

УДК 535.36

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ

Хлебцов Б.Н.¹

¹Институт биохимии и физиологии растений и микроорганизмов
Российской Академии наук, Россия, Саратов, khlebtsov_b@ibppm.ru

OPTICAL PROPERTIES OF METAL NANOPARTICLES

Khlebtsov B.N.¹

¹Institute of biochemistry and physiology of plants and microorganisms
Russian Academy of science, Russia, Saratov, khlebtsov_b@ibppm.ru

Аннотация. Работа посвящена обсуждению основных методов расчета оптических свойств золотых и серебряных наночастиц. Обсуждаются диэлектрические функции наноразмерных металлических образцов. С использованием простейшего дипольного приближения показаны основные принципы спектральной настройки плазмонного резонанса сферических частиц, наностержней и нанооболочек. Дан краткий обзор методов математического моделирования спектров поглощения и рассеяния наночастиц.

Ключевые слова: металлические наночастицы, плазмонный резонанс, моделирование оптических свойств

Abstract. The paper is devoted to the basic methods of gold and silver nanoparticles optical properties simulations. The dielectric functions of nanoscale metals are discussed. The basic principles of plasmon resonance tuning are demonstrated by using the simple dipole approximation. A review of the methods for simulation of the nanoparticles absorption and scattering spectra is given.

Keywords: metal nanoparticles, plasmon resonance, simulation of optical properties

Спектры поглощения и светорассеяния металлических наночастиц характеризуются резонансными полосами, которые отсутствуют у макрообразцов. Природа этих полос связана с коллективным поведением электронов проводимости в поле световой волны. В электронном газе металлов, как и в плазме, могут возбуждаться коллективные колебания с частотой ω в оптическом диапазоне. Плазмоном называется элементарный квант с энергией $\hbar\omega$. Поскольку плазмоны являются результатом квантования классических колебаний, то их свойства могут быть выведены из уравнений Максвелла.

Поверхностными плазмонами называются коллективные флуктуации электронной плотности на границе обычного диэлектрика с положительной диэлектрической проницаемостью и металла с отрицательной диэлектрической проницаемостью. Возбуждение поверхностных плазмонов светом называется для наноразмерных металлических частиц локализованным поверхностным плазмонным резонансом (ПР).

Элементарное классическое описание ПР малой металлической сферы состоит в следующем. Электрическое поле электромагнитной световой волны смещает облако свободных электронов (см. рис.1) и создает

некомпенсированные заряды около поверхности частицы и соответствующие возвращающие силы. Оптический резонанс, связанный с этими колебаниями, называется локализованным поверхностным плазмонным резонансом. В общем случае собственная частота такого «коллективного» осциллятора не совпадает с частотой падающей волны и определяется многими факторами, включая концентрацию и эффективную массу электронов проводимости, форму, структуру и размер частиц, межчастичные взаимодействия и влияние окружения. Однако для элементарного описания оптики наночастиц с ПР достаточно комбинации обычного дипольного (релеевского) приближения и теории Друде для диэлектрической функции металла.

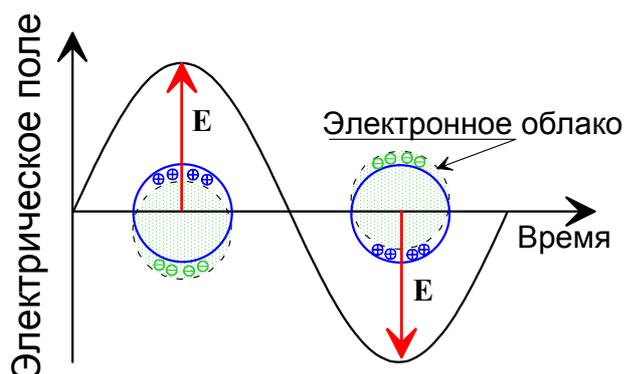


Рис. 1 Схематическое представление поверхностного плазмонного резонанса малой металлической частицы. Переменное электрическое поле вызывает когерентные колебания электронного облака около положения равновесия благодаря возвращающим силам нескомпенсированных зарядов на поверхности.

Диэлектрические функции

В общем случае поглощение и рассеяние света малой частицей определяется ее электростатической поляризуемостью α_0 , которая вычисляется с использованием оптической диэлектрической проницаемости $\varepsilon(\omega)$ (или $\varepsilon(\lambda)$), где ω есть угловая частота и λ есть длина волны в вакууме. Для малой сферы радиуса a в однородной диэлектрической среде с проницаемостью ε_m имеем

$$\alpha_0 = \frac{3V}{4\pi} \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} = a^3 \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m}, \quad (1)$$

В классическом описании взаимодействие электромагнитной волны с атомами частицы описывается феноменологически в терминах диэлектрической функции (оптической диэлектрической проницаемости) $\varepsilon(\omega)$, которая входит в уравнения Максвелла и граничные условия. Спектральная зависимость $\varepsilon(\omega)$ или $\varepsilon(\lambda)$ обычно известна из табличных данных для массивных (объемных) образцов.

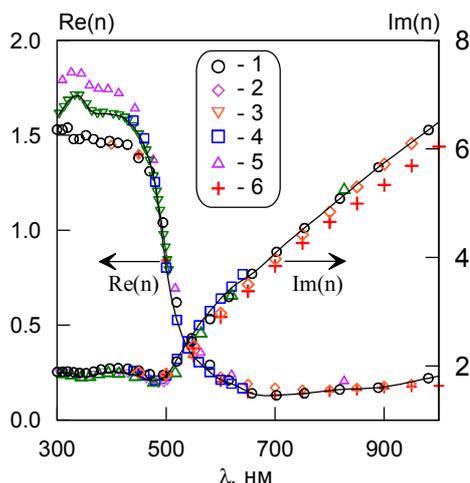


Рис. 2 Спектральная зависимость реальной и мнимой части показателя преломления золота согласно данным [6] (1), [1] (2), [2] (3), [3] (4), [4] (5), [5] (6). Сплошными линиями показаны сплайн-интерполяции, как описано в тексте

В литературе было опубликовано несколько наборов данных для оптических констант золотых пленок [1, 2] и монокристаллического образца [3]. Наиболее полный набор, удовлетворяющий соотношениям Крамерса-Кронига, содержится в [4]. Так же используется так называемый «второй» набор констант [4], который был согласован с данными [5]. В настоящее время наиболее популярным набором данных являются измерения Джонсона и Христи [6], включенные в руководство [16].

Рис. 2 показывает спектральную зависимость реальной и мнимой части показателя преломления золота из разных источников вместе со сплайном. В частности, для длин волн 210.4- 469.9 нм узлы сплайна взяты из работы [2], для 480-640 из данных [3] и для 657.4-1605 нм из таблиц [6]. Наиболее критичной является область ПР и целесообразным является выбор данных Оттера [3] в соответствии с рекомендациями [25], что константы [3] дают наилучшее согласие для измеренных и рассчитанных положений резонанса для тщательно измеренных параметров частиц. В коротковолновой части данные [2] представляются нам наиболее надежными (см. рис. 2), в то время как в области 650-1600 нм лучше использовать значения из работы [6].

С уменьшением размера частицы до размеров, сопоставимых с длиной свободного пробега электронов, $a \approx l_e$, можно ожидать отклонений феноменологической диэлектрической функции частицы $\varepsilon(\omega, a)$ от объемных значений $\varepsilon(\omega) = \varepsilon(\omega, a \gg l_e)$. В результате, для получения корректных данных, необходимо включить размерные эффекты в скорректированную размерно-зависимую диэлектрическую функцию $\varepsilon(\omega, a)$ в терминах классического описания, основанного на модели Друде. Концепция размерно-ограниченного пробега электронов была систематически разработана Дойлом [7, 8], Крайбигом и соавторами для коллоидных частиц серебра, частиц на подложке и встроенных в объемную твердую матрицу [9-12], и Гранквистом и Хундари для золотых частиц, осажденных на стеклянную подложку [13], частиц алюминия в матрице бромида калия [14] и для теоретического моделирования поглощения серебряных оболочек с диэлектрическим ядром [15].

Согласно этим работам, общий принцип включения макроскопических табличных данных и размерных эффектов в размерно-зависимую диэлектрическую функцию состоит в следующем [8, 13]. Пусть $\varepsilon_b(\omega)$ есть макроскопическая диэлектрическая функция, которая может быть найдена в литературе из измерений на массивных образцах [16]. Тогда размерно-зависимая диэлектрическая функция частицы $\varepsilon(\omega, a)$ записывается в виде

$$\varepsilon(\omega, a) = \varepsilon_b(\omega) + \Delta\varepsilon(\omega, a), \quad (2)$$

где поправка $\Delta\varepsilon(\omega, a)$ учитывает вклад размерно-зависимого рассеяния электронов в друдевскую часть диэлектрической функции в соответствии с формулой

$$\Delta\varepsilon(\omega, a) = \varepsilon_b^{Drude}(\omega) - \varepsilon_p^{Drude}(\omega, a) = \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\gamma_b)} - \frac{\omega_{p,a}^2}{\omega(\omega + i\gamma_p)}. \quad (3)$$

В уравнении (1.7) $\gamma_b = \tau_b^{-1}$ – объемная константа затухания, $\gamma_p = \tau_p^{-1}$ – размерно-зависимая константа затухания, равная обратному среднему времени пробега электрона в частице τ_p^{-1}

$$\gamma_p = \tau_p^{-1} = \gamma_b + \gamma_s = \gamma_b + \frac{v_F}{L_{eff}}. \quad (4)$$

Здесь L_{eff} есть эффективный средний путь пробега электронов, γ_s есть размерно-зависимый вклад в константу затухания.

Классическое значение L_{eff} для сферы равно $L_{eff} = a$ [17]. Для случая несферических частиц Коронадо и Шатц [17] разработали общий феноменологический геометрический подход для вычисления L_{eff} и получили соотношение

$$L_{eff} = 4V / S. \quad (5)$$

Отметим, что уравнение (5) может быть применено к однородным частицам любой формы.

Для частиц с диэлектрическим ядром и металлической оболочкой Гранквист и Хундари в работе [15] предложили следующее аналитическое выражение для L_{eff}

$$L_{eff} = s^3 \sqrt[3]{2(a/s) - 1}. \quad (6)$$

В уравнении (6) a и s есть внешний радиус и толщина оболочки соответственно. Другую формулу предложили Качан и Понявина [18], исходя из предположения изотропного рассеяния

$$L_{eff} = a \left[\frac{1}{1+x^2} - \frac{x}{2} - \frac{(1-x)(1-x^2)}{4(1+x^2)} \ln \frac{(1-x)}{(1+x)} \right], \quad x = \frac{a-s}{a}. \quad (7)$$

Для толстых оболочек уравнения (6) и (7) дают близкие результаты ($L_{eff} \sim s$), а для тонких оболочек уравнение (6) дает завышенные значения L_{eff} [19].

Оптические свойства плазмонно-резонансных частиц: дипольное приближение

Золотые и серебряные сферы

В дипольном приближении интегральные сечения поглощения, рассеяния и экстинкции металлического шара равны [20]

$$C_{ext} = C_{abs} + C_{sca} = \frac{12\pi k}{a^3} \frac{\varepsilon_m \text{Im}(\varepsilon)}{|\varepsilon - \varepsilon_m|^2} |\alpha|^2 + \frac{8\pi}{3} k^4 |\alpha|^2 \approx 4\pi k \text{Im}(\alpha), \quad (8)$$

где $k = 2\pi\sqrt{\varepsilon_m}/\lambda$ есть волновое число в среде. Следует отметить, что в формулы для сечений входит не собственно электростатическая, а перенормированная поляризуемость α [21]

$$\alpha = \frac{\alpha_0}{1 + \varphi(ka)a^{-3}\alpha_0}, \quad (9)$$

где функция $\varphi(ka)$ учитывает эффекты радиационного затухания [22]

$$\varphi(ka) = 2 + 2(ika - 1)\exp(ika) \approx -(ka)^2 - i\frac{2}{3}(ka)^3. \quad (10)$$

Для очень малых частиц уравнение (9) сводится к известным приближениям [23]

$$\alpha = a^3 \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m - i(2/3)(ka)^3(\varepsilon - \varepsilon_m)}. \quad (11)$$

Далее мы не будем делать различий между электростатической и перенормированной поляризуемостями. В этом приближении экстинкция малой частицы определяется ее поглощением, а вкладом рассеяния можно пренебречь. Из приведенных выше соотношений видно, что поляризуемость и оптические сечения могут иметь сильный резонанс при условии

$$\varepsilon(\omega_{\max} \equiv \omega_0) = \varepsilon(\lambda_{\max}) = -2\varepsilon_m. \quad (12)$$

Оценку частоты ПР можно получить из элементарной теории Друде.

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{ib} - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\gamma_b)}, \quad (13)$$

где ε_{ib} есть вклад межзонных электронных переходов, ω_p есть частота объемных плазменных колебаний свободных электронов, γ_b есть объемная константа затухания, связанная со средней длиной свободного пробега электронов l_b и скоростью Ферми v_F формулой $\gamma_b = l_b/v_F$. Комбинируя приведенные соотношения, получают [21]

$$C_{abs} = \pi a^2 \frac{12ka\varepsilon_m}{(2\varepsilon_m + \varepsilon_{ib})^2} \frac{\omega_p^2(\gamma_b/\omega)(\omega + \gamma_b)^2}{[(\omega^2 + \gamma_b^2 - \omega_0^2)^2 + \omega_0^4\gamma_b^2/\omega^2]}, \quad (14)$$

где резонансная частота плазмона ω_0 и соответствующая длина волны λ_0 определяются уравнениями

$$\omega_{\max} \equiv \omega_0 = \frac{\omega_p}{\sqrt{\varepsilon_{ib} + 2\varepsilon_m}}, \quad \lambda_{\max} \equiv \lambda_0 = \lambda_p \sqrt{\varepsilon_{ib} + 2\varepsilon_m}, \quad (15)$$

$\lambda_p = 2\pi c/\omega_p$ есть длина волны объемных колебаний электронной плазмы. Вблизи резонансной частоты формула (14) сводится к известной формуле контура Лорентца, полученной в пионерских работах Дойла [24] и Доремуса [25]

$$C_{abs} = \pi a^2 \frac{3ka\varepsilon_m}{(2\varepsilon_m + \varepsilon_{ib})^2} \frac{\omega_p^2(\gamma_b/\omega)}{(\omega - \omega_0)^2 + (\gamma_b/2)^2}. \quad (16)$$

Уравнение (1.17) определяет самый первый ($n=1$) дипольный резонанс сферической частицы. Кроме этого дипольного резонанса возможно также возбуждение высших мультиполей и соответствующих мультипольных резонансов. Для каждой мультипольной моды имеется условие резонанса, аналогичное (12). Для сферических частиц они соответствуют условию резонансов для парциальных коэффициентов Ми $\omega_n = \omega_p (\varepsilon_{ib} + \varepsilon_m(n+1)/n)^{-1/2}$, где n есть номер моды (резонанса), так что $n=1$ соответствует дипольному резонансу, $n=2$ – квадрупольному и т.д.

Для понимания физики плазмонных резонансов в наночастицах важно различать два возможных сценария возбуждения высших резонансов. Первый случай соответствует малым, но несферическим частицам неправильной или негладкой формы, когда распределение индуцированных поверхностных зарядов сильно неоднородно и не соответствует дипольному. Это неоднородное распределение генерирует высшие мультиполи даже в том случае, когда размеры системы заведомо много меньше длины волны света. Яркими примерами являются частицы кубической формы или две сферы в контакте. Второй сценарий возбуждения высших мультиполей реализуется при увеличении размера частицы, когда наблюдается переход от квазистатического к радиационному режиму, а в ряде Ми (или ином мультипольном разложении) необходимо учитывать вклад высших сферических гармоник.

Поскольку основные аспекты оптики золотых и серебряных коллоидов хорошо освещены в литературе [26], мы не приводим теоретические спектры экстинкции золотых и серебряных коллоидов (с резонансами около 520 нм и 400 нм, соответственно), которые легко могут быть получены из формулы (15). Следует лишь еще раз отметить, что спектральная настройка резонанса коллоидных сферических частиц в зависимости от размера довольно слаба (от 520 до 580 нм для золота и от 390 до 430 нм для серебра), что существенно ограничивает применение таких частиц в качестве меток в биологических экспериментах, для которых необходимо сильное поглощение и рассеяния света в области прозрачности биотканей [27].

С практической точки зрения большой интерес представляет обсуждение вопроса эффективности экстинкции, поглощения и рассеяния в зависимости от размера (диаметра) частиц.

Основными характеристиками являются факторы эффективности $Q_{ext,sca}$ или оптическая плотность и интенсивность рассеяния под углом 90 градусов при постоянной весовой концентраций частиц c

$$A_{ext} = 0.651 \frac{cl}{\rho} \frac{Q_{ext}}{d}, \quad (17)$$

$$I_{90}(\lambda) = 0.651 \frac{cl^2}{\rho d} \left[\frac{16S_{11}(ka, \theta = 90)}{3(ka)^2} \right], \quad (18)$$

где ρ — плотность металла, $Q_{ext} = C_{ext} / \pi a^2$ — фактор эффективности экстинкции, $S_{11}(ka, \theta)$ — нормированная интенсивность рассеяния под углом 90 градусов (первый элемент матрицы рассеяния Мюллера), $k = 2\pi n_m / \lambda$ — волновое число в среде с показателем преломления n_m . Выражение в квадратных скобках нормировано так, что для релеевских частиц оно равно нормированному сечению рассеяния $Q_{sca} = C_{sca} / \pi a^2$.

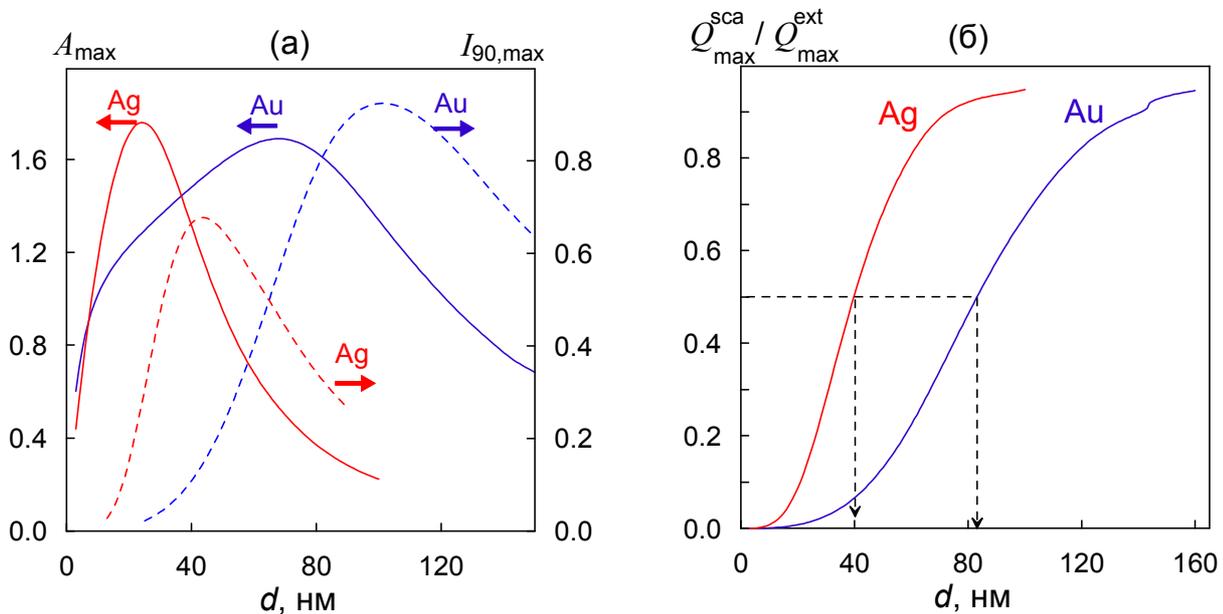


Рис. 1.8 Зависимости оптической плотности суспензий и интенсивности рассеяния под углом 90 градусов при постоянных весовых концентрациях золота (57 мкг/мл) и серебра (5 мкг/мл) (а) и отношения интегральных сечений рассеяния и экстинкции серебряных и золотых частиц на длине волны резонанса экстинкции (б) от диаметра частиц

На рис. 3 приведены зависимости резонансных значений экстинкции и интенсивности рассеяния для серебряных и золотых частиц в зависимости от их диаметра; данные взяты из работы [28]. При постоянной весовой концентрации металла наиболее эффективное ослабление достигается для серебряных и золотых частиц с диаметрами около 20 нм и 70 нм, соответственно. Максимальное удельное рассеяние в расчете на единицу массы металла достигается при 40 нм для серебра и около 100 нм для золота. рис. 3 (б) показывает соотношение между интегральным рассеянием и общей экстинкцией. Малые частицы в основном поглощают свет, а большие — в основном рассеивают [29]. Половинный вклад интегрального рассеяния в

экстинкцию, т.е. равенство поглощения и рассеяния, достигается для 40-нм серебряных и 80-нм золотых частиц.

Золотые и серебряные наностержни

Основная масса наностержней, получаемых с использованием стандартных протоколов синтеза может быть описана геометрической моделью цилиндра с полусферическими концами (рис 4. модель s-цилиндра,).

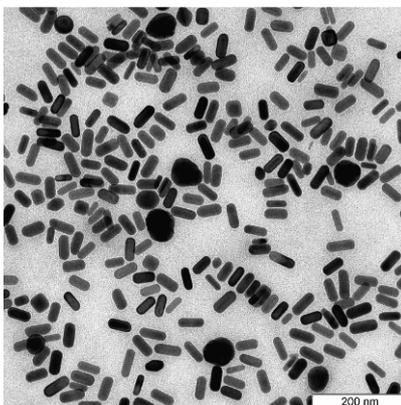


Рис. 4 Электронно-микроскопическое изображение золотых наностержней из работы [28]. Основная масса частиц представляет собой цилиндры с полусферическими концами.

Однако для качественного анализа удобной аппроксимацией является эллипсоид с известным аналитическим решением для аксиального тензора поляризуемости

$$\alpha_{\parallel,\perp} \equiv \alpha_{a,b} = \frac{V}{4\pi} \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + (\varepsilon - \varepsilon_m)L_{a,b}}, \quad (19)$$

где геометрические факторы деполяризации удовлетворяют соотношению $L_{\parallel} + 2L_{\perp} = 1$ и для сфер $L = 1/3$. В отличие от сферических частиц, дипольное приближение предсказывает теперь появление двух резонансов, соответствующих колебаниям электронов поперек и вдоль оси симметрии частицы. В частности, настройка продольного резонанса объясняется модификацией формулы (15)

$$\lambda_{\max,\parallel} = \lambda_p \sqrt{\varepsilon_{ib} + (1/L_{\parallel} - 1)\varepsilon_m}, \quad (20)$$

которая предсказывает сильный сдвиг резонанса в красную область с увеличением осевого отношения частиц (когда $L_{\parallel} \rightarrow 0$).

Рис. 5 показывает спектры экстинкции и интегрального рассеяния хаотически ориентированных золотых (рис. 5а) и серебряных (рис. 5б) наностержней с эквиобъемным диаметром $D = d_{ev} = 20$ нм и фактором формы от 1 до 6 [21]. Для сравнения одночастичной экстинкции и рассеяния удобно использовать факторы эффективности. Видны колоссальные различия в свойствах частиц, обусловленные природой металла. С точки зрения биоприложений существенным являются следующие факторы. Во-первых, спектры резонансного поглощения и рассеяния серебра перекрывают весь видимый и ближний ИК диапазон, в то время как для золота настройка резонанса может быть осуществлена в области от красного до ИК. Во-вторых,

для золота увеличение фактора формы ведет к увеличению резонансной экстинкции примерно в 5 раз и к увеличению добротности. Для серебра же наоборот, самый добротный спектр наблюдается для сфер и резонансная экстинкция для наностержней меньше. В-третьих, при одинаковом объеме и осевом отношении серебряные стержни существенно эффективнее ослабляют и рассеивают свет. Резонансные значения фактора рассеяния у серебряных частиц примерно в пять раз больше, чем у золотых.

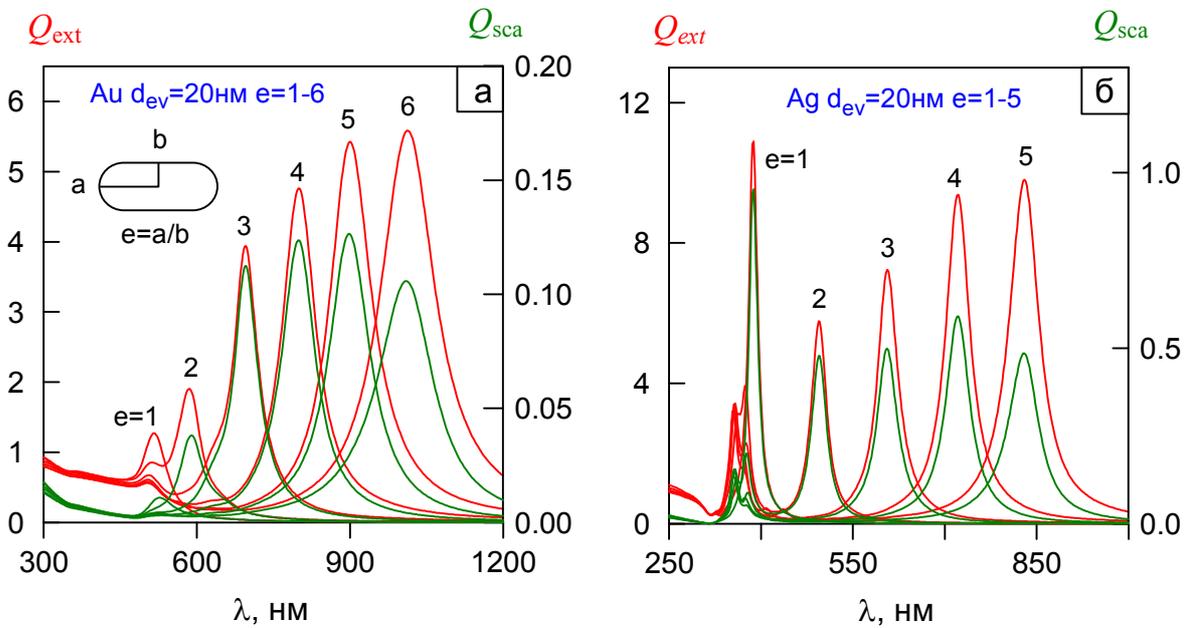


Рис. 5 Спектры экстинкции и рассеяния хаотически ориентированных золотых (а) и серебряных (б) наностержней с эквиобъемным диаметром 20 нм и осевым отношением от 1 до 6.

Металлические нанооболочки

Формула для поляризуемости двухслойных частиц хорошо известна [30, 31], поэтому получение зависимости длины волны плазмонного резонанса от геометрических параметров частиц не представляется сложной задачей. В работе [32], был предложен удобный подход для определения диэлектрической проницаемости многослойных частиц, основанный на «принципе дипольной эквивалентности».

В частности были получены известные формулы для средней диэлектрической проницаемости двухслойной частицы .

$$\varepsilon = \varepsilon_2 \frac{1 + 2f_{12}\alpha_{12}}{1 - f_{12}\alpha_{12}}, \quad (21)$$

$$\alpha_{12} = \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2}, \quad f_{12} = \frac{a_1^3}{a_2^3}, \quad (22)$$

где a_1, a_2 радиусы ядра и оболочки, а $\varepsilon_1, \varepsilon_2$ - соответствующие диэлектрические проницаемости. Условие резонанса приводит к формуле для резонансной длины волны [21]

$$\lambda_{\max} = \lambda_p (\varepsilon_{ib} + 2\varphi\varepsilon_m)^{1/2}, \quad (23)$$

$$\varphi = \frac{1}{2} \left[p_0 + \left(p_0^2 - (\varepsilon_1 / \varepsilon_m) \right)^{1/2} \right], \quad p_0 = \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_m} \left(\frac{3}{4f_g} - \frac{1}{2} \right) + \frac{3}{2f_g} - \frac{1}{2}, \quad (24)$$

где в $f_g = 1 - a_c^3 / a_g^3 \approx 3\Delta a_g / a_s \ll 1$. Таким образом, из простейшего дипольного приближения следует известный закон зависимости максимума плазмонного резонанса нанооболочек от отношения диаметра диэлектрического ядра и толщины металлической оболочки.

Следует отметить, что формулы дипольного приближения для всех типов частиц имеют структуру типа

$$\lambda_{\max} = \lambda_p \sqrt{\varepsilon_{ib} + \varphi \varepsilon_m}, \quad (25)$$

и отличаются только видом функции φ , которая для сфер равна 2, для резонансов стержня $\varphi = (L_{\parallel, \perp}^{-1} - 1)$, а для оболочек определяется уравнением (24), что определяет настройку максимума длины волны плазмонного резонанса последних двух типов частиц в широком диапазоне в зависимости от геометрии частиц.

Строгие методы расчета оптических свойств наночастиц

Несмотря на то, что общее представление о резонансном рассеянии и поглощении света можно получить из простого дипольного приближения (см. параграф 1.2.2), для реальных приложений необходимо использование строгих методов расчета оптических свойств наночастиц. В частности дипольное приближение не несет никакой информации о мультипольных резонансах и не может быть корректно применено для описания оптики взаимодействующих частиц. Далее представлен обзор некоторых строгих методик расчета поглощения и рассеяния света металлическими наночастицами и кластерами.

Решение Ми

Наиболее простой с математической точки зрения является задача о поглощении и рассеянии света шаром с произвольным радиусом и показателем преломления. Формальное решение этой задачи известно с основополагающей работы Густава Ми. На самом деле решение задачи о шаре принадлежит Лоренцу, но сама теория рассеяния малыми частицами имеет общепринятое название – «теория Ми» [30]. Суть теории состоит в решении волнового уравнения в сферических координатах. Сечения рассеяния и поглощения в данном случае выглядят следующим образом:

$$C_{sca} = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) (|a_n|^2 + |b_n|^2), \quad (26)$$

$$C_{ext} = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) \operatorname{Re}(a_n + b_n), \quad (27)$$

где $k = \frac{2\pi n_m}{\lambda_0}$ - волновое число. Значения выражений (26) и (27) при $n=1$ соответствуют электрическому диполю; a_n и b_n веса нормальных мод при

разложении рассеянного поля по векторным сферическим гармоникам, которые определяются функциями Рикатти–Бесселя:

$$\psi_n(\rho) = \rho j_n(\rho), \quad \xi_n(\rho) = \rho h_n^{(1)}(\rho), \quad (28)$$

и являются комплексными числами, если показатель преломления частицы комплексный.

$$a_n = \frac{m\psi_n(mx)\psi_n'(x) - \psi_n(x)\psi_n'(mx)}{m\psi_n(mx)\xi_n'(x) - \xi_n(x)\psi_n'(mx)}, \quad (29)$$

$$b_n = \frac{\psi_n(mx)\psi_n'(x) - m\psi_n(x)\psi_n'(mx)}{\psi_n(mx)\xi_n'(x) - m\xi_n(x)\psi_n'(mx)}, \quad (30)$$

где параметр размера определяется как $x = \frac{2\pi R n_m}{\lambda_0}$, m – относительный показатель преломления частицы.

Уравнения для расчета интегральных коэффициентов светорассеяния для многослойных частиц по форме не отличаются от обычного уравнения теории Ми, но коэффициенты a_n, b_n зависят в этом случае от параметров размера и показателя преломления каждой оболочки. В работе [33] для расчета коэффициентов Ми многослойных сфер был предложен эффективный рекурсивный алгоритм, позволяющий рассчитывать характеристические функции светорассеяния произвольной многослойной металлодиэлектрической частицы. Решение Ми для сферических частиц эффективно используется для расчетов оптических свойств коллоидного золота, золотых и серебряных наноболочек, многослойных частиц [19, 34] и также их конъюгатов с биоспецифическими молекулами.

Теория Ми может быть обобщена для случая кластера взаимодействующих сферических частиц [35]. В данном случае полное поле, возбуждающее i -тую частицу кластера и индивидуальные рассеянные поля \mathbf{E}_{sca}^i можно представить в виде разложения по регулярным векторным сферическим гармоникам первого рода с центром относительно системы координат каждой сферы

$$\mathbf{E}_{exc}^i \equiv \mathbf{E}_0 + \sum_{j \neq i}^N \mathbf{E}_{sca}^j = \sum_{\nu} q_{\nu}^i Y_{\nu}^{(1)}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i), \quad (31)$$

где \mathbf{E}_0 есть падающая плоская волна, \mathbf{r}_i есть радиус-вектор положения i -той сферы, греческие символы μ и ν обозначают степень, порядок и моду $\mu = (m, n, p)$. Аналогично, рассеянные поля можно представить разложениями по уходящим гармониками третьего рода

$$\mathbf{E}_{sca}^j(\mathbf{r}) = \sum_{\nu} a_{\nu}^j \mathbf{Y}_{\nu}^{(3)}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j). \quad (32)$$

Применение граничных условий ведет к обобщению теории Ми в виде следующего выражения для коэффициентов разложения рассеянных полей

$$a_{mnp}^i = \bar{a}_{np}^i q_{mnp}^i, \quad p = 1, 2, \quad (33)$$

где $\bar{a}_{n1}^i = a_n^i$ и $\bar{a}_{n2}^i = b_n^i$ есть обычные коэффициенты Ми для изолированной

сферы. Коэффициенты возбуждения q_v^i можно найти из системы уравнений

$$\frac{1}{\bar{a}_v^j} a_v^j - \sum_{\substack{j=1, \\ j \neq i}}^N \sum_{\mu} H_{v\mu}^{ij} a_{\mu}^j = p_v^i, \quad (34)$$

где p_{mnp}^i - коэффициенты разложения плоской волны относительно координат i -той сферы,

$$p_v^i = p_v \exp(ik_0 \mathbf{r}_i), \quad \mathbf{E}_0(\mathbf{r}) = \sum_v p_v \mathbf{Y}_v^{(1)}(k\mathbf{r}), \quad (35)$$

а матрица взаимодействия $H_{v\mu}^{ij}$ определяется коэффициентами трансляции гармоник. Система (34) решается для заданного конечного порядка мультипольного разложения N_{mp} , после чего любые оптические характеристики рассчитываются по известным коэффициентам a_v^i . Например, сечение экстинкции можно найти по уравнению

$$C_{ext} = \frac{4\pi}{k^2} \sum_{i=1}^N \sum_v c_v \operatorname{Re}[a_v^i (p_v^i)^*], \quad (36)$$

где $k = 2\pi\epsilon_m^{1/2} / \lambda$ есть волновой вектор в среде, c_v - коэффициенты нормировки, звездочка означает комплексное сопряжение. В практических вычислениях сходимость решения проверяется увеличением числа мультиполей. Следует отметить, что изложенная схема допускает обобщение для случая взаимодействующих многослойных частиц. Нужно только заменить коэффициенты Ми обычного шара на аналоги.

Метод Т-матриц

Метод матриц перехода (transition matrix или T-matrix method) хорошо известен в квантовой теории рассеяния [36] волн и частиц. Применение его в оптике связано со следующими положениями.

Рассмотрим рассеяние света частицей произвольной формы. В общем виде поле в каждой точке пространства будет представлять собой в сферических координатах сумму падающего и рассеянного поля $\mathbf{E}(\mathbf{r}) = \mathbf{E}^{inc}(\mathbf{r}) + \mathbf{E}^{sca}(\mathbf{r})$.

Разложим падающую и рассеянную волны по векторным сферическим волновым функциям:

$$\mathbf{E}^{inc}(\mathbf{r}) = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=-n}^n [a_{mn} Rg\mathbf{M}_{mn}(k_1\mathbf{r}) + b_{mn} Rg\mathbf{N}_{mn}(k_1\mathbf{r})], \quad (37)$$

$$\mathbf{E}^{sca}(\mathbf{r}) = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=-n}^n [p_{mn} \mathbf{M}_{mn}(k_1\mathbf{r}) + q_{mn} \mathbf{N}_{mn}(k_1\mathbf{r})], \quad (38)$$

где k_1 - волновое число в среде. Функции $Rg\mathbf{M}_{mn}$ и $Rg\mathbf{N}_{mn}$ регулярные (конечные), в то время как присутствие исходных функций \mathbf{M}_{mn} и \mathbf{N}_{mn} в уравнении (38) говорит о том, что рассеянное поле удовлетворяет условию излучения на бесконечности.

Коэффициенты разложения рассеянного поля можно выразить через коэффициенты падающего следующим образом [37]:

$$p_{mn} = \sum_{n'=1}^{\infty} \sum_{m'=-n'}^{n'} (T_{mnm'n'}^{11} a_{m'n'} + T_{mnm'n'}^{12} b_{m'n'}), \quad (39)$$

$$q_{mn} = \sum_{n'=1}^{\infty} \sum_{m'=-n'}^{n'} (T_{mnm'n'}^{21} a_{m'n'} + T_{mnm'n'}^{22} b_{m'n'}). \quad (40)$$

В матричной форме:

$$\begin{bmatrix} \mathbf{p} \\ \mathbf{q} \end{bmatrix} = T \begin{bmatrix} \mathbf{a} \\ \mathbf{b} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} T^{11} & T^{12} \\ T^{21} & T^{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{a} \\ \mathbf{b} \end{bmatrix}. \quad (41)$$

Таким образом, T-матрица связывает не сами поля в координатном представлении, как это делается в обычной электромагнитной теории рассеяния, а коэффициенты разложения падающего и рассеянного полей по некоторой единой системе базисных векторных функций.

Если найден вид T-матрицы для системы, то ее сечения ослабления и рассеяния можно найти по следующим формулам [38]:

$$C_{ext} = \pi R^2 Q_{ext} = \frac{2\pi}{k^2} \text{Spur}(T), \quad (42)$$

$$C_{sca} = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{nmn'm'} |T^{nm}|^2. \quad (43)$$

Способ вычисления T-матрицы, основанный на методе расширенных граничных условий (extended boundary condition method (EBCM)), был разработан в работах Уотермана [3942]. Математически способ основан на вычисления поверхностных интегралов функций Ханкеля и Бесселя. В общем случае для частиц произвольной формы определение поверхностных интегралов является нетривиальной задачей и требует перехода к представлению чисел в компьютере с повышенной точностью [43]. Однако для случая фигур вращения поверхностный интеграл может быть заменен интегралом по контуру и задача существенно упрощается. В литературе даны численные решения и алгоритмы расчета характеристических функции светорассеяния для сфероидов [44], s-цилиндров [45], фигур Чебышева [38], бисфер [46] и др., как для фиксированной ориентации частицы относительно направления падающей волны, так и для усреднения по ориентациям [47, 48]. Позже подход был развит для вычисления T-матриц кластеров из сферических частиц [49, 50] и эффективного приближенного вычисления для частиц произвольной формы, аппроксимируя их набором сфер [51, 52].

Метод дискретных диполей

Изначально метод дискретных диполей (discret dipole approximation – DDA) был сформулирован Парселлом и Пеннипакером для описания рассеяния света частицами в межзвездном пространстве [53]. Однако в последние 15 лет, с развитием программных продуктов [54], использующих этот метод, он стал с успехом применяться для моделирования оптических свойств наночастиц [55-57].

Суть метода DDA заключается в представлении частицы произвольной формы и структуры в виде кубической решетки, состоящей из N элементарных

диполей с соответствующими поляризуемостями $\alpha_i (i=1..N)$. При падении на частицу плоской волны эти элементы взаимодействуют посредством диполь-дипольного взаимодействия. Взаимодействие каждого диполя с *возбуждающим* электрическим полем \mathbf{E}^{exc} будет индуцировать дипольный момент:

$$\mathbf{P}_i = \alpha_i \cdot \mathbf{E}^{inc}(\mathbf{r}_i). \quad (44)$$

Поле \vec{E}^{exc} для каждого диполя представляет собой сумму внешнего (падающего) поля \vec{E}^{inc} и поля \vec{E}^{dip} от других диполей, моделирующих частицу. Соответственно, для диполей \mathbf{P}_i получают:

$$\mathbf{P}_i = \alpha \mathbf{E}_i^{exc} = \alpha \left[\mathbf{E}_0 \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}_i) + \sum_{i \neq j} A_{ij} \cdot \mathbf{P}_j \right], \quad (45)$$

\mathbf{E}_0 и \mathbf{k} амплитуда и волновой вектор падающей волны. Матрица взаимодействия имеет вид:

$$A_{ij} = \frac{\exp(ikr_{ij})}{r_{ij}^3} \left[k^2 \mathbf{r}_{ij} \times (\mathbf{r}_{ij} \times) + \frac{(1 - ikr_{ij})}{r_{ij}^2} (\mathbf{r}_{ij}^2 - 3\mathbf{r}_{ij} * \mathbf{r}_{ij}) \right], (i \neq j), \quad (46)$$

где символ \times означает векторное произведение, \mathbf{r}_{ij} есть радиус-вектор между i и j диполями, $\mathbf{r}_{ij} * \mathbf{r}_{ij}$ есть диада ($[\mathbf{r}_{ij} * \mathbf{r}_{ij}] \mathbf{a} = \mathbf{r}_{ij} (\mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{a})$). В данном случае сечение экстинкции исходной частицы определяется выражением:

$$C_{ext} = \frac{4\pi k}{|\vec{E}^{inc}|^2} \sum_{j=1}^N \text{Im}[\mathbf{E}_j^{inc} \mathbf{P}_j]. \quad (47)$$

Недостатком метода DDA является то, что для корректного определения сечения экстинкции необходимо решить систему уравнений для очень большого числа диполей (вплоть до 100-400 тысяч), что может потребовать существенных временных затрат, даже с использованием современной вычислительной техники [57]. Также следует отметить, что вычисленные значения характеристических функций соответствуют фиксированной поляризации падающей волны и фиксированной ориентации частицы. Поэтому для вычисления усредненной по всем ориентациям характеристики частицы необходимо проводить серию расчетов. Частично эта проблема была решена в работе [58], но для небольшого числа диполей (несколько тысяч).

Следует отметить, что метод дискретных диполей на сегодняшний день является наиболее эффективным способом расчета оптических свойств наночастиц сложной формы и структуры и эффективно используется для вычисления зависимости резонансного поглощения и рассеяния от геометрических параметров нанопризм [59, 60], дисков [61], кубов [62], тетраэдров [63], димеров [64] и др. [55].

Другие методы

Среди других методов расчета оптических свойств наночастиц следует выделить метод конечных разностей во временном представлении (FDTD) [65, 66], позволяющий решить уравнения Максвелла при взаимодействии плоской

волны с частицей и найти распределения поля в каждой точке исследуемого объема. В данном случае, как и в методе DDA, частица и окружающая среда разбиваются на элементы с заданными значениями диэлектрической функции. Схожую методологию имеет также и метод конечных элементов (finite elements method – FEM) [67].

Метод интегральных уравнений (ИМУ) занимает особое место в ряду методов решения дифракционных задач, поскольку является общим подходом, в котором использование аффинорной функции Грина [36], сводит граничную задачу к интегральному уравнению, которое автоматически учитывает граничные условия и условия излучения на бесконечности. Поэтому метод интегрального уравнения представляет не просто численный подход, но является фактической основой при формулировке других методов, например метода моментов [68], Т-матриц [46] или приближения Релея-Дебая-Ганса [69]).

Подробный обзор основных методик расчета оптических свойств плазмонно-резонансных наночастиц, включая примеры можно найти в диссертации [70], а также обзорах [55, 71].

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 15-33-20248

Литература

1. Schulz L.G. The Optical constants of silver, gold, copper, and aluminum. I. The absorption coefficient k // *J. Opt. Soc. Am.* – 1954. – V. 44. – P. 357-362; Schulz L.G., Tangherlini F.R. Optical constants of silver, gold, copper, and aluminum. II. The index of refraction n // *J. Opt. Soc. Am.* – 1954. – V. 44. – P. 362-367.
2. Irani G. B., Huen T., Wooten F. Optical constants of silver and gold in the visible and vacuum ultraviolet // *J. Opt. Soc. Am.* – 1971. – V. 61. – P. 128-129.
3. Otter M. Optische konstanten massiver metalle // *Z. Physik.* – 1961. – V. 161. – P. 163-178
4. Hagemann H.-J., Gudat W., Kunz C. *Optical constants from the far infrared to the X-ray region: Mg, Al, Cu, Ag, Bi, C, and Al₂O₃.* – Hamburg: Deutsches electronen-synchrotron DESY SR-74/7, 1974. – 613 p.
5. Canfield L. R., Hass G., Hunter W.R. The optical properties of evaporated gold in the vacuum ultraviolet from 300 Å to 2 000 Å // *J. Phys. (Paris).* – 1964. – V. 25. – P. 124-129.
- 6 Johnson P.B., Christy R.W. Optical constants of noble metals // *Phys. Rev. B.* – 1972. – V. 6, № 12. – P. 4370-4379.
7. Doyle W. T., Agarwal A. Optical Extinction of Metal Spheres // *J. Opt. Soc. Am.* – 1965.- V. 55.- P. 305-308.
8. Doyle W. T., Agarwal A. Optical properties of a suspension of metal spheres // *Phys. Rev. B.* – 1989. - V.39, № 14. – P. 9852-9858.
9. Kreibig U., von Fragstein C. The limitation of electron. mean free path in small silver particles // *Z. Phys. A.* – 1969.- V.- 224.- P. 307-323.
10. Kreibig U. Electronic properties of small silver particles: the optical constants and

-
- their temperature dependence // *J. Phys. F: Met. Phys.* – 1974. – V. 4. – P. 999-1014.
11. Genzel L., Martin T.P., Kreibig U. Dielectric function and plasma resonances of small metal particles // *Z. Phys. B. Condens. Matter.* - 1975.- V.- 21.- P 339-346.
 12. Hovel H., Fritz S., Hilger A., Kreibig U., Vollmer M. Width of cluster plasmon resonances: Bulk dielectric functions and chemical interface damping // *Phys. Rev. B.* V. 48, № 24. – P. 18178-18188.
 13. Granqvist C.G., Hunderi O. Optical properties of ultrafine gold particles // *Phys. Rev. B.* V. 16, № 8. – P. 3513-3534.
 14. Granqvist C.G., Buhrman R.A., Wyns J., Sievers A.J. Far-infrared absorption in ultrafine al particles // *Phys. Rev. Lett.* – 1976. - V. 37, № 10. – P. 625-629.
 15. Granqvist C.G., Hunderi O. Optical properties of ultrafine gold particles // *Z. Phys. B.* – 1978.- V.30.- P. 47-54
 16. Palik E.D. (Ed.) *Handbook of Optical Constants of Solids.*- New York: Academic Press, Parts I, II, III, 1985;1991;1998.
 17. Coronado E. A., Schatz G.C. Surface plasmon broadening for arbitrary shape nanoparticles: A geometrical probability approach // *J. Chem. Phys.* – 2003. V. 119. – P. 3926-3929.
 18. Kachan S.M., Ponyavina A.N. Resonance absorption spectra of composites containing metalcoated nanoparticles // *J. Mol. Struct* – 2001.- V. 267. - P. 563-564.
 19. Khlebtsov B.N., Khlebtsov N.G. Ultrasharp light-scattering resonances of structured nanospheres: effects of size-dependent dielectric functions // *J. Biomed. Opt.* – 2006. – V.11. - P. 044002.
 20. Chiappetta P. Multiple scattering approach to light scattering by arbitrarily shaped particles // *J. Phys. A: Math. Gen.* – 1980. – V. 13, №. 6. – P. 2101-2108.
 21. Хлебцов Н.Г. Оптика и биофотоника наночастиц с плазмонным резонансом // *Квантовая электроника.* – 2008. – Т. 38, № 6. – С. 504-529.
 22. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. *Теория поля.* - М.: Физматгиз, 1961. – 312 с.
 23. Draine B.T. The discrete-dipole approximation and its application to interstellar graphite grains // *Astrophys. J.* – 1988. - V. 333. – P. 848.
 24. Doyle W.T. Absorption of light by colloids in alkali halide crystals // *Phys. Rev.* – 1958. – V. 111. – P. – 1067-1072.
 25. Doremus R.H. Optical properties of small gold particles // *J. Chem. Phys.* – 1964. – V. 40. – P. 2389-2395.
 26. Mulvaney P. Surface plasmon spectroscopy of nanosized metal particles // *Langmuir.* – 1996. – V. 12, № 3. – P. 788-800.
 27. Tuchin V.V. *Tissue Optics: Light Scattering Methods and Instruments for Medical Diagnosis.* – Bellingham: SPIE Press, 2000 – 942 p.
 28. Khlebtsov N. G., Dykman L.A. Optical properties and biomedical applications of plasmonic nanoparticles // *J. Quant. Spectr. Radiat. Transfer.* – 2010. – V. 111. – P. 1-35.
 29. Yguerabide J., Yguerabide E. Resonance light scattering particles as

-
- ultrasensitive labels for detection of analytes in a wide range of applications // *J. Cell. Biochem. Suppl.* – 2001. – V. 37. – P. 71-81.
30. van de Hulst H.C. *Light scattering by small particles.* – New York: Wiley, 1957. – 653 p.
 31. Kerker M. *The Scattering of Light and Other Electromagnetic Radiation.* - New York: Academic, 1969. – 343 p.
 32. Khlebtsov B.N., Khlebtsov N.G. Optical polarizability of metal nanoparticles and its biospecific conjugates // *Proc. SPIE*, 2006. – V. 6164. – P. 616405(1)-616405(14).
 33. Wu Z.C., Wang Y. P. Electromagnetic scattering for multilayered sphere: recursive algorithms // *Radio Sci.* - 1991. - V. 26, N 6. - P. 1393-1401.
 34. Radloff J.C. *Concentric nanoshells and plasmon hybridization.* PhD thesis. Rice University, Texas, 2003.
 35. Xu Y.-L. Scattering Mueller matrix of an ensemble of variously shaped small particles // *J. Opt. Soc. Am. A.* – 2003. - V. 20. – P. 2093–2105.
 36. Ньютон Р. *Теория рассеяния волн и частиц.* - М.: Мир, 1969. – 608 с.
 37. Mishchenko M.I., Travis L.D., Mackowski D.W. T-matrix computations of light scattering by nonspherical particles: A review // *JQSRT.* - 1996. - V. 55, No. 5. - P. 535-575.
 38. Mishchenko M.I., Travis L.D., Lacis A.A. *Scattering, absorption and emission of light by small particles.* – Cambridge: University Press, 2002. – 445 p.
 39. Waterman P. C. Matrix formulation of electromagnetic scattering // *Proc. IEEE.* - 1965. - V. 53, N. 8. - P. 805-812.
 40. Waterman P. C. Symmetry, unitarity and geometry in electromagnetic scattering // *Phys. Rev. D.* - 1971. - V. 3, N. 4. - P. 825-839.
 41. Waterman P. C. Scattering by dielectric obstacles // *Alta. Freq.* - 1969. - V. 38 (Speciale). - P. 348-352.
 42. Waterman P. C. Matrix methods in potential theory and electromagnetic scattering // *J. Appl. Phys.* - 1979. - V. 50, N. 7. - P. 4550-4565.
 43. Mishchenko M. I., Travis L. D. T-matrix computations of light scattering by large spheroidal particles // *Opt. Comm.* - 1994. - V. 109. - P. 16-21.
 44. Хлебцов Н.Г. Матрица рассеяния для анизотропных эллипсоидов, сравнимых с длиной волны света // *Оптика и спектроскопия.* - 1979. - Т. 46. № 2. - С. 341- 345.
 45. Mishchenko M.I. Calculation of amplitude matrix for a nonspherical particle in fixed orientation // *Appl. Opt.* – 2000. – V. 39. – P. 1026-1031.
 46. Mishchenko M.I., Mackowski D.W. Light scattering by randomly orientated bispheres // *Opt. Lett.* – 1994. – V. 19. – P. 1604-1606.
 47. Khlebtsov N.G. Orientational averaging of light-scattering observables in the T-matrix approach // *Appl. Opt.* – 1992. – V. 31. – P. 5359-5365.
 48. Mishchenko M.I. Light scattering by randomly oriented axially symmetric particles // *J. Opt. Soc. Am.* – 1991. – V. 8. – P. 871-882.
 49. Mackowski D.W. Calculation of total cross sections of multiple sphere

-
- configurations // *J. Opt. Soc. Am.* – 1994. – V. 11. – P. 2851-2861.
50. Mackowski D.W. An effective medium method for calculation of the T-matrix of aggregated spheres // *JQSRT.* – 2001. – V. 70. – P. 441-464.
51. Borghese F., Denti P., Saija R. *Scattering from model nonspherical particles.* – Berlin: Springer-Verlag, 2007. – 348 p.
52. Doicu A., Wriedt T., Eremin Y.A. *Light scattering by systems of particles.* – Berlin: Springer-Verlag, 2006. – 322 p.
53. Purcell E. M., Pennypacker C. R. Scattering and Absorption of Light by Nonspherical Grains // *Astrophys. J.* – 1973. – V. 186. – P. 705–714.
54. Draine B. T., Flatau P. J. User Guide to the Discrete Dipole Approximation Code Ddscat 6.1 <http://Arxiv.Org/Abs/Astro-Ph/0409262v2>. 2004.
55. Zhao L., Zou S., Hao E., Schatz G. C. Electrodynamics in Computational Chemistry // *Theor. Appl. Comput. Chem.* – 2005. – P. 47–65.
56. Draine B.T. The Discrete Dipole Approximation for Light Scattering by Irregular Targets // In: *Light Scattering by Nonspherical Particles: Theory, Measurements, and Applications* / Ed. by Mishchenko M. I., Hovenier J. W., Travis L. D. San Diego: Academic Press. 2000. Ch. 5. P. 131-145.
57. Zhao J., Pinchuk A.O., McMahon J.M., Li S., Ausman L.K., Atkinson A.L., Schatz G.C. Methods for Describing the Electromagnetic Properties of Silver and Gold Nanoparticles // *Acc. Chem. Res.* – 2008. – V. 41. – P. 1710-1720.
58. Khlebtsov N.G. Orientational averaging of the integral cross sections in the discrete dipole method // "Light Scattering by Nonspherical Particles: Halifax Contributions", Ed. by Gordon Videen, Qiang Fu, and Petr Chylek, Army Research Laboratory, Adelphi, Maryland, 2000, pp. 123-126.
59. Shuford K. L., Ratner M. A., Schatz G. C. Multipolar Excitation in Triangular Nanoprisms. // *J. Chem. Phys.* – 2005. – V. 123. – P. 114713(1-3).
60. Jin R., Cao Y. C., Hao E., Metraux G. S., Schatz G. C., Mirkin, C. A. Controlling Anisotropic Nanoparticle Growth through Plasmon Excitation // *Nature.* – 2003. – V. 425. – P. 487–490.
61. Qin L., Zou S., Xue C., Atkinson A., Schatz G. C., Mirkin C. A. Designing, Fabricating, and Imaging Raman Hot Spots // *Proc. Natl. Acad. Sci U.S.A.* – 2006. – V. 103. – P. 13300–13303.
62. Sherry L. J., Chang S.-H., Schatz G. C., Van Duyne R. P., Wiley B. J., Xia Y. Localized Surface Plasmon Resonance Spectroscopy of Single Silver Nanocubes // *Nano Lett.* – 2005. – V. 5. – P. 2034–2038.
63. Haes A. J., Zhao J., Zou S., Own C. S., Marks L. D., Schatz G. C., Van Duyne R. P. Solution-Phase, Triangular Ag Nanotriangles Fabricated by Nanosphere Lithography. // *J. Phys. Chem. B.* – 2005. – V. 109. – P. 11158–11162.
64. Hao E., Schatz G. C. Electromagnetic Fields around Silver Nanoparticles and Dimers. // *J. Chem. Phys.* – 2004. – V. 120. – P. 357–366.
65. Yee K. S. Numerical Solution of Initial Boundary Value Problems Involving Maxwell's Equations in Isotropic Media // *IEEE Trans. Antennas Propag.* – 1966. – V. 14. – P. 302–307.

-
66. Hagness S., Taflove A. *Computational Electrodynamics: The Finite-Difference Time-Domain Method*. - Artech: Boston, 2005. - 474 p.
 67. Jin J. *The Finite Element Method in Electromagnetics*. - Wiley: New York, 2002. - 753 p.
 68. Wang J. J. H. *Generalized Moment Methods in Electromagnetics: Formulation and Computer Solution of Integral Equations*. - N.Y.: Wiley, 1991. - 350 p.
 69. Хлебцов Н.Г. Интегральное уравнение для задач рассеяния света на частицах среды // Оптика и спектр. - 1984. - Т. 57, № 4. - С. 658-662.
 70. Хлебцов Н.Г. *Ослабление и рассеяние света в дисперсных системах с неупорядоченными, ориентированными и фрактальными частицами (теория и эксперимент)*. Дисс... док. Физ.-мат. наук. – Саратов, 1996. – 1256 с.
 71. Myroshnychenko V., Rodriguez-Fernandez J., Pastoriza-Santos I., Funston A.M., Novo C., Mulvaney P., Liz-Marzan L.M., de Abajo F. Modelling the optical response of gold nanoparticles // Chem. Soc. Rev. – 2008. – V. 37. – P. 1792–1805.