїдальну хвилю певної частоти і розраховувати значення полів доки електромагнітне поле не досягне стаціонарного стану, та обчислити амплітуду та фазу у кожній точці середовища. Згідно з таким підходом потрібно повторювати обчислення для всіх частот, що становлять інтерес, що є досить ресурсомістким процесом.

Теорія систем стверджує, що можна отримати відгук на будь-яку частоту, якщо використати δ -імпульс як джерело електромагнітної хвилі. Таким імпульсом може бути гаусовий імпульс. Для того щоб уникнути чисельного згладжування і дисперсії, необхідно правильно вибрати ширину імпульсу і належним чином враховувати доступний частотний спектр, наданий імпульсом [75]. При цьому потрібно розраховувати поле аж доки імпульс не згасне (не покине обчислювальну область), і обчислити перетворення Фур'є [121] поля E .

Іншою проблемою є те, що значення поля E в кожний момент часу для всієї обчислюваної області необхідно зберігати в пам'яті для того, щоб після закінчення

ітерації розрахувати перетворення Фур'є.

$$E_{\text{Re}}(\omega) = \sum_{n=0}^T E(n\Delta t) \cdot \cos(\omega n\Delta t), \quad (3.67)$$

$$E_{\text{Im}}(\omega) = \sum_{n=0}^T E(n\Delta t) \cdot \sin(\omega n\Delta t). \quad (3.68)$$

Щоб уникнути значних затрат пам'яті використовують алгоритм дискретного перетворення Фур'є «на льоту». Суть його полягає у тому, що значення коефіцієнтів перетворення амплітуди E_{Re} і фази E_{Im} для частот, що представляють інтерес, обчислюються ітераційно на кожному часовому кроці алгоритму FDTD. Такий підхід для збереження коефіцієнтів перетворення є в даному випадку оптимальним за обсягами пам'яті, оскільки тільки два вектори (для амплітуди і фази) дискретного перетворення Фур'є необхідно зберігати в кожній точці обчислюваної області, і не потрібно зберігати всі попередні значення компонент полів в часі.

$$E_{\text{Re}}^n(\omega) = E_{\text{Re}}^{n-1}(\omega) + E(n\Delta t)\cos(\omega n\Delta t), \quad (3.69)$$

$$E_{\text{Im}}^n(\omega) = E_{\text{Im}}^{n-1}(\omega) + E(n\Delta t)\sin(\omega n\Delta t). \quad (3.70)$$

Як вже зазначалося раніше, переріз розсіювання, поглинання і екстинкції визначаються розсіяним дальнім полем. Тому потрібно перетворити частотну характеристику розсіювання частинки з ближнього поля в дальню зону. Для досягнення цієї мети існує загальний підхід до застосування методу скінченних різниць – це інтегрування по поверхні на основі принципу еквівалентності, який включає тангенціальні компоненти електричного і магнітного полів на поверхні частинки.

Коли розсіювач поглинаючий, пряма дискретизація основних рівнянь Максвелла для обчислення у ближньому полі буде вимагати складних обчислень у зв'язку з ненульовою уявною частиною діелектричної проникності (або показника заломлення) частинки. Крім того, перетворення ближнього поля в дальню зону при використанні операції інтегрування по поверхні має низку недоліків при поглинанні.

Для того, щоб обійти ці недоліки, використано метод для обчислення

ближнього поля і для перетворення ближнього поля в 3D просторі за наявності частинок, які поглинають світло, на основі електромагнітного перетворення, яке пов'язане з інтегруванням за об'ємом всередині частинок [75].

Розсіяне поле в дальній зоні пов'язане з внутрішнім полем наступним чином:

$$E^s(r)_{kr \rightarrow \infty} = \frac{k^2 \exp(ikr)}{4\pi r} (\varepsilon - 1) \iiint_V \{E(r') - \hat{r}[\hat{r} \cdot E(r')]\} e^{-ik\hat{r} \cdot r'} d^3 r', \quad (3.71)$$

де E - внутрішнє електричне поле всередині частинки. E^s є розсіянням у дальній зоні, ε - діелектрична проникність, k - хвильове число електромагнітної хвилі у вакуумі, і область інтегрування V є областю всередині частинки. Крім того, відповідно до принципу збереження енергії електромагнітного поля, переріз екстинкції і поглинання частинки можуть бути отримані, відповідно, за допомогою наступних рівнянь [9]:

$$C_{ext} = \text{Im} \left[\frac{k}{|E_{inc}|^2} (\varepsilon - 1) \iiint_V E(\xi) \cdot E_{inc}^*(\xi) d^3 \xi \right], \quad (3.72)$$

$$C_{abs} = \frac{k}{|E_{inc}|^2} \iiint_V \text{Im} \varepsilon(\xi) E(\xi) \cdot E^*(\xi) d^3 \xi, \quad (3.73)$$

де $E(\xi)$ - це повне електричне поле в точці визначеній вектором ξ , зірочка означає комплексно-спряжене число, а E_{inc} - значення падаючого електричного поля, $\text{Im} \varepsilon(\xi)$ - уявна частина комплексної діелектричної проникності.

Таким чином, отримано явні аналітичні формули для обчислення перерізів поглинання і екстинкції, які можуть використовуватися для наночастинок довільної форми з різними фізичними характеристиками.

3.2.5. Розпаралелення методу FDTD за допомогою бібліотеки TPL

Метод FDTD вимагає, щоб вся обчислювальна область була дискретизована, і сітка повинна бути достатньо гранульованою, щоб враховувати як найменшу довжину хвилі, так і найменшу геометричну характеристику моделі. В результаті, моделювання FDTD вимагає значних обчислювальних ресурсів як з точки зору пам'яті, так і часу виконання. Технології паралельної обробки [89] широко застосовуються для FDTD для прискорення моделювання.

У алгоритмі методу FDTD на кожному часовому кроці з використанням комірки Y_i (див. рис. 3.4(a)) для того, щоб обчислити значення компонентів поля певної комірки, потрібні значення полів цієї комірки та сусідніх комірок на попередньому часовому кроці. У більш загальних випадках, коли використовується дискретизація більш високого порядку або нелінійні хвильові рівняння (такі як рівняння Друде для металів), обчислення може вимагати значень поля з кількох попередніх часових кроків. Незалежно від складності хвильових рівнянь, FDTD гарантує, що кожне оновлення клітинки не залежить від своїх сусідів у поточному часовому кроці.

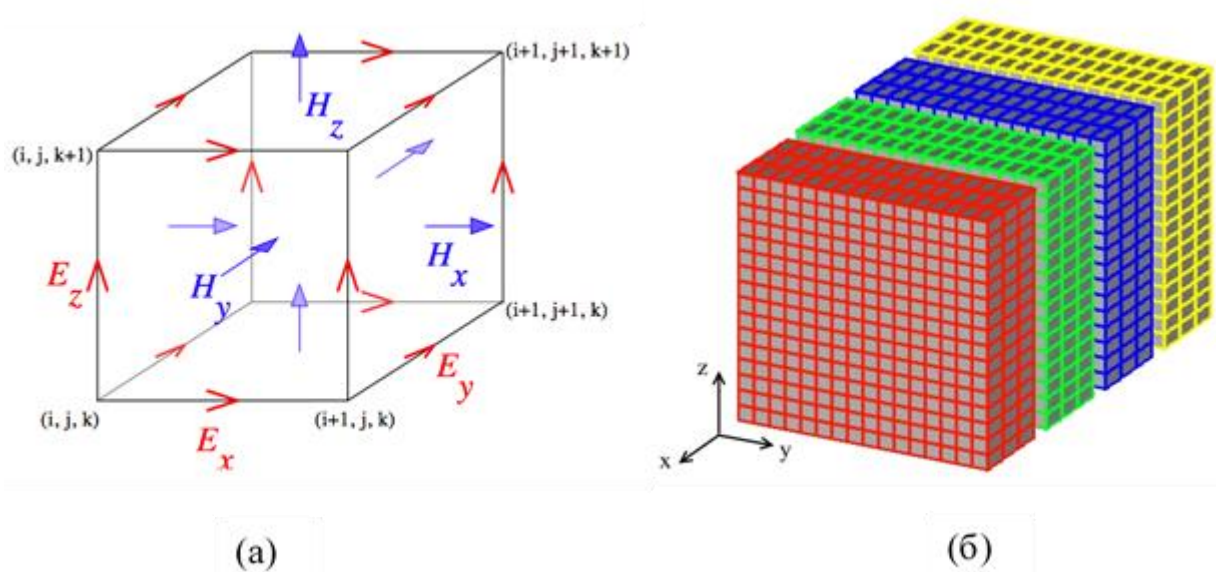


Рис. 3.4 (а) Yee-комірка з розподілом компонентів векторів електричного та магнітного поля; (б) 1D-приклад розкладання домену в напрямку X , використовуючи 4 процесори.

Виходячи з проведених досліджень, запропоновано схему розпаралелення алгоритму FDTD, при якій дискретизована сітка обчислювальної області розбивається на суміжні субдомени, що не перекриваються. Обчислювальний простір можна розділити на частини по трьох напрямках, і, у цьому випадку, кожен процесор в паралельній системі може обчислювати наступні значення компонент полів на основі значень в одному субдомени. Конфігурація, яка розбиває усю обчислювальну сітку в напрямку x , показана на рисунку 3.4 (б).

Виходячи з особливостей алгоритму FDTD маємо справу з обчислювальним

доменом, представленим у вигляді багатовимірних масивів даних. На кожному етапі ми повинні оновлювати поля на основі різницевої схеми методу FDTD, тому найбільш відповідною моделлю для FDTD є паралельна модель даних [122]. Основна перевага паралельної моделі даних полягає в тому, що інтенсивність паралелізму даних зростає при збільшенні обсягу даних, що дає можливість використовувати більше процесорів для вирішення складніших проблем.

Алгоритм FDTD вимагає невеликого обсягу доступу до спільної пам'яті при паралельному застосуванні [90]. На багатоядерній процесорній системі цей доступ можна забезпечити у дуже короткий час, оскільки кожне ядро має прямий доступ до однієї і тієї ж пам'яті.

Також алгоритм не потребує використання синхронізаційних механізмів, так як схема алгоритму не вимагає зчитування і запису в сусідні комірки даних. Це надає велику перевагу при виконанні паралельних обчислень на системі зі спільною пам'яттю [123] на противагу системі з розподіленою пам'яттю.

Для впровадження паралелізму у алгоритм FDTD були використані бібліотеки платформи .NET. У платформі .NET Framework починаючи з версії 4.0 представлена нова бібліотека розпаралелення завдань (TPL – task parallel library), яка базується на концепції високого рівня – завдання (Task). Також платформа .NET і бібліотека TPL використовує бібліотеку Threading, яка містить конструкції синхронізації низького рівня для створення паралельних програм: Thread - це основний клас для здійснення одночасних обчислень, а ThreadPool дозволяє ефективно повторно використовувати потоки [124].

Завдання Task являє собою одну операцію, яка зазвичай виконується асинхронно. Використання завдань замість звичайних низькорівневих потоків операційної системи має багато переваг - завдання є більш ефективними, вони також абстрагуються від основного апаратного забезпечення та конкретного планувальника потоків операційної системи.

У порівнянні з іншими паралельними бібліотеками, TPL має багато переваг: легко налагоджувати код і обробляти виключні ситуації, бібліотека має багато примітивів синхронізації і налаштувань паралелізму. Недоліком цієї бібліотеки є

необхідність внести зміни у код програми для застосування паралельного виконання [125].

Виходячи з особливостей алгоритму FDTD, особливо того, що обчислювальний домен є сукупністю багатовимірних масивів і потребує великої кількості звернень до спільної пам'яті, то використання бібліотеки TPL є ефективним [126].

Нижче буде проведено розрахунок ефективності паралельного алгоритму FDTD на прикладі реального обсягу даних і параметрів швидкодії конкретного процесора. Дана методика може бути легко застосована для обчислень ефективності з іншим набором вхідних параметрів.

Для аналізу паралельної продуктивності програми використовуються показники прискорення - відношення часу, необхідного для виконання задачі послідовним алгоритмом, до часу, який потрібний на виконання для паралельної версії тієї самої задачі. Ми використаємо відоме співвідношення Амдаля [127] для оцінки теоретичного прискорення розробленого алгоритму FDTD.

Відповідно до закону Амдаля, оцінюваний приріст у покращеній послідовній програмі, де частина була пришвидшена до p разів (через обробку на p -ядрах) обмежується нерівністю:

$$S_{max} \leq \frac{p}{1 + f(p-1)}, \quad (3.74)$$

де f - частка часу, витраченого на виконання послідовної частини програми (частини, яку неможливо розпаралелити), до загального часу, витраченого на виконання не покращеного алгоритму програми.

Схема розробленого паралельного алгоритму FDTD з використанням TPL показана на рис. 3.2. Три паралельні цикли, представлені в алгоритмі розрахунку значень електричного поля на основі сусідніх магнітних полів, і навпаки. Кожна ітерація виконує щонайменше один електричний, а потім один магнітний розрахунок відповідно до вимог домену FDTD, але сусідні значення залишаються тими самими в межах паралельного циклу.

Недоліком такого обчислення є проміжки часу, коли потрібно дочекатися

виконання всіх завдань, перш ніж перейти до наступного паралельного циклу, що може зайняти багато часу, особливо якщо домени розподілені неоднорідно, тобто час виконання завдання у доменах суттєво відрізняється.

Основною перевагою цієї версії паралельного алгоритму є відсутність необхідності використання примітивів синхронізації та очікування доступу до значень поля у пам'яті під час виконання одної гілки паралельного циклу, так як використовується модель обчислень зі спільною пам'яттю.

На рисунку 3.5 показано оцінку прискорення, розраховане за законом Амдала і фактичним прискоренням паралелізованого алгоритму FDTD за допомогою паралельної бібліотеки завдань.

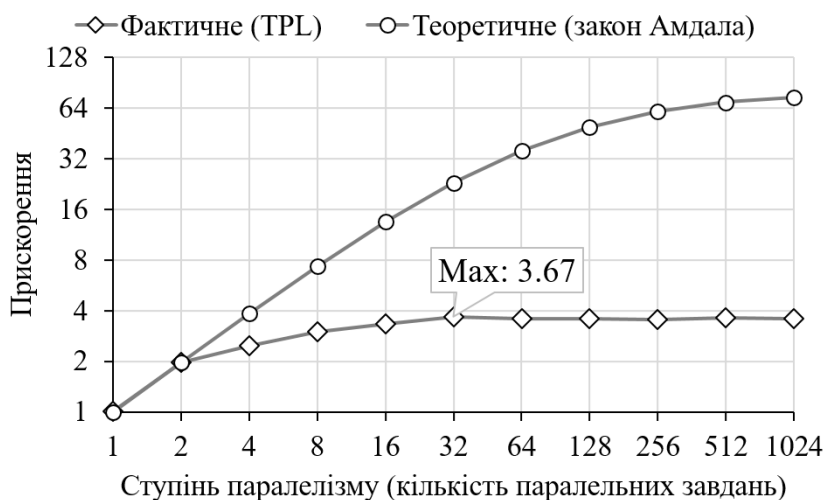


Рис. 3.5 Порівняння обчисленого та фактичного прискорення алгоритму FDTD.

Фактичне прискорення алгоритму FDTD обчислюється з експериментальних даних як відношення усередненого значення часу, витраченого на виконання програми без розпаралелення, до усередненого часу розпаралеленої програми [128]. Експеримент проводився 20 разів для наступних параметрів програми: розмір задачі для моделювання включав 100 часових кроків, розмір обчислювального простору $50 \times 50 \times 50$ клітинок та 100 довжин хвиль для розрахунку спектрів. Експеримент проводився на процесорі Intel® Core™ i5-4590 з чотирма ядрами без HyperThreading.

Фактичне прискорення рівне значенню теоретичного при ступені паралелізму $S = 2$. Наступні значення фактичного прискорення відрізняються від

теоретичного і продовжують збільшуватися до максимального значення 3,67 при $S = 32$ завдання. Подальше збільшення ступеня паралелізму не призводить до збільшення прискорення.

Різниця між оціночним та фактичним прискоренням може пояснюватися:

- обмеженнями закону Амдаля, особливо часом на виконання операцій зв'язку та очікування;
- неоднорідним обчисленням в 3D-сітці – куля знаходилася всередині обчислювальної області, отже центральні комірки розраховувалися повільніше, ніж граничні;
- граничною кількістю ядер (4 ядра процесора для експерименту);
- продуктивністю пам'яті (наприклад, читанням і запису з загальних масивів, автоматичне збирання сміття) та ін.

Не зважаючи на апаратне обмеження при розрахунку фактичного прискорення (4 ядра процесора), можна побачити, що максимум прискорення настає при ступені паралелізму 32 паралельних завдання. Тобто, максимальне прискорення цієї реалізації паралельного алгоритму у 8 разів більше ніж кількість обчислювальних ядер або процесорів, які можна використати. Це можна пояснити ефективним плануванням роботи потоків операційної системи у бібліотеці TPL, що дає змогу обчислити в середньому більше комірок пам'яті у алгоритмі на одному потоці.

3.3. Алгоритми і програми генерування об'єктів досліджень

В останні роки вплив геометрії та морфології на оптичні властивості наночастинок металу був активним напрямом досліджень. У експериментальних зразках здебільшого присутні наночастинок неправильної форми, відмінної від сфери, а також нанокompозити складної будови з неоднорідною структурою.

Для числового моделювання у електродинаміці наноб'єкти і нанокompозити складної форми можна апроксимувати кубічною сіткою, або описати набором простіших об'єктів, яким надаються оптичні властивості матеріалу. Після такого опису можна застосовувати методи DDA та FDTD для розрахунку оптичного відгуку в складних системах.

Але ця задача опису об'єктів не є тривіальною, тому що, окрім складності процедури апроксимації сіткою, є проблема створення представлення такого об'єкту. Через наномасштаб об'єктів, що досліджуються, часто описом таких об'єктів є двовимірне SEM або TEM зображення частини об'єкту. Також на заводі стає дороговизна і складність експериментального створення нанокомпозиту для досліджень. Тому постає необхідність створення тривимірних комп'ютерних моделей і представлень об'єктів і композитів.

Для вирішення задачі генерування вхідних даних у цій роботі було розроблено алгоритми і програми, які дають змогу створити 3D представлення об'єктів дослідження, таких як частинки складної форми і будови, фрактальні кластери та метал-діелектричні композити з фрактальною структурою, а також підготувати дані про ці об'єкти у вигляді, який необхідний для подальшого розрахунку оптичних спектрів та локальних полів методами DDA та FDTD.

3.3.1. Генерування сіток. Реалізація тіл довільної форми

Генерування сітки є важливим етапом попередньої обробки для обчислювальних методів електромагнетизму, таких як метод дискретних диполів чи FDTD. Через складність вирішення диференціальних аналогів для складних геометричних форм, сітки використовуються для створення дискретизованих представлень складних фізичних об'єктів та середовищ.

Генерування сітки [129] відноситься до процесу розбиття простору на набір менших елементів. Частинки, як правило, задаються як поверхні що обмежують частину простору, який може бути заповнений суцільними елементами, в найпростішому випадку, пікселями для двовимірного простору або вокселями, коли простір є тривимірним. Воксель – це найменша одиниця об'єму в обчислювальній області, що характеризується числовими значеннями, такими як тип матеріалу, оптичні константи, порожній простір (вакуум) і т. д. Зв'язаний набір вокселів однакового типу являє собою фізичний об'єкт.

Незважаючи на те, що існує безліч методів дискретизації, мало які з них призначені для обробки геометричних об'єктів на основі вокселів. Інструменти формування сітки повинні відповідати вимогам щодо моделювання складних

геометрій:

- Графічний інтерфейс для створення 3D об'єктів складної форми.
- Імпорт готових 3D об'єктів, створених у інших 3D редакторах.
- Дискретизація об'єктів, заданих описом їх поверхні.
- Можливість задати властивості матеріалу для об'єкта.
- Зміна роздільної здатності сітки (розмір вокселів).
- Візуалізація обчислювальної сітки та об'єктів.
- Експорт об'єктів і обчислювальної сітки у файл.

Пакет Blender [130] з набором розширень відповідає попереднім вимогам і використовується для створення та дискретизації наночастинок різної форми та розмірів. Також програма дає змогу створювати об'єкти з отворами та частинки покриті оболонками.

Пакет Blender – це програмний пакет, який складається з кількох інструментів, які об'єднуються разом, щоб виконувати генерацію сітки. Основним інструментом є програма Blender [131] – це безкоштовний інструмент із відкритим вихідним кодом, що забезпечує розширюваність графічного інтерфейсу за допомогою надбудов, написаних на мові програмування Python. Програма Blender дозволяє нам створювати 3D моделі наночастинок довільної форми. Також ця програма має безліч налаштувань і підтримує імпортування моделей різноманітних 3D форматів, які користуються популярністю серед інших 3D редакторів. Таким чином Blender надає можливість використовувати вже існуючі 3D моделі, які могли бути створені в результаті експерименту та аналізу існуючих нанокompозитів чи наноструктур.

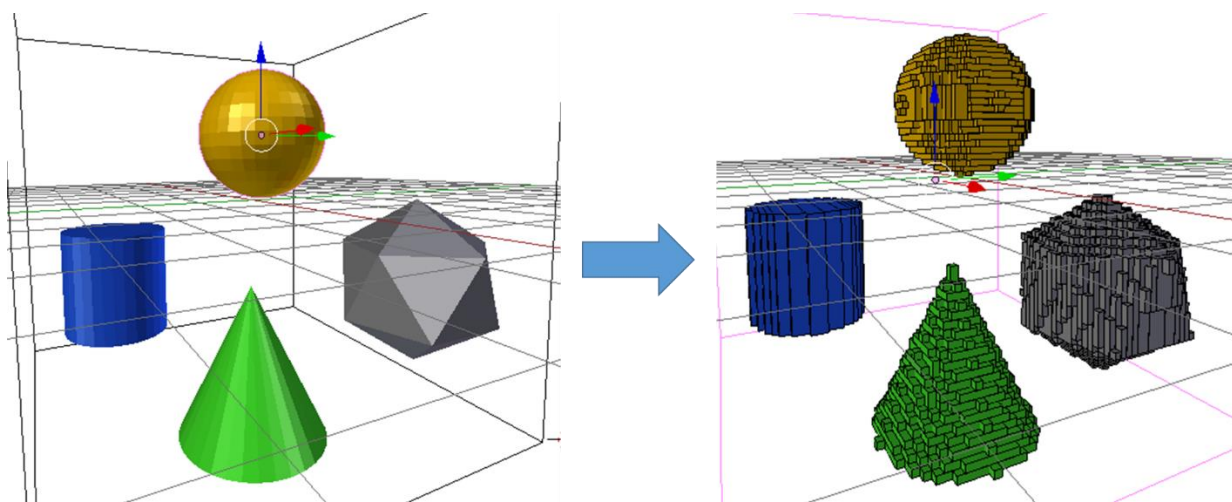


Рис. 3.6. Вигляд обчислювальної області і об'єктів до та після дискретизації за допомогою пакету Blender.

Також основною перевагою програми є можливість візуалізації дискретизованих об'єктів і, як результат, валідації коефіцієнту дискретизації. Так як ми маємо справу з частинками неправильної форми, важливо знати, чи всі значущі нерівності частинки зберігаються після процесу дискретизації. При неправильному коефіцієнту дискретизації може спотворюватися сама форма частинки, наприклад, еліпсоїдальна форма може деформуватися у паралелепіпед. Також залежно від розміру частинки і кроку дискретизації може виникати сходишковий ефект (рис. 3.7), який при обчисленнях може сильно впливати на результат. Тому візуалізація цього сходишкового ефекту дає нам можливість скоректувати параметри моделювання, і, як наслідок, покращити точність результатів.

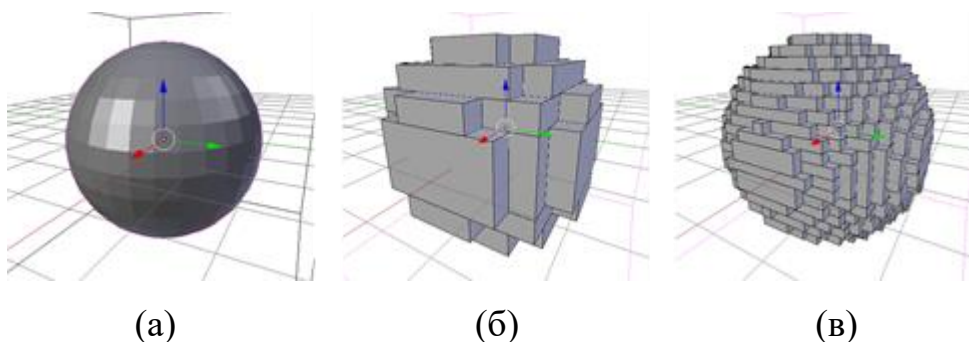


Рис. 3.7. Воксельна сітка, сформована для сфери радіуса 6 нм (а) з розміром сторони вокселя (б) 0,7 нм та (в) 0,3 нм

Модифікатор Remesh – стандартний пакет Blender, використаний для

створення прямокутних сіток. Його алгоритм базується на статті «Подвійний контур даних Ерміта» [132].

Плагін BlenderFDS [133] – пакет Blender для попередньої обробки і створення вихідних даних для програми Fire Dynamics Simulator (FDS). Використовується для дискретизації об'єктів на основі вокселів, встановлення властивостей матеріалу для кожного вокселя та експорту результатів. використовуються для створення сіток і для вокселів встановлюють властивості матеріалу. Плагін експортує дані у зручному текстовому форматі, який зрозумілий людині, на відміну від інших форматів, де у бітовій формі закодовані дані, які доступні для зчитування тільки комп'ютером.

Таким чином ми маємо можливість сформувати фігури довільної форми та різні комбінації фігур у просторі та підготувати вихідні дані для моделювання частинок та ансамблів методами електродинаміки [134].

За допомогою описаного вище програмного пакету для генерування сіток було дискретизовано правильні многогранники для подальшого моделювання спектрів їх екстинкції методами DDA та FDTD (рис. 3.8).

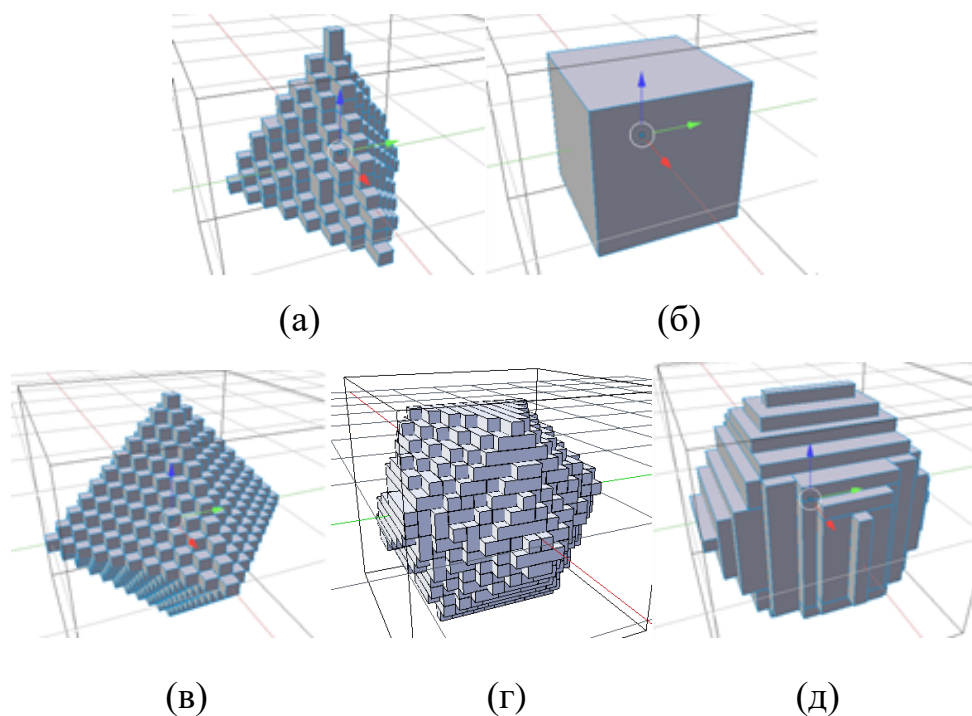


Рис. 3.8 Дискретизоване зображення правильних багатогранників: (а) тетраедр, (б) куб, (в) октаедр, (г) ікосаедр, (д) додекаедр.

3.3.2. Моделювання росту фрактальних кластерів

Для моделювання росту фрактальних кластерів розроблено програми за алгоритмами «частинка–кластер» [109,110] та «кластер–кластер» [108,111]. Програми написані мовою C++ з використанням технології OpenGL для відображення створеного кластеру. Моделювання росту агрегату відбувалося у двох- або тривимірному просторі та, залежно від вибраного методу росту, на дискретній сітці або у неперервному просторі. Програма дає змогу генерувати як моно-, так і полідисперсні кластери.

Найбільш широко використовують модель росту «частинка-кластер», яка реалізується на основі методу агрегації, обмеженої дифузіїю (АОД) [109,135]. Він полягає у тому, що ріст фракталу відбувається приєднанням до зародка частинки, що випадково блукає у просторі. Алгоритм методу АОД складається з таких кроків:

1. Створюється зародок, яким виступає нерухома частинка у просторі.
2. У деякому околі r_0 від положення зародка випадковим чином розміщується нова частинка.
3. Створена частинка випадковим чином здійснює свій рух у просторі – так зване блукання. Під час блукання частинка переміщується на один крок по сітці у напрямку, вибраному випадковим чином.
4. Якщо частинка віддаляється на значну відстань від зародка, то вона виключається з розрахунку і створюється нова частинка. Зазвичай ця гранична відстань обирається як $3r_0$. Така процедура дає змогу позбутись сильно віддалених частинок, ймовірність повернення яких до зародка є малою.
5. У випадку контакту частинки зі зародком, частинка нерухомо приєднується до нього, утворюючи кластер з радіусом r_{max} .
6. Після цього створюється нова блукаюча частинка в околі r_0 , причому $r_0 > r_{max}$.

Інша модель агрегації кластера, яка називається «кластер-кластер» агрегація [108,109] допускає рух усіх частинок. Ця модель дає змогу досягти меншої

фрактальної розмірності ніж АОД. Алгоритм росту полягає у наступному:

1. На початковій стадії утворення фракталу, об'єм простору випадково заповнюється наночастинками сферичної форми.
2. Після цього відбувається випадкове блукання частинок.
3. При контакті частинки жорстко об'єднуються та продовжують свій рух разом.
4. Оскільки простір є обмежений, то на його краях накладаються граничні умови: при виході частинки за межі визначеного простору з протилежної сторони з'являється тотожна частинка.
5. Агрегація відбувається до утворення єдиного кластера.

Для моделі кластер-кластер встановлено, що фрактальна розмірність кластерів залежить від початкової концентрації частинок і не залежить від їхнього розміру та швидкості [109].

Вхідними параметрами для розробленої програми є кількість частинок та їхній розподіл за розмірами. Додатковим вхідним параметром для моделі «кластер-кластер» є розміри простору, у якому відбувається агрегація фракталу та ступінь заповнення об'єму частинками. Вихідними даними є положення частинок та їхній радіус. Приклади отриманих фрактальних кластерів з допомогою моделей «кластер-кластер» та «частинка-кластер» представлений на рис. 3.9.

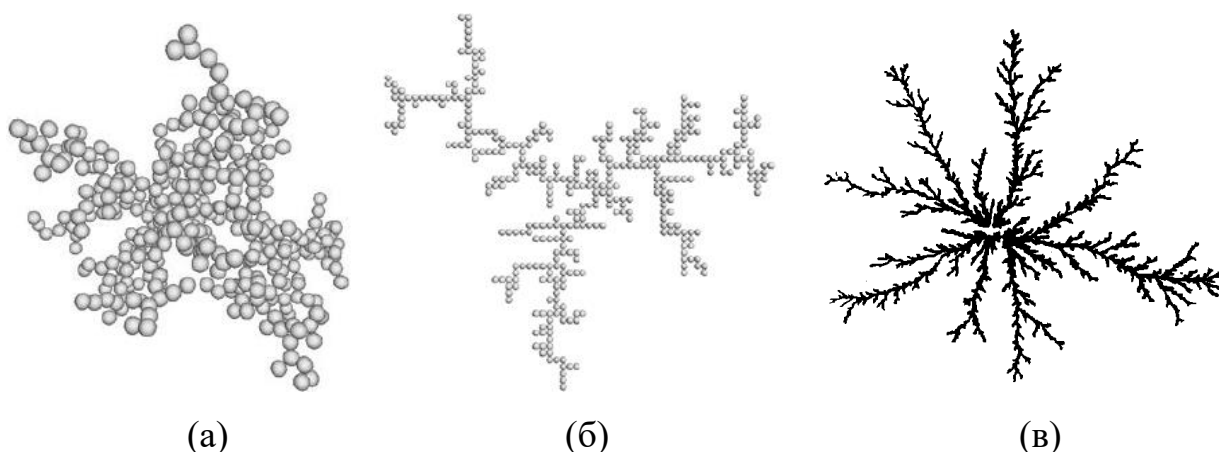


Рис. 3.9. (а) Згенерований 3-мірний фрактальний кластер за алгоритмом «кластер-кластер» у неперервному просторі; (б) Згенерований 2-мірний фрактальний кластер з алгоритмом АОД на дискретній сітці; (в) Фрактальний кластер, сформований при виділенні цинку на поверхні в процесі електролізу.

Для двомірного фракталу на дискретній сітці (рис. 3.9 (б)) у певних напрямках є довгі прямі ланцюжки сфер, як наслідок, спектр екстинкції буде спотворений вкладом внутрішньої структури фрактального кластера. Тому, для більш адекватного відображення реальних структур, утворення фрактальних агрегатів обох моделей росту краще проводити у неперервному тривимірному просторі.

Обчислені за формулою (2.64) фрактальна розмірність для кластерів з 1000 частинок для моделі «кластер-кластер» рівна $D = 1,87$ і для моделі «частинка-кластер» рівна $D = 2,22$.

3.3.3. Моделювання метал-діелектричних нанокомпозитів методом Монте-Карло

Для генерування наноструктурованих плівок за ітераційним алгоритмом Монте-Карло було розроблено програму мовою C# з використанням бібліотеки тривимірної графіки платформи WPF для відображення створеної плівки.

Використано ітераційний метод Монте-Карло для заповнення тривимірного простору наночастинками срібла [136]. На кожній ітерації наступні кроки виконуються для всіх вокселів:

1. Проводиться перевірка, чи воксель незаповнений, та чи він межує з підкладною або з попередньо заповненим вокселем. Заповнені вокселі, а також ті, для яких не виконується перевірка суміжності, пропускаються.

2. Кожному незаповненому вокселю присвоюється випадкове число r , вибране за рівномірним розподілом в межах $[0, 1]$.

3. Якщо воксель межує з підкладкою і виконується умова $r \leq P_g$, то цей воксель позначається як заповнений. Параметр P_g визначається як ймовірність того, що срібна частинка осяде на підкладку.

$$P_g = Ge^{-\eta}, \quad (3.75)$$

4. Якщо воксель межує з хоча б одним заповненим вокселем, то у випадку виконання умови $r \leq P_s$ воксель позначається як заповнений. Параметр P_s визначається як ймовірність того, що срібна частинка прикріпиться на острівцець, і

залежить від кількості суміжних заповнених вокселів f :

$$P_s = Sfe^{-\gamma t}. \quad (3.76)$$

Вхідними параметрами для програми є w і l – ширина і довжина плівки у вокселях, кількість ітерації (або максимальна висота плівки h_{max}). Вихідними параметрами є позиції заповнених вокселів.

Параметри G , S , γ визначаються з аналізу реальних АСМ зображень наноструктурованих плівок срібла. Ці параметри визначатимуть коефіцієнт заповнення згенерованої плівки. Для моделювання використовувалися коефіцієнти $G = 6,8 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, $S = 5,2 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$, $\gamma = 3,3 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ [137].

Для дослідження оптичних відгуків було згенеровано плівки розміром 200×200 комірок з різним коефіцієнтом наплення та обчислено шорсткість плівки як середнє квадратичне відхилення висоти плівки в кожній точці від середньої товщини плівки (рис. 3.10).

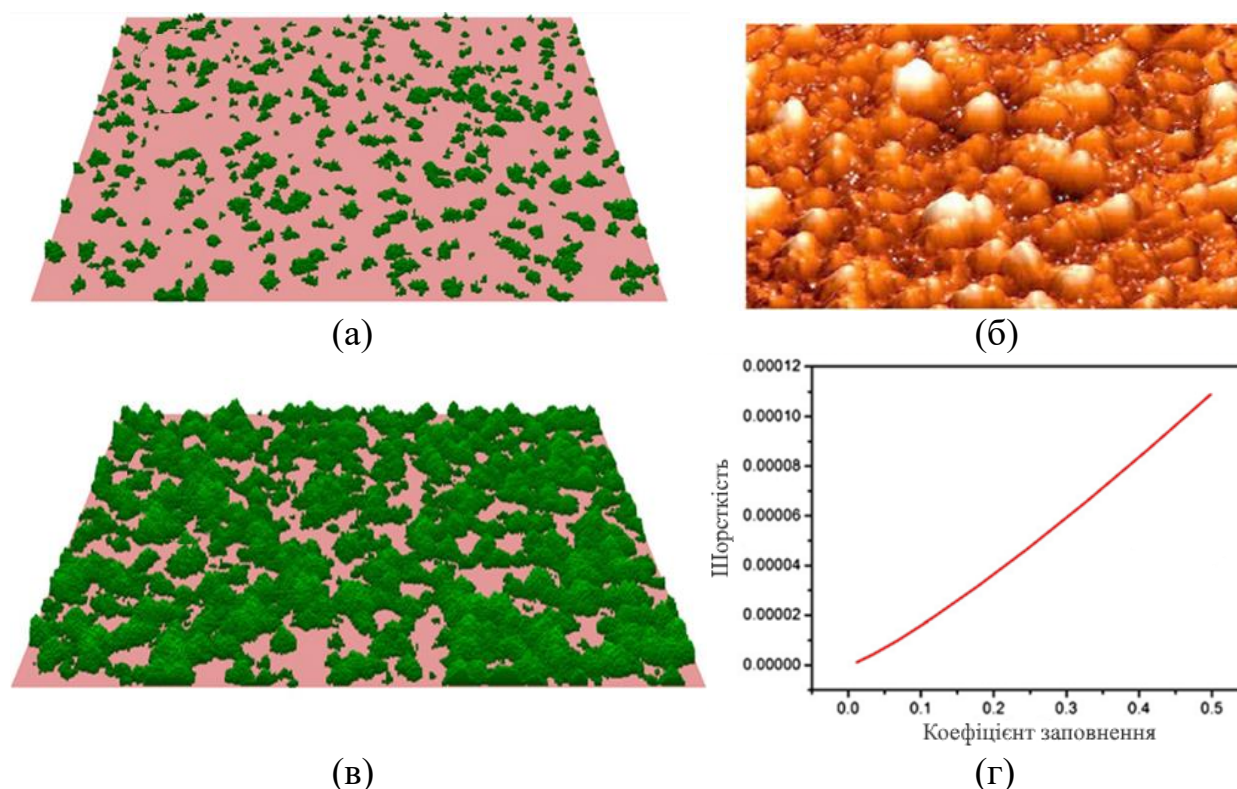


Рис. 3.10. Згенеровані 3D плівки (а) коефіцієнт заповнення 0,15, (в) коефіцієнт заповнення 0,55; (б) Зображення АСМ морфології реальної наноструктурованої срібної плівки; (г) залежність шорсткості плівки від коефіцієнту заповнення.

3.4. Характеристика обчислювально-вимірювального комплексу «Наноплазмоніка»

Якщо порівнювати існуючі програми для розв'язку задач електродинаміки, в основному вони реалізують лише один метод моделювання. Також більшість цих програм існують у вигляді або відкритого некомпільованого імперативного коду мовами нижчого рівня, або готової консольної програми з обмеженим набором вхідних параметрів, або є платним програмним забезпеченням.

Основним завданням при розробці комплексу «Наноплазмоніка»¹ є об'єднання різних методів розрахунку спектрів екстинкції в межах однієї програми для моделювання поширення електромагнітної хвилі та знаходження оптичних властивостей наночастинок і композитів, а також порівняння змодельованих результатів із експериментально виміряними за допомогою підключених до комплексу пристроїв [138].

3.4.1. Загальна архітектура програмного комплексу

На рис. 3.11 зображена загальна архітектура програмно-апаратного комплексу «Наноплазмоніка». У загальному комплекс складається обчислювальної (програмної) та вимірювальної (апаратної) частин. Обчислювальна частина є автономною і може використовуватися для розв'язання широкого класу прямих і обернених задач наноплазмоніки.

Основне завдання обчислювальної частини полягає у програмному моделюванні нанокompозитів та їх оптичних відгуків. Обчислювальна частина складається з наборів мікросервісів і бібліотек, які надають можливість розширювати функціональність алгоритмів методів чи додавати нові методи, застосовувати нові формати вхідних і вихідних даних, використовувати різноманітні бази для оптичних параметрів матеріалів, впроваджувати методи

¹ Вихідний код знаходиться у вільному доступі на хмарному сервісі GitHub – сервісі-сховищі для спільної розробки програмного забезпечення [161]

розпаралелення обчислень та ін.

Вимірювальна частина системи містить інтерфейси до фактичних пристроїв, які використовуються для проведення вимірювань та отримання оптичних відгуків реальних нанокompatитів. Таке програмне забезпечення часто називають проміжним, оскільки вони поєднують апаратні пристрої та програмні засоби для чисельних обчислень та інтерпретації результатів.

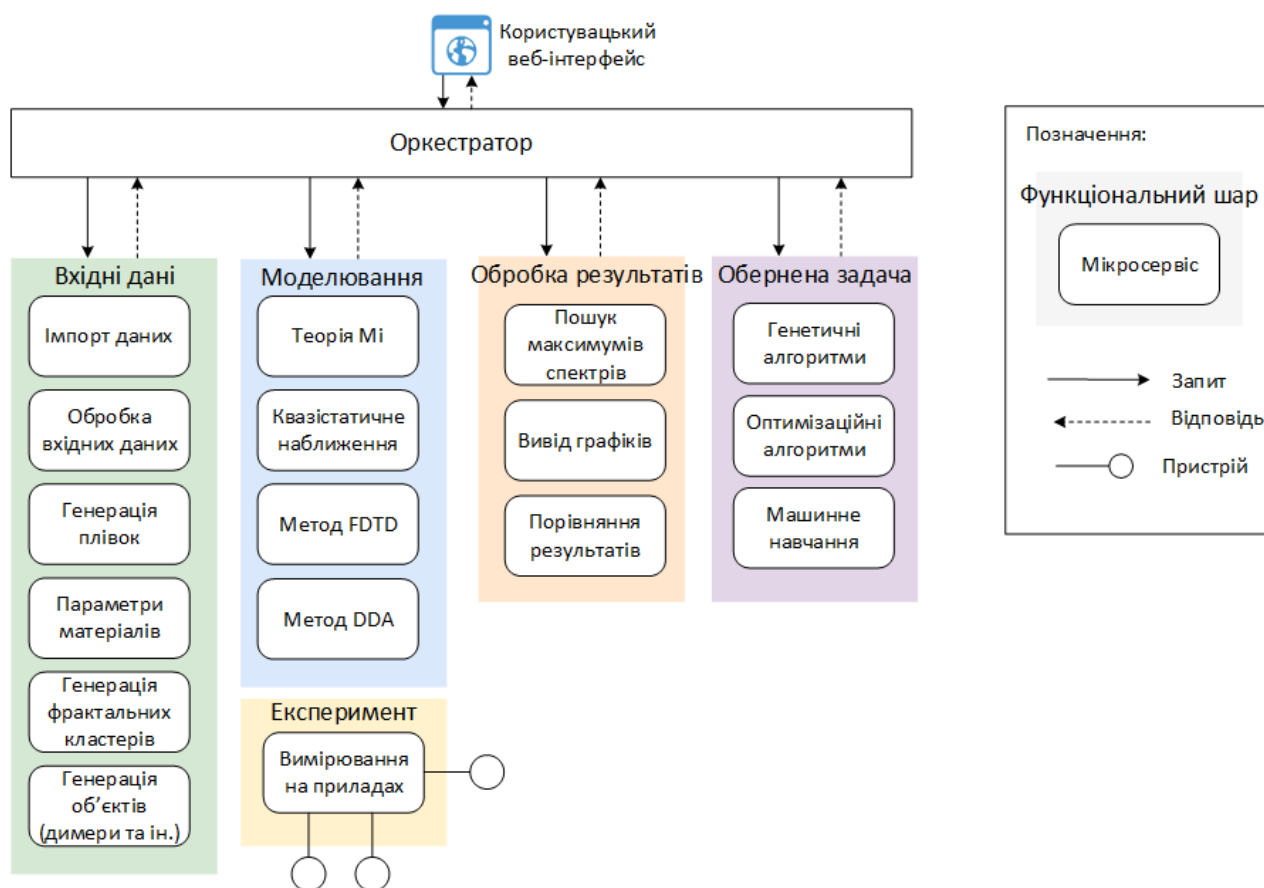


Рис. 3.11. Архітектурна діаграма програмно-апаратного комплексу «Наноплазмоніка».

Комплекс побудований на принципах мікросервісної архітектури [139]. Кожен мікросервіс - це окремий модуль, який призначений для: (1) виконання набору завдань на основі вхідних даних, (2) повернення результатів. Такий модуль може мати окреме сховище даних, бути розміщений на окремому хмарному сервері тощо. Мікросервісна архітектура надає можливість впровадити в програмний комплекс нову функціональність у вигляді мікросервісів без істотних змін існуючої функціональності, що важливо для даної системи, оскільки вчені можуть розробляти нові методи моделювання, експериментів та обробки даних, і

швидко інтегрувати їх разом з існуючими методами для проведення досліджень.

Мікросервіси спроектовані таким чином, щоб один мікросервіс використовувався для виконання однієї функціональності, яка вимагає певної кількості ресурсів, встановлення залежностей і додаткових бібліотек, або налаштування середовища. Наприклад, мікросервіс методу дискретних диполів (DDA) вимагає більше ресурсів пам'яті та CPU для паралелізації, а мікросервіс імпорту даних вимагає підключення і налаштування сховища даних.

Взаємодія з кінцевими користувачами відбувається через користувацький інтерфейс (UI), який у цій системі представлений у вигляді веб-програми, написаної з допомогою технології ASP.NET Core [140]. Модуль користувацького інтерфейсу, в свою чергу, зв'язується не безпосередньо з мікросервісом, а з сервісом-оркестратором. Оркестратор організовує потоки даних між іншими мікросервісами таким чином, що жодна з них нічого не знає про внутрішню структуру або вхідні та вихідні інтерфейси інших мікросервісів, і може працювати та змінюватися незалежно.

Мікросервіси об'єднуються у функціональні шари (functional layers) – вхідні дані, моделювання, експеримент, обробка результатів, обернена задача [141]. Мікросервіси шару вхідних даних формують дослідження об'єктів: наночастинки різної форми, димери, тримери тощо, фрактальні кластери утворені з декількох наночастинок. Мікросервіс параметрів матеріалу забезпечує доступ до сховища даних для оптичних параметрів матеріалу, наприклад, діелектричної проникності, а також реалізує моделі Друде та Друде-Лоренца для розрахунку наближених значень діелектричної проникності металів.

Шар моделювання містить мікросервіси різних методів: скінченних різниць у часовій області (FDTD), метод дискретних диполів (DDA), наближення теорії Мі, квазістатичне наближення тощо. Алгоритм мікросервісу FDTD призначений для моделювання поширення електромагнітних хвиль у просторі та обчислення спектрів методом скінченних різниць у часовій області. Ще один мікросервіс DDA містить алгоритм обчислення спектрів екстинкції методом дискретних диполів.

Експериментальний шар передбачає один або декілька мікросервісів, які

будуть забезпечувати комунікацію з різноманітними приладами, що використовуються в області наноплазмоніки, наприклад, для вимірювання оптичних спектрів реальних наноконструктивних структур.

Шар обробки результатів містить мікросервіси, які отримують дані про результати експерименту та моделювання процесів та проводять додаткові обчислення, щоб допомогти вченому зробити висновки та підтвердити припущення в ході моделювання. До шару обробки результатів входять такі мікросервіси: знаходження значення екстремумів для спектрів, порівняння декількох спектрів тощо.

Програмний комплекс також забезпечує можливість вирішення оберненої задачі - визначення параметрів моделювання за кінцевими результатами, отриманими в експерименті. Такими оберненими задачами є знаходження вхідних параметрів кластерів (розмір, кількість наночастинок), що відповідають експериментальним спектрам наноконструктивів.

Програмний комплекс розроблений на платформі .NET Core і більшість мікросервісів складаються з компонент – бібліотек dll (dynamic link library). Перевагою використання .NET Core є те, що ця платформа забезпечує кросплатформенність програмного комплексу та модульність бібліотек, отже комплекс можна використовувати на різних платформах (Windows, Linux, Mac OS зокрема) і у різних форматах – веб-додаток, мобільний додаток чи окрема консольна програма. Деякі бібліотеки зі схожою функціональністю об'єднані у модулі – незалежні функціональні частини програми з визначеним інтерфейсом, які можуть бути підключені до різних мікросервісів.

Проект містить базовий модуль Core до складу якого входять декілька бібліотек, таких як Medium, Infrastructure та Models:

- Models бібліотека містить моделі даних, що описують 3-вимірні координати, комплексні матриці, комплексні поля, одиниці вимірювання частоти оптичної хвилі, фундаментальні константи, класи для представлення операторів над різними множинами даних (наприклад, множення дійсних чисел, комплексних чисел, діад, матриць, векторів і т. д.).

– Medium бібліотека містить класи для представлення діелектричної проникності матеріалів, параметрів проникності, а також додаткових операції над матеріалом (наприклад, представлення матеріалу у вигляді Z перетворення).

– Infrastructure бібліотека містить загальні алгоритми для розпаралелення циклів за допомогою бібліотеки TPL, класи для побудови графіків у різному представленні (графіки залежності від частоти, теплокарт (heatmaps), зрізи 3D областей), класи для зчитування вхідних даних, які представлені у різних форматах.

Бібліотеки Models, Medium, Infrastructure є спільними для методів розрахунку спектрів (FDTD та DDA) та для інших мікросервісів. Вони можуть з легкістю бути використані для реалізації інших алгоритмів для розрахунку спектрів, адже є основним інструментарієм для роботи у даній предметній області (обчислення спектрів екстинкції).

3.4.2. Реалізація базових бібліотек і алгоритмів методів.

Оркестратор (рис. 3.11) забезпечує запуск алгоритмів програм з певним набором вхідних параметрів. Оркестратор реалізований як мікросервіс, який зчитує вхідні дані (об'єкти обчислювальної області, набір частот екстинкції тощо) з текстових файлів, передає дані далі на обчислення іншими мікросервісами, і виводить результати у вигляді таблиць у тестовий файл або у вигляді графіків на сервіс користувацького інтерфейсу.

Сервіс-оркестратор не обмежується тільки виводом результатів на веб сторінку користувацького інтерфейсу. Можливо створити будь-який додаток (наприклад, програма для ОС або мобільний додаток), у якому буде можливість задати вхідні параметри, обчислювальну область, параметри падаючої електромагнітної хвилі та інші вхідні параметри. Далі ця інформація буде передаватися на оркестратор, який буде викликати мікросервіси з методами для подальшої обробки. Таким чином можна змінювати взаємодію з програмним комплексом без змін у програмний код мікросервісів з методами.

Базовий модуль Core – це набір бібліотек, моделей, інтерфейсів, алгоритмів, які використовуються для реалізації методів для обчислення спектрів екстинкції.

Цей модуль є важливою складовою даного програмного комплексу, так як у ньому зібраний основний інструментарій для реалізації алгоритмів для обчислення спектрів екстинкції і розрахунку інших параметрів у межах вирішення проблем електродинаміки.

Саме наявність цього модуля вирізняє цей програмний комплекс серед інших програм, які розв'язують такі або подібні задачі, у яких всі блоки тісно зв'язані з реалізацією основного алгоритму і немає механізму для розширення чи модифікації існуючого алгоритму без зміни програмного коду.

Даний модуль забезпечує уніфікацію вхідного набору параметрів, результатів, реалізує інтеграцію з існуючими допоміжними програмами, базові математичні методи тощо.

Модуль Core складається з декількох бібліотек – Models, Medium, Infrastructure.

Бібліотека Infrastructure (рис. 3.12) містить базові методи для зчитування вхідних і перетворення вихідних даних (Readers), вивід графіків з результатами (Plotters), а також методи для паралельного виконання (Iterators).

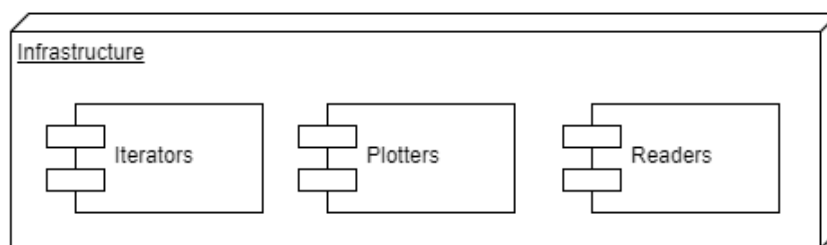


Рис. 3.12. Компонентна діаграма модуля Infrastructure.

Методи для зчитування і перетворення даних знаходяться в компоненті Readers. До цих методів належать методи зчитування з файлів табличних даних, і зчитування вокселізованих тривимірних моделей з файлів .fds, згенерованих за допомогою програми Blender. Ці всі методи використовуються у мікросервісі вхідних даних. Також можна додати зчитування з різноманітні сховищ даних, наприклад, баз даних, або інших форматів даних.

Методи виводу графіків знаходяться в компоненті Plotters. Ці методи обробляють вихідні або проміжні дані і подають у вигляді, прийнятному для

відображення. Це різні методи підготовки даних для виведення 2D, 3D графіків, так званих «тепловкарт» (heatmaps) та інших.

Методи для паралельного виконання Iterators представляють собою модель паралелізації даних – тобто над кожним елементом масиву виконується однакова дія, таким чином можна виконувати дії над різними елементами паралельно. Виконання дій над елементами масиву може бути як послідовним (кожен елемент обробляється один за одним), так і паралельним (елементи масиву обробляються одночасно).

Реалізації паралельної обробки можуть бути різноманітні, наприклад, за допомогою бібліотеки OpenMP, TPL, PLinq, або інші. Таким чином у модулі представлено декілька методів паралелізації: `SequentialIterator` (послідовне виконання), `ParallelIterator` (паралельне виконання за допомогою `Parallel.For`), `ParallelInvokeIterator` (паралельне виконання за допомогою `Parallel.Invoke`).

Тип паралельної обробки задається як вхідний параметр у метод `FDTD` або `DDA`, тобто є можливість для запуску і порівняння результатів часу виконання з паралелізацією або без. Також можна додати свою реалізацію для паралелізації, наприклад, за допомогою графічного процесора та ін., або змінювати реалізацію залежно від конфігурації комп'ютера, на якому запускається програма.

Бібліотека `Medium` використовується для опису діелектричної проникності матеріалів у мікросервісі параметрів матеріалів (рис. 3.13). Діелектрична проникність матеріалу – це комплексна величина, що може описуватися у декількох форматах:

- таблицне представлення;
- функція залежності від частоти.

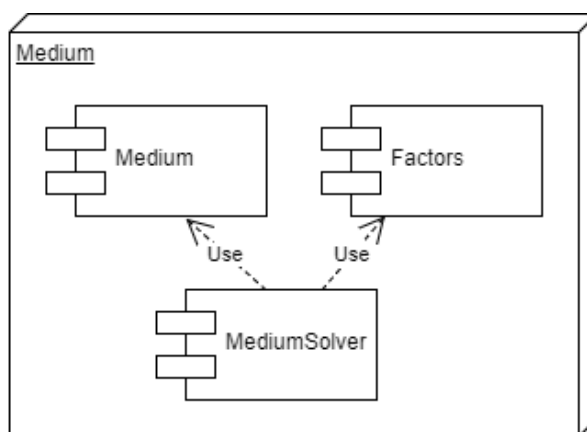


Рис. 3.13. Компонентна діаграма модуля Medium.

Для запису діелектричної проникності як функції часто використовують різні апроксимації та спрощення за допомогою моделей, наприклад, діелектричну проникність металів у діапазоні видимого світла апроксимують за допомогою моделі Друде.

Бібліотека Medium містить різноманітні класи для табличного представлення, а також реалізацію найпоширеніших моделей, які використовуються у електродинаміці. Також модуль містить методи для зчитування таблиць проникності або параметрів моделей з різноманітних джерел. Таким чином параметри можуть зберігатися в локальній базі даних, у файлі на диску, або зчитуватися з баз даних, що лежать у хмарному сховищі (наприклад, онлайн база оптичних коефіцієнтів [142]).

Також бібліотека містить методи MediumSolver, які обчислюють коефіцієнти впливу матеріалу на напруженості поля і використовуються для обчислень у методі FDTD.

У бібліотеці Models представлені різноманітні моделі і методи для опису базової математики, лінійної алгебри, фундаментальних фізичних сталих і одиниць вимірювання, які найчастіше використовуються для розв'язування задач електродинаміки і знаходження спектрів (рис. 3.14).

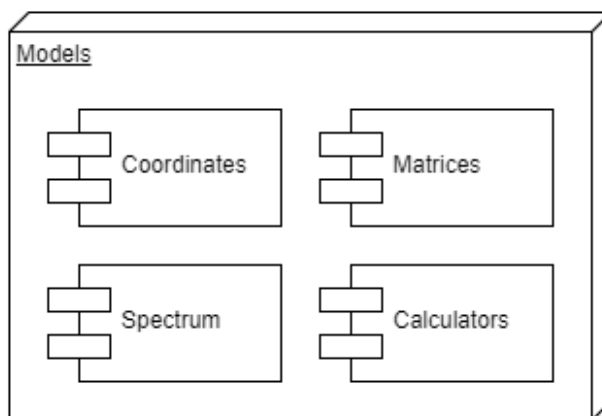


Рис. 3.14. Компонентна діаграма модуля Models.

У компоненті *Coordinates* описані моделі для представлення координат у декартовій і сферичній системах координат і операції над ними, координат з комплексними числами, а також діад - двоелементного тензора, що складається з пари векторів (матриця 3×3 елементи). Ці координати використовуються в основному для представлення електромагнітного поля і операцій над ним.

Компонента *Matrices* містить модель представлення і операцій над матрицями, наприклад, великих матриць, що містять багато однакових або нульових елементів (розріджені матриці), або симетричних матриць. Так як розроблені методи DDA і FDTD не є ощадливі щодо ресурсів пам'яті комп'ютера, то створення спеціальних моделей для великих масивів даних є дуже необхідним для моделювання.

У компоненті *Spectrum* містяться моделі і структури для опису одиниць вимірювання частоти падаючої хвилі, а також методи для перетворення частоти з одних одиниць в інші, наприклад, з нанометрів у електрон-вольти чи навпаки. Для того, щоб описати такі перетворення, додано структуру даних основних фундаментальних сталих у фізиці, наприклад, швидкості світла чи сталої Планка. Також у компоненті *Spectrum* знаходяться методи для дискретного перетворення Фур'є.

Компонента *Calculators* реалізовує один інтерфейс операцій над різними типами даних, наприклад, додавання чи множення двох дійсних, комплексних чисел, або двох матриць-діад. Цей спільний інтерфейс для різних типів необхідний для того, щоб мати можливість виконувати складні чисельні

алгоритми однаково над різними типами, як от розв'язування системи лінійних рівнянь для дійсних або комплексних чисел. Очевидно те, що якщо не ввести спільний інтерфейс для цих типів, то необхідно би було описувати алгоритм для кожного типу окремо, що не є зручно.

Також у модулі Models описані ще декілька допоміжних моделей, необхідних для опису вхідних та вихідних параметрів - об'єктів обчислювальної області, частот, спектрів перерізів екстинкції тощо.

Розглянемо докладніше мікросервіс DDA. Він містить такі основні компоненти як SimulationParameters, SystemConfig, ExtinctionManager та MediumManager (рис. 3.15).

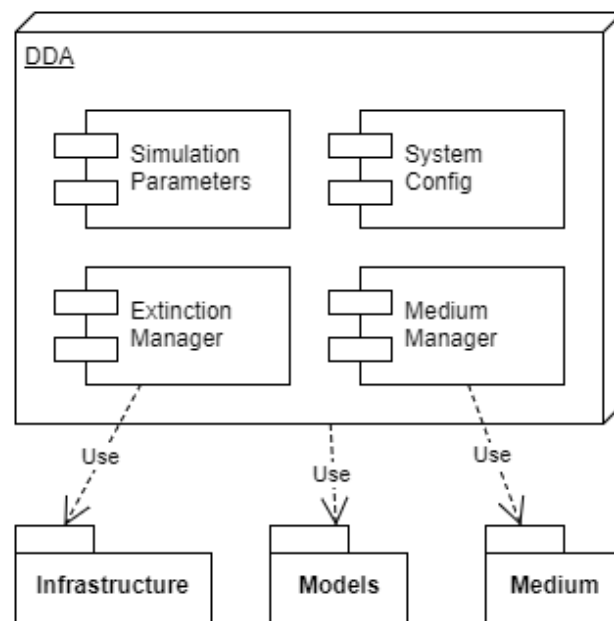


Рис. 3.15. Компонентна діаграма мікросервіса DDA: складові компоненти і зв'язок компонент з іншими модулями.

Компонента SimulationParameters представляє собою об'єкт із вхідними параметрами методу, а саме опис падаючої електромагнітної хвилі, набір частот екстинкції, параметр діелектричної провідності для середовища обчислювальної області та ін. Компонента SystemConfig описує об'єкти-диполі, їх розмір і розташування у обчислювальній області.

Компонента MediumManager визначає комплексну діелектричну проникність для диполів, та діелектричну проникність середовища. Також у

межах цієї компоненти імплементовано вплив розмірного параметра на діелектричну проникність. Компонента ExtinctionManager реалізує основний алгоритм методу DDA (рис. 3.15).

Розглянемо мікросервіс FDTD та його компоненти. Модуль містить такі компоненти як Pulse, Fields, PML та SimulationManager (рис 3.16).

Компоненти Pulse і Fields містить структури даних для роботи з напруженістю електричного і магнітного полів та інших похідних величин з рівнянь Максвелла для одновимірного імпульсу падаючої хвилі і тривимірного поля обчислювальної області відповідно.

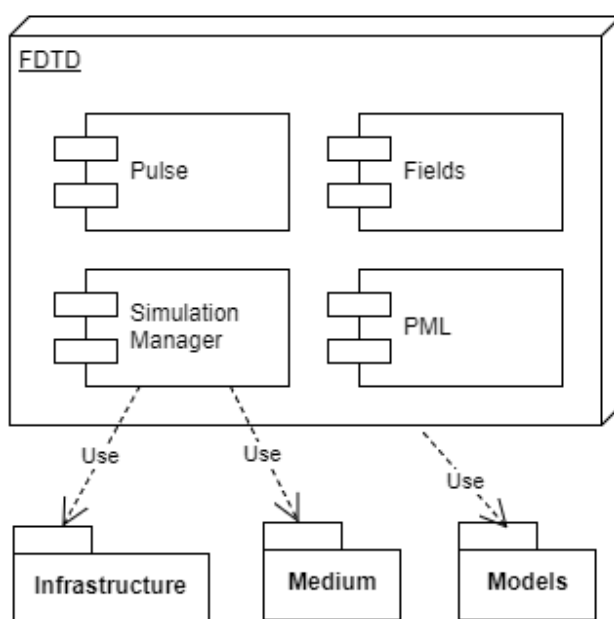


Рис. 3.16. Компонентна діаграма мікросервісу FDTD: складові компоненти і зв'язок модуля і компонент з іншими модулями.

Компоненти PML містить реалізацію граничних умов Беренгера для затухання хвиль на межі обчислювальної області. Цей модуль складається з коефіцієнтів і функцій накладання цих коефіцієнтів на електромагнітні поля обчислювальної області. Так як вплив граничних умов нормалізовано до вигляду коефіцієнтів, то можливо застосувати будь-який алгоритм граничних умов без зміни основного коду алгоритму FDTD. Таким чином реалізована розширюваність методу.

Висновки до розділу 3

1. У цьому розділі метод дискретних диполів (DDA) узагальнено на випадок обчислення плазмонних спектрів із врахуванням поля радіації, розмірної залежності діелектричної проникності та фізичних параметрів наночастинок.

2. Проведено удосконалення методу DDA (зменшення обсягу необхідної пам'яті, розпаралелення, вибір оптимального методу розв'язування систем лінійних рівнянь з комплексними коефіцієнтами)

3. Метод скінченних різниць у часовій області (FDTD) узагальнено з метою обчислення плазмонних спектрів і розрахунку локальних полів з врахуванням поглинаючих граничних умов і дисперсних середовищ.

4. Проведено удосконалення методу FDTD з використанням розпаралелення. Обчислено показники прискорення запропонованого паралельного алгоритму, що дає можливість апріорної оцінки необхідних часових ресурсів з відомими обсягами вхідних даних.

5. Розроблено алгоритм формування геометричних структур нанокластерів, який реалізовано у вигляді програмного пакету для генерації 3D об'єктів довільної форми та дискретизації обчислювальної області у просторі.

6. Розроблено та реалізовано алгоритми та програми генерації фрактальних кластерів за моделлю «кластер-кластер» та «частинка-кластер».

7. Розроблено та реалізовано алгоритми та програми для генерації метал-діелектричних композитів з фрактальною структурою з використанням методу Монте-Карло.

8. Спроектовано програмну частину обчислювально-вимірювального комплексу моделювання поширення електромагнітного випромінювання в наночастинках та їх кластерах.

9. Реалізовано програмну частину комплексу, а саме алгоритми методів DDA та FDTD, вхідний користувацький інтерфейс, імпорт вхідних даних, генерація плівок та кластерів та вивід графіків і результатів.

РОЗДІЛ 4. ДОСЛІДЖЕННЯ ПЛАЗМОННИХ СПЕКТРІВ НАНОЧАСТИНОК ТА КЛАСТЕРІВ НА ЇХНІЙ ОСНОВІ ТА ОЦІНЮВАННЯ ЇХНІХ ПАРАМЕТРІВ

Успішний розвиток наноплазмоніки можливий за умови інтенсивного дослідження процесів, які відбуваються у нанорозмірних металічних частинках, впливу факторів, які зумовлюють зміну плазмонних відгуків систем, що досліджуються. У цьому контексті, як зазначалося раніше, визначальна роль належить математичному моделюванню, оскільки прямі експериментальні дослідження вимагають сучасних новітніх технологій створення металічних наночастинок та структур на їхній основі з контрольованими параметрами.

У розділі 2 вказувалося, що спектр екстинкції наночастинок та їх композитів залежать від ряду факторів: форми наночастинок, взаємодії між ними, тощо. У цьому розділі проведено моделювання цих залежностей методами дискретних диполів та скінченних різниць у часовій області з використанням розробленого комплексу «Наноплазмоніка».

4.1. Вплив розміру частинок на спектр екстинкції

4.1.1. Врахування розмірної залежності діелектричної проникності при розрахунку спектрів екстинкції

В пункті 2.1.3 показано, що у випадку нанорозмірного масштабу частинок, діелектрична проникність ϵ залежить від розмірів наночастинок внаслідок додаткового внеску в загасання розсіювання на поверхні (2.30). Для моделювання наночастинок та фрактальних кластерів, які складаються з наночастинок різного розміру, важливо враховувати такі розмірні ефекти.

Основним параметром у розмірній залежності діелектричної проникності є феноменологічний параметр A , значення якого знаходиться в межах від 0,25 (для вільних частинок у вакуумі) до 3,6, коли частинки знаходяться у діелектричному середовищі [143].

На рис. 4.1 наведено розраховані за формулою (2.30) вклади в загальний коефіцієнт γ доданку Av_F/R для срібла для різних значень A . Значення

$\gamma_0 = 2,6 \times 10^{13} \text{ c}^{-1}$ вважається однаковим для наночастинок різних радіусів [112].

З порівняння кривих рис. 4.1 випливає, що у випадку малих радіусів наночастинок ($R < 10 \text{ нм}$) внесок доданку Av_F/R є важливим навіть для малих значень A . З ростом A його внесок доданку Av_F/R є суттєвим і для частинок більших розмірів.

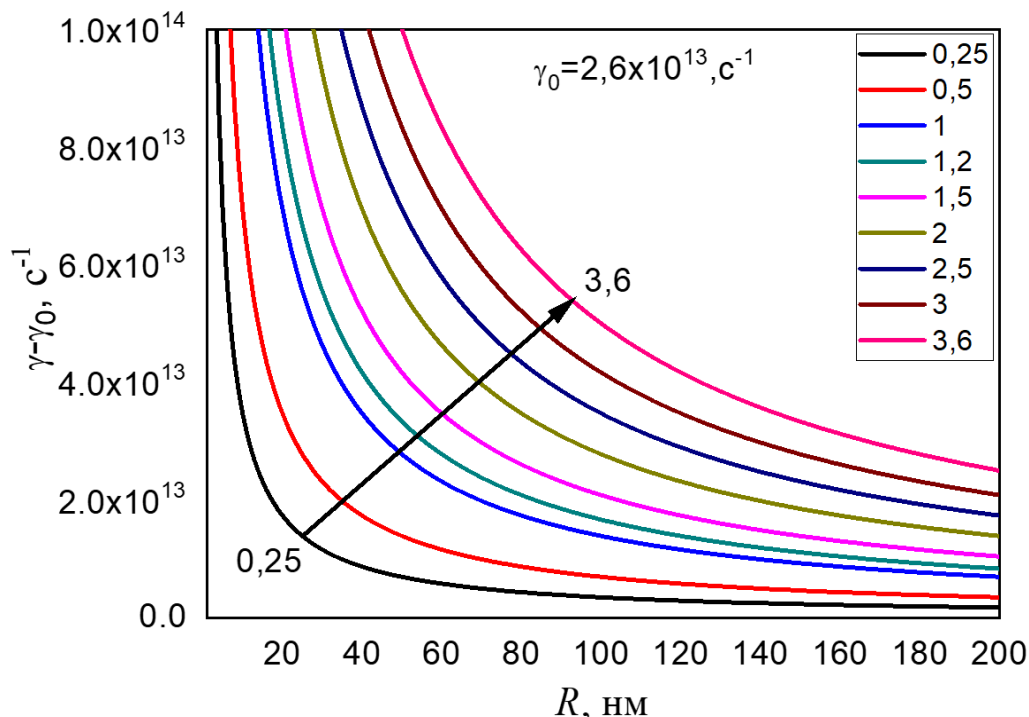


Рис. 4.1. Порівняння вкладу γ_0 та Av_F/R у діелектричну проникність ϵ срібла для різних значень A (від 0,25 до 3,6).

На рис. 4.2 наведено спектри екстинкції малих (2–8 нм) наночастинок срібла, які розраховані без врахування (а) та з врахуванням (б) розмірного ефекту відносної діелектричної проникності металу. Розмірний параметр для наведених спектрів приймався рівним $A = 0,75$ [38].

З даних рис. 4.2 видно, що в цьому діапазоні радіусів спектри екстинкції являють собою симетричні смуги з максимумом при 355 нм, положення якого не залежить від розмірів наночастинок і є однаковим у разі розрахунків з врахуванням та без врахування розмірної залежності ϵ . Врахування розмірного ефекту впливає на значення максимуму коефіцієнту екстинкції та півширину смуги.

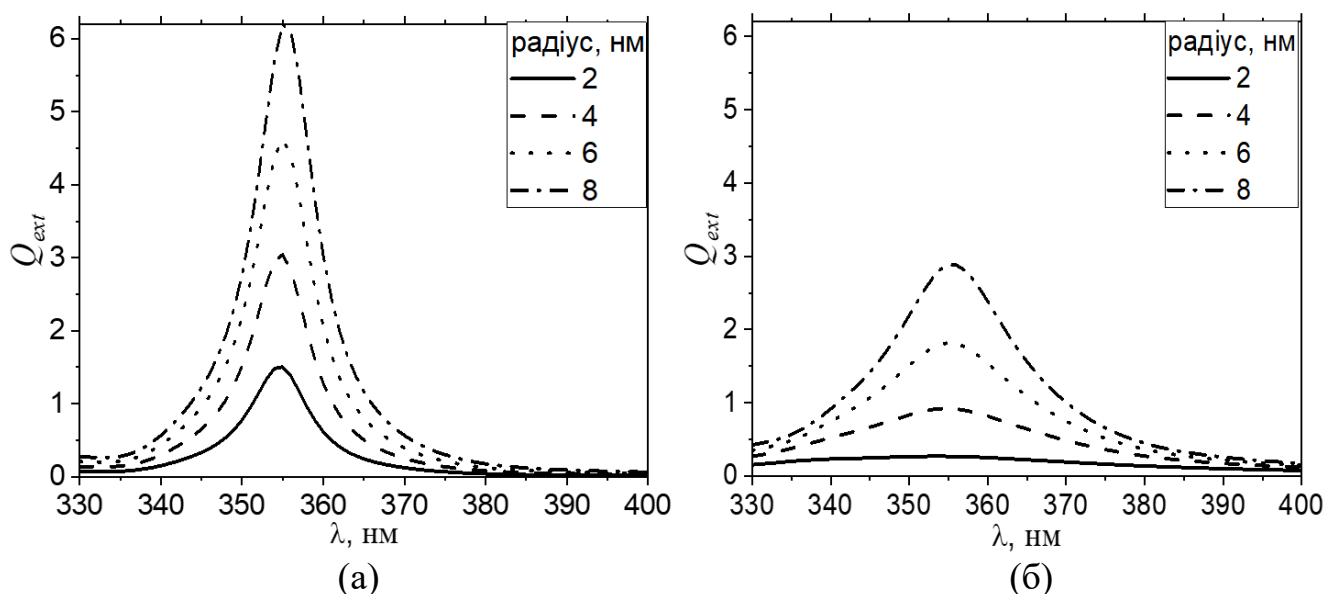


Рис. 4.2. Спектри екстинкції наночастинок срібла малих розмірів, розраховані без врахування (а) та з врахуванням (б) розмірного ефекту відносної діелектричної проникності срібла.

Встановлено, що півширина смуги екстинкції, розрахованої з врахуванням розмірного ефекту ϵ , є значно більшою, і зменшується з ростом радіуса наночастинки (рис. 4.3 (а)). У цьому діапазоні радіусів півширина смуги екстинкції, розрахованої без врахування розмірної залежності ϵ , практично не залежить від радіуса наночастинки.

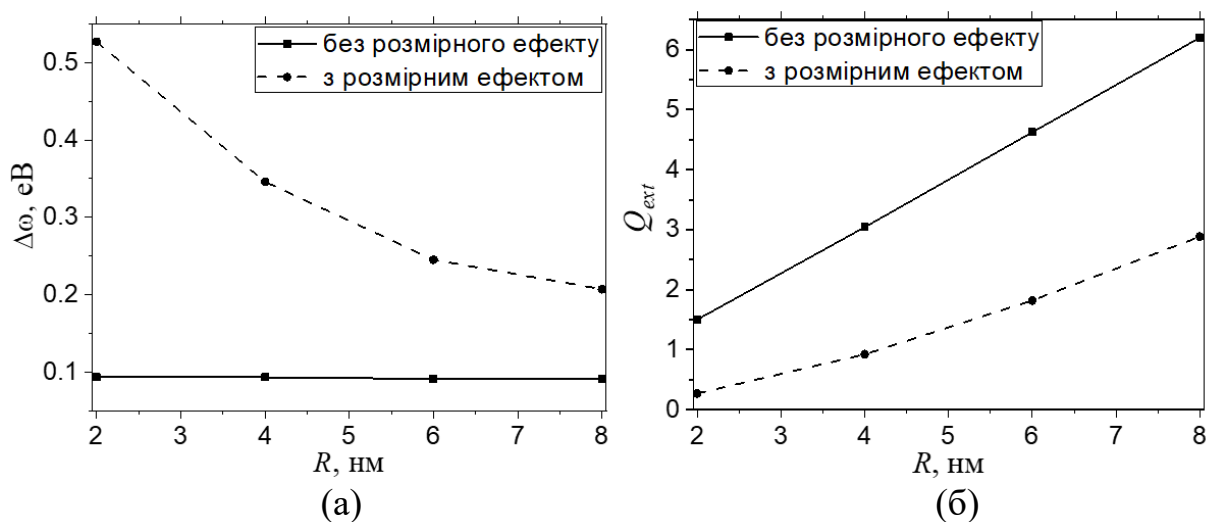


Рис. 4.3. Залежність півширини смуги (а) та амплітуди максимуму (б) екстинкції від радіуса наночастинки, розрахованих з врахуванням та без врахування розмірного ефекту ϵ срібла.

Врахування розмірного ефекту зумовлює зменшення значення екстинкції в

максимумі смуги, що узгоджується з літературними даними [18]. Для обох способів розрахунку значення екстинкції лінійно зростає з ростом радіуса наночастинки, однак швидкість росту є різною (рис. 4.3 (б)).

На рис. 4.4 наведені розраховані спектри екстинкції методом DDA для срібних наночастинок різних радіусів з врахуванням розмірного ефекту (розмірний параметр $A = 0,75$).

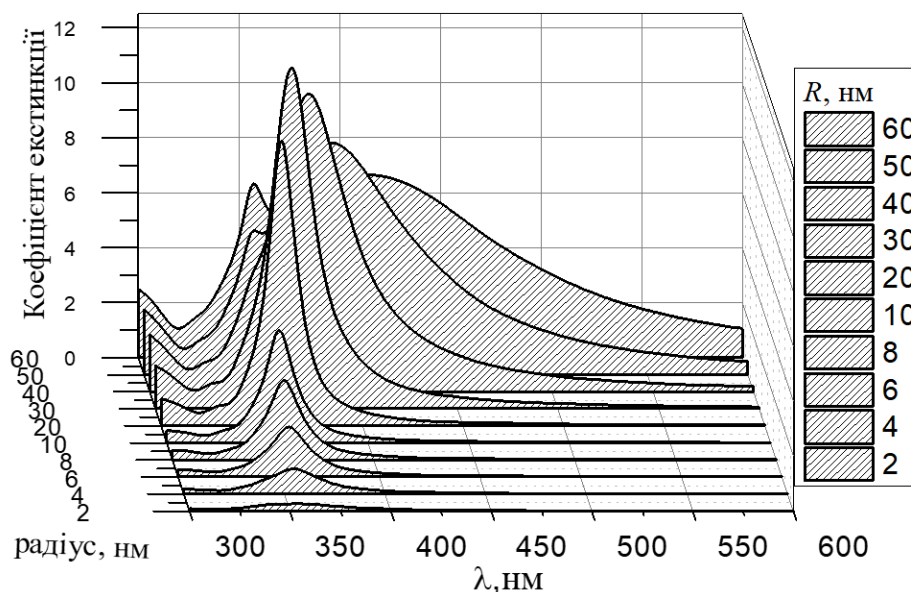


Рис. 4.4. Розраховані спектри екстинкції срібних наночастинок з врахуванням розмірного ефекту $A = 0,75$.

З аналізу розрахованих спектрів випливає, що при збільшенні розмірів наночастинок спостерігається ріст коефіцієнта екстинкції смуги поверхневого плазмонного резонансу, довгохвильове зміщення максимуму спектра з 355 до 414 нм та розширення смуги. У випадку великих радіусів наночастинок ($R > 50\text{ нм}$) в спектрах екстинкції срібних наночастинок з'являється короткохвильова смуга з максимумом в області 355-360 нм, яка пов'язана зі збудженням квадрупольних мод.

Спектральне положення та інтенсивність максимумів спектрів екстинкції залежно від їхніх радіуса для срібних наночастинок представлено на рис. 4.5. Зміщення максимуму смуги в довгохвильову область виникає при радіусах $R > 8\text{ нм}$, а залежність $\lambda(R)$ є нелінійною. Коефіцієнт екстинкції нелінійно зростає зі збільшенням R , досягаючи максимуму при радіусі частинки приблизно 30 нм.

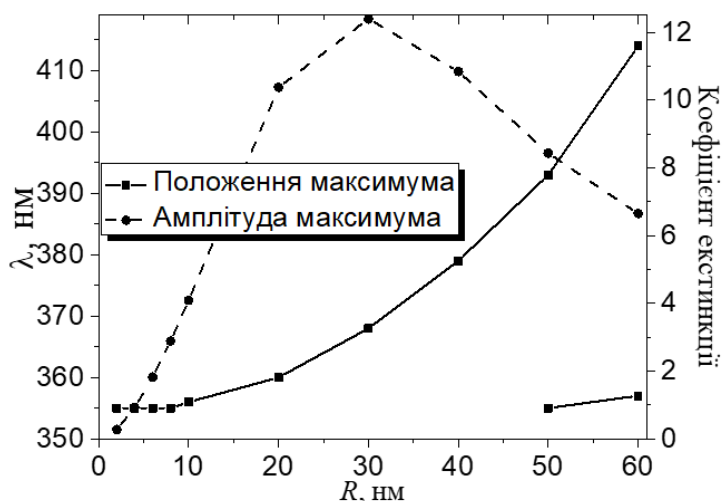


Рис. 4.5. Залежності від радіуса спектрального положення та інтенсивності у максимумі спектрів екстинкції для наночастинок срібла.

Таким чином, з наведених результатів випливає, що у випадку розрахунку спектрів екстинкції, необхідно враховувати розмірний ефект шляхом коректного задання розмірного параметра A .

4.1.2. Визначення розподілу за розмірами частинок із їх оптичних спектрів

Запропонований у підпункті 2.4.1 метод дає змогу визначити розподіл частинок за радіусами з експериментального спектра екстинкції.

Спочатку розрахуємо спектри екстинкції наночастинок для набору радіусів $R = 1 - 10$ нм методом дискретних диполів з врахуванням розмірної залежності діелектричної проникності металу. Під час розрахунків спектрів екстинкції використовували значення розмірного параметра $A = 1,1$.

На основі значень експериментального спектра екстинкції осушеного гідрозолу срібла розраховано розподіл частинок за радіусами методом найшвидшого спуску (рис. 4.6). Розподіл за розмірами апроксимовано нормальним (гаусовим) розподілом – суцільна крива на рис. 4.6. Як бачимо, максимум розподілу є при 2,5–3,0 нм.

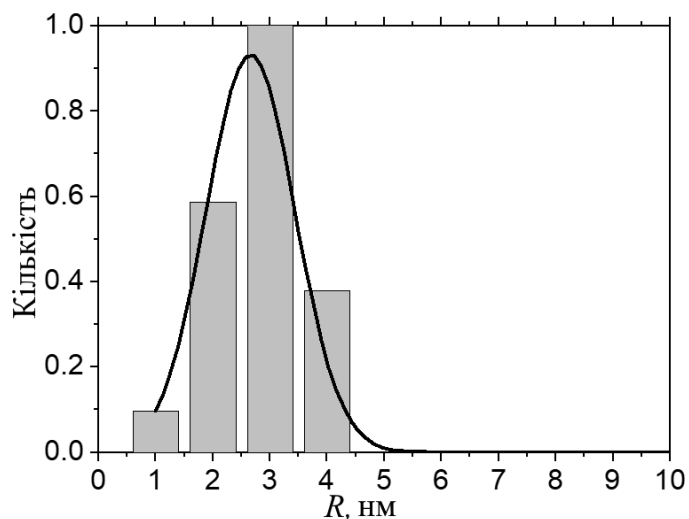


Рис. 4.6. Розрахований зі спектра розподіл наночастинок за розмірами (стовпці) та його апроксимація гаусовим розподілом (суцільна крива).

На рис. 4.7 зображено експериментальний спектр екстинкції золю срібла, і розрахований спектр на основі даних про знайдений розподіл і спектри ізольованих наночастинок. Як видно з рисунку, вигляд розрахованого спектра (позиція максимуму і ширина півсмуги) співпадає з експериментальними даними.

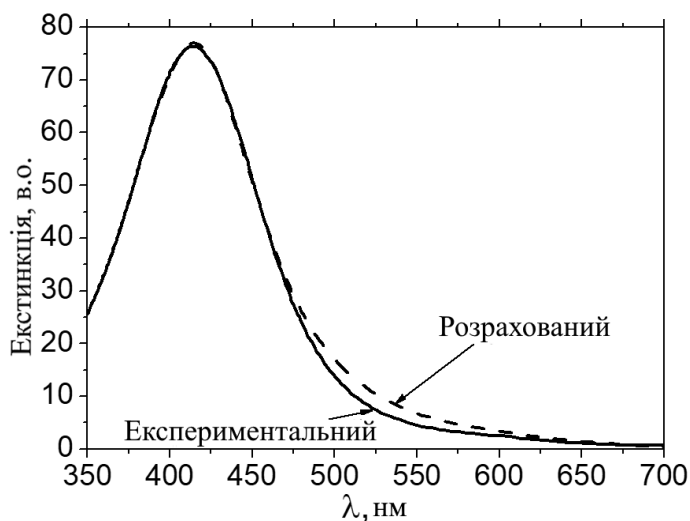


Рис. 4.7. Експериментальний і розрахований за спектри екстинкції гідрозолу срібла.

Також коректність запропонованого підходу знаходження розподілів частинок за розмірами підтверджено його порівнянням з мікроскопічними даними осушеного гідрозолу. На рис. 4.8 (а) показано зображення, зроблене за допомогою трансмісійного електронного мікроскопу (ТЕМ) осушеного гідрозолу срібла,

спектри екстинкції якого є на рис. 4.7. Опрацюванням цифрових зображень визначено, що розміри наночастинок срібла становлять 1,5–2,0 нм, відстані між частинками – 5–7 нм, а форму розподілу також задовільно описує крива розподілу Гауса (рис. 4.8 (б)).

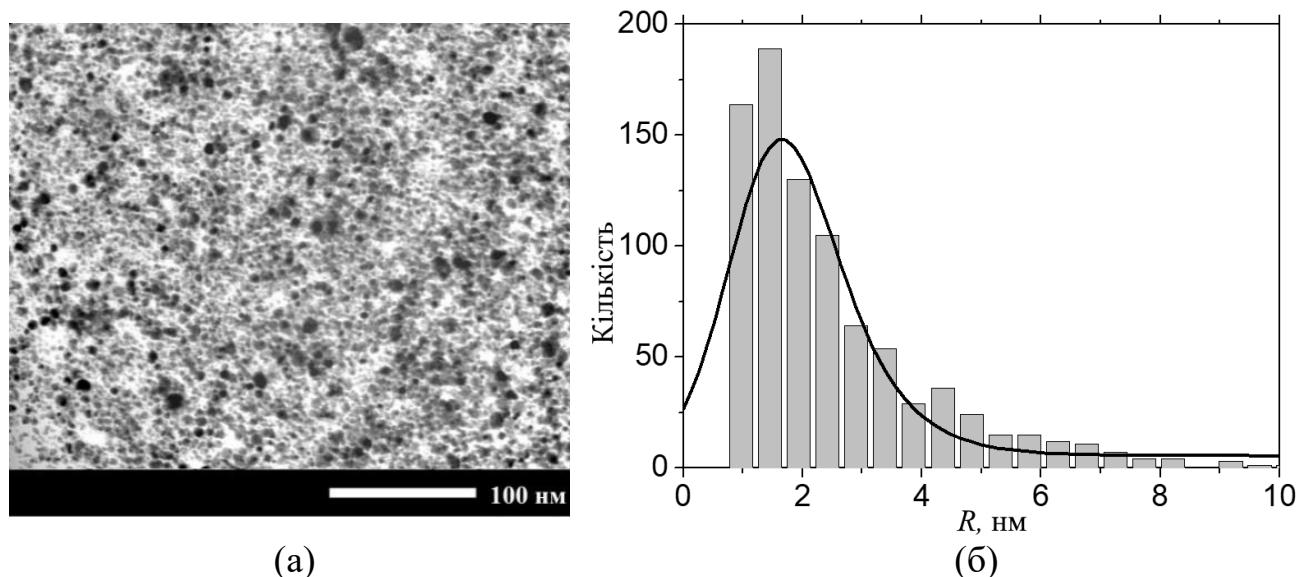


Рис. 4.8. ТЕМ зображення (а) та отриманий з нього розподіл (з нормальною апроксимацією) частинок за радіусом (б) гідрозоллю срібла.

Порівняємо розподіли, показані на рис. 4.6 та рис. 4.8 (б). Перш за все, у розрахованому розподілі (див. рис. 4.6) не фіксуються наночастинок з радіусами $R > 5$ нм (на відміну від розподілів, отриманих з мікроскопічних даних). Це може бути зумовлено «зливанням» наночастинок осушеного гідрозоллю на зображенні. Іншими словами, сукупність декількох частинок під час опрацювання зображення розглядають як частинки великого розміру, яких насправді нема у золі.

Інша причина незбіжності може бути пов'язана з локальністю мікроскопічного методу – досліджують тільки окрему частину зразка, показану на Рис. 4.8 (а). Не виключено, що розподіл та розміри наночастинок на іншій ділянці зображення можуть бути іншими.

Задовільна збіжність експериментального та розрахованого спектрів екстинкції, а також порівнянням розподілу з мікроскопічними даними свідчить про те, що визначений зі спектрів розподіл наночастинок за розмірами добре відтворює реальний розподіл, що підтверджує адекватність запропонованого методу встановлення розподілу [112].

4.2. Вплив форми частинок на спектр екстинкції

Метод DDA дає можливість легко проаналізувати вплив розміру та геометрії на поглинання, розсіювання та екстинкцію наночастинок при плазмонному резонансі. Як тільки цільовий об'єкт (наночастинка довільної форми) перетворено в набір сферичних диполів, задача розсіювання може бути вирішена для кожного диполя окремо.

Попередні дослідження показали, що основні оптичні властивості залежать від геометрії та розміру, а оптична характеристика сферичної, циліндричної, кубічної та інших геометричних форм, таких як стержні та трикутні призми, вже добре досліджена за допомогою аналітичних методів [56,71].

Також моделювання спектрів довільних частинок може застосовуватися у обернених задачах знаходження розподілу за формою або за розмірами частинок з експериментальних зразків.

У цьому підрозділі розглянуто результати розрахунку числовим методом DDA спектрів екстинкції для частинок довільної форми і вплив геометричних характеристик таких наночастинок на їх спектри екстинкції.

4.2.1. Розрахунок спектрів сферичної наночастинки

Розраховано ефективний переріз екстинкції методом DDA для суцільної сфери, яка складається лише з одного диполя з радіусом 6 нм, і результат порівнюється зі спектрами дискретизованої сфери радіусу 6 нм, що складається з різної кількості диполів (7-1736), які розташовані у вузлах дискретної сітки (рис. 4.9).

На рис. 4.9 показано спектри екстинкції для дискретизованої сфери, що складається з малої кількості диполів (7-160 диполів). З результатів видно, що для меншої кількості диполів (7, 33 диполя) присутнє розщеплення спектру на декілька смуг екстинкції, що може бути пояснено взаємодією між малою кількістю більших за розміром диполів – об'єкт у такому випадку не може сприйматися як суцільна наночастинка. Для більшої кількості диполів (56, 160) все ще присутні додаткові смуги екстинкції, що може бути пояснено також похибкою при сходинковому ефекті після дискретизації.

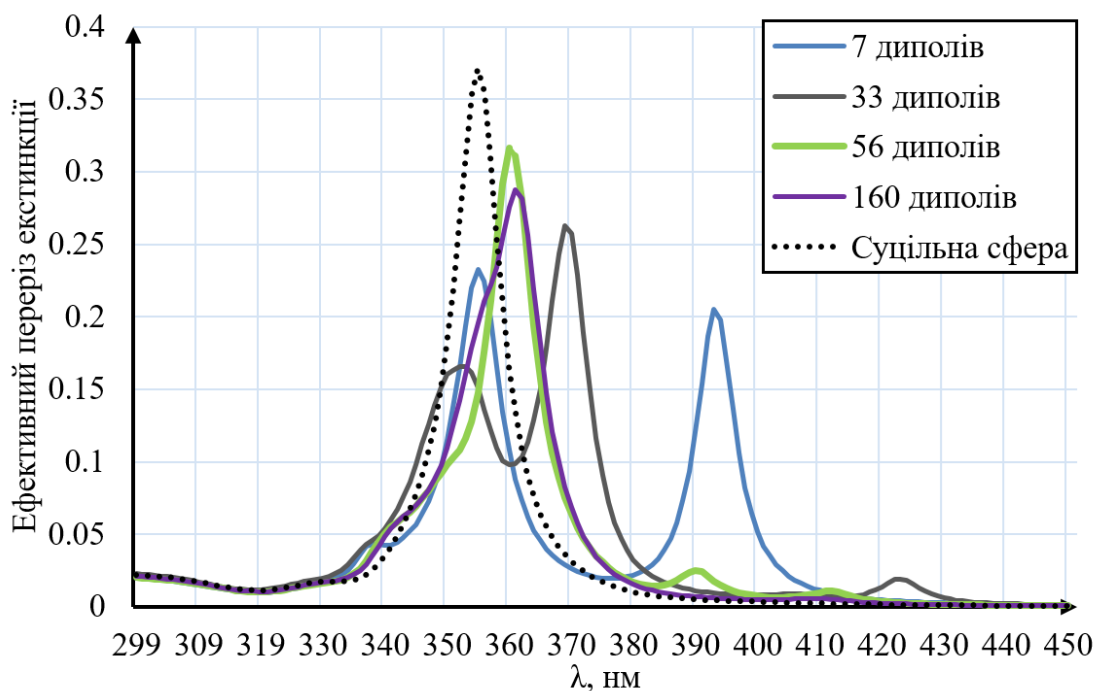


Рис. 4.9. Порівняння спектрів екстинкції для суцільної сфери і дискретизованої сфери для малої кількості диполів.

На Рис 4.10 показано спектри екстинкції для дискретизованої сфери, що складається з великої кількості диполів (360-1736 диполів). При збільшенні кількості диполів результати стабілізуються і прямують до характеристик суцільної сфери. Це підтверджує адекватність моделі і збіжність методу дискретних диполів.

Спектри показують довгохвильовий зсув дискретизованої сфери у порівнянні з суцільною сферою, але інтенсивність екстинкції суцільної сфери більша. Ця поведінка може бути пояснена явищем молекулярної гібридизації, що з'являється в електромагнітному з'єднанні плазмонного резонансу між кількома диполями всередині наночастинки. Також спектр дискретизованої сфери має додаткові піки (в межах довжин хвиль 380-400 нм), які можуть відповідати резонансам мод високого порядку.

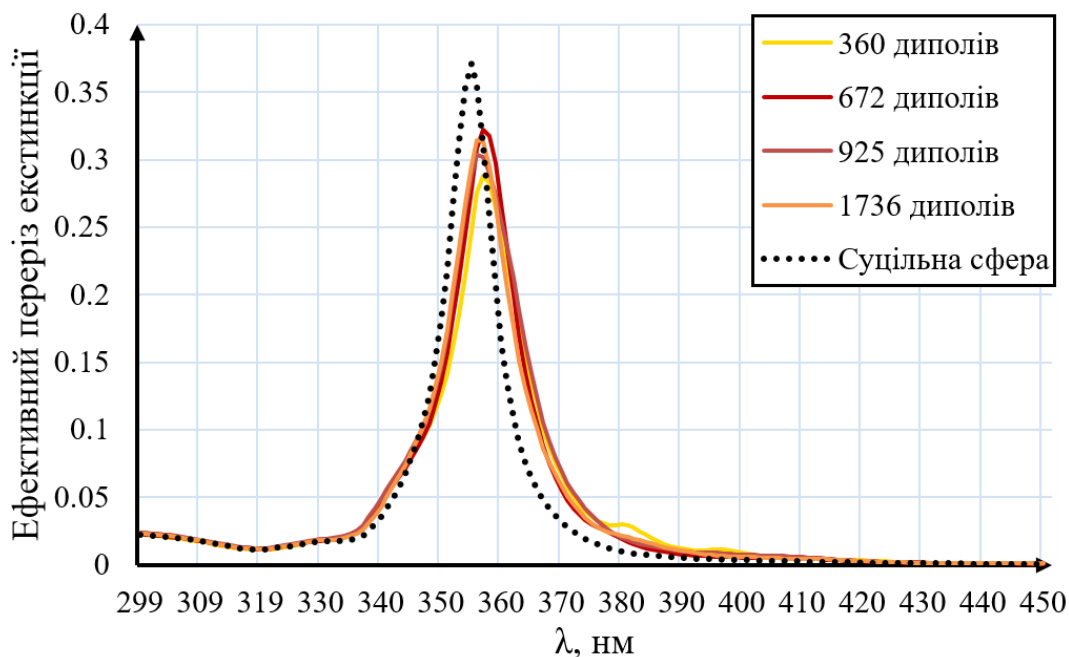


Рис 4.10. Порівняння спектрів екстинкції для суцільної сфери і дискретизованої сфери для великої кількості диполів.

Вибір кроку дискретизації об'єктів є дуже важливим для подальших розрахунків, оскільки обчислювальна потужність комп'ютера є обмежена, а розмірність задачі у методі дискретних диполів оцінюється як $O(N^3)$ від кількості диполів, тому необхідно обрати крок дискретизації з мінімальною кількістю диполів, які будуть описувати нанооб'єкти з прийнятною похибкою.

4.2.2. Розрахунок спектрів правильних многогранників

У цьому пункті досліджено вплив морфології форми наночастинок на поверхневі резонанси плазмонів, що виявляється у спектрах екстинкції. Було проведено порівняння та аналіз спектрів тривимірних наночастинок срібла різної форми, що складаються з набору однорідних диполів.

Оптичний відгук досліджено за допомогою методу DDA для правильних багатогранників, таких як тетраедр, куб, октаедр, ікосаедр, додекаедр, а також досліджено зміни у спектрах екстинкції в залежності від зміни кількості граней багатогранної частинки.

Було дискретизовано та обчислено ефективний переріз екстинкції для правильних многогранників і порівняно спектри зі спектрами сферичної частинки

[144]. Всі багатогранники мають однаковий об'єм, що відповідає об'єму сфери з радіусом 6 нм.

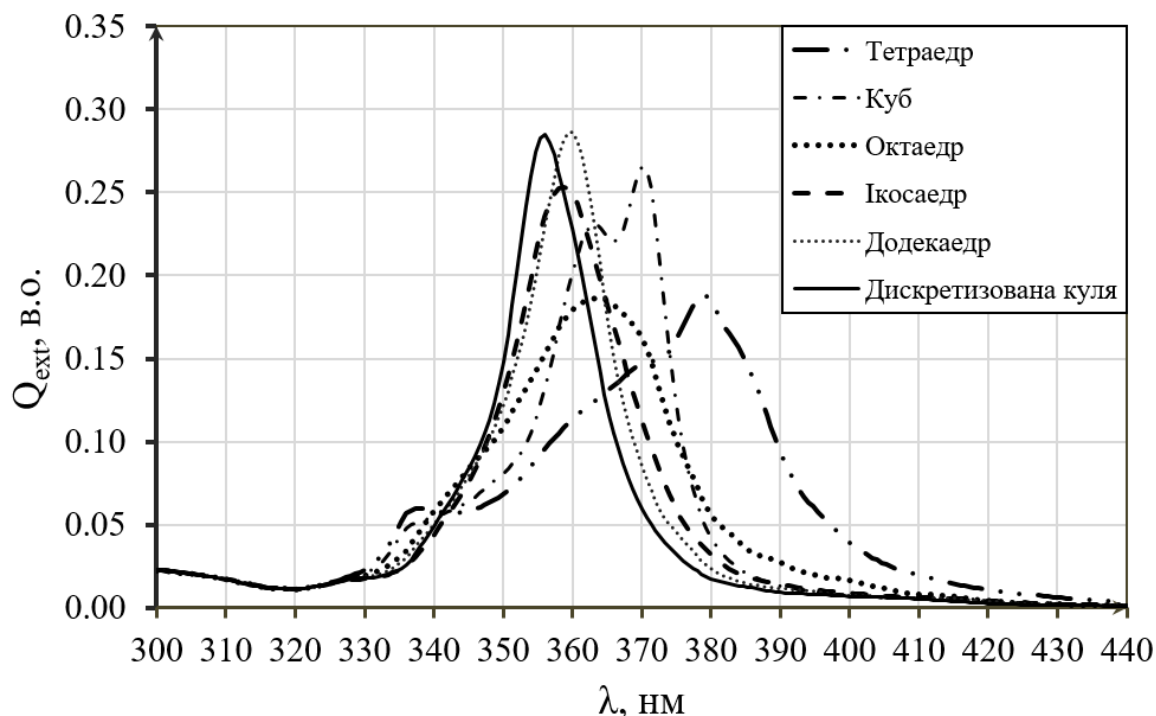


Рис. 4.11. Ефективний переріз екстинкції правильних многогранників і сфери одного і того ж об'єму.

На рис. 4.11 показано ефективні перерізи екстинкції фігур у порівнянні із сферою. Можна спостерігати додаткові піки в тетраедрі та кубі, ці піки показуються резонанси мод плазмонів. Крім того, пік розпушується на кілька смуг, і ці смуги зсуваються у довгохвильову та короткохвильову області навколо максимуму спектру сфери відповідно [145].

Методом похідної спектроскопії [146] було виділено локальні максимуми у спектрах екстинкції наночастинок. Суть методу полягає в розрахунку другої похідної спектрів і виділенні локальних мінімумів у функції другої похідної. Таким чином, виділений мінімум у функції другої похідної буде відповідати максимуму у спектрі на відповідній довжині хвилі.

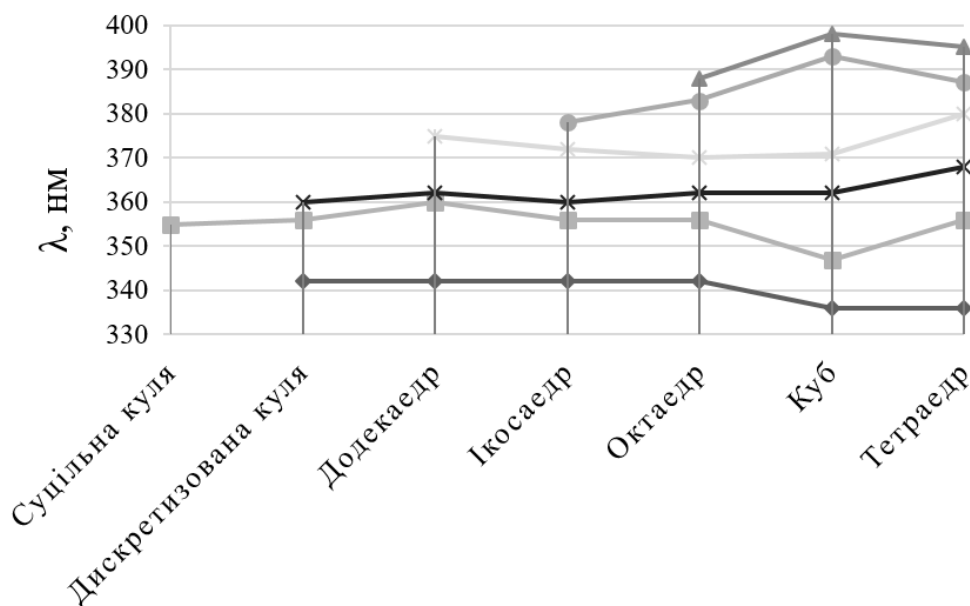


Рис. 4.12. Залежність положення максимумів спектрів екстинкції від форми наночастинки.

На рис. 4.12 показано положення та кількість спектральних максимумів залежно від форми у різних наночастинках. З аналізу результатів видно, що кількість спектральних максимумів зростає зі зменшенням кількості граней багатогранної частинки.

Збільшуючи кількість граней, об'єкти стають більш схожі на сферу. Незважаючи на похибку наближення та сходинковий ефект, який з'являється після вокселізації, ми можемо спостерігати короткохвильовий зсув піків при збільшенні кількості граней в багатограннику. Цей ефект спостерігається при порівнянні додекаедрових та сферичних об'єктів, де відсутнє розпушування смуги, інтенсивність екстинкції однакова, але зсув смуги все ще спостерігається [128].

4.3. Моделювання впливу взаємодії на спектри екстинкції

Прогрес у дослідженні плазмонних спектрів наночастинок металу суттєво сприяє розвитку технологій, експериментальних методів та чисельного моделювання їх спектрів екстинкції. Це дає змогу вивчати вплив різних факторів на спектр екстинкції наночастинок та їх композитів.

В цьому підрозділі досліджено зміни спектра залежно від міжчастинкової відстані та взаємодії часток як частини фрактального кластера. Це дає змогу

розв'язати обернену задачу – маючи змодельовані розподіли за різними параметрами (розмір, міжчастинкова відстань, розподіл густини, фрактальна розмірність та просторова анізотропія кластеру, форма частинки) визначити фактичну морфологію реальних нанокомпозитів і матеріалів на основі їх експериментальних спектрів екстинкції.

4.3.1. Розрахунок спектрів гомодимера

Пари наночастинок, що називаються «димерами», є найпростішими системами для вивчення, так як лише два напрямки поляризації падаючої хвилі необхідні для повного вивчення взаємодії частинок. В роботі [147] було показано, що димери з відстанню між частинками, що менша за діаметр наночастинок, можуть генерувати високі плазмонні підсилення.

Розрахунок спектрів екстинкції гомодимерів (димерів з частинками однакового радіусу) показує, що взаємодія між наночастинками, яка залежить від відстані між ними, проявляється у виникненні двох компонентів (рис. 4.13 (б)). Спектральна відстань $\Delta\lambda$ між компонентами залежить від відстані (D) між наночастинками (для фіксованого радіуса r), розміру наночастинок (для фіксованих відстаней) і проникності середовища [128].

У випадку діелектричного середовища, відмінного від вакууму, поведінка спектрів залишається якісно однаковою, але смуга зміщується у довгохвильову область (для ізольованих частинок і димерів) і розщеплення між смугами збільшується.

Аналіз результатів показує, що співвідношення $d = D/r$ є більш універсальним, оскільки воно мінімізує залежність від радіуса наночастинок r .

Рис. 4.13 показує ефективні перерізи екстинкції гомодимера у вакуумі з розмірами частинок радіусом $r = 10$ нм як залежність від розділення між частинками d , де $d = D/r$ залежить від радіуса наночастинок r і міжчастинкової відстані D (рис. 4.13 (а)). Переріз екстинкції розраховується для подовжньої, поперечної та косої поляризацій падаючої хвилі. Як повздовжні, так і поперечні зони плазмонних з'єднань для гомодимера можна визначити з спектрів для косої поляризації.

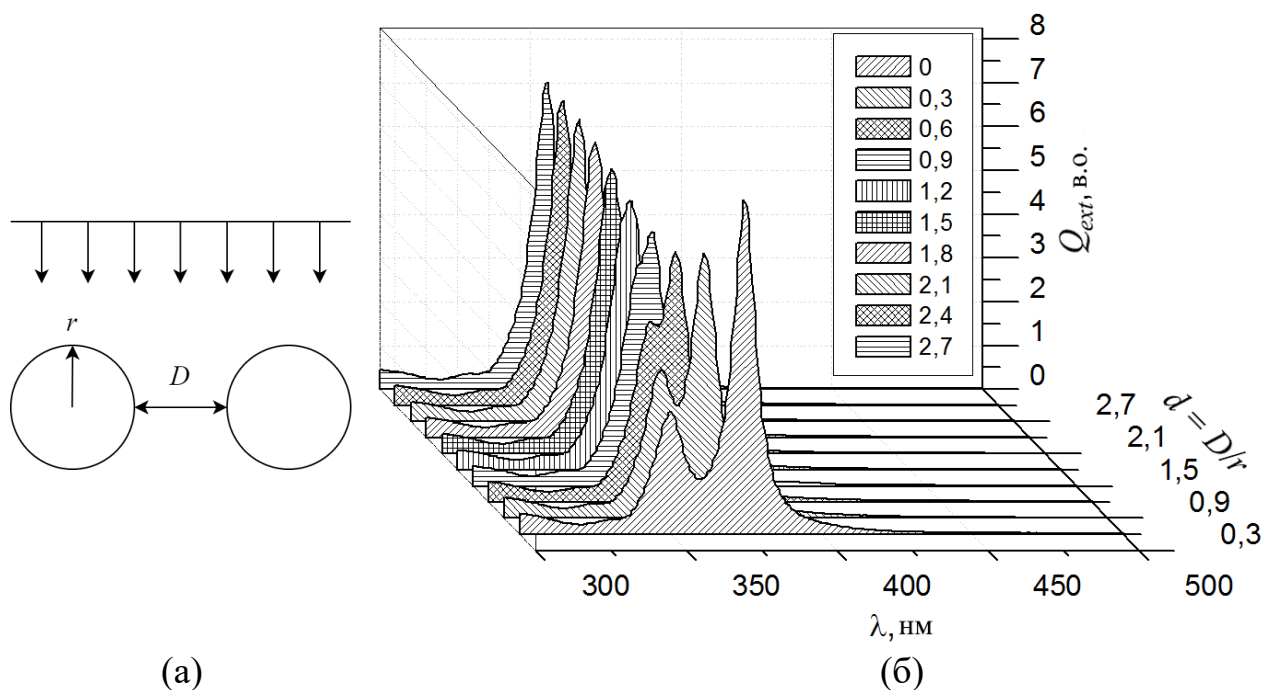


Рис. 4.13 (а) димер з радіусом наночастинки r та відстанню між частинками D ; (б) ефективні спектри екстинції димеру залежно від відносної відстані між частками $d = D / r$.

Результати розрахунків показують, що при розділенні між частками $d > 2$ можна спостерігати лише одну сильну смугу поглинання плазмонного зв'язування. Після зменшення міжчастинкової відстані одиничний плазмовий резонансний діапазон розщеплюється на дві плазмонні смуги, що утворюють два різних піки (рис. 4.13 (б)).

Коли розділення між наночастинками досить велике, кожна металева наночастинка існує незалежно, тому взаємодія між наночастинками дуже слабка. Коли відстань між частинками мала, система наночастинок розглядається, як ціле. Отже, в обох випадках неможливо викликати розщеплення енергії та зміщення положення піку положення резонансу.

На рис. 4.14 показано, що плазмонне з'єднання димерів показує великий зсув в довгохвильову область у випадку, коли міжчастинкова відстань зменшується для поляризації падаючої хвилі, що паралельна осі димера. Для поляризації падаючої хвилі, яка перпендикулярна осі, передбачається деструктивна взаємодія між прикладеними та індукованими електричними полями, що призводить до малого спектрального зсуву у короткохвильову область.

Ці результати добре узгоджуються з літературними даними [113].

Спектр екстинкції симетричного димера відображає дві різні моди (рис. 4.14), нижня енергія якої на довжині хвилі 374,2 нм отримана внаслідок поздовжнього зв'язування частинок плазмонів, і вища енергія на довжині хвилі 349,7 нм від поперечного зв'язування.

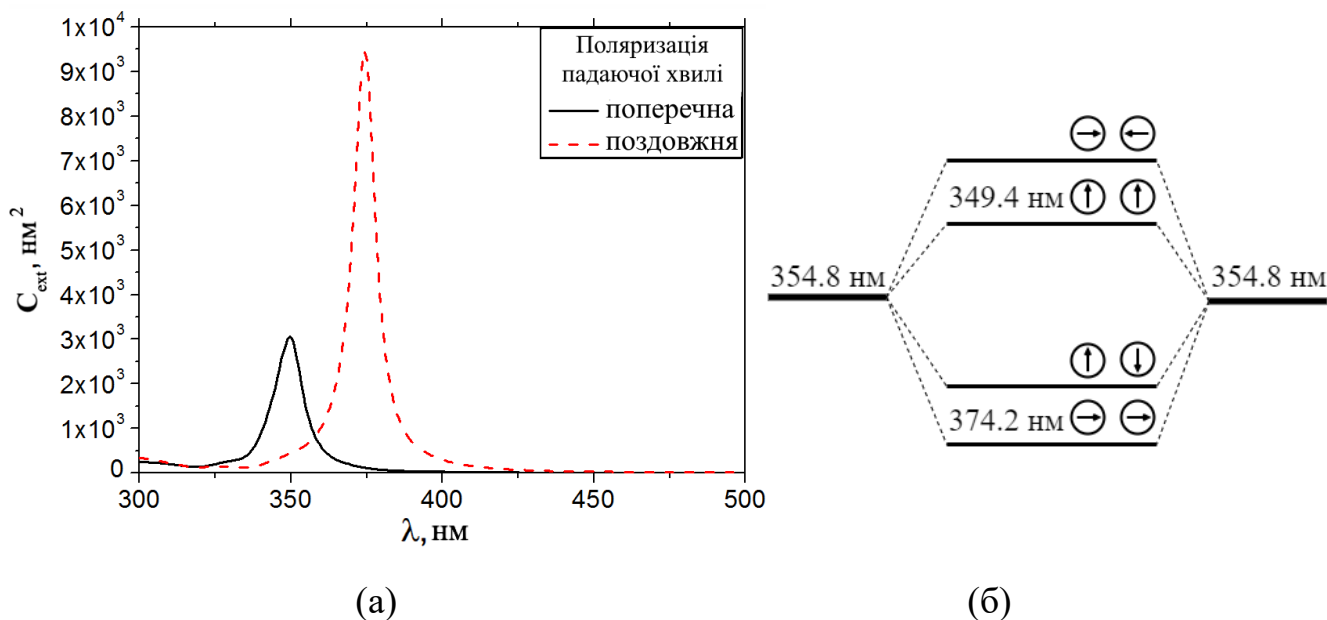


Рис. 4.14 Спектри екстинкції гомодимера під дією падаючого поперечно та подовжньо поляризованого поля (а) та схеми гібридизації (б) для димеру з розміром наночастинок $r = 10$ нм.

Ця поведінка в електромагнітному з'єднанні плазмонного резонансу між двома наночастинками може бути пояснена явищем молекулярної гібридизації. Це означає, що при дуже сильному плазмонному збудженні в димері два плаزمони гібридизуються, щоб утворити зв'язний (симетричний) плазмон з низькою енергією та більш високоенергетичний антизв'язний (антисиметричний) режим плазмону [148].

На рис. 4.15 показано відношення піків спектрів для поздовжнього і поперечного поля до розділення між частинками в гомодимері в залежності від радіусу наночастинок. На рисунку показано експоненціальне співвідношення між положенням максимумів та міжчастинкової відстані димера з асимптотичним наближенням до довжини хвилі 354,8 нм, що відповідає піку для ізольованої сфери.

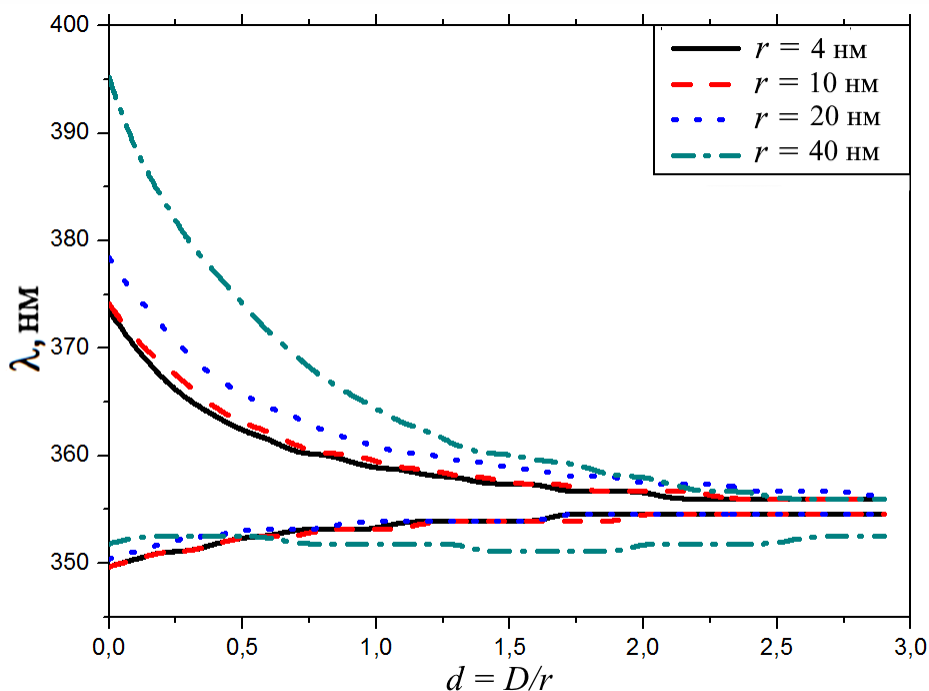


Рис. 4.15 Залежність піків підсилення при проходженні подовжнього та поперечного поля від відстані між частинками для димерів з радіусами $r = 4$ нм, $r = 10$ нм, $r = 20$ нм і $r = 40$ нм.

Спектральна відстань $\Delta\lambda$ між піками слідує універсальному закону як функція безрозмірного параметра $d = D/r$ (квазіекспоненціальна поведінка) і породжує поняття «плазмонної лінійки», що може бути використане для знаходження довжини молекулярного ланцюга, що зв'язує наночастинки.

4.3.2. Розрахунок спектрів гетеродимера

Щоб продемонструвати ефект введення асиметрії розміру в схему зв'язку, було проведено порівняння спектрів розсіювання асиметричного димера, що складається з частинок срібла з радіусами 4 нм та 10 нм відповідно [149].

Спектри екстинкції були розраховані (рис. 4.16) для двох ортогональних поляризацій гетеродимера, кожна з яких містить дві моди при 350.8 та 358.9 нм для поперечної і на 347.5 і 367.6 нм для подовжньої поляризації відповідно. Це спостереження прямо протилежне гомодимерному випадку (рис. 4.14) і може бути пояснене введенням асиметрії в модель плазмонної гібридизації, як це зображено в схемі гібридизації.

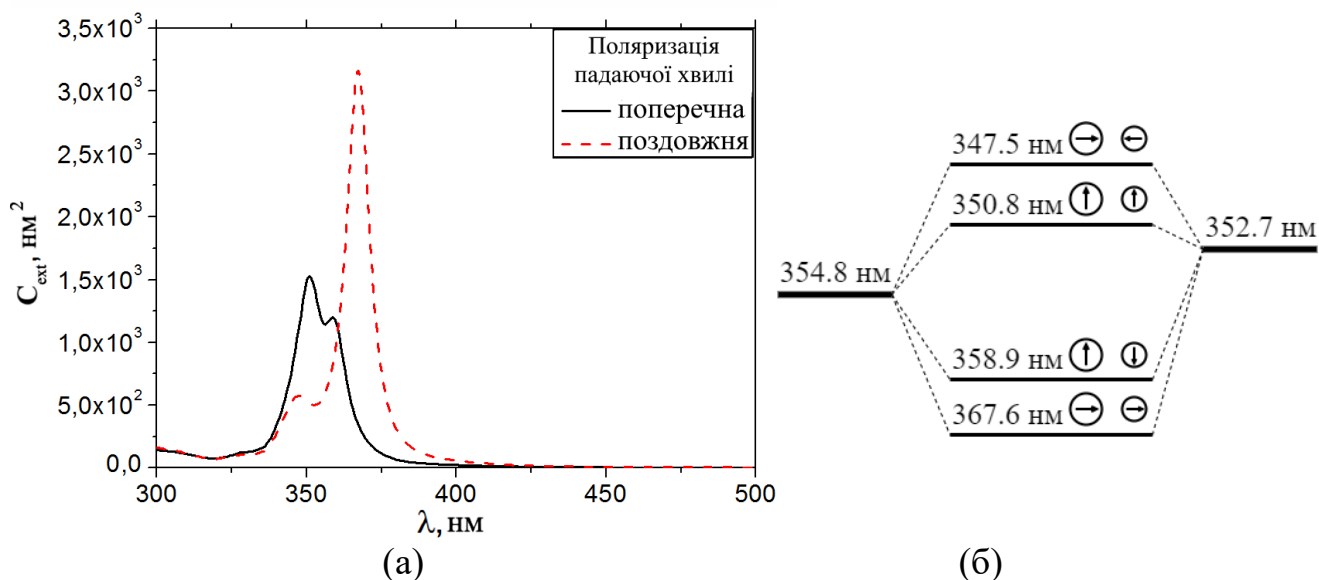


Рис. 4.16. Спектри екстинкції гетеродимера під дією падаючого поперечно та подовжньо поляризованого поля (а) та схеми гібридизації (б) для димера з різними розмірами наночастинок: $r_1 = 10 \text{ нм}$ і $r_2 = 4 \text{ нм}$.

Коли розміри наночастинок в системі відрізняються, електричне поле більше не може вважатися рівномірним всередині частинок, а плазмонні моди високого порядку (квадрупольні, октупольні та ін.) можуть безпосередньо з'єднуватися з електричним полем світла завдяки ефекту затримки фази. Збудження мультипольних плазмових резонансів є результатом асиметричного розподілу поверхневих плазмонів, викликаних електромагнітними взаємодіями між локалізованими модами. Цей ефект може бути використаний для посилення нелінійної оптичної відповіді ефективного середовища, що складається з частинок з спеціально заданою різницею розмірів та розміщенням частинок [63].

На рис. 4.17 показано результати розрахунку спектрів екстинкції для димеру з різними співвідношенням радіусів частинок. Радіус малої наночастинки змінюється, а великої наночастинки зберігається постійним - 20 нм. Спектр поля показує два резонансних піка для меншого відношення між радіусами. При збільшенні відношення висота піків спектру (отже, інтенсивність поля) збільшується. Зі збільшенням міжчастинкових відстаней пік спектру зміщується до нижчих довжин хвиль і показує менш виражене розщеплення піку. Більш дрібне розділення призводить до збільшення посилення поля через збільшення ближнього поля, яке забезпечується більшими розмірами частинки на цій відстані.

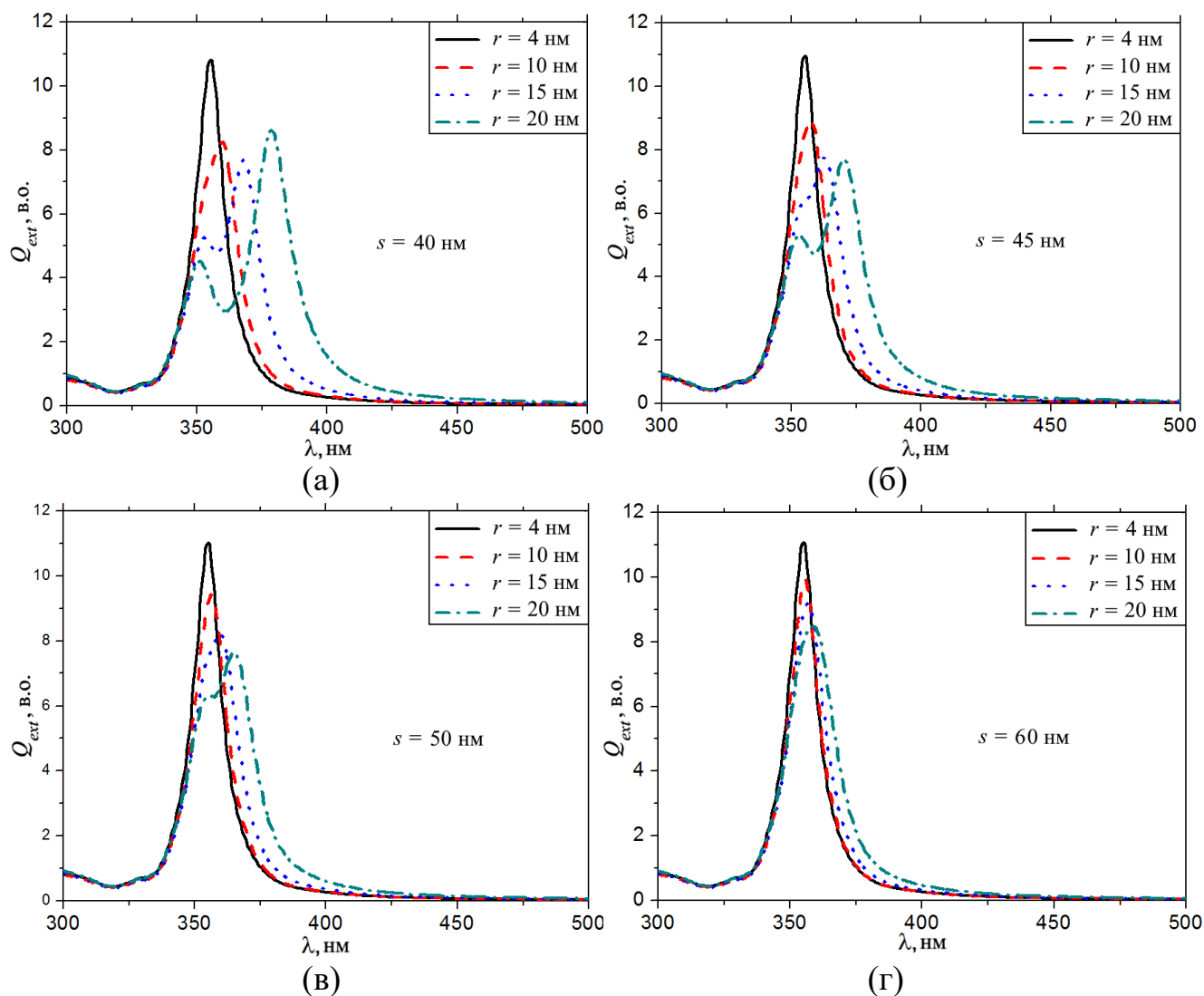


Рис. 4.17 Спектри екстинкції для срібних гетеродимерів з різними співвідношеннями радіусу при фіксованій відцентровій відстані (а) $s = 40\text{ нм}$, (б) $s = 45\text{ нм}$, (в) $s = 50\text{ нм}$, (г) $s = 60\text{ нм}$.

Для малої різниці розмірів або великих міжчастинкових відстаней спостерігаються піки підсилення поля. Для більшості геометрій, пік підсилення поля перевищує значення для ізольованої наночастинки срібла, за винятком димерів із малим співвідношенням радіусу або великим інтервалом між частинками. Найбільші піки підсилення поля спостерігаються при малих інтервалах та великих розмірах.

4.3.3. Розрахунок спектрів екстинкції фрактальних кластерів та визначення ступеня агрегації

З використанням розробленого програмного комплексу розраховано спектр екстинкції наночастинок, які утворюють фрактальний кластер. Моделювання

росту фрактальних кластерів здійснювалося з 1000 полідисперсних наночастинок в моделі «кластер-кластер» (рис. 4.18 (а)), що відповідає природному росту фрактальних агрегатів в золях. Радіус наночастинок, як правило, розподілений за нормальним розподілом з середнім значенням 5 нм та дисперсією 1 нм. При розрахунках враховувалася розмірна залежність діелектричної проникності наночастинок з параметром $A = 0,75$.

На рис. 4.18 (б) представлено зміну спектрів перерізу екстинкції на етапах росту фракталів. Крива 1 показує спектр невзаємодіючих часток, криві 2 - 11 - спектри кластерів з збільшенням кількості частинок відповідно, крива 12 показує спектр фрактальних кластерів з усіма об'єднаними наночастинками.

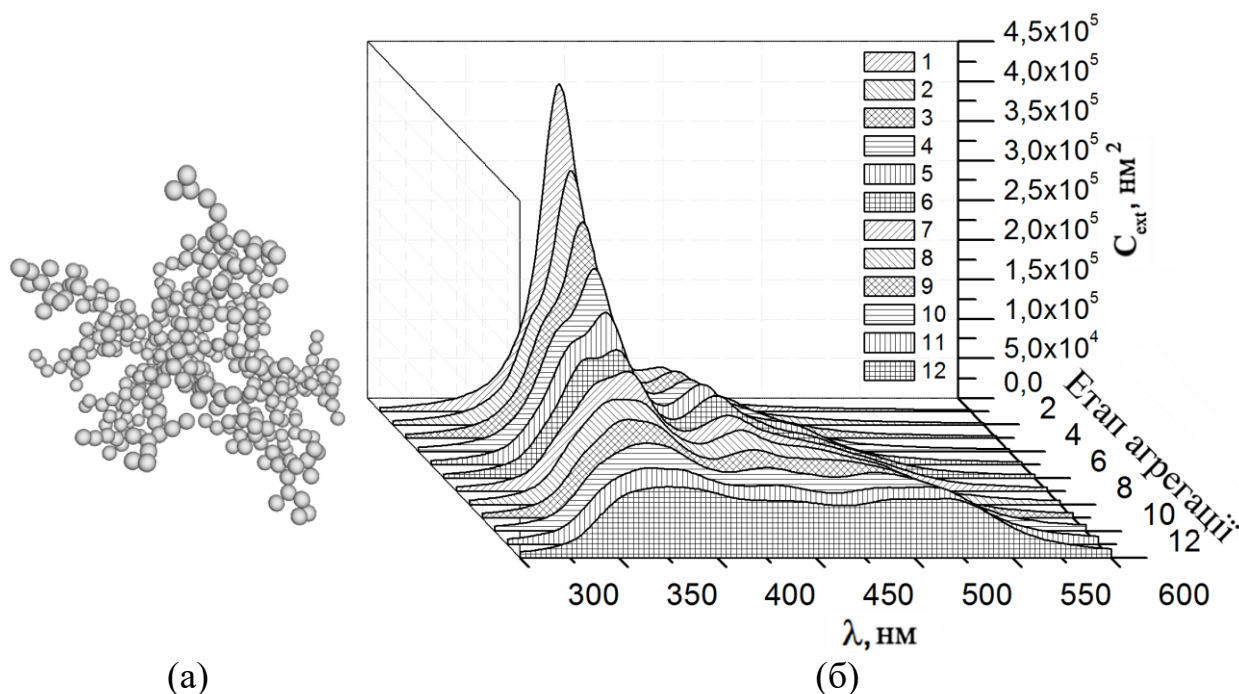


Рис. 4.18 (а) фрактальний кластер, створений у моделі «кластер-кластер». (б) Спектри екстинкції наночастинок на різних стадіях (крива 1-12) формування фрактального кластеру.

Аналіз спектрів методом похідної спектроскопії виявив число спектральних компонентів (пікових функцій) в кластері (рис. 4.19 (а)). Встановлено, що кількість спектральних компонентів зростає зі збільшенням числа наночастинок в фрактальному кластері на різних етапах формування кластерів.

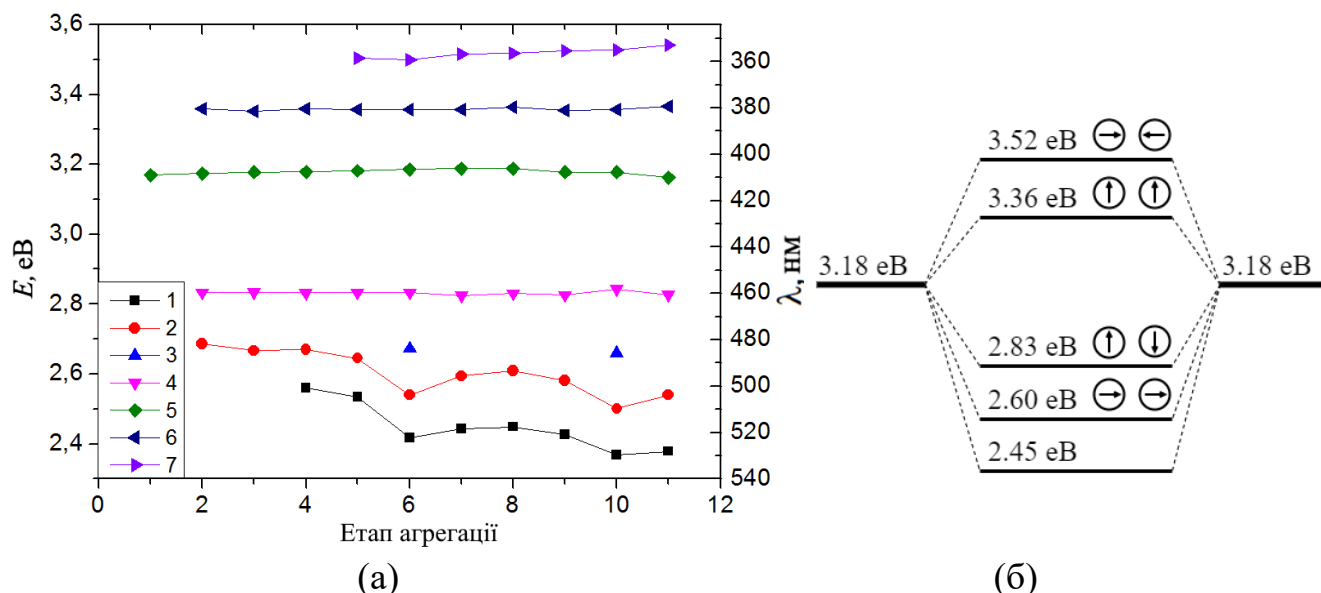


Рис. 4.19 (а) спектральне положення компонентів на різних етапах формування кластерів. (б) схема гібридизації плазмових мод у фрактальному кластері.

На спектрі невзаємодіючих наночастинок (етап агрегації 1) можна спостерігати одну смугу з максимумом 3,18 еВ (крива 5 на рис. 4.19 (а)). Спектри початкових етапів формування кластерів (етапи агрегації 2 і 3) показують додаткові три смуги з максимумом при 2,60, 2,83 та 3,36 еВ (крива 2, 4, 6 на рис. 4.19 (а)). На пізніх етапах агрегації присутні додаткові смуги на рівні 2,45 і 3,52 еВ (криві 1, 7 на рис. 4.19 (а)).

На рис. 4.19 (а) показано, що спектральне положення компонента в спектрах не залежить від етапу агрегації. Для більшості компонентів енергія смуги істотно не змінюється на різних етапах формування кластерів. Для компонентів низької енергії (крива 1, 2 на рис. 4.19 (а)) спостерігається великий зсув в довгохвильову область зі зростанням кластера, а для компонентів високої енергії (крива 6, 7 на рис. 4.19 (а)) є маленький зсув в короткохвильову область. Це явище пояснюється взаємодією великої кількості наночастинок в кластері та відповідає раніше отриманим результатам для простої системи димерів наночастинок.

Різниця спектрів екстинкції фрактальних кластерів та невзаємодіючих спектрів показана на схемі гібридизації на рис. 4.19 (б).

Низькі енергетичні смуги при 2.60 еВ і 2.83 еВ можуть бути пов'язані з обмежувачими орбіталями, що відповідають різним орієнтаціям взаємодіючих

диполів. Високі енергетичні смуги на рівні 3,36 еВ та 3,52 еВ пов'язані з розпуском режимів плазмонів. Більше того, найбільш типовий енергетичний режим з'являється в кластерах з досить великою кількістю частинок (крива 7 на рис. 4.19 (а)).

Диполь-дипольна взаємодія наночастинок може спричинити розщеплення в енергетичних режимах, що продемонстровано схемою гібридизації (рис. 4.19 (б)). Діапазон низьких енергій при 2,45 еВ не відповідає взаємодії дипольних режимів і може з'являтися при більш високих рівнях агрегації в результаті взаємодії високих порядків (квадрупольні, октупольні та ін.) [149].

З аналізу рис. 4.18 (б) випливає, що в разі об'єднання частинок у фрактальний кластер, зменшується інтенсивність та збільшується кількість довгохвильових смуг, на основі цього можна оцінити ступінь агрегації за методом, описаним у пункті 2.4.3.

На рис. 4.20 показано обчислений за формулою (2.70) ступінь агрегації фрактального кластера, спектри якого приведені на рис. 4.18 (б). Крива 1 на рис. 4.18 (б), яка є спектром екстинкції невзаємодіючих частинок, відповідає точці з номером 1 на рис. 4.20, яка має нульовий ступінь агрегації. Решта точок (2 – 12) відповідають спектрам на різних етапах агрегації фрактального кластера.

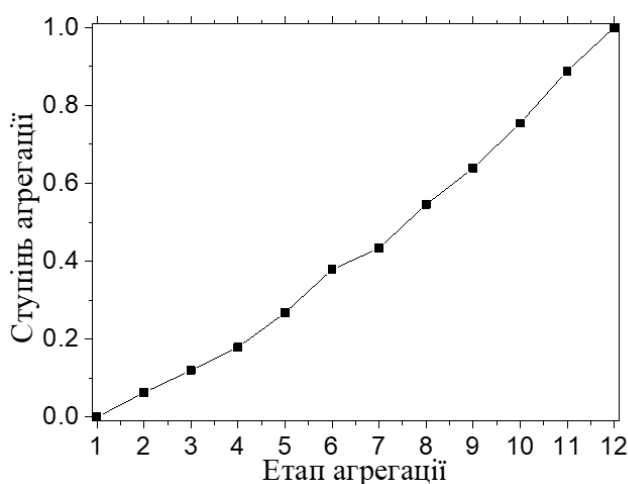


Рис. 4.20. Ступінь агрегації різних етапах формування кластера.

На рис. 4.20 спостерігається лінійна залежність між ступенем агрегації, розрахованим зі спектрів екстинкції, і реальним етапом агрегації кластеру. Це свідчить про адекватність запропонованого методу оцінки ступеню агрегації.

4.4. Моделювання впливу діелектричної проникності оточуючого середовища та заряду підкладки на спектри екстинкції

4.4.1. Розрахунок спектрів частинки на поверхні підкладки

У пункті 2.3.1 було розвинуто модель металевої наночастинки на поверхні підкладки, яка враховує вклад заряду підкладки у сукупне електричне поле, що діє на частинку і зумовлює поверхнево-плазмонний резонанс [150].

На основі розробленої моделі методом DDA розраховано спектри екстинкції сферичної наночастинки срібла, розміщеної на діелектричній підкладці, що володіє певним зарядом. Також розраховано спектри для наночастинки на підкладці без заряду з різним показником заломлення $n = 1,51$ та $n = 2,3$. Вплив знаку заряду підкладки без врахування величини заряду у моделі будемо описувати коефіцієнтом $q\gamma = 0,1$ для додатньо зарядженої підкладки та $q\gamma = -0,1$ для підкладки з від'ємним зарядом.

Результати моделювання спектрів на рис. 4.21 показують, що положення максимуму смуги плазмонного резонансу залежать від показника заломлення підкладки, із ростом останнього зміщується у довгохвильову область.

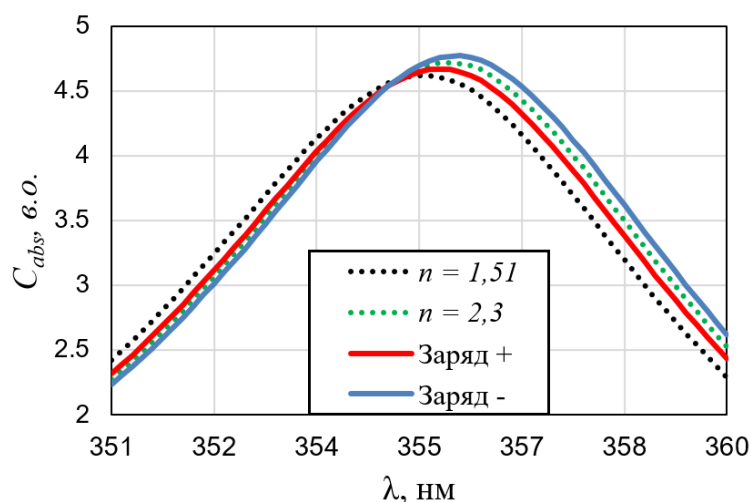


Рис. 4.21. Змодельовані спектри частинки срібла на поверхні підкладок з різним показником заломлення без заряду, з додатнім і від'ємним зарядом.

Встановлено також, що наявність додаткового заряду поверхні зумовлює довгохвильове зміщення максимуму смуги, а також незначну зміну величини поглинання (рис. 4.21).

Відмітимо, що залежність спектрального положення максимуму від величини заряду підкладки (тобто його довгохвильове зміщення) якісно співпадає з аналогічною залежністю від радіуса наночастинки (див. пункт 4.1.1).

4.4.2. Порівняння результатів моделювання з експериментальними даними спектрів плівок на поверхні підкладки

Для встановлення адекватності запропонованої моделі впливу заряду підкладки на спектри поверхневого плазмонного резонансу було досліджено спектри поглинання наночастинок срібла, нанесених на підкладки з кристалів ніобату літію LiNbO_3 . Вибір матеріалу підкладки зумовлений тим, що ніобат літію володіє піроелектричними властивостями. Тому, якщо з піроелектрика виготовити підкладку так, щоб його вектор поляризації P був паралельний до осі Z , то площини підкладки володіють різним зарядом: додатнім та від'ємним.

Встановлено, що у процесі технологічного виготовлення пластин з ніобату літію, на обох поверхнях підкладки додатково існує вбудований негативний заряд [140].

Для досліджень були напилені в одному технологічному циклі плівки срібла на додатньо та від'ємно зарядженій поверхні ніобату літію, а також на незаряджену підкладку (скло).

На рис. 4.22 наведено експериментальні спектри поглинання наночастинок срібла на різних підкладках.

Положення максимуму смуги плазмонного поглинання наночастинок срібла на скляній підкладці знаходиться при довжині хвилі 532 нм, у той час як для LiNbO_3 ця ж величина рівна 564 нм для додатньо та 587 нм для від'ємно заряджених поверхонь. Оскільки наночастинки срібла отримувалися при однакових технологічних умовах, то з достатньою точністю їхні розміри можна вважати однаковими. Тому зміна спектрального положення максимуму смуг може бути зумовлена рядом факторів.

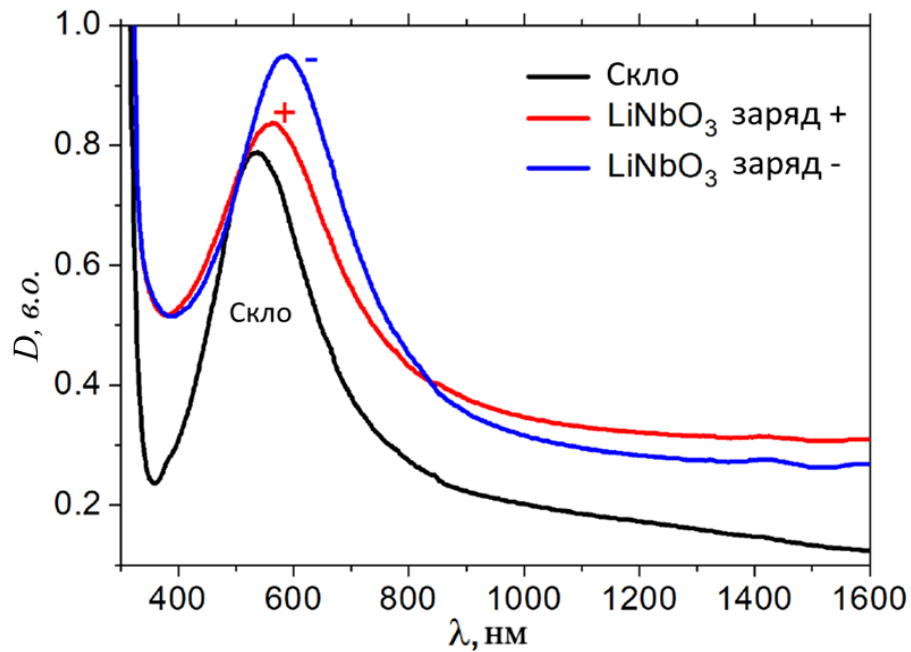


Рис. 4.22. Експериментальні спектри поглинання плівок срібла напилених на поверхню скла, додатньо та від'ємно заряджену поверхню LiNbO_3 .

Одним з них є більше значення показника заломлення ніобату літію ($n = 2,3$) порівняно зі склом ($n = 1,51$), що збільшує значення ефективної діелектричної проникності навколо частинок металу, а отже зумовлює довгохвильове зміщення [57].

Інша причина зміщення може бути пов'язана з впливом заряду підкладки з ніобату літію на рух вільних носіїв у наночастинці, що впливає на частоту плазмонного резонансу в них.

Відмітимо, що довгохвильовий зсув максимуму смуги під дією заряду підкладки якісно узгоджується з результатами моделювання, що підтверджує адекватність запропонованої моделі для врахування впливу підкладки.

4.4.3. Механізм впливу заряду поверхні

Проаналізуємо можливий механізм впливу заряду поверхні на рух вільних носіїв заряду, які беруть участь у поверхневому плазмонному резонансі. Відомо, що зміщення вільних носіїв відбувається під дією електричного поля світлової хвилі \vec{E} , яке є перпендикулярним до хвильового вектора \vec{k} , що вказує напрям поширення світла. Тому траєкторію електронів у наночастинці схематично можна зобразити прямою 1 (рис. 4.23).

На рис. 4.23 зобразимо підкладку LiNbO_3 , протилежні грані якої мають різні заряди (напрямок полів зображено векторами \vec{E}_3). В процесі технологічного виготовлення пластин на поверхнях існує також вбудований заряд $\vec{E}_{\text{вб}}$, який на обох гранях є від'ємний [151]. За наявності заряду на підкладці на вільні електрони у наночастинці додатково діятиме поле, яке напрямлене паралельно до хвильового вектора \vec{k} . Величина цього поля буде різною для позитивно та негативно заряджених поверхонь внаслідок вкладу від'ємного вбудованого заряду у сумарне поле підкладки.

У випадку наночастинок срібла, нанесених на додатньо заряджену поверхню LiNbO_3 , поле піроелектрика $E+$ компенсуватиметься (частково, чи повністю) полем вбудованого заряду ($-$), а напрям поля для негативно зарядженої поверхні співпадає з напрямом поля вбудованих зарядів, тому сумарне поле буде більшим, ніж для позитивно зарядженої поверхні (рис. 4.23).

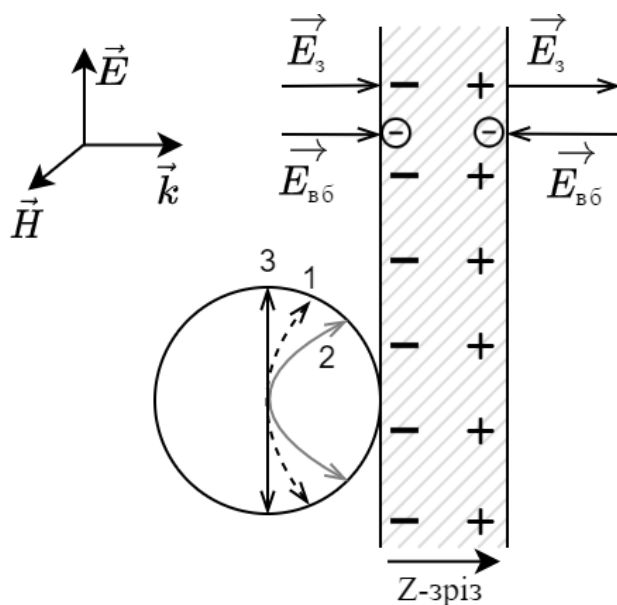


Рис. 4.23. Орієнтація векторів світлової хвилі та зовнішнього поля підкладки ніобату літію \vec{E}_3 і вбудованого від'ємного заряду $\vec{E}_{\text{вб}}$. Цифрами 1,2,3 схематично зображено траєкторію руху електронів у наночастинці під дією поля світлової хвилі (1) та під дією зовнішніх полів (2,3).

Результуюче поле підкладки, яке напрямлене вздовж хвильового вектора, а отже є перпендикулярним до поля світлової хвилі, очевидно також впливатиме на

рух вільних носіїв у наночастинці. Іншими словами, у запропонованій моделі рух вільних електронів відбувається під дією двох взаємно перпендикулярних полів, що приводить до відхилення траєкторії від прямолінійної (криві 2 і 3 на рис. 4.23). Видно, що довжина траєкторії руху електронів під дією двох полів є більшою, ніж у випадку відсутності поля підкладки, що є еквівалентним до збільшення вільного пробігу носіїв, яке реалізується при збільшенні радіуса наночастинки. З цього випливає якісно однаковий характер впливу поля заряду підкладки та радіуса наночастинки на спектри поверхневого плазмонного резонансу.

Значення коефіцієнту γ для моделі можна визначити з експериментальних спектрів екстинкції для наночастинки срібла на підкладці після додаткового експериментального вимірювання значення заряду підкладки [152].

4.5. Моделювання спектрів наночастинок методом скінченних різниць у часовій області

У підрозділі 3.2 детально розглядався метод скінченних різниць у часовій області FDTD. У методі FDTD дискретизується об'єм розсіювача на сітці Δt , яка описує розміщення електричних та магнітних компонентів поля з рівнянь Максвелла.

Так як використовується інтегрування рівнянь Максвелла, які є універсальними для опису електричних і магнітних полів, то методом FDTD можна змоделювати більш складні середовища, у яких має місце не тільки дипольна електрична взаємодія між частинками, як у методі дискретних диполів.

Для дрібної сітки дискретизації і складних середовищ, яке містить тіла неправильної форми, з порожнинами, з неоднорідною діелектричною проникністю тощо неможливо використати метод дискретних диполів через обмеження цього методу. У роботі розглядається моделювання поширення світла у метал-діелектричних композитах – наноструктурованих острівцевих плівках складної форми, тому потрібно використовувати метод FDTD, який є підходящим для цих досліджень.

4.5.1. Розрахунок спектрів металічної кулі

Основним результатом обчислень методом FDTD є значення електричного і магнітного полів у досліджуваній області при поширенні падаючої електромагнітної хвилі через область з різною діелектричною проникністю.

Для розрахунку перерізу поглинання срібної кулі використовувався об'ємно-базований метод, описаний у пункті 3.2.4, діелектрична проникність кожної кулі апроксимувалася з допомогою моделі Друде.

Параметри у рівнянні моделі Друде для срібла $\gamma = 0.048eV$, $\omega_p = 9.01eV$ Розмір комірки обчислюваної області $\Delta z = \Delta x = \Delta y = 1nm$, кількість комірок $100 \times 100 \times 100$ у трьох напрямках. Часовий крок $\Delta t = 0,167 \times 10^{-17}c$.

Для кількісного опису розсіювання та поглинання світла частинкою необхідно розрахувати її реакцію на достатньо вузький гаусовий імпульс (ширина гаусового імпульсу $s = 7nm$) за допомогою перетворення Фур'є [153].

На рис. 4.24 зображено поширення плоского електромагнітного імпульсу (значення компоненти електричного поля E_z у момент часу T кроків). Через деякий час, у момент часу $T = 77$ кроків, імпульс наштовхується на срібну сферу, яка знаходиться в центрі обчислюваної області.

На кроці $T = 105$ видно, що через оптичні властивості срібла імпульс не проходить через сферу, а частина падаючої хвилі відбивається від границь сфери і потрапляє в область розсіяного поля.

У момент часу $T = 138$ видно, що імпульс доходить до межі обчислювальної області і починає затухати. У момент часу $T = 168$ імпульс вже повністю вийшов за межі області, а у області розсіяного поля існує тільки відбита хвиля, яка поступово затухає на межі обчислюваної області у шарі PML.

За допомогою отриманих значення полів у часовій області проведено розрахунок перетворення Фур'є для знаходження значень компонент поля в частотній області. Розрахунок перетворення Фур'є і перерізу екстинкції проводився для довжин хвиль $\lambda = 200 \div 700nm$ з кроком 5 нм.

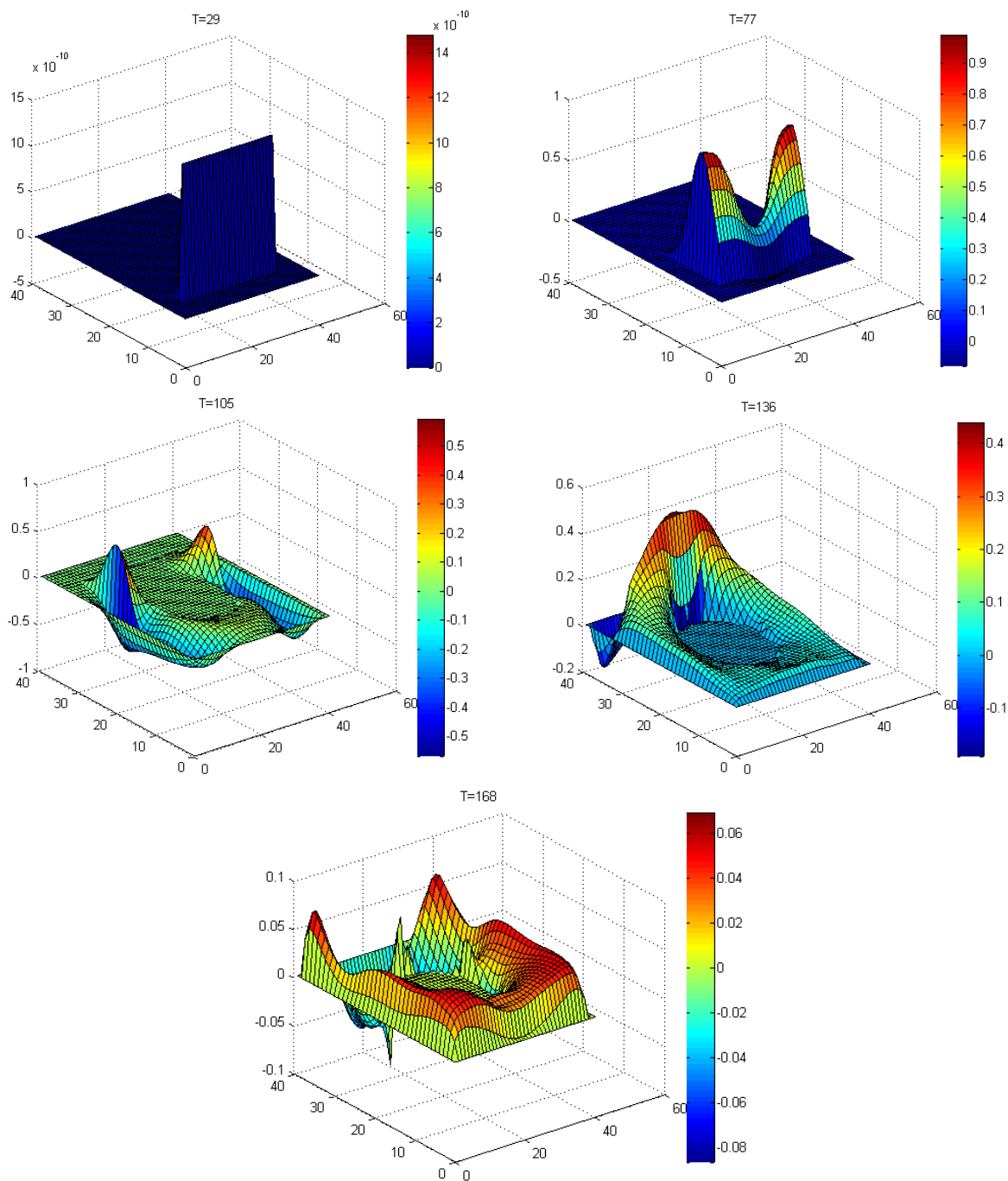


Рис. 4.24. Значення компоненти електричного поля E_z у моменти часу (зліва направо, зверху вниз): $T = 29$, $T = 77$, $T = 105$, $T = 138$, $T = 168$.

На основі частотних значень компонент поля розраховано переріз екстинкції для срібної кулі. Панорамний вигляд спектру поглинання срібних наночастинок сферичної форми для різних радіусів наведено на рис. 4.25.

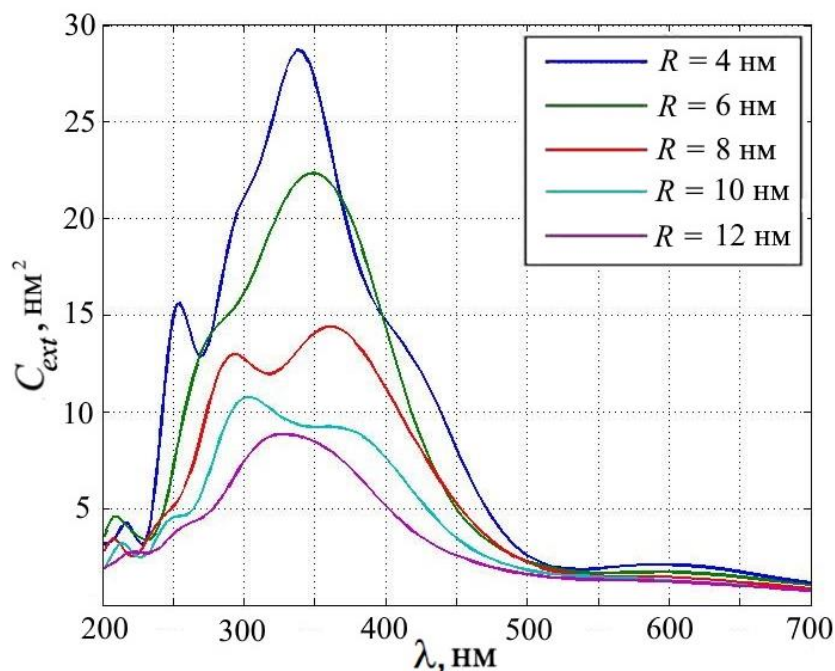


Рис. 4.25 Переріз поглинання срібної сфери для різних радіусів

З аналізу отриманих результатів випливає, що максимум смуги поверхневого плазмонного резонансу наночастинок срібла з радіусом 4 нм знаходиться в області 337 нм.

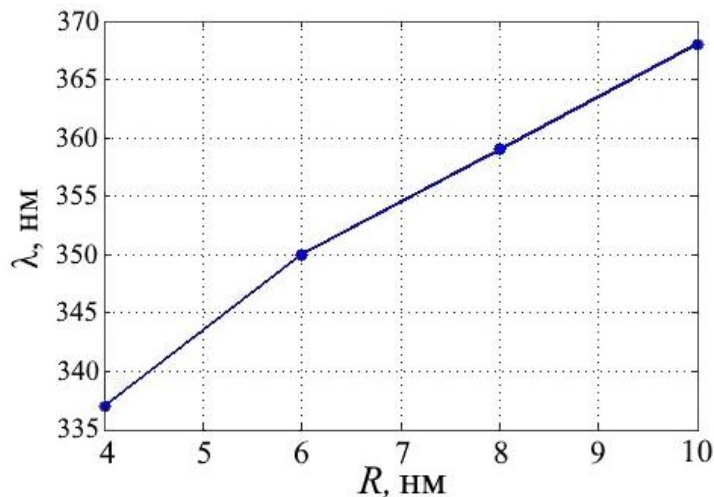


Рис. 4.26. Залежність положення піку поглинання від радіусу сфери

Зі збільшенням радіусу наночастинок максимум смуги зміщується в довгохвильову область (рис. 4.26) з коефіцієнтом

$$\frac{\partial \lambda}{\partial R} = 5,2. \quad (4.1)$$

Спектральне положення максимуму смуги поверхневого плазмонного резонансу добре узгоджується з літературними даними [13].

Зі збільшенням радіусу частинок величина коефіцієнта поглинання зменшується. Така поведінка може бути пояснена тим, що в процесі взаємодії електромагнітної хвилі з наночастинками відбувається поглинання та розсіювання світла, сумарний ефект яких характеризується коефіцієнтом екстинкції. Його ріст з ростом радіуса частинок може бути зумовлений ефектом розсіювання світла.

З аналізу даних рис. 4.25 випливає існування складної структури – наявність декількох смуг. Для радіуса 4 нм існують вузькі піки при довжинах хвиль 215 нм, 254 нм, які виділяються чітко (крива 1 на рис. 4.25). Також у спектрі є додаткові піки (рис. 4.27), які виділялися методом похідної спектроскопії [146]. Мінімуми у другій похідній від спектру поглинання вказують на наявність піків у спектрі при певних довжинах хвиль.

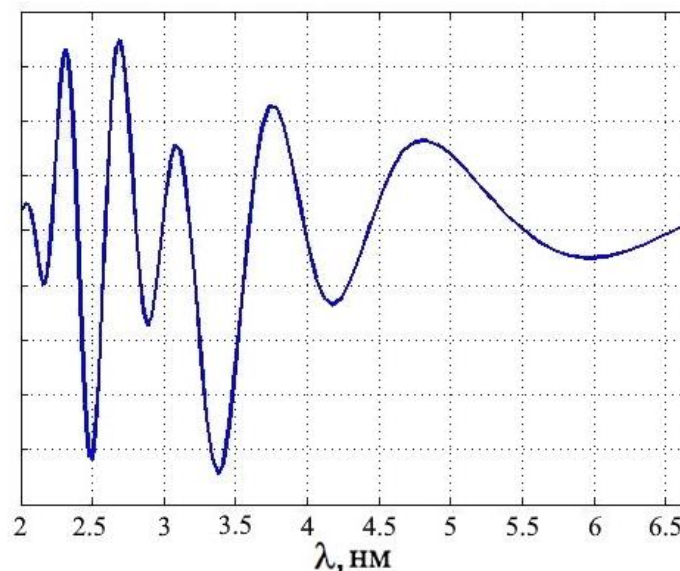


Рис. 4.27. Друга похідна від спектру поглинання для радіусу сфери 4 нм – мінімуми вказують на смуги екстинкції у спектрі.

Природа додаткових короткохвильових смуг в спектрах поглинання може бути пов'язана із збудженням квадрупольних та інших вищих мод коливання газу вільних носіїв [13].

Інша причина виникнення цих смуг може бути пов'язана з інтерференцією падаючої електромагнітної хвилі та перевипромінених наночастинкою хвиль, які відповідають власним модам частинки. Такий ефект досліджувався в роботі [154].

У методі FDTD використовуються граничні умови поглинання для

зменшення області обчислювального простору. Вони передбачають наявність шарів біля меж обчислювальної області, які повністю поглинають електромагнітну хвилю. На практиці при використанні таких шарів неможливо досягнути повного поглинання хвилі. Тому частина електромагнітної хвилі може відбиватися від межі обчислювальної області або від межі поглинаючого приграничного шару і повертатися назад в обчислювану область. Такі коливання можуть також бути причиною виникнення додаткових піків поглинання у короткохвильовій області.

4.5.2. Розрахунок спектрів димера

На рис. 4.28 наведено переріз поглинання гомодимера з частинками з радіусами 4 нм, які знаходяться на різній відстані.

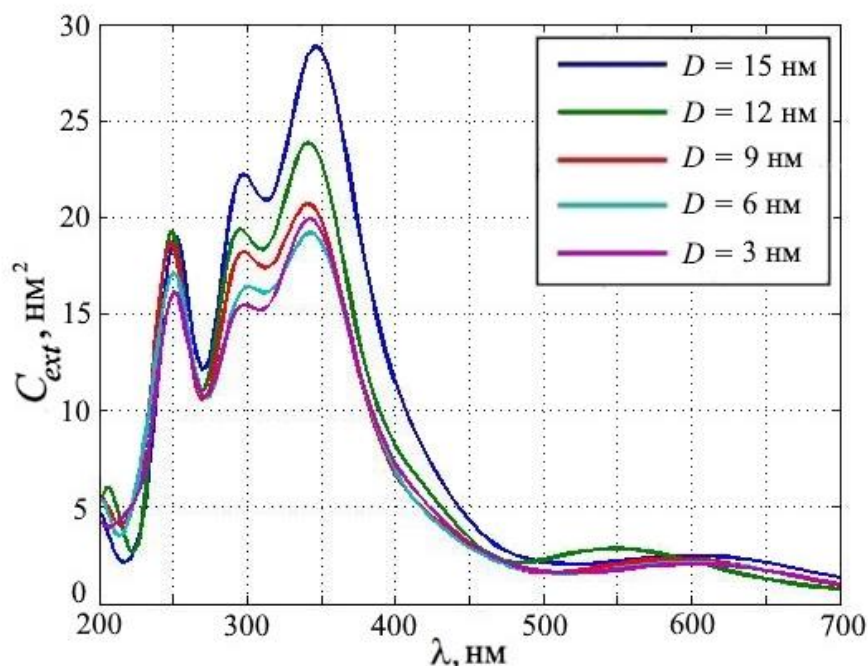


Рис. 4.28. Спектр поглинання двох срібних наночастинок для різних відстаней між ними.

З рисунку видно появу двох максимумів на довжинах хвиль 267 нм та 308 нм. Це добре узгоджується з результатами інших авторів [57], а також з результатами, отриманими при розрахунку спектрів методом DDA (див. рис. 4.13 (б)), де також виділяються дві смуги поглинання.

Взаємодія між наночастинками приводить до появи додаткової смуги в

області від 500 до 650 нм. Цей результат добре узгоджується з експериментальними даними [13] згідно з якими взаємодія між наночастинками приводить до появи довгохвильової смуги поглинання (рис 4.29).

Для порівняння на рисунку 4.29 також зображено також спектр поглинання однієї наночастинки з радіусом $R = 10\text{ нм}$ (нижня крива).

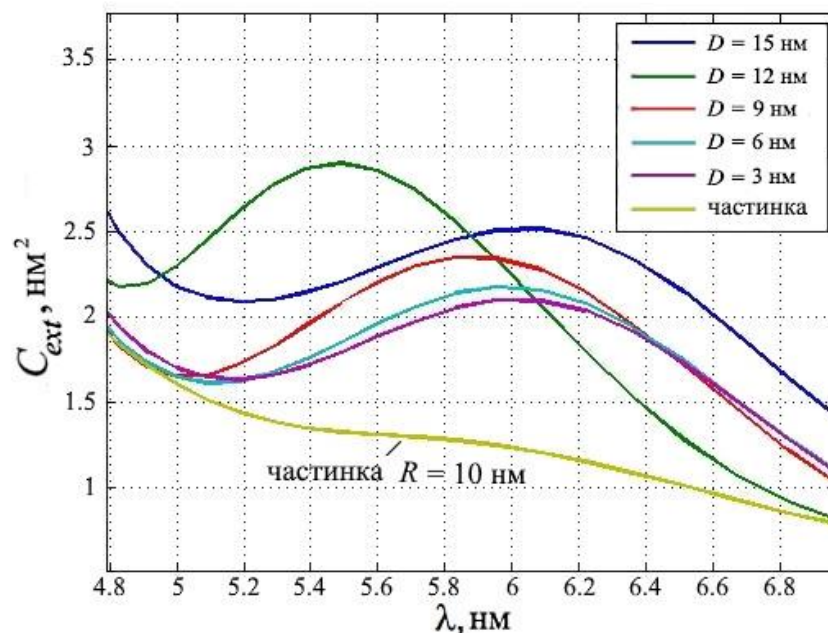


Рис. 4.29. Спектр поглинання двох срібних наночастинок для різних відстаней між ними і порівняння зі спектром однієї частинки з радіусом $R = 10\text{ нм}$.

На відміну від методу DDA, результати розрахунку спектрів методом FDTD показують додаткові смуги поглинання, що можна пояснити явною схемою методу FDTD, який враховує універсальні рівняння Максвелла для поглинання і розсіювання, у той час як метод DDA зосереджується на апроксимації диполями – тобто обмежується тільки дипольною взаємодією і відкидає мультипольні вклади [119].

4.5.3. Розрахунок локальних полів метал діелектричних композитів з фрактальною структурою.

Показано, що наноструктуровані плівки, одержані осадженням металу (наприклад, срібла або золота) на діелектричний субстрат, є чутливими структурами для моніторингу навколишнього середовища за рахунок поверхневого плазмонного резонансу [82,155]. Зокрема, комп'ютерне

моделювання методом FDTD є важливим інструментом для пошуку оптимального параметра плівки, при якому відбувається значне підсилення локального поля за наявності молекул газу на поверхні надтонкої плівки.

Розглянуто систему, що складається з наноструктурованої тривимірної плівки срібла, що містить порожнини, та діелектричної підкладки, на яку осаджена ця плівка. Для моделювання поширення і знаходження локальних електромагнітних полів у плівці був використаний 3D-алгоритм методу FDTD.

Діелектрична проникність металу була змодельована за допомогою рівняння Друде з параметрами. Були використані граничні умови PML в методі FDTD для запобігання відбиття від меж обчислюваного простору при імітації плоских хвиль поширення.

Структурні особливості плівки були змодельовані на основі ітераційного алгоритму Монте-Карло, який був описаний у підрозділі 3.4.3. Товщина скляної підкладки становить 5нм, розмір плівок становить 200×200 нм. Розглянуто дві моделі плівки з коефіцієнтом заповнення 0,15 та 0,55 відповідно. Товщина плівки при моделюванні зростає зі збільшенням коефіцієнту заповнення. У нашому випадку лінійний розмір елементарного блоку (воксель) плівки становить 1нм.

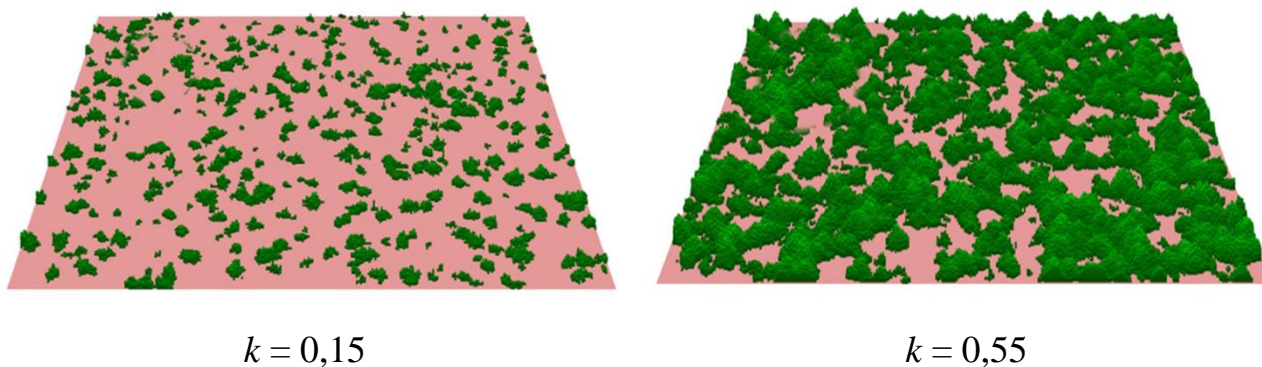


Рис. 4.30. Згенеровані методом Монте-Карло наноструктуровані плівки з різним коефіцієнтом наплення.

Отже, середня товщина згенерованих металевих острівців становить 2,5нм для коефіцієнта заповнення 0,15 і 3,9 нм для коефіцієнта заповнення 0,55. Максимальна товщина плівки може досягати до 5нм і до 10нм для 0,15 та 0,55 коефіцієнтів заповнення, відповідно [156].

Розраховані карти інтенсивності (рис. 4.31) вказують на те, що оптичні властивості плівок сильно залежать від їх локальної морфології. Є області локалізації сильно посиленних електромагнітних полів, які зазвичай називають «гарячими точками» (яскраві області на рис. 4.31 відповідають точкам, де спостерігається сильне підсилення).

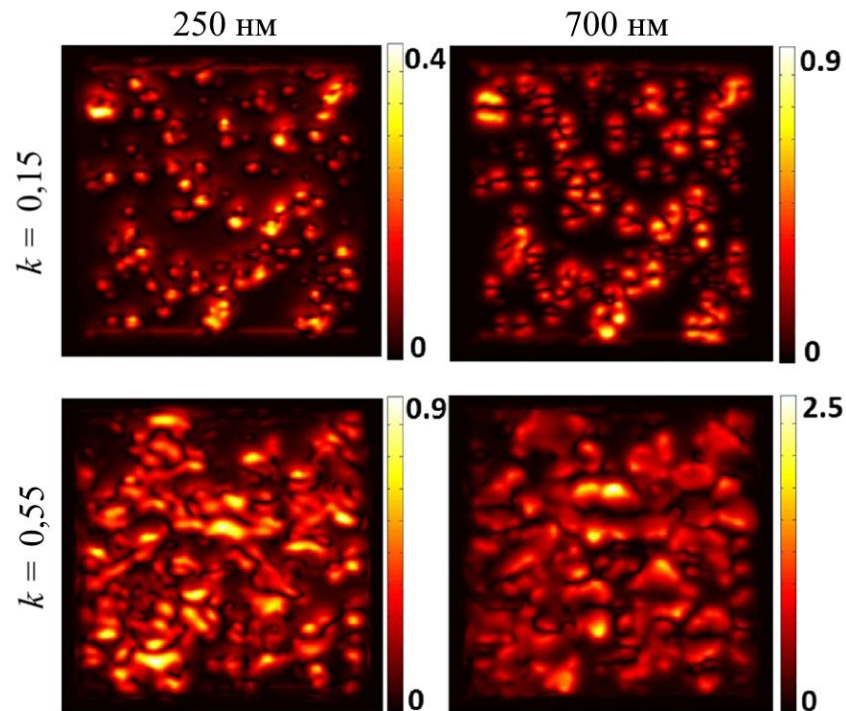


Рис. 4.31 Розрахована локальна інтенсивність, нормалізована щодо інтенсивності падіння на різних довжинах хвиль та при різних коефіцієнтах заповнення.

Слід зазначити, що в ультрафіолетовому світлі (довжина хвилі 250 нм) спостерігається більша кількість більш інтенсивних «гарячих точок», а при довжині хвилі 700 нм інтенсивність розподіляється більш рівномірно з меншим числом сильно посиленних регіонів [157].

4.5.4. Порівняльні характеристики можливостей методів DDA і FDTD

Методи DDA та FDTD належать до групи об'ємно-базованих методів, в яких дискретизується весь об'єм частинки-розсіювача.

У методі DDA точки-диполі, якими дискретизується розсіювач, набувають дипольного моменту як відгук на локальне електричне поле. Диполі при цьому взаємодіють через їх електричні поля.

У методі FDTD дискретизується об'єм розсіювача на сітці Δ , з'єднаній з електричними та магнітними полям. Так як використовується інтегрування рівнянь Максвелла, які є універсальними для опису електричних і магнітних полів, то методом FDTD можна змоделювати більш складні середовища, у яких має місце не тільки дипольна електрична взаємодія між частинками.

В загальному випадку, чим менший крок дискретизації, тим точніші результати методу, але це також означає, що збільшується розмірність задачі і час виконання. Проведено порівняння часу обчислення методами DDA та FDTD перерізу екстинкції срібної сфери у вакуумі для 100 довжин хвиль при різному кроці дискретизації а саме різній кількості кубічних елементів, що апроксимують об'єм сфери (рис. 4.32).

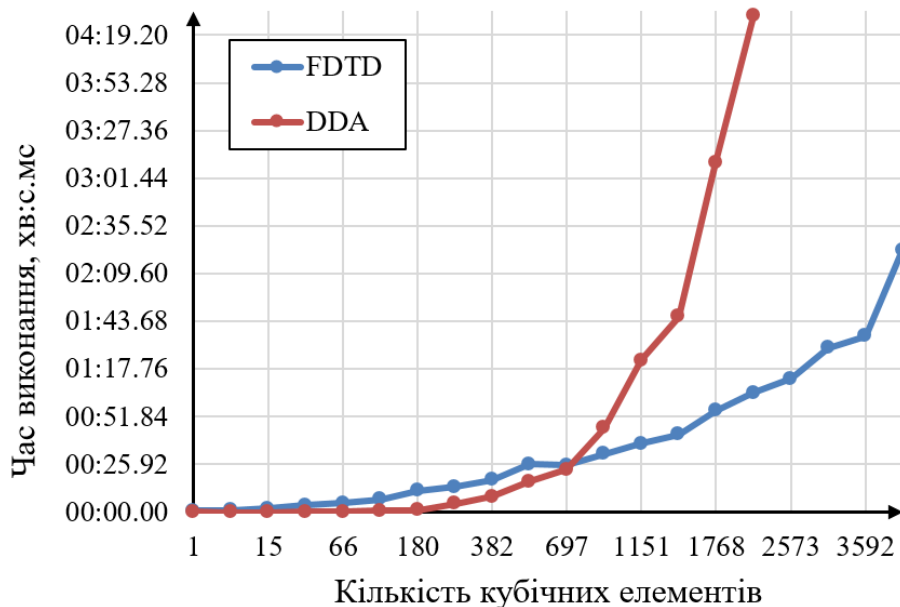


Рис. 4.32. Час виконання обчислення перерізу екстинкції сфери для методів DDA та FDTD.

З аналізу результатів видно, що час виконання обчислень методом DDA менший для малої кількості кубічних елементів (до 697), але зі збільшенням кількості диполів різко зростає в порівнянні з методом FDTD. Це можна пояснити наступним чином.

Розмірність задачі дискретизації сфери у методі DDA визначається як кількість диполів у кубічній сітці N^3 де N – розмір сітки в кожному напрямку,

взаємодія між цими диполями описується системою рівнянь через матрицю A , тож загальна розмірність є порядку розміром $(N^3)^2 = N^6$.

Розмірність задачі методом FDTD обраховується як розмір сітки N по кожній просторовій координаті, що у підсумку дає розмірність N^3 для дискретизації всього обчислювального простору.

Також потрібно зважати, що метод FDTD може бути незбіжний і давати неточний результат при малих розмірах сітки ($N < 10$).

Незважаючи на результати розрахунку для сфери, вибір методу для моделювання сильно залежить від розміру і кількості частинок, форми, складу та неоднорідностей. Тому було проведено також порівняння методів з точки зору об'єктів дослідження для визначення найбільш ефективного методу для моделювання складніших конфігурації наночастинок-розсіювачів.

Результати розрахунку спектрів наночастинок методом FDTD, що представлені у пунктах 4.5.1 та 4.5.2 роботи, показують додаткові смуги поглинання і мультипольні вклади, у той час як метод DDA обмежується тільки дипольною взаємодією і відкидає мультипольні вклади.

У випадку, коли необхідно розрахувати невелику кількість взаємодіючих невеликих частинок сферичної форми, метод DDA ефективніший з точки зору часу виконання (рис. 4.32), так і простотою результуючих спектрів екстинкції (спектри не містять надлишкову інформацію, тому що при розрахунку невеликих частинок можна знехтувати розмірними ефектами та мультипольними вкладками у відгук).

Це дає перевагу методу DDA при розрахунку спектрів екстинкції димерів та фрактальних кластерів, які складаються з набору подібних за розміром наночастинок. Розмірність задачі для кластеру у методі DDA визначається не розміром сітки, а тільки кількістю елементів кластеру N , де кожен елемент приймається як один диполь, а загальна розмірність задачі у цьому випадку є N^2 .

Для опису фрактального кластеру за допомогою методу FDTD необхідно би було дискретизувати простір досить дрібною сіткою (де кількість елементів сітки

в рази більша за кількість елементів у кластері), щоб врахувати різний розмір частинок і різну відстань між ними, а це сильно збільшує розмірність задачі для методу FDTD і потребує великої кількості обчислювальних ресурсів.

Також спектри димера, змодельовані методом FDTD, не вказують на зміну відстані між піками залежно від відстані між частинками, як це було описано експоненціальним законом при аналізі аналогічних димерів, змодельованих методом DDA. Це можна пояснити тим, що розрахунок оптичного відгуку відбувається за допомогою прогону одного гаусового імпульсу з подальшим розкладом на частоти, а не за допомогою прямого поширення монохроматичної хвилі, як у методі DDA, тому може мати місце похибка при виборі кроку дискретизації та ширини імпульсу.

При моделюванні частинок довільної форми (сфер, многогранників та ін.) із застосування дискретизації сіткою, метод FDTD є більш ефективний ніж метод DDA з точки зору обчислювальних ресурсів, бо розмірність задачі визначається тільки розміром сітки (N^3), а не розміром сітки та взаємодією між диполями, як у методі DDA (N^3)² = N^6 . Також при розрахунку методом FDTD явно враховуються мультипольні вклади у спектри екстинкції.

Для моделювання неоднорідних середовищ (матеріали з вкрапленнями або дірками, багат шарові плівки) або періодичних структур (лінійки частинок) беззаперечно перевагу має метод FDTD – це і простота опису будь-яких неоднорідностей, і врахування не тільки електричного вкладу, але й магнітного, і можливість застосування граничних періодичних умов та ін.

Висновки до розділу 4

1. У цьому розділі методом DDA розраховано спектри екстинкції сферичних наночастинок срібла різного розміру з врахуванням розмірної залежності діелектричної проникності срібла. На основі розрахованих спектрів частинок різних розмірів розв'язано обернену задачу - визначено розподіл частинок за розмірами з експериментальних зразків осушеного гідрозолу та підтверджено адекватність запропонованого методу.

2. Методом DDA розраховано спектри екстинкції наночастинок срібла, які мають форму правильних многогранників. Визначено вплив кількості граней многогранника на позицію максимуму спектру екстинкції та розщеплення смуги спектру.

3. Із розрахованих методом DDA спектрів екстинкції симетричних та асиметричних димерів встановлено експоненційну залежність між спектральними компонентами та розділенням між частинками.

4. Методом DDA розраховано спектри екстинкції фрактальних кластерів, що сформовані з наночастинок срібла з врахування розмірної залежності. Визначено, що спектральне положення компонента в спектрах не залежить від ступеня агрегації.

5. Методом DDA розраховано спектр екстинкції наночастинки срібла на поверхні підкладки з врахуванням заряду підкладки. Порівняно результати моделювання впливу підкладки з експериментальними спектрами та підтверджено адекватність запропонованої моделі.

6. Методом FDTD з додатковим використанням методу Монте-Карло розраховано локальні поля (гарячі точки) у згенерованих доперколяційних нанотонких плівках складної форми з різним коефіцієнтом напилення. Показано що інтенсивність полів сильно залежить від локальної морфології плівок.

7. Проведено порівняння можливостей методів DDA та FDTD для розрахунку спектрів екстинкції та локальних полів для різних типів об'єктів досліджень.

8. Вищевказані обчислення проведені на основі програмного комплексу «Наноплазмоніка», який дає можливість проводити моделювання та розрахунок плазмонних спектрів наночастинок різної геометрії та кластерів з таких частинок, а також розраховувати електродинамічні характеристики цих систем.

ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі вирішено актуальне науково-технічне завдання моделювання та розрахунку плазмонних спектрів і морфологічних характеристик наночастинок срібла правильної та довільної форми, сукупності наночастинок, таких як димери та кластери, а також наночастинок у діелектричних середовищах, зокрема у доперколяційних тонких плівках на підкладках.

Отримано наступні нові наукові результати:

1. Модель дипольного збудження узагальнена на випадок урахування впливу заряду підкладки на спектри поверхневого плазмонного резонансу, що є відображенням більш адекватного опису реальних фізичних процесів у системах наночастинок;

2. Сформульовано та розв'язано обернені задачі, які дають змогу визначати параметрів наночастинок та їх кластерів на основі даних спектрів екстинкції; запропоновано методику визначення параметрів експериментальних зразків на основі вимірних спектрів екстинкції;

3. Розроблено та удосконалено алгоритми методів DDA з врахуванням додаткового поля радіації та розмірної залежності діелектричної проникності та FDTD з використанням поглинаючих граничних умов для розрахунку спектрів екстинкції. Для методу DDA розроблено спеціальну структуру даних з метою зменшення необхідного обсягу пам'яті. Для методу FDTD реалізовано алгоритм розпаралелення методу і оцінено фактичне прискорення;

4. Створено програмний пакет для формування 3D об'єктів довільної форми та композитів об'єктів, дискретизації обчислювальної області у просторі та підготовки вхідних даних для моделювання частинок та їх ансамблів методами DDA та FDTD. Створено програми для генерування фрактальних кластерів за алгоритмами «кластер-кластер» і «частинка-кластер» та метал-діелектричних композитів складної форми методом Монте-Карло;

5. Спроектовано та реалізовано програмну складову обчислювально-вимірювального комплексу для моделювання поширення світла методами DDA та FDTD у середовищах за наявності у них металічних частинок правильної та

довільної форми, кластерів, металічних плівок;

6. Методами DDA та FDTD розраховано спектри екстинкції наночастинок срібла, симетричних та асиметричних димерів, встановлено вплив розмірної залежності діелектричної проникності металу та міжчастинкової відстані на спектри екстинкції. На основі отриманих результатів встановлено експоненційну залежність між спектральними компонентами та розділенням між частинками;

7. Методом DDA розраховано спектри екстинкції наночастинок срібла, які мають форму правильних многогранників, визначено вплив кількості граней многогранника на позицію максимуму спектру екстинкції та розщеплення смуги спектру;

8. Методом DDA розраховано спектри екстинкції фрактальних кластерів, що сформовані з наночастинок срібла, встановлено, що спектральне положення максимуму в спектрах не залежить від ступеня агрегації та корелює з розрахованими результатами для симетричних димерів;

9. На основі методу FDTD з додатковим використанням методу Монте-Карло проведено розрахунок локальних полів («гарячих точок») у змодельованих доперколяційних нанотонких плівках складної форми з різним коефіцієнтом напilenня; показано, що інтенсивність полів суттєво залежить від локальної морфології плівок.

Розроблений програмний комплекс «Наноплазмоніка» передано у НВП «ЕЛЕКТРОН-КАРАТ» для розробки технології виготовлення епітаксійних структур арсеніду галію та діодів Гана на їх основі та розроблення пристроїв функціональної електроніки на основі монокристалів групи перовськіту.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Є. Ф. Венгер, А. В. Гончаренко, Л. М. Дмитрук, *Оптика малих частинок і дисперсних середовищ*. Київ: Наукова думка, 1999.
2. L. M. Liz-Marzan, "Nanometals: formation and color," *Materials today*, vol. 7, pp. 26-31, 2004.
3. M. Faraday, "The Bakerian Lecture: Experimental Relations of Gold (and Other Metals) to Light," *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, vol. 147, pp. 145–181, 1857.
4. П. В. Мейкляр, "Скрытое фотографическое изображений," *Успехи Физических Наук*, т. 38, с. 43-76, 1949.
5. А. Е. Глауберман, "Об одной модели образования X-центров в щелочно-галлоидных кристаллах," *Физ. тв. тела.*, т. 10, № 3, с. 935-937, 1968.
6. С. А. Непийко, *Физические свойства малых металлических частиц*. Киев: Наукова думка, 1985.
7. Э. Л. Нагаев, "Малые металлические частицы," *Успехи физических наук*, т. 162, № 9, с. 50-124, 1992.
8. И. П. Суздалев, *Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов*. Москва: КомКнига, 2006.
9. Ю. Д. Третьяков, *Микро- и наноструктурированные материалы. Фоторепортаж из "пятого измерения"*. Москва: МГУ им. М.В. Ломоносова, 2008.
10. В. М. Анищик, В. Е. Борисенко, С. А. Жданок, Н. К. Толочко, В. М. Федосюк, *Наноматериалы и нанотехнологи*. Минск: Изд. Центр БГУ, 2008.
11. К. С. Напольский, А. В. Лукашин, А. А. Елисеев, *Кластеры и наноструктуры*. Москва: МГУ им. М.В. Ломоносова, 2007.
12. Anton Kuzyk, Ralf Jungmann, Guillermo P. Acuna, Na Liu, "DNA Origami Route for Nanophotonics," *ACS Photonics*, vol. 5, no. 4, pp. 1151–1163, 2018.

13. С. В. Карпов, В. В. Слабко, *Оптические и фотофизические свойства фрактально-структурированных золей металлов*. Новосибирск: СО РАН, 2003.
14. M. P. Marder, *Condensed Matter Physics*. New York: Willey, 2000.
15. Joseph M. Luther, Prashant K. Jain, Trevor Ewers, Alivisatos A. Paul, "Localized surface plasmon resonances arising from free carriers in doped quantum dots," *Nature Materials*, vol. 10, pp. 361-366, 2011.
16. K. L. Kelly, E. Coronado, L. L. Zhao, G. C. Schatz, "The Optical Properties of Metal Nanoparticles: The Influence of Size, Shape, and Dielectric Environment," *J. Phys. Chem. B*, vol. 107, pp. 668-677, 2003.
17. A. S. Kumbhar, M. K. Kinnan, G. Chumanov, "Multipole Plasmon Resonances of Submicron Silver Particles," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 127, pp. 12444-12445, 2005.
18. C. Bohren, D. Huffman, *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*.: Wiley, 1998.
19. I. Bolesta, M. Vakiv, V. Haiduchok, O. Kushnir, A. Demchuk, S. Nastyshyn, R. Gamernyk, "Optical Properties of LiNbO₃-Ag Nanocomposite," *Acta physica polonica A.*, vol. 133, no. 4, pp. 860-863, 2018.
20. A. W. Castleman, K. H. Bowen, "Castleman A.W. Clusters: Structure, Energetics, and Dynamics of Intermediate States of Matter," *J. Phys. Chem.*, vol. 100, pp. 12911 – 12944, 1996.
21. Urcan Gulera, Alexander V. Kildishev, Alexandra Boltasseva, Vladimir M. Shalaev, "Plasmonics on the slope of enlightenment: the role of transition metal nitrides," *Faraday Discuss.*, vol. 178, pp. 71-86, 2015.
22. J. E. Hirsch, "An index to quantify an individual's scientific research output," *Proc.Nat.Acad.Sci*, vol. 46, p. 16569, 2005.
23. Sharon Kingsland, "The Refractory Model: The Logistic Curve and the History of Population Ecology," *The Quarterly Review of Biology*, vol. 57, no. 1, pp. 29–52, 1982.

24. M. Hu, J. Chen, Z. Y. Li, L. Au, G. V. Hartland, X. Li, M. Marquez, Y. Xia, "Gold nanostructures: engineering their plasmonic properties for biomedical applications," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 35, pp. 1084-1094, 2006.
25. M. A. Garcia, *Surface plasmons in biomedicine Recent Developments in Bio-Nanocomposites for Biomedical Applications*. New York: Novascience Publishers, 2010.
26. H. Liao, C. L. Nehl, J. H. Hafner, "Biomedical applications of plasmon resonant metal nanoparticles," *Nanomedicine*, vol. 1, pp. 201-208, 2006.
27. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Электродинамика сплошных сред*. Москва: Наука, 1982.
28. A. Cs'aki, G. Maubach, D. Born, J. Reichert, W. Fritzsche, "DNA-based Molecular Nanotechnology," *Single Mol.*, vol. 3, pp. 275-280, 2002.
29. V. A. Markel, V. M. Shalaev, "Small particle compositions I. Linear Optical Properties," *Phys.Rev.*, vol. B53, no. 5, pp. 2425-2434, 1996.
30. L. Zu, S. A. Soper, *Multiplexed Fluorescence detection for DNA Sequencing Reviews in Fluorescence vol. 3*. Berlin: Springer, 2006.
31. M. Schena, *Microarray Biochip Technology*. Walton-on-Thames, Surrey: EATON Pub., 2000.
32. M. V. Yezhelyev, X. Gao, A. Al-Haji, S. Nie, S. M. O'Regan, "Emerging use of nanoparticles in diagnosis and treatment of breast cancer," *The Lancet Oncol*, vol. 7, pp. 657-667, 2006.
33. I. Brigger, C. Dubernet, P. Couvreur, "Nanoparticles in cancer therapy and diagnosis," *Adv. Drug Deliv. Rev.*, vol. 54, pp. 631-651, 2002.
34. J. L. Li, L. Wang, X. Y. Liu, Z. P. Zhang, H. C. Guo, "In vitro cancer cell imaging and photothermal therapy using transferrin-conjugated gold nanoparticles," *Cancer Lett.*, vol. 274, pp. 319-326, 2009.
35. I. H. El-Sayed, X. Huang, M. A. El-Sayed, "Surface plasmon resonance scattering and absorption of anti-EGFR antibody conjugated gold nanoparticles in cancer

- diagnostics: applications in oral cancer," *Nano Lett.*, vol. 5, pp. 829-834, 2005.
36. M. A. Green, "Prospects for photovoltaic efficiency enhancement using low-dimensional structures," *Nanotechnology*, vol. 11, pp. 401-407, 2000.
37. A. Marti, A. Luque, *Next Generation Photovoltaics*. Bristol: Institute of Physics Publishing, 2004.
38. M. A. Green, "The path to 25% silicon solar cell efficiency: history of silicon cell evolution," *Prog. Photovolt.: Res. Appl.*, vol. 17, pp. 183-189, 2009.
39. M. A. Green, "Thin-film solar cells: review of materials, technologies and commercial status," *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, vol. 18, pp. S15-S19, 2007.
40. S. Litch, "Solar water splitting to generate hydrogen fuel - a photothermal electrochemical analysis," *Int. J. Hydrog. Energy.*, vol. 30, pp. 459-470, 2005.
41. R. M. Navarro Yerga, M. C. Alvarez Galvan, F. del Valle, J. A. Villoria de la Mano, J.L. G. Fierro, "Water Splitting on Semiconductor Catalysts under Visible-Light Irradiation," *Chem Sus Chem.*, vol. 2, pp. 471-485, 2009.
42. J. H. Fendler, "Photochemical solar energy conversion. An assessment of scientific accomplishments," *J. Phys. Chem.*, vol. 89, pp. 2730-2740, 1985.
43. A. B. Meinel, M. P. Meinel, "Solar Photothermal Power Generation," *Environ. Conservation.*, vol. 3, pp. 15-21, 1976.
44. A. M. Khudhair, M. M. Farid, "A review on energy conservation in building applications with thermal storage by latent heat using phase change materials," *Energy Convers. Manag.*, vol. 45, pp. 263-271, 2004.
45. O. P. Agnihotri, B. K. Gupta, *Solar Selective Surfaces*. New York: Wiley-Interscience, 1981.
46. М. Борн, Э. Вольф, *Основы оптики*, 2 изд. М.: Наука, 1973.
47. M. L. Brongersma, P. G. Kik, *Surface Plasmon Nanophotonic*. Berlin: Springer, 1988.
48. J. A. Schuller, E. S. Barnard, W. Cai, Y. C. Jun, J. White, "Plasmonics for extreme light concentration and manipulation," *Nature Mater.*, vol. 9, pp. 193-204, 2010.

49. T. K. Sau, A. L. Rogach, F. Jackel, T. A. Flar, J. Feldman, "Properties and Applications of Colloidal Nonspherical Noble Metal Nanoparticles," *Adv. Mater.*, vol. 22, pp. 1805-1825, 2010.
50. W. L. Barnes, A. Dereux, T. W. Ebbesen, "Surface plasmon subwavelength optics," *Nature.*, vol. 424, pp. 824-830, 2003.
51. J. W. Strutt, "On the scattering of light by small particles," *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science.*, vol. 41, no. 275, pp. 447-454, 1871.
52. Gustav Mie, "Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen," *Annalen der Physik*, vol. 330, no. 3, pp. 377-445.
53. H. van de Hulst, *Light scattering by small particles*. NY: John Wiley & Sons, Inc., 1957.
54. F. M. Kahnert, "Numerical methods in electromagnetic scattering theory," *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, vol. 79, pp. 775-824, 2003.
55. M. I. Mishchenko, L. D. Travis, A. A. Lacis, *Scattering, Absorption, and Emission of Light by Small Particles*. Cambridge: Cambridge University Press, 2002.
56. В. В. Климов, *Наноплазмоника*. Москва: Физматлит, 2010.
57. Wahbeh Mamoun, "Discrete-Dipole-Approximation (DDA) study of the plasmon resonance in single and coupled spherical silver nanoparticles in various configurations", M.S. thesis, Dept. of Physics, Concordia University, Montreal, Quebec, Canada, 2011.
58. K. A. Semyanov, P. A. Tarasov, A. E. Zharinov, A. V. Chernyshev, A. G. Hoekstra, V. P. Maltsev, "Single-particle sizing from light scattering by spectral decomposition.," *Appl. Opt.*, vol. 43, pp. 5110-5115, 2004.
59. W. Rechberger, A. Hohenau, A. Leitner, J. R. Krenn, B. Lamprecht, F. R. Aussenegg, "Optical properties of two interacting gold nanoparticle," *Optics Communications*, vol. 220, pp. 137-141, 2003.
60. K. R. Li, M. I. Stockman, D. J. Bergman, "Self-similar chain of metal nanospheres

- as an efficient nanolens," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 91, no. 227402, 2003.
61. Sassan Sheikholeslami, Jun Young-Wook, Jain K. Prashant, A. Paul Alivisatos, "Coupling of Optical Resonances in a Compositionally Asymmetric Plasmonic Nanoparticle Dimer," *Nano Letters*, vol. 10, no. 7, pp. 2655-2660, 2010.
 62. Seyfollah Toroghi, Pieter G. Kik, "Cascaded plasmon resonant field enhancement in nanoparticle dimers in the point dipole limit," *Applied Physics Letters*, vol. 100, no. 183105, 2012.
 63. S. Toroghi, P. G. Kika, "Design of cascaded plasmon resonances for ultrafast nonlinear optical switching," *SPIE Proceedings*, vol. 8054, 2011.
 64. A. R. Jones, "Electromagnetic wave scattering by assemblies of particles in the Rayleigh approximation.," *Proc. R. Soc. London A*, vol. 366, pp. 111-127, 1979.
 65. D. W. Mackowski, "Calculation of total cross-sections of multiple-sphere clusters.," *J. Opt. Soc. Am. A*, vol. 11, pp. 2851-2861., 1994.
 66. D. W. Mackowski, "Electrostatics analysis of radiative absorption by sphere clusters in the Rayleigh limit - application to soot particles," *Appl. Opt.*, vol. 34, pp. 3535-3545, 1995.
 67. V. A. Markel, V. N. Pustovit, S. V. Karpov, A. V. Obuschenko, V. S. Gerasimov, I. L. Isaev, "Electromagnetic density of states and absorption of radiation by aggregates of nanospheres with multipole interactions.," *Phys. Rev. B*, vol. 70, p. 054202, 2004.
 68. V. N. Pustovit, J. A. Sotelo, G. A. Niklasson, "Coupled multipolar interactions in small-particle metallic clusters.," *J. Opt. Soc. Am. A*, vol. 19, pp. 513-518., 2002.
 69. T. Kozasa, J. Blum, T. Mukai, "Optical-properties of dust aggregates. 1. Wavelength dependence.," *Astron. Astrophys.*, vol. 263, pp. 423-432., 1992.
 70. E. M. Purcell, C. R. Pennypacker, "Scattering and adsorption of light by nonspherical dielectric grains.," *Astrophys. J.*, vol. 186, pp. 705-714, 1973.
 71. K. S. Lee, M. A. El-Sayed, "Gold and silver nanoparticles in sensing and imaging: sensitivity of plasmon response to size, shape and metal composition," *J Phys*

- Chem B.*, vol. 110, pp. 19220-19225, 2006.
72. B. T. Draine, P. J. Flatau, "Discrete-dipole approximation for scattering calculations.," *J. Opt. Soc. Am. A*, vol. 11, pp. 1491-1499, 1994.
73. N. B. Piller, "Influence of the edge meshes on the accuracy of the coupled-dipole approximation.," *Opt. Lett.*, vol. 22, pp. 1674-1676, 1997.
74. J. I. Hage, J. M. Greenberg, R. T. Wang, "Scattering from arbitrarily shaped particles - theory and experiment.," *Appl. Opt.*, vol. 30, pp. 1141-1152, 1991.
75. Ping Yang, K. N., Liou, "Finite-difference time domain method for light scattering by small ice crystals in three-dimensional space," *Journal of the Optical Society of America A*, vol. 13, pp. 2072-2085, 1996.
76. Sun Wenbo, Loeb G. Norman, Videen Gordon, Fu Qiang, "Examination of Surface Roughness on Light Scattering by Long Ice Columns by Use of a Two-Dimensional Finite-Difference Time-Domain Algorithm," *Appl. Opt.*, vol. 43, pp. 1957-1964, 2004.
77. J. Aizpurua, T. Taubner, F. J. Garcia de Abajo, M. Brehm, R. Hillenbrand, "Substrate-enhanced infrared near-field spectroscopy," *Optics Express*, 2008.
78. A. Pinchuk, A. Hilger, G. von Plessen, U. Kreibig, "Substrate effect on the optical response of silver nano particles," *Nanotechnology*, 2004.
79. M. Valamanesh, Y. Borensztein, C. Langlois, E. Lacaze, "Substrate Effect on the Plasmon Resonance of Supported Flat Silver Nanoparticles," *J. Phys.Chem. C*, 2011.
80. S. S. Savka, Yu. I. Venhryn, A. S. Serednytski, D. I. Popovych, "Molecular Dynamics Simulations of the Formation Processes and Luminescence Properties of Zn-ZnO Core-Shell Nanostructures," *Journal of Nano- and Electronic Physics*, vol. 10, no. 3, p. 03008(5), 2018.
81. R. V. Bovhyra, O. V. Bovgyra, D. I. Popovych, A. S. Serednytsky, "DFT study of native point defects in (ZnO)_n (n = 34, 60) nanoclusters," *Journal of Physical Studies*, vol. 23, no. 2, p. 2702(6), 2019.

82. S Su, W Wu, J Gao, J Lu, C. Fan, "Nanomaterials-based sensors for applications in en-vironmental monitoring," *J Mater Chem.*, vol. 22, no. 18101–10, 2012.
83. Francesc Bertó-Roselló, Elisabet Xifré-Pérez, Josep Ferré-Borrull, Lluís F. Marsal, "3D-FDTD modelling of optical biosensing based on gold-coated nanoporous anodic alumina," *Results in Physics*, vol. 11, pp. 1008-1014, 2018.
84. M. I. Andriychuk, B. Z. Katsenelenbaum, V. V. Klimov, N. N. Voitovich, "Application of generalized method of eigenoscillations to problems of nanoplasmonics," *Proc. of XVIth Int. Seminar/Workshop on Direct and Inverse Problems of Electromagnetic and Acoustic Wave Theory (DIPED) 26-29 September 2011*, Lviv, 2011, pp. 165-169.
85. M. Andriychuk, "Investigation of radiation properties of nanoparticles by generalized eigenoscillation method," *Proc. of 2019 9th Int. Conference on Advanced Computer Information Technologies (ACIT), 5-7 June 2019*, Ceske Budejovice, Czech Republic, 2019, pp. 109-112.
86. B. T. Draine, "The discrete-dipole approximation and its application to interstellar graphite grains.," *Astrophys. J.*, vol. 333, pp. 848-872, 1988.
87. P. J. Flatau, B. T. Draine, "Fast near field calculations in the discrete dipole approximation for regular rectilinear grids," *Optics Express*, vol. 20, no. 2, pp. 1247-1252, 2012.
88. М. А. Юркин, *Моделирование светорассеяния клетками крови с помощью метода дискретных диполей. Дисс. на соиск. уч. степ. к.ф.-м.н.* Новосибирск: ИХКГ СО РАН, 2008.
89. Z. L. He, K. Huang, Y. Zhang, Y. Yan, C. H. Liang, "Study on High Performance of MPI-Based Parallel FDTD from WorkStation to Super Computer Platform," *International Journal of Antennas and Propagation*, 2012.
90. M. Haseljić, H. Vištica, A. Maksumić, N. Nosović., "Comparison of speedups for computing π using.NET TPL and OpenMP parallelization technologies.," *X International Symposium on Telecommunications (BIHTEL)*, 2014.

91. D. J. Jackson, *Classical electrodynamics*. New York: Wiley, 1962.
92. A. Lakhtakia, "Strong and weak forms of the method of moments and the coupled dipole method for scattering of time-harmonic electromagnetic-fields.," *Int. J. Mod. Phys. C*, vol. 3, pp. 583-603, 1992.
93. S. A. Maier, *Plasmonics: Fundamentals and Applications*. New York: Springer, 2007.
94. H. Hovel, D. Fritz, A. Holger, U. Kreibig, M. Vollmer, "Width of cluster plasmon resonances: Bulk dielectric functions and chemical interface damping," *Phys. Rev. B*, vol. 48, pp. 18178–18188, 1993.
95. L. Genzel, U. Kreibig, "Dielectric function and infrared absorption of small metal particles," *Z. Phys. B*, vol. 37, pp. 93–107, 1980.
96. M. A. Garcia, "Surface plasmons in metallic nanoparticles: fundamentals and applications," *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 44, no. 283001, p. 20, 2011.
97. U. Kreibig, B. Schmitz, H. D. Breuer, "Separation of plasmon-polariton modes of small metal particles," *Phys. Rev. B.*, vol. 36, pp. 5027–5030, 1987.
98. U. Kreibig, M. Vollmer, *Optical properties of metal clusters*. Berlin: Springer-Verlag, 1995.
99. Н. Н. Войтович, Б. З. Каценеленбаум, А. Н. Сивов, *Обобщенный метод собственных колебаний в теории дифракции*. Москва: Наука, 1977.
100. W. L. Barnes, "Comparing experiment and theory in plasmonics," *J. Opt. A, Pure Appl. Opt.*, vol. 11, p. 114002, 2009.
101. Kane Yee, "Numerical solution of initial boundary value problems involving Maxwell's equations in isotropic media.," *IEEE Transactions on Antennas and Propagation*, vol. 14, no. 3, pp. 302–307., 1996.
102. A. Taflove, S. C. Hagness, *Advances in Computational Electrodynamics: the Finite-Difference Time-Domain Method, 3rd ed.* Boston: Artech House, 2005.
103. Я. Г. Савула, *Числовий аналіз задач математичної фізики варіаційними методами*. Львів: видавничий центр ЛНУ імені Фвана Франка, 2004.

104. Wen-Hui Yang, George C. Schatz, Richard P. Van Duyne, "Discrete dipole approximation for calculating extinction and Raman intensities for small particles with arbitrary shapes," *J. Chem. Phys.*, vol. 103, no. 869, 1995.
105. Maxim, A. Yurkin, Marcus Huntemann, "Rigorous and Fast Discrete Dipole Approximation for Particles near a Plane Interface," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 119, no. 52, pp. 29088-29094, 2015.
106. K. Kneipp, Y. Wang, H. Kneipp, L. Perelman, I. Itzkan, R. Dasari, M. Feld, "Single Molecule Detection Using Surface-Enhanced Raman Scattering (SERS)," *Physical Review Letters*, vol. 78, pp. 1667-1670, 1997.
107. Benoit B Mandelbrot, *Les objets fractals : forme, hasard et dimension*. Paris: Flammarion, 1975.
108. Р. Жульен, "Фрактальные агрегаты," *УФН*, vol. 157, no. 2, pp. 339–357, 1989.
109. T. A. Witten, L. M. Sander, "Diffusion-limited aggregation, a kinetic critical phenomenon," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 47, no. 19, pp. 1400–1403, 1981.
110. S. V. Karpov, V.S. Gerasimov, I.L. Isaev, A.V. Obushchenko, "Simulation of the growth of nanoparticle aggregates reproducing their natural structure in disperse systems," *Colloid Journal*, vol. 68, no. 4, pp. 441–450, 2006.
111. Х. Гулд, Я. Тобочник, *Компьютерное моделирование в физике: в 2-х частях*. Москва: Мир, 1990.
112. Демчук. А., Кушнір О., Колич І. Болеста І., "Обчислювальні методи у плазмоніці. 1. Теорія Мі та квазістатичне наближення," *Електроніка та інформаційні технології*, т. 9, с. 3–23, 2018.
113. P. K. Jain, K. S. Lee, I. H. El-Sayed, M. A. El-Sayed, "Calculated absorption and scattering properties of gold nanoparticles of different size, shape, and composition: applications in biological imaging and biomedicine," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 110, no. 14, pp. 7238-7248, 2004.
114. Демчук. А., Кушнір О., Колич І. Болеста І., "Обчислювальні методи у плазмоніці. 2. Метод дискретно-дипольної апроксимації," *Електроніка та*

- інформаційні технології*, т. 10, с. 3–22, 2018.
115. W. H. Press, B. P. Flannery, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, *Numerical Recipes in C. The Art of Scientific Computing*. New York: Cambridge University Press, 1990.
 116. R. Hestenes, E. Stiefel, "Methods of Conjugate Gradients fo Solving Linear Systems," *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, vol. 49, no. 6, pp. 409-436, 1952.
 117. A. Demchuk, "The discrete dipole approximation of large dipole arrays," *VIII Українсько-польська науково-практична конференція «Електроніка та інформаційні технології»*, Львів-Чинадієво, 2016. С. 236.
 118. Donald Knuth, *The Art of Computer Programming (2nd ed.)*.: Addison-Wesley, 1998.
 119. Демчук. А., Кушнір О. Болеста І., "Обчислювальні методи у плазмоніці. 3. Метод скінченних різниць у часовій області," *Електроніка та інформаційні технології*, т. 11, с. 3–20, 2019.
 120. D. M. Sullivan, "A frequency-dependent FDTD method using Z transforms," *IEEE Trans. Antennas Propag*, vol. 40, pp. 1223–1230, 1992.
 121. R. N. Bracewell, *The Fourier Transform and Its Applications (3rd ed.)*. Boston: McGraw-Hill., 2000.
 122. Ranjan Sen. Developing Parallel Programs.. [Online]. <https://msdn.microsoft.com/en-us/library/cc983823.aspx>
 123. Blaise Barney. Introduction to Parallel Computing. [Online]. https://computing.llnl.gov/tutorials/parallel_comp/
 124. Task-based Asynchronous Programming. [Online]. <https://docs.microsoft.com/en-us/dotnet/standard/parallel-programming/task-based-asynchronous-programming>
 125. Daan Leijen, Wolfram Schulte, Sebastian Burckhardt. (2009) The design of a task parallel library.
 126. I., Demchuk, A. Bolesta, "Parallel FDTD simulation using task parallel library (TPL)," *Journal of Applied Computer Science* , vol. 24, no. 2, pp. 7-16, 2016.
 127. Gene M. Amdahl, "Validity of the Single Processor Approach to Achieving Large-

- Scale Computing Capabilities," *AFIPS Conference Proceedings (30)*, 1967.
128. A. Kolkevych, "The study of the plasmon coupling resonance using DDA method," *VII Українсько-польська науково-практична конференція «Електроніка та інформаційні технології»*, Львів-Чинадієво, 2015. С. 209-210.
129. H. Zhang, *Mesh generation for voxel-based objects*. WV, USA: West Virginia University Morgantown, 2005.
130. A. O. Demchuk, I. M. Bolesta, "Voxel-based mesh generation for computational electromagnetics simulations," *Abstracts of the International Conference "Nanotechnology and Nanomaterials – 2016"*, 2016, p. 54.
131. blender.org - Home of the Blender project - Free and Open 3D Creation Software. [Online]. <https://www.blender.org/>
132. Tao Ju, Frank Losasso, Scott Schaefer, Joe Warren, "Dual Contouring of Hermite Data," *ACM Trans. Graph.*, vol. 21, no. 0730-0301, pp. 339–346, 2002. [Online]. <http://www1.cse.wustl.edu/~taoju/research/dualContour.pdf>
133. BlenderFDS. [Online]. <https://firetools.github.io/blenderfds/>
134. A. Demchuk, "Voxelization of complex-shaped physical objects using Blender tools.," *VIII Українсько-польська науково-практична конференція «Електроніка та інформаційні технології»*, Львів-Чинадієво, 2016. С. 235.
135. P. Meakin, "Formation of fractal clusters and networks by irreversible diffusion-limited aggregation," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 51, no. 13, pp. 1119–1122, 1983.
136. Mie Andersen, Chiara Panosetti, Karsten Reuter, "A Practical Guide to Surface Kinetic Monte Carlo Simulations," *Frontiers in Chemistry*, vol. 7, no. 202, 2019.
137. L. J. Davis, M. Boggess, E. Kodpuak, M. Deutsch, "Modeling and numerical simulations of growth and morphologies of three," *J. Appl. Phys.*, vol. 112, no. 094310, 2012.
138. Кушнір О., Демчук А., Бавдис М. Болеста. І., "Розроблення програмно-апаратного комплексу «Наноплазмоніка»," *Матеріали X міжнародної наукової конференції «Релаксаційні, нелінійні, акустооптичні процеси і*

- матеріали»*, Луцьк-Світязь, 2020. С. 160-161.
139. I. Bolesta, O. Kushnir, M. Bavdys, I. Khvyshchun, A. Demchuk, "Computational-Measurement System "Nanoplasmonics". Part 2: Structure of Microservices," *XIth International Scientific and Practical Conference on Electronics and Informational Technologies (ELIT): proceedings*, Lviv, 2019. PP. 55-58.
140. Adam Freeman, *Pro ASP.NET Core MVC 2 - 7th ed. Edition.*: Apress, 2017.
141. I. Bolesta, O. Kushnir, M. Bavdys, I. Khvyshchun, A. Demchuk, "Computational-Measurement System "Nanoplasmonics". Part 1: Architecture," *XIth International Scientific and Practical Conference on Electronics and Informational Technologies (ELIT): proceedings*, Lviv, 2019. PP. 51-54.
142. RefractiveIndex.INFO - Refractive index database. [Online]. <https://refractiveindex.info/>
143. U. Kreibig, M. Gartz, A. Hilger, R. Neuendorf, "Interfaces in nanostructures: optical investigations on cluster-matter," *Nanostr. Mat.*, vol. 11, pp. 1335–1342, 1999.
144. A. Demchuk, I. Bolesta, "The influence of the shape on the optical properties of nanoparticles," *Міжнародна науково-практична конференція «Нанотехнології та наноматеріали»*, Чернівці, 2017. С. 168.
145. А. Демчук, "Поверхневий плазмонний резонанс у наночастинках довільної форми," *Електроніка та інформаційні технології.*, т. 7, с. 13–19, 2017.
146. И. М. Дубровкин, В. Г. Беликов, *Производная спектрометрия. Теория, техника, применение.* Ростов-на-Дону: Изд-во Рост. Ун-та, 1988.
147. Ji Xiaohui, Yang Wensheng, "High-purity gold nanocrystal dimers: scalable synthesis and size-dependent plasmonic and Raman enhancement," *Chemical Science*, vol. 5, pp. 311-323, 2014.
148. P. Nordlander, C. Oubre, E. Prodan, K. Li, M. I. Stockman, "Plasmon-Induced Transparency in Metamaterials," *Nano Letters*, vol. 4, no. 5, pp. 899-903, 2004.
149. A. Demchuk, I. Bolesta, O. Kushnir, I. Kolych, "The Computational Studies of

- Plasmon Interaction," *Nanoscale Research Letters*, т. 12, № 273, 2017.
150. A. O. Demchuk, I. M. Bolesta, "Modeling the substrate impact on the surface plasmon resonance," *XXIV Всеукраїнська наукова конференція «Сучасні проблеми прикладної математики та інформатики»*: матеріали конференції, Львів, 2018. С. 50-52.
151. І. М. Болеста, М. М. Ваків, В. Г. Гайдучок, І. І. Колич, О. О. Кушнір, І. М. Ровецький, Ю. М. Фургала, "Плазмонне поглинання наночастинок срібла на поверхні LiNbO₃," *Український фізичний журнал*, т. 62, № 1, с. 39-45, 2017.
152. I. Bolesta, M. Vakiv, V. Haiduchok, O. Kushnir, A. Demchuk, S. Nastyshyn, R. Gamernyk, "Influence of Ag Nanofilms on the Optical Properties of LiNbO₃," *Oxide Materials for Electronic Engineering – fabrication, properties and applications : book of abstracts international conference*, Lviv, 2017. С.94.
153. І. Болеста, І. Колич, А. Колкевич, Я. Шмигельський, Р. Шувар, "Моделювання електромагнітних полів в присутності наночастинок," *I Міжнародна XX Всеукраїнська наукова конференція «Сучасні проблеми прикладної математики та інформатики»*: матеріали конференції, Львів, 2014. С. 45.
154. М. В. Рыбин, И. С. Синев, К. Б. Самусев, М. Ф. Лимонов, "Каскади резонансов Фано в рассеянии Ми.," *Физика твердого тела*, vol. 56, no. 3, pp. 560-566., 2014.
155. G. E. Fryxell, G. Cao., London: Imperial College Press, 2007, p. 507.
156. I. Karbovnyk, J. Collins, I. Bolesta, A. Stelmashchuk, A. Kolkevych, S. Velupillai, H. Klym, O. Fedyshyn, S. Tymoshuk, I. Kolych, "Random nanostructured metallic films for environmental monitoring and optical sensing: experimental and computational studies," *Nanoscale Research Letters*, vol. 10, no. 151, 2015.
157. I. Karbovnyk, I. Bolesta, A. Stelmashchuk, A. Kolkevych, S. Velgosh, "Computer simulations of the local field enhancement effect in nanostructured metallic films," *“Nanoscience & Nanotechnology 2014”*, *Frascati National Laboratories INFN - Book of abstracts*, Frascati, Italy, 2014, pp. 64-65.

158. A. Gemino, D Parker, "Use case diagrams in support of use case modeling: Deriving understanding from the picture," *Journal of Database Management*, vol. 20, no. 1, pp. 1-24, 2009.
159. P. B. Johnson, R. W. Christy, "Optical constants of the noble metals," *Phys. Rev. B*, vol. 6, p. 4370, 1972.
160. I. M. Bolesta, R. V. Gamernyk, O. M. Shevchuk, O. O. Kushnir, I. I. Kolych, T. E. Konstantinova, A. S Zaichenko, "Determination of Metal Nanoparticle Size Distribution in Gold Hydrosols of Plasmonic Absorption Spectra," *Journal Of Nano- And Electronic Physics*, vol. 4, no. 4, p. 04025, 2012.
161. ToniaDemchuk. EMSimulation: Software packages for electromagnetic simulations (DDA and FDTD). [Online].
<https://github.com/ToniaDemchuk/EMSimulation>
162. І. М. Болеста, *Теорія електромагнітного поля*. Львів: Видавн. центр ЛНУ ім. І. Франка, 2013.
163. І. М. Болеста, "Металічні кластери," *Фізичний збірник НТШ.*, vol. 7, pp. 9 – 25, 2008.

ДОДАТКИ

Додаток А. Приклади застосування комплексу «Наноплазмоніка»

Діаграма прецедентів (рис. А.1) представляє взаємодію користувача з системою та описує різні випадки використання комплексу, в яких користувач може брати участь [158].

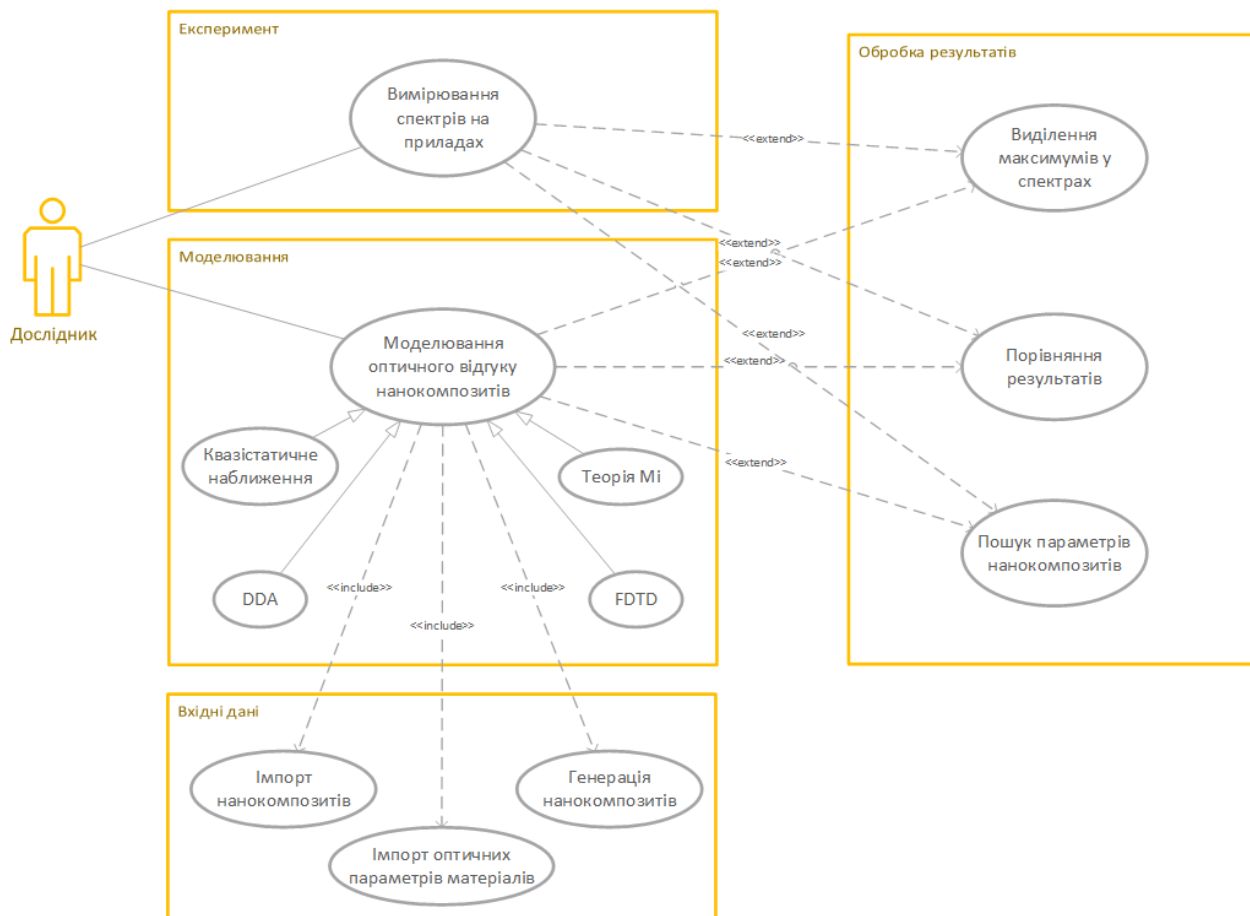


Рис А.1. Діаграма прецедентів взаємодії дослідника з програмно-апаратним комплексом.

Користувачем комплексу є вчений, який проводить дослідження. Надалі називатимемо його Дослідник.

Блок моделювання описує прецеденти моделювання нанокompозитів та їх оптичних відгуків.

Експериментальна частина системи буде включати роботу з фактичними пристроями, які використовуються для проведення деяких вимірювань та отримання оптичних відгуків реальних нанокompозитів.

Також блок моделювання повинен включати щонайменше один із таких

прецедентів вхідних даних: імпортувати підготовлені нанокмпозитні дані з сховищ даних, генерувати нанокмпозити (кластери, димери, металеві плівки тощо), імпортувати оптичні параметри середовища (відносна проникність апроксимована за допомогою моделі Друде або імпортування значень з таблиці Джонсона та Крісті [159]).

Блок обробки результатів містить прецеденти, при яких після отримання вихідних результатів експерименту та моделювання проводяться додаткові обчислення, щоб допомогти Досліднику зробити висновки та підтвердити припущення. Це може бути пошук локальних максимумів спектрів, порівняння двох спектрів, або ж вирішення оберненої задачі – знаходження вхідних параметрів кластерів, що відповідають експериментальним спектрам нанокмпозитів.

Існує велика кількість можливих застосувань системи «Наноплазмоніка», які вже використовуються спільно з іншими науковцями. До них належать визначення розподілу розмірів та оцінка форми наночастинок у композиційних матеріалах з оптичних спектрів [160], оцінка відстані між наночастинками [149] тощо.

Ще однією з актуальних проблем є пошук розмірів наночастинок у нанокмпозитах та визначення залежності між положенням пікових спектрів та розміром наночастинок. Розроблена система може бути використана для вирішення цієї проблеми.

У цьому випадку маємо експериментальний нанокмпозит, який містить наночастинки срібла, і хочемо отримати розмір наночастинок за допомогою моделювання фрактальних кластерів та обчислити оптичні спектри як для експериментального нанокмпозиту, так і для згенерованого фрактального кластера. Для цього можна використати метод DDA для обчислення оптичних відгуків згенерованого фрактального кластера, що відповідає експериментальному нанокмпозитному зразку.

На рис. А.2 показана схема послідовності процесу моделювання цієї проблеми.

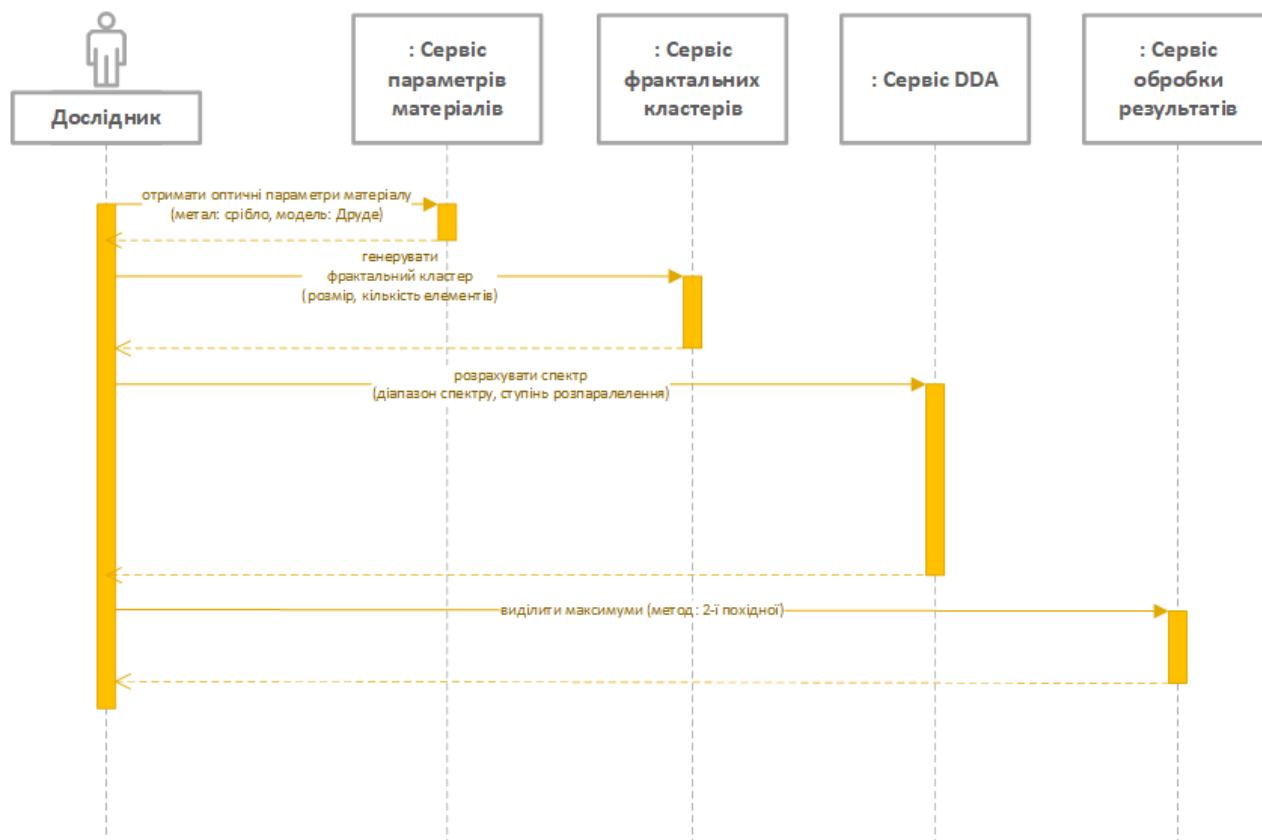


Рис. А.2. Діаграма послідовностей моделювання розподілу наночастинок за розміром.

У загальному, Дослідник ініціює моделювання, проводячи наступні кроки послідовно.

По-перше, Дослідник вимірює оптичні спектри нанокompatного зразка за допомогою пристрою (вважається, що пристрій підключено до платформи).

Отримавши результати, Дослідник розпочинає процес ітеративного пошуку розміру на мікросервісі генетичних алгоритмів. На цьому сервісі ітераційний цикл запускає процес генерації фрактального кластера на іншому мікросервісі, відповідальному за генерацію кластеру, та обчислення оптичних спектрів цього кластера (на мікросервісі DDA).

Після розрахунку спектрів проводиться порівняння експериментального та модельованого спектрів, і на підставі результатів генетичний мікросервіс приймає рішення, чи знайдено цільовий розмір наночастинок. Результати повертаються Досліднику і процес завершується.

Тепер проаналізуємо дану проблему з точки зору потоку даних. Діаграма на

рис. А.3 показує процес потоку даних, який відбувається під час моделювання фрактальних кластерів.



Рис. А.3. Діаграма потоку даних задачі знаходження розподілів за розміром.

На діаграмі показано сутність Дослідника, який приймає експериментальний наноконкомпозит, як вхідні дані, та вимірює оптичні спектри на пристроях (вихідні дані). У той же час Дослідника може генерувати фрактальний кластер визначеної розмірності і розміщувати ці дані як вхідні дані на мікросервіс моделювання (наприклад, за допомогою методу DDA).

Слід зауважити, що ще одним входом системи DDA в цьому випадку є відносна проникність срібла, яку можна отримати із зовнішніх сховищ «Оптичні параметри».

Після моделювання за допомогою DDA Дослідник отримує дані вихідних кластерних спектрів. І кластерний, і експериментальний спектри є входом до наступного процесу - порівняння результатів спектрів - що забезпечує вихідні дані Досліднику на останньому етапі.

Додаток Б. Список опублікованих робіт за темою дисертації

1. Karbovnyk I., Collins J., Bolesta I., Stelmashchuk A., Kolkevych A., Velupillai S., Klym H., Fedyshyn O., Tymoshuk S., Kolych I. Random nanostructured metallic films for environmental monitoring and optical sensing: experimental and computational studies. *Nanoscale Research Letters*. 2015. Vol. 10. No. 151. PP. 1-5.
2. Demchuk A., Bolesta I., Kushnir O., Kolych I. The Computational Studies of Plasmon Interaction. *Nanoscale Research Letters*. 2017. Vol. 12. No. 273. PP. 1-7.
3. Bolesta I., Demchuk A. Parallel FDTD simulation using task parallel library (TPL). *Journal of Applied Computer Science*. 2016. Vol. 24. No. 2. PP. 7-16.
4. Bolesta I., Vakiv M., Haiduchok V., Kushnir O., Demchuk A., Nastyshyn S., Gamernyk R. Optical Properties of LiNbO₃-Ag Nanocomposites. *Acta Physica Polonica A*. 2018. Vol. 133. No. 4. PP. 860-863.
5. Демчук А. Поверхневий плазмонний резонанс у наночастинках довільної форми. *Електроніка та інформаційні технології*. 2017. Вип. 7. С. 13–19.
6. Болеста І., Демчук А., Кушнір О., Колич І. Обчислювальні методи у плазмоніці. 1. Теорія Мі та квазістатичне наближення. *Електроніка та інформаційні технології*. 2018. Вип. 9. С. 3–23.
7. Болеста І., Демчук А., Кушнір О., Колич І. Обчислювальні методи у плазмоніці. 2. Метод дискретно-дипольної апроксимації. *Електроніка та інформаційні технології*. 2018. Вип. 10. С. 3–22.
8. Болеста І., Демчук А., Кушнір О. Обчислювальні методи у плазмоніці. 3. Метод скінченних різниць у часовій області. *Електроніка та інформаційні технології*. 2019. Вип. 11. С. 3–20.
9. Болеста І., Колич І., Колкевич А., Шмигельський Я., Шувар Р. Моделювання електромагнітних полів в присутності наночастинок. *I Міжнародна ХХ Всеукраїнська наукова конференція «Сучасні проблеми прикладної математики та інформатики»*: матеріали конференції (Львів, 7-9 квітня 2014 р.). Львів. 2014. С. 45.
10. Karbovnyk I., Bolesta I., Stelmashchuk A., Kolkevych A., Velgosh S. Computer

- simulations of the local field enhancement effect in nanostructured metallic films. *Conference "Nanoscience & Nanotechnology 2014"*, Frascati National Laboratories INFN: book of abstracts (Frascati, Italy, October 6-7 2014). Frascati. 2014. PP. 64-65.
11. Kolkevych A. Parallel FDTD simulation using Task Parallel Library (TPL). *VII Українсько-польська науково-практична конференція «Електроніка та інформаційні технології» (ЕЛІТ-2015): матеріали конференції (Львів-Чинадієво, 27-30 серпня 2015 р.)*. Львів. 2015. С. 144-145.
 12. Kolkevych A. The study of the plasmon coupling resonance using DDA method). *VII Українсько-польська науково-практична конференція «Електроніка та інформаційні технології» (ЕЛІТ-2015): матеріали конференції (Львів-Чинадієво, 27 – 30 серпня 2015 р.)*. Львів. 2015. С. 209-210.
 13. Demchuk A., Bolesta I. Voxel-based mesh generation for computational electromagnetics simulations. *Міжнародна науково-практична конференція «Нанотехнології та наноматеріали» (НАНО-2016): тези доповідей (Львів, 24-27 серпня 2016 р.)*. Львів. 2016. – С. 54.
 14. Demchuk A. Voxelization of complex-shaped physical objects using Blender tools. *VIII Українсько-польська науково-практична конференція «Електроніка та інформаційні технології» (ЕЛІТ-2016): матеріали конференції (Львів-Чинадієво, 27-30 серпня 2016 р.)*. Львів. 2016. С.235.
 15. Demchuk A. The discrete dipole approximation of large dipole arrays. *VIII Українсько-польська науково-практична конференція «Електроніка та інформаційні технології» (ЕЛІТ-2016): матеріали конференції (Львів-Чинадієво, 27-30 серпня 2016 р.)*. Львів. 2016. С. 236.
 16. Demchuk A., Bolesta I. The influence of the shape on the optical properties of nanoparticles. *Міжнародна науково-практична конференція «Нанотехнології та наноматеріали» (НАНО-2017): тези доповідей (Чернівці, 23-26 серпня 2017 р.)*. Чернівці. 2017. С. 168.
 17. Bolesta I., Vakiv M., Haiduchok V., Kushnir O., Demchuk A., Nastyshyn S., Gamernyk R. Influence of Ag Nanofilms on the Optical Properties of LiNbO₃.

- Oxide Materials for Electronic Engineering – fabrication, properties and applications: book of abstracts international conference (Lviv, Ukraine, May 29 – June 2 2017)*. Lviv. 2017. P. 94.
18. Demchuk A., Bolesta I. Modeling the substrate impact on the surface plasmon resonance. *XXIV Всеукраїнська наукова конференція «Сучасні проблеми прикладної математики та інформатики»*: матеріали конференції (Львів, 26-28 вересня 2018 р.). Львів. 2018. С. 50-52.
 19. Bolesta I., Kushnir O., Bavdys M., Khvyshchun I., Demchuk A. Computational-Measurement System “Nanoplasmonics”. Part 1: Architecture. *XIth International Scientific and Practical Conference on Electronics and Informational Technologies (ELIT-2019)*: proceedings (Lviv, Ukraine, September 16-18 2019). Lviv. 2019. PP. 51-54.
 20. Bolesta I., Kushnir O., Bavdys M., Khvyshchun I., Demchuk A. Computational-Measurement System “Nanoplasmonics”. Part 2: Structure of Microservices. *XIth International Scientific and Practical Conference on Electronics and Informational Technologies (ELIT-2019)*: proceedings (Lviv, Ukraine, September 16-18 2019). Lviv. 2019. PP. 55-58.
 21. Болеста І., Кушнір О., Демчук А., Бавдис М. Розроблення програмно-апаратного комплексу «Наноплазмоніка». *X міжнародна наукова конференція «Релаксаційні, нелінійні, акустооптичні процеси і матеріали» (РНАОПМ-2020)*: матеріали конференції (Луцьк-Світязь, 25-29 червня 2020 р.). Луцьк. 2020. С. 160-161.

“ЗАТВЕРДЖУЮ”



Генеральний директор
НВП «ЕЛЕКТРОН-КАРАТ»

М.М.Ваків
2020р.

“ЗАТВЕРДЖУЮ”

Ректор ЛНУ
імені Івана Франка

В.П.Мельник
«30» 2020р.

АКТ

про використання наукових результатів дисертаційної роботи
Демчук Антоніни Олександрівни у НВП «ЕЛЕКТРОН-КАРАТ»

Цей акт складений про те, що наукові й прикладні результати, отримані в кандидатській дисертації «Математичне моделювання плазмонних спектрів металічних наночастинок та фрактальних кластерів» асистентки кафедри радіофізики та компютерних технологій Львівського національного університету імені Івана Франка А.Демчук передані для використання НВП «ЕЛЕКТРОН-КАРАТ».

Демчук А.О. використовувала математичні моделі для розрахунку спектрів екстинції металічних наночастинок та фрактальних кластерів, сформованих ними, в рамках яких сформульовані прямі й обернені задачі визначення параметрів структур із порівнянням розрахованих та експериментальних спектрів екстинції, а саме:

- метод визначення розмірів та розподілу наночастинок шляхом математичної обробки спектрів поглинання в УФ- та видимій області,
- вплив зовнішнього електричного поля на спектри екстинції наночастинок золота, нанесених на поверхні ніобату літію,
- алгоритми обробки цифрових зображень та методика розрахунку локальних полів (так званих «гарячих точок») і їх вплив на лінійні і нелінійні сприйнятливості матеріалів (ніобат літію, танталат літію, арсенід галію, алюмооксидна кераміка тощо).

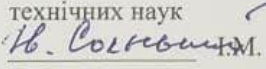
Передані результати використовуються в даний час при виконанні науково - дослідної роботи «Розробка технології виготовлення епітаксійних структур арсеніду галію та діодів Гана на їх основі для НВЧ електронних систем». Договір № ДЗ/67 - 2019 від 29.08.2019р., а також використовувались при виконанні науково-технічної роботи «Розроблення пристроїв функціональної електроніки на основі монокристалів групи перовськіту» Договір №ДЗ/57 - 2018 від 05 жовтня 2018 р., додаткова угода №1 від 05 квітня 2019 р., додаткова угода №2 від 03 жовтня 2019 р.

Від НВП «ЕЛЕКТРОН-КАРАТ»:

Начальник відділу 1630, доктор
технічних наук, старший науковий
співробітник

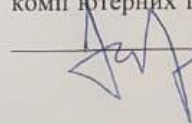
 С.І. Круковський

Начальник відділу 1610, кандидат
технічних наук

 М. Сольський

Від ЛНУ ім.І.Франка:

Завідувач кафедри радіофізики та
комп'ютерних технологій

 І.М. Болеста



Львівський національний університет
імені Івана Франка

Адреса: вул. Университетська 1, м. Львів, 79000, Україна
Телефон: (+38 032) 274-01-80, 239-41-86
E-mail: ami@lnu.edu.ua Сайт: lnu.edu.ua

ФАКУЛЬТЕТ ЕЛЕКТРОНІКИ ТА
КОМП'ЮТЕРНИХ ТЕХНОЛОГІЙ

Адреса: вул. Драгоманова, 50, м. Львів, 79005, Україна
Телефон: (+38 032) 239-47-24, 239-41-82
E-mail: electronics@electronics.lnu.edu.ua
Сайт: electronics.lnu.edu.ua

ДОВІДКА

про використання результатів кандидатської роботи

Демчук Антоніни Олександрівни

У дисертаційній роботі асистентки кафедри радіофізики та комп'ютерних технологій Львівського національного університету імені Івана Франка Демчук Антоніни Олександрівни "Математичне моделювання плазмонних спектрів металічних наночастинок та фрактальних кластерів" запропоновано методологію проведення наукометричного аналізу у певній галузі досліджень, яка дозволяє отримати числові параметри, які визначають актуальність та новизну досліджень. Ці результати, а також алгоритми моделювання росту фрактальних кластерів та визначення фрактальної розмірності, використовуються у навчальному процесі факультету електроніки та комп'ютерних технологій при читанні нормативного курсу «Методологія наукових досліджень» для студентів освітньо-кваліфікаційного рівня «магістр» галузі знань 12 «Інформаційні технології» спеціальності 122 «Комп'ютерні науки».

Декан
факультету електроніки та
комп'ютерних технологій
Львівського національного університету
імені Івана Франка, доцент



Ю.М.Фургала