

PACS numbers: 34.20.Cf, 68.35.Np, 68.65.-k, 73.20.Qt, 73.50.Bk

Розмірні залежності Гамакєрова параметра та вільної енергії Ван-дер-Ваальсової взаємодії для системи двох сферичних металевих наночастинок

Н. А. Смирнова, А. В. Коротун, І. М. Тітов*

*Національний університет «Запорізька політехніка»,
вул. Жуковського, 64,
69063 Запоріжжя, Україна*
**UAD Systems,
вул. Олександрівська, 84,
69002 Запоріжжя, Україна*

В рамках моделю Друде для діелектричної функції та з урахуванням об'ємного та поверхневого механізмів релаксації одержано вирази для розмірних залежностей Гамакєрова параметра та вільної енергії Ван-дер-Ваальсової взаємодії сферичних металевих наночастинок. Показано, що розбіжність в одержаних співвідношеннях не має жодних наслідків, оскільки значення параметрів, за яких має місце «ультрафіолетова катастрофа», відповідають ситуаціям, які не представляють практичного інтересу. Розрахунки Гамакєрова параметра та вільної енергії проводилися для наночастинок золота, міді, платини й алюмінію різних радіусів, розташованих на різних віддальх одна від одної, в області частот, що має практичний інтерес. Встановлено, що розмірні ефекти найбільш яскраво проявляються на відносно невеликих віддальх між металевими частинками, тоді як зі збільшенням віддалі між ними має місце істотне послаблення Ван-дер-Ваальсової взаємодії. Продемонстровано, що істотна відмінність у величині ефективної швидкості релаксації має наслідком той факт, що Гамакєрів

Corresponding author: Коротун Андрій Віталійович
E-mail: andko@zpu.edu.ua

*Zaporizhzhia Polytechnic National University,
64 Zhukovskiy Str., UA-69063 Zaporizhzhya, Ukraine*
**UAD Systems,
84 Olexandrivska Str., UA-69002 Zaporizhzhia, Ukraine*

Citation: N. A. Smirnova, A. V. Korotun, and I. M. Titov, Size Dependences of Hamaker's Parameter and Free Energy of Van der Waals Interaction for System of Two Spherical Metal Nanoparticles, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **44**, No. 5: 587–599 (2022) (in Ukrainian). DOI: [10.15407/mfint.44.05.0587](https://doi.org/10.15407/mfint.44.05.0587)

параметер для частинок різних металів сягає максимуму за різних розмірів частинок. З'ясовано, що для наночастинок досліджуваних металів зі збільшенням радіуса зменшується величина вільної енергії, проте для всіх металів, крім золота, це зменшення є незначним, що пояснюється різним внеском поверхневого розсіяння у ефективну швидкість релаксації. Доведено, що кількісні й якісні розбіжності результатів розрахунків для наночастинок різних металів пов'язані з різною об'ємною концентрацією електронів провідності (різною частотою об'ємних плазмонів) і відмінностями у значеннях швидкості об'ємної релаксації.

Ключові слова: Гамакерів параметер, Ван-дер-Ваальсова взаємодія, металева наночастинка, розмірні ефекти, вільна енергія, швидкість релаксації.

Within the framework of the Drude model for the dielectric function and taking into account the bulk and surface mechanisms of relaxation, expressions are obtained for the size dependences of the Hamaker's parameter and the Van der Waals free energy of the interaction of spherical metal nanoparticles. As shown, that the discrepancy in the ratios obtained has no consequences, since the values of the parameters at which the 'ultraviolet catastrophe' takes place correspond to situations that are not of practical interest. Calculations of the Hamaker's parameter and free energy are made for gold, copper, platinum, and aluminium nanoparticles of different radii located at different distances from each other in the frequency range of practical interest. As established, that the size effects are most pronounced at relatively small distances between metal particles, while with an increase in the distance between them, a significant weakening of the Van der Waals interaction takes place. As shown, that a significant difference in the effective relaxation rate leads to the fact that the Hamaker's parameter for particles of different metals reaches a maximum at different particle sizes. As found, that for the nanoparticles of the studied metals, the free energy decreases with increasing radius, however, for all metals except gold, this decrease is insignificant, which is explained by the different contribution of surface scattering to the effective relaxation rate. As proved, that the quantitative and qualitative discrepancies between the results of calculations for nanoparticles of various metals are associated with different volumetric concentrations of conduction electrons (different frequencies of volumetric plasmons) and differences in the values of the volumetric relaxation rate.

Key words: Hamaker's parameter, Van der Waals interaction, metal nanoparticle, size effects, free energy, relaxation rate.

(Отримано 9 листопада 2021 р.; остаточн. варіант — 12 березня 2022 р.)

1. ВСТУП

Металеві наночастинки привертають значну увагу через свої цікаві оптичні та електронні властивості, що суттєво відрізняються від властивостей їх об'ємних аналогів [1–5]. Причиною подібних від-

мінностей при зменшенні розмірів до нанорівня є розмірні ефекти.

Доступні на сьогодні методи одержання наночастинок, такі як фотолітографія та електронно-променева літографія, є трудомісткими та дорогими. Потенціально потужною та економічно ефективною альтернативою є самозбірка наночастинок знизу вгору [1, 4]. Це, разом із більшістю інших можливих метод виготовлення потребує більш глибокого розуміння взаємодій, у тому числі і далекодієвих, між частинками на нанорівні.

Незважаючи на те, що взаємодія Ван-дер-Ваальса є слабкою, без її врахування неможна всебічно пояснити взаємодію між металевими наночастинами. В рівняннях, що описують взаємодію Ван-дер-Ваальса, точний розрахунок відповідної сили взаємодій залежить від значення постійної Гамакера, знання якої необхідно, наприклад, при описі міжфазних явищ і прогнозування агрегації або дисперсійної поведінки колоїдів. Теоретичне значення постійної Гамакера може бути розраховано з використанням теорії Ліфшиця, що враховує діелектричні або спектральні властивості нанооб'єктів у широкому частотному інтервалі, відомому заздалегідь [4, 6]. Проте труднощі, що виникають при одержанні спектральних даних для більшості матеріалів і точне визначення зв'язаних із ними параметрів (наприклад, діелектричної проникності, поляризованості), ускладнюють одержання оцінки постійної Гамакера. Апарат поверхневої сили (SFA) [7] та атомно-силовий мікроскоп (AFM) [8–10] є потужними інструментами для експериментального визначення постійної Гамакера, тоді як результати чутливі до присутності домішок [11] і потребують складної підготовки зразків.

Тому розрахунок розмірної залежності постійної Гамакера для випадку вандерваальсівської взаємодії наночастинок різної геометрії, зокрема, сферичних є актуальною задачею.

У даній роботі розмірна залежність константи Гамакера природно впливає з виразу для вільної енергії взаємодії сферичних наночастинок з урахуванням відомого спектра електромагнетних флюктуацій [12, 13].

2. ОСНОВНІ СПІВВІДНОШЕННЯ

Розглянемо вандерваальсівську взаємодію двох сферичних металевих наночастинок. Вважатимемо, що частинки мають однаковий радіус R і виготовлені з одного металу, властивості якого описуються діелектричною функцією $\epsilon(\omega)$, а відстань між центрами наночастинок дорівнює d (рис. 1).

Для кожної частинки введемо сферичну систему координат (r_1, ϕ_1, θ_1) і (r_2, ϕ_2, θ_2) . Внаслідок того, що явища в такій системі не залежать від азимутальних кутів, для Фур'є-компонент скалярного потенціалу в наночастинках (області 1 і 2) і в оточуючому просторі (область 3) з

діелектричною проникністю ϵ_m маємо рівняння Гельмгольца

$$\left[\frac{1}{r_i^2} \frac{\partial}{\partial r_i} \left(r_i^2 \frac{\partial}{\partial r_i} \right) + \frac{1}{r_i^2} \frac{\partial^2}{\partial \phi_i^2} \right] \varphi_{i\omega}(\omega, r_i, \phi_i) = k^2 \varphi_{i\omega}(r_i, \phi_i) \quad (i = 1, 2, 3). \quad (1)$$

Розв'язки рівнянь (1) для областей 1 і 2 мають вигляд

$$\begin{aligned} \varphi_{1\omega}(r_1, \phi_1) &= \sqrt{\frac{\pi}{2kr_1}} \sum_{m=-\infty}^{+\infty} C_{1m} I_{m+1/2}(kr_1) e^{im\phi_1}, \\ \varphi_{2\omega}(r_2, \phi_2) &= \sqrt{\frac{\pi}{2kr_2}} \sum_{m=-\infty}^{+\infty} C_{2m} I_{m+1/2}(kr_2) e^{im\phi_2}, \end{aligned} \quad (2)$$

а для області 3:

$$\varphi_{3\omega}(r_1, \phi_1, r_2, \phi_2) = \sqrt{\frac{\pi}{2k}} \sum_{m=-\infty}^{+\infty} \left(\frac{A_{1m}}{\sqrt{r_1}} K_{m+1/2}(kr_1) e^{im\phi_1} + \frac{A_{2m}}{\sqrt{r_2}} K_{m+1/2}(kr_2) e^{im\phi_2} \right), \quad (3)$$

де k — хвильове число, $I_{m+1/2}(x)$ та $K_{m+1/2}(x)$ — Інфельдова та Макдональдова функції напівцілого порядку, а коефіцієнти A_{1m} , A_{2m} , C_{1m} і C_{2m} визначаються з межових умов неперервності потенціалу і нормальної складової вектора електричної індукції на межі поділу «металева наночастинка–оточуюче середовище»

$$\begin{aligned} \varphi_{1\omega}|_{r_1=R} &= \varphi_{3\omega}|_{r_1=R}, \quad \varphi_{2\omega}|_{r_2=R} = \varphi_{3\omega}|_{r_2=R}, \\ \epsilon(\omega) \frac{\partial \varphi_{1\omega}}{\partial r_1} \Big|_{r_1=R} &= \epsilon_m \frac{\partial \varphi_{3\omega}}{\partial r_1} \Big|_{r_1=R}, \quad \epsilon(\omega) \frac{\partial \varphi_{2\omega}}{\partial r_2} \Big|_{r_2=R} = \epsilon_m \frac{\partial \varphi_{3\omega}}{\partial r_2} \Big|_{r_2=R}. \end{aligned} \quad (4)$$

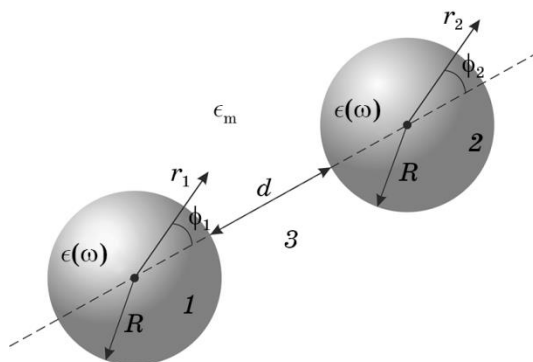


Рис. 1. Геометрія задачі.

Fig. 1. Geometry of the problem.

Для одержання залежності потенціалу $\Phi_{3\omega}$ від однієї групи координат, скористаємось теоремою додавання Графа [14]

$$\frac{1}{\sqrt{r_1}} K_{n+1/2}(kr_1) e^{in\phi_1} = \frac{1}{\sqrt{r_2}} \sum_{m=-\infty}^{+\infty} K_{n+m+1}(kd) I_{m+1/2}(kr_2) e^{im\phi_2}, \quad (5a)$$

$$\frac{1}{\sqrt{r_2}} K_{n+1/2}(kr_2) e^{in\phi_2} = \frac{1}{\sqrt{r_1}} \sum_{m=-\infty}^{+\infty} K_{n+m+1}(kd) I_{m+1/2}(kr_1) e^{im\phi_1}. \quad (5b)$$

Підставляючи (5) в (2)–(4), одержуємо

$$\begin{aligned} C_{1m} I_{m+1/2}(kR) &= A_{1m} K_{m+1/2}(kR) + \sum_{p=-\infty}^{+\infty} A_{2p} K_{p+m+1}(kd) I_{m+1/2}(kR), \\ C_{2m} I_{m+1/2}(kR) &= A_{2m} K_{m+1/2}(kR) + \sum_{p=-\infty}^{+\infty} A_{1p} K_{p+m+1}(kd) I_{m+1/2}(kR), \\ \epsilon(\omega) C_{1m} f(kR) &= (A_{1m} g(kR) + f(kR) \sum_{p=-\infty}^{+\infty} A_{2p} K_{p+m+1}(kd)) \epsilon_m, \\ \epsilon(\omega) C_{2m} f(kR) &= (A_{2m} g(kR) + f(kR) \sum_{p=-\infty}^{+\infty} A_{1p} K_{p+m+1}(kd)) \epsilon_m, \end{aligned} \quad (6)$$

де введено позначення

$$\begin{aligned} f(kR) &= -I_{m+1/2}(kR) + kR(I_{m-1/2}(kR) + I_{m+3/2}(kR)), \\ g(kR) &= -K_{m+1/2}(kR) - kR(K_{m-1/2}(kR) + K_{m+3/2}(kR)). \end{aligned}$$

Позбавляючись від C_{1m} і C_{2m} у співвідношеннях (6), одержимо систему рівнянь

$$A_{1m} + \Delta_{1m} \sum_{p=-\infty}^{+\infty} A_{2p} K_{m+p+1}(kd) = 0, \quad A_{2m} + \Delta_{2m} \sum_{p=-\infty}^{+\infty} A_{1p} K_{m+p+1}(kd) = 0,$$

а вирази для $\Delta_{1m} = \Delta_{2m} = \Delta_m$ можна одержати з системи рівнянь (6):

$$\Delta_m = (\epsilon(\omega) - \epsilon_m) I_{m+1/2}(kR) \{ \epsilon(\omega) f(kR) K_{m+1/2}(kR) - \epsilon_m g(kR) I_{m+1/2}(kR) \}^{-1}. \quad (7)$$

Вираз для вільної енергії вандерваальсівської взаємодії сферичних наночастинок може бути записаний у вигляді

$$F(d) = k_B T V \sum_{n=0}^{\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \ln \det(\mathbf{I} - \mathbf{L}(i\omega_n, k)), \quad (8)$$

де інтегрування ведеться за усім сферичним \mathbf{k} -простором, k_B — Больцманнова стала, T — температура, V — об'єм системи, \mathbf{I} — одиничний оператор, а матриця оператора \mathbf{L} має вигляд

$$L_{lm} = \sum_{p=-\infty}^{+\infty} \Delta_{1m}(k, i\omega_n) \Delta_{2p}(k, i\omega_n) K_{m+p+1}(kd) K_{l+p+1}(kd). \quad (9)$$

Для спрощення формули (8) скористаємося тим, що відстань між наночастинками значно більша за їх радіус ($R/d \ll 1$). Крім того, основний внесок в інтеграл у формулі (8) вносить область $kR \ll 1$. Тому можна зробити висновок, що всіма членами, крім L_{00} в сумі (9) можна знехтувати, а у розкладі

$$\ln \det(\mathbf{I} - \mathbf{L}) = -\text{Sp} \mathbf{L} - \frac{1}{2} \text{Sp}(\mathbf{L}^2) - \frac{1}{3} \text{Sp}(\mathbf{L}^3) - \dots$$

врахувати лише перший член.

Оскільки

$$I_\nu(kR) = \sum_{\kappa=0}^{\infty} \frac{(kR/2)^{\nu+2\kappa}}{\kappa! \Gamma(\kappa + \nu + 1)} \cong \frac{(kR/2)^\nu}{\Gamma(\kappa + 1)},$$

з (8) одержимо співвідношення

$$F(d) = -\frac{k_B TV}{2\pi^2} \sum'_{n=0}^{\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} dk k^2 \text{Sp} \mathbf{L} = -\frac{k_B TV}{2\pi^2} \sum'_{n=0}^{\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} dk k^2 \Delta_0^2(k, i\omega_n) K_1^2(kd), \quad (10)$$

де у тому ж наближенні

$$\Delta_0(k, i\omega_n) = \frac{(kR)^3 (\epsilon(i\omega_n) - \epsilon_m)}{3\pi \left[\epsilon(i\omega_n) \frac{(kR)^2}{6} + \epsilon_m (2 + kR) \right]}. \quad (11)$$

Підставляючи (11) в (10), матимемо

$$F(d) = -\frac{k_B TV R^6}{9\pi^4} \sum'_{n=0}^{\infty} (\epsilon(i\omega_n) - \epsilon_m)^2 \int_0^{+\infty} dk \frac{k^8 K_1^2(kd)}{\left[\frac{(kR)^2}{6} \epsilon(i\omega_n) + (2 + kR) \epsilon_m \right]^2}. \quad (12)$$

Вираз для $\epsilon(i\omega_n)$ випливає з формули Друде з урахуванням заміни $\omega \rightarrow i\omega_n$ і має вигляд

$$\epsilon(\omega_n) = \epsilon(i\omega_n) = \epsilon^\infty + \frac{\omega_p^2}{\omega_n (\omega_n + \gamma_{\text{eff}})}, \quad (13)$$

де ω_p — плазмова частота, ϵ^∞ — внесок кристалічної ґратниці в діелектричну функцію, γ_{eff} — ефективна швидкість релаксації, що враховує розсіювання електронів в об'ємі та на поверхні наночастинок [15]

$$\gamma_{\text{eff}} = \gamma_{\text{bulk}} + \gamma_s = \gamma_{\text{bulk}} + \mathcal{S} \frac{v_F}{R}, \quad (14)$$

а ефективний параметер, що описує ступінь втрати когерентності для сферичних наночастинок можна записати у вигляді [16]

$$\mathcal{S} = \frac{1}{4} \left(\frac{\omega_p}{\omega} \right)^2. \quad (15)$$

Оскільки умова $k_B T \ll \hbar \omega \ll \hbar c / d$ виконується, то підсумовування в (12) можна замінити інтегруванням за ω . Тому, з урахуванням заміни $k_B T \rightarrow \hbar \omega_p$ і співвідношень (13)–(15), одержимо вираз для розмірної залежності вільної енергії

$$F(d) = -\frac{\hbar \omega_p V R^6}{9\pi^4 d^9} \int_0^{+\infty} d\omega [\Xi(\omega, R) - \epsilon_m]^2 \int_0^{\infty} \frac{k^8 K_1^2(kd) d(kd)}{\left[\frac{1}{6} \frac{(Rkd)^2}{d^2} \Xi(\omega, R) + \epsilon_m \left(2 + \frac{Rkd}{d} \right) \right]^2}, \quad (16)$$

де введено позначення

$$\Xi(\omega, R) = \epsilon^\infty + \frac{\omega_p^2}{\omega \left(\omega + \gamma_{\text{bulk}} + \frac{1}{4} \frac{\omega_p^2 v_F}{\omega^2 R} \right)}. \quad (17)$$

Змінюючи порядок інтегрування, одержимо

$$F(d) = -\frac{\hbar \omega_p V R^6}{9\pi^4 d^9} \int_0^{\infty} d(kd) (kd)^8 K_1^2(kd) \int_0^{\infty} \left[\frac{\Xi(\omega, R) - \epsilon_m}{\frac{1}{6} \frac{R^2}{d^2} (kd)^2 \Xi(\omega, R) + \epsilon_m \left(2 + \frac{R}{d} kd \right)} \right]^2 d\omega.$$

Вводячи нові змінні інтегрування $x = kd$ і $y = \omega_p / \omega$, матимемо для

ТАБЛИЦЯ 1. Параметри металів (див., наприклад, [5, 18] та посилання у них).

TABLE 1. Metal parameters (see, for example, [5, 18] and references therein).

Параметер	Метали			
	Al	Cu	Au	Pt
r_s/a_0	2,07	2,11	3,01	3,27
m/m_e	1,06	1,49	0,99	0,54
ϵ^∞	0,7	12,03	9,84	4,42
$\gamma_{\text{bulk}}, 10^{14} \text{ c}^{-1}$	1,25	0,37	0,35	1,05

вільної енергії вандерваальсівської взаємодії

$$F(d) = -\frac{\hbar\omega_p VR^6}{9\pi^4 d^9} \int_0^{+\infty} dx x^8 K_1^2(x) \int_0^{\infty} \frac{dy}{y} \left(\frac{a_3 y^3 + a_2 y^2 + a_1 y + a_0}{b_3 y^3 + b_2 y^2 + b_1 y + b_0} \right)^2, \quad (18)$$

де введено позначення

$$a_3 = \frac{1}{4} \frac{v_F}{R} (\epsilon^\infty - \epsilon_m), \quad a_2 = \omega_p, \quad a_1 = \gamma_{\text{bulk}} (\epsilon^\infty - \epsilon_m), \quad a_0 = \omega_p (\epsilon^\infty - \epsilon_m),$$

$$b_3 = \frac{1}{4} \frac{v_F}{R} \left[\frac{1}{6} \frac{R^2}{d^2} x^2 + \epsilon_m \left(2 + \frac{R}{d} x \right) \right], \quad b_2 = \frac{1}{6} \frac{R^2}{d^2} \omega_p x^2,$$

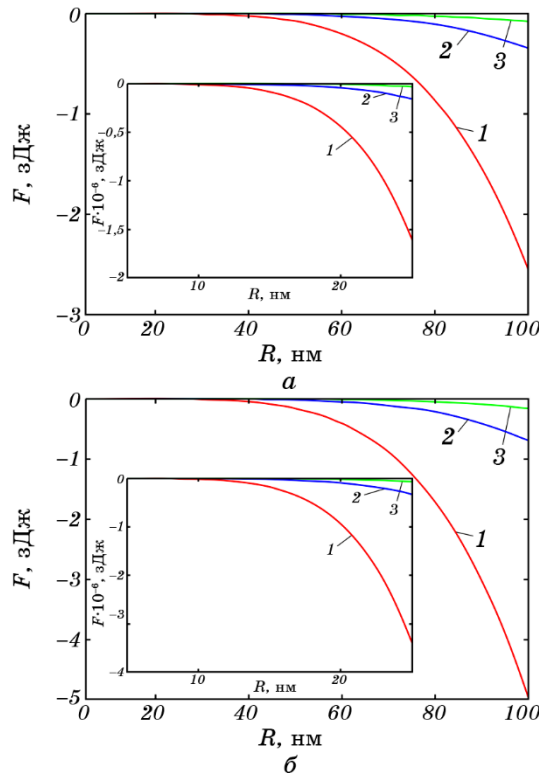
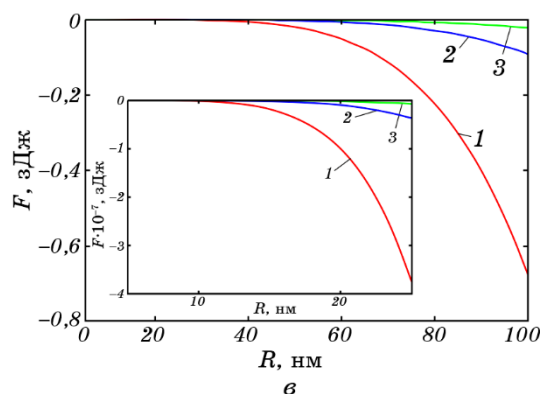


Рис. 2. Розмірні залежності вільної енергії взаємодійних наночастинок золота (а), міді (б) і платини (в), що знаходяться на різних відстанях: 1 — $d = 500$ нм, 2 — $d = 750$ нм, 3 — $d = 1000$ нм.

Fig. 2. Size dependences of free energy of interacting nanoparticles Au (a), Cu (б) and Pt (в) at different distances: 1— $d = 500$ nm, 2— $d = 750$ nm, 3— $d = 1000$ nm.



Продовження рис. 2.

Continuation of Fig. 2.

$$b_1 = \gamma_{\text{bulk}} \left[\frac{1}{6} \frac{R^2}{d^2} x^2 + \epsilon_m \left(2 + \frac{R}{d} x \right) \right], \quad b_0 = \omega_p \left[\frac{1}{6} \frac{R^2}{d^2} x^2 + \epsilon_m \left(2 + \frac{R}{d} x \right) \right].$$

З урахуванням зв'язку Гамакєрова параметра і вільної енергії вандерваальсівської взаємодії для сферичних частинок [17]

$$F(d) = -\frac{16}{9} \mathcal{A}_H \frac{R^6}{d^9} V,$$

одержуємо розмірну залежність даної характеристики

$$\mathcal{A}_H = -\frac{\hbar \omega_p}{16\pi^2} \int_0^{+\infty} dx x^8 K_1^2(x) \int_0^{\infty} \frac{dy}{y} \left(\frac{a_3 y^3 + a_2 y^2 + a_1 y + a_0}{b_3 y^3 + b_2 y^2 + b_1 y + b_0} \right)^2. \quad (19)$$

У подальшому співвідношення (18) і (19) використовуються для розрахунків розмірної залежності вільної енергії та Гамакєрова параметра у випадку взаємодії сферичних наночастинок різних металів, що знаходяться на різних відстанях одна від одної.

3. РЕЗУЛЬТАТИ РОЗРАХУНКІВ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Розрахунки проводилися для випадку взаємодії наночастинок золота, міді, платини та алюмінію, що знаходяться у повітрі ($\epsilon_m = 1$). Параметри цих матеріалів вказані в табл. 1.

Перед обговоренням результатів зробимо зауваження відносно розрахунку інтегралів у виразах (17) і (18). Внутрішні інтеграли у цих виразах є розбіжними при $y \rightarrow 0$ («ультрафіолетова» катастрофа). Проте, з фізичної точки зору інтерес становить інтервал частот

$\omega \in [0,01\omega_p, 10\omega_p]$ і, відповідно, $y \in [0,1, 100]$. Тому розрахунок цього інтеграла проводився в цій області частот.

На рисунку 2 наведено розмірні залежності вільної енергії ван-дер-ваальсівської взаємодії для сферичних наночастинок золота, міді та платини. Як бачимо, зі збільшенням розміру наночастинок енергія взаємодії сильно зменшується за відносно невеликих відстанях між частинками (криві 1 на рис. 2), а з його збільшенням практично не залежить від розміру частинок (криві 2, 3 на рис. 2), оскільки в цьому випадку розмір частинок незначний порівняно з відстанню між ними. Для наночастинок відносно малого радіуса такі розмірні залежності показано на вставках до цих рисунків. Якісний характер цих кривих такий самий, як і випадку наночастинок великих радіусів, проте значення вільної енергії менше на три порядки.

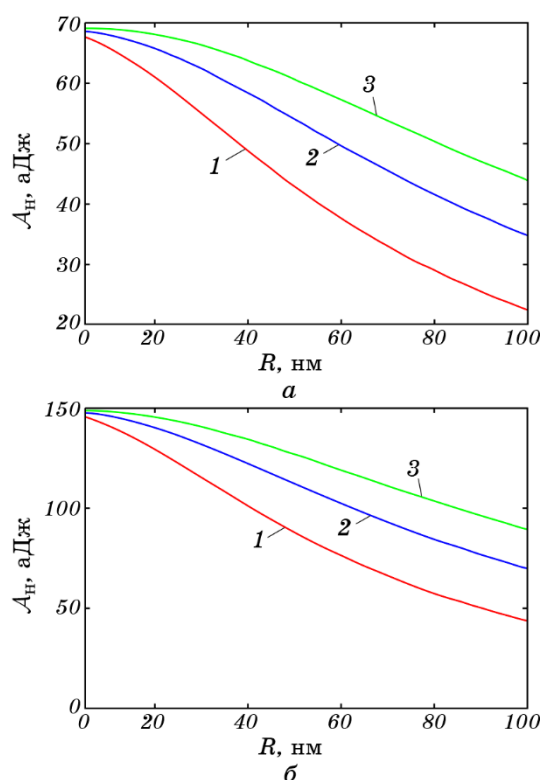
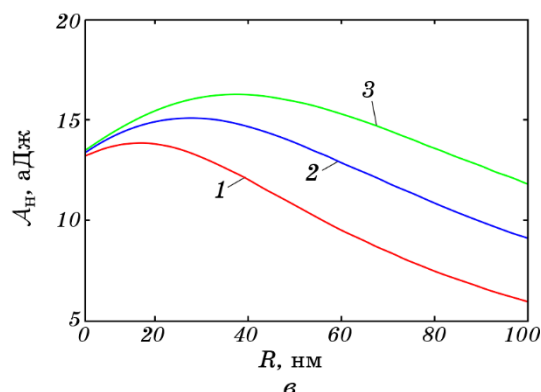


Рис. 3. Розмірні залежності Гамакєрова параметра взаємодійних наночастинок золота (а), міді (б) і платини (в), що знаходяться на різних відстанях: 1 — $d = 500$ нм, 2 — $d = 750$ нм, 3 — $d = 1000$ нм.

Fig. 3. Size dependences of the Hamaker's parameter of interacting nanoparticles Au (a), Cu (b) and Pt (c) at different distances: 1— $d = 500$ nm, 2— $d = 750$ nm, 3— $d = 1000$ nm.



Продовження рис. 3.

Continuation of Fig. 3.

На рисунку 3 продемонстровано розмірні залежності Гамакєрова параметра для наночастинок тих самих металів, що і у попередньому випадку. Відмітимо, що для всіх металів Гамакєрів параметер спочатку збільшується, досягаючи максимуму, а потім починає зменшуватися. Однак цей максимум для частинок Au (рис. 3, а) і Cu (рис. 3, б) спостерігається при $R \sim 5$ нм, тоді як для наночастинок Pt (рис. 3, в) і Al при $R \sim 20-40$ нм, залежно від відстані між ними. Таку поведінку залежності $\mathcal{A}_H(R)$ для цих металів можна пояснити суттєвою відмінністю у величині ефективної швидкості релаксації. Так, навіть γ_{bulk} для Pt і Al приблизно втричі більша, ніж для Au і Cu.

На рисунку 4 проводиться порівняння результатів розрахунків розмірних залежностей Гамакєрова параметра (рис. 4, а) і вільної енергії (рис. 4, б) для сферичних наночастинок різних металів, що знаходяться на відстані 500 нм. Для всіх металів, крім алюмінію має місце зменшення Гамакєрова параметра при збільшенні розмірів частинок і зменшення вільної енергії, проте для всіх металів, крім золота її зменшення незначне. Криві розмірних залежностей Гамакєрова параметра для золота та міді якісно подібні, проте в частотному діапазоні, що розглядається, ця величина максимальна для наночастинок міді. Така поведінка вказаних залежностей пов'язана з істотними відмінностями величин ω_p и γ_{bulk} для даних металів.

4. ВИСНОВКИ

Одержано розмірні залежності Гамакєрова параметра і вільної енергії вандерваальсівської взаємодії сферичних металевих наночастинок з урахуванням об'ємного та поверхневого розсіяння електронів. Розрахунки проводилися в області частот, що становить прак-

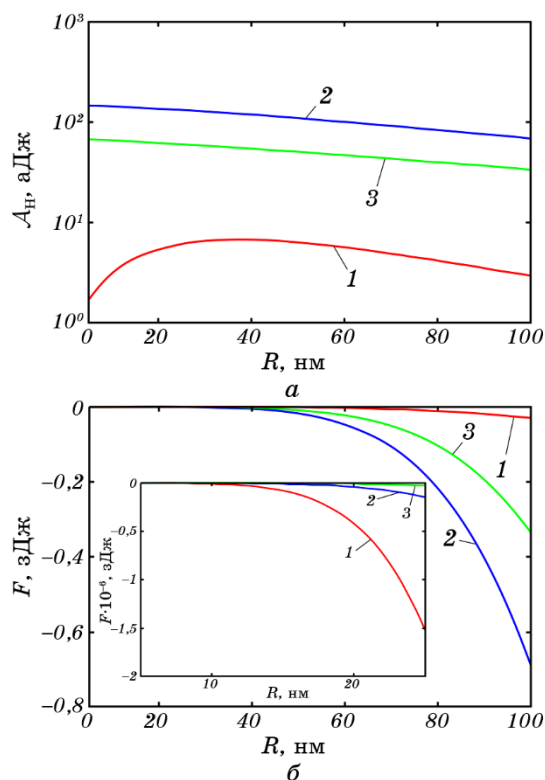


Рис. 4. Розмірні залежності Гамакерівської константи (а) та вільної енергії (б) для наночастинок різних металів, що знаходяться на відстані $d = 500$ нм: 1 — Au, 2 — Cu, 3 — Al.

Fig. 4. Size dependences of the Hamaker's constant (a) and free energy (b) for nanoparticles of different metals at a distance of $d = 500$ nm: 1—Au, 2—Cu, 3—Al.

тичний інтерес.

Для взаємодійних частинок всіх розглянутих металів вільна енергія сильно зменшується при відносно невеликих відстанях між частинками, а з її збільшенням практично не залежить від розміру частинок, що пов'язане з суттєвим послабленням взаємодії зі збільшенням відстані між наночастинками.

Гамакерів параметер сягає максимуму у випадку взаємодії відносно малих частинок золота і міді та більш крупних частинок алюмінію та платини, що пояснюється суттєвою відмінністю у величині ефективної швидкості релаксації для цих металів.

Зменшення вільної енергії зі збільшенням розміру наночастинок має місце для всіх металів, що розглядаються, однак для всіх металів, крім золота величина цього зменшення незначна.

В досліджуваному частотному діапазоні значення Гамакєрова параметра при однаковому розмірі взаємодійних наночастинок найбільші для наночастинок міді. Це можна пояснити різницею у концентрації електронів, а також у значеннях об'ємної швидкості релаксації.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА—REFERENCES

1. M. Kuno, *Introductory Nanoscience: Physical and Chemical Concepts* (Garland Science: 2012).
2. C. F. Bohren and D. R. Huffman, *Absorption and Scattering of Light by Small Particles* (Wiley-VCH: 2004).
3. A. O. Koval, A. V. Korotun, Yu. A. Kunytskyi, V. A. Tatarenko, and I. M. Titov, *Ehlektrodynamika Plazmonnykh Ehfektiv u Nnanomaterialakh* (Kyiv: Naukova Dumka: 2021) (in Ukrainian).
4. A. O. Pinchuk, G. C. Schatz, A. Reinholdt, and U. Kreibig J., *J. Nanotechn. Res.*, **1**, No. 3: 229 (2009).
5. A. V. Korotun and N. I. Pavlyshche, *Phys. Met. Metallogr.*, **122**: 941 (2021) (in Russian).
6. B. Faure, G. Salazar-Alvarez, and L. Bergström, *Langmuir*, **27**, No. 14: 8659 (2011).
7. A. O. Pinchuk, *Phys. Chem.*, **116**, No. 37: 20099 (2012).
8. Luo Yaxue, Gao Xiaodan, Tian Rui, and Li J. Hang, *J. Phys. Chem. C*, **122**: 9432 (2018).
9. J. N. Israelachvili and G. E. Adams, *J. Chem. Soc., Faraday Transactions*, **74**: 975 (1978).
10. S. Das, P. A. Sreeram, and A. K. Raychaudhuri, *Nanotechn.*, **1**, No. 18: 035501 (2007).
11. R. G. Horn, D. R. Clarke, and M. T. Clarkson, *J. Mater. Res.*, **3**: 413 (1988).
12. R. D. Rodriguez, E. Lacaze, and J. Jupille, *Ultramicroscopy*, **121**: 25 (2012).
13. A. I. Gómez-Merino, F. J. Rubio-Hernández, J. F. Velázquez-Navarro, F. J. Galindo-Rosales, and P. Fortes-Quesada, *J. Colloid and Interf. Sc.*, **316**: 451 (2007).
14. A. F. Nikiforov and V. B. Uvarov, *Spetsial'nye Funktsii Matematicheskoy Fiziki* [Special Functions of Mathematical Physics] (Moscow: Nauka: 1984) (in Russian).
15. U. Kreibig and M. Volmer, *Optical Properties of Metal Clusters* (Berlin: Springer: 1995).
16. N. I. Grigorchuk and P. M. Tomchuk, *Phys. Rev. B*, **84**: 085448 (2011).
17. Yu. S. Barash, *Sily Van-der-Vaal'sa* [Van der Waals Forces] (Moscow: Nauka: 1988) (in Russian).
18. A. V. Korotun, A. A. Koval', and I. N. Titov, *J. Appl. Spectrosc.*, **87**, No. 2: 224 (2020) (in Russian).