Metallophysics and Advanced Technologies Memaлoфis. новітні технол. Metallofiz. Noveishie Tekhnol. 2023, vol. 45, No. 5, pp. 569–591 https://doi.org/10.15407/mfint.45.05.0569 Reprints available directly from the publisher

PACS numbers: 71.35.Aa, 71.45.Gm, 73.20.Mf, 78.67.Bf, 78.67.Sc, 81.07.Pr, 82.35.Np

# Оптичне поглинання нанокомпозитом зі сферичними гібридними наночастинками

А. В. Коротун<sup>\*,\*\*</sup>, Н. А. Смирнова<sup>\*</sup>, І. М. Тітов<sup>\*\*\*</sup>, Г. М. Шило<sup>\*\*\*\*</sup>

\*Національний університет «Запорізька політехніка», вул. Жуковського, 64, 69063 Запоріжжя, Україна \*\*Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, бульв. Академіка Вернадського, 36, 03142 Київ, Україна \*\*\*\*UAD Systems, вул. Олександрівська, 84, 69002 Запоріжжя, Україна \*\*\*\*Запорізький національний університет, вул. Жуковського, 66,

69600 Запоріжжя, Україна

Досліджено оптичні властивості композитів діелектрична матрицяшарувата частинка-включення зі структурою «металеве ядро-оболонка J-aґреґату». Проведено розрахунки частотних залежностей діелектричних функцій шаруватих наночастинок, а також ефективної діелектричної функції та коефіцієнта поглинання композитів у рамках класичного та розмірноскориґованого моделів ефективного середовища Максвелл-Ґарнетта. Показано, що в досліджуваних композитних наночастинках

Corresponding author: Andriy Vitaliyovych Korotun E-mail: andko@zp.edu.ua

\*Zaporizhzhia Polytechnic National University, 64 Zhukovsky Str., UA-69063 Zaporizhzhia, Ukraine \*\*G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S. of Ukraine, 36 Academician Vernadsky Blvd., UA-03142 Kyiv, Ukraine \*\*\*UAD Systems,

84 Oleksandrivs' ka Str., UA-69002 Zaporizhzhia, Ukraine \*\*\*\*Zaporizhzhya National University, 66 Zhukovsky Str., UA-69600 Zaporizhzhia, Ukraine

Citation: A. V. Korotun, N. A. Smyrnova, I. M. Titov, and H. M. Shylo, Optical Absorption of a Nanocomposite with Spherical Hybrid Nanoparticles, *Metallofiz.Noveishie Tekhnol.*, **45**, No. 5: 569–591 (2023) (in Ukrainian). DOI: 10.15407/mfint.45.05.0569



збуджуються одна екситонна та дві гібридні плазмон-екситонні моди. Пояснено природу осциляцій дійсної й уявної частин діелектричної функції шаруватих частинок в інфрачервоній області частот. Побудовано наближений аналітичний модель для визначення частот гібридних плазмонекситонних резонансів і встановлено, що ці частоти істотно залежать від вмісту металу в наночастинці. Знайдено умову, за якої перший максимум уявної частини діелектричної функції наночастинки потрапляє в інфрачервоний діяпазон спектру. Показано, що частоти гібридних мод нанокомпозиту істотно залежать від розмірів ядра й оболонки, а третій максимум уявної частини ефективної діелектричної функції знаходиться в ультрафіолетовому діяпазоні частот. Доведено, що розмірна корекція моделю Максвелл-Гарнетта має сенс лише для дослідження частотних залежностей коефіцієнта поглинання нанокомпозиту, а ріжниця в результатах розрахунку ефективної діелектричної функції є незначною. Простежено зміни амплітуди та положень максимумів уявних частин діелектричних функцій частинок і композиту та коефіцієнта поглинання, а також кількости їх зі зміною розмірів і матеріялів ядра й оболонки частиноквключень. Встановлено, що зі зменшенням вмісту металу в частинцівключенні має місце зближення максимумів коефіцієнта поглинання композиту, а зі збільшенням — навпаки, віддалення.

Ключові слова: наближення ефективного середовища, оптичні властивості нанокомпозитів, гібридні плазмон-екситонні резонанси, коефіцієнт поглинання, ефективна діелектрична функція, сферичні гібридні наночастинки, J-aґpeťaт.

The optical properties of composites consisting of inclusion particles of 'metal core–J-aggregate shell' structure within the dielectric matrix are investigated. Calculations of the frequency dependences of the dielectric functions of layered nanoparticles, the effective dielectric function, and the absorption coefficient of composites are carried out by using the classical and dimensionally adjusted Maxwell-Garnett models of effective medium. As shown, one exciton and two hybrid plasmon-exciton modes are excited in the investigated composite nanoparticles. The nature of oscillations of the real and imaginary parts of the dielectric function of layered particles in the infrared frequency range is explained. The approximate analytical model is constructed to determine the frequencies of hybrid plasmon-exciton resonances. As found out, these frequencies are significantly dependent on the metal content in the nanoparticle. The condition is defined, under which the first maximum of the imaginary part of the dielectric function of a nanoparticle falls into the infrared range of the spectrum. As shown, the frequencies of the hybrid modes of the nanocomposite depend significantly on the dimensions of the core and shell. The third maximum of the imaginary part of the effective dielectric function is located in the ultraviolet frequency range. As proved, the dimensional correction of the Maxwell-Garnett model is used, when the frequency dependences of the absorption coefficient of nanocomposite are studied, and the difference in the results of the calculation of the effective dielectric function is insignificant. The changes of the amplitude, the positions and the numbers of maxima of the imaginary parts of the dielectric functions of particles and composite as well as the absorption coefficient are traced, when

570

the sizes and materials of the core and shell of the inclusion particles are changed. It is represented that, if the metal content is decreased in the inclusion particle, the maxima of the absorption coefficient of the composite are converged, and if the metal content is increased, then the maxima are moved apart.

**Key words:** effective medium approximations, optical properties of nanocomposites, hybrid plasmon-exciton resonances, absorption coefficient, effective dielectric function, spherical hybrid nanoparticles, J-aggregate.

(Отримано 24 січня 2023 р.; остаточн. варіянт — 28 лютого 2023 р.)

## 1. ВСТУП

Останнім часом інтенсивно досліджуються оптичні властивості гібридних наночастинок і різноманітних структур нанометрового масштабу, а також ефекти їх взаємодії зі світловими полями [1–7]. Інтерес до вивчення подібних систем зумовлений як фундаментальними роботами в області нанофотоніки та наноплазмоніки, так і тим, що створені на їх основі наноматеріяли активно використовуються в дослідженнях і розробках фотонних, оптоелектронних, світловипромінювальних і світлопоглинальних пристроїв нового покоління [6, 8, 9]. Зокрема, ведуться дослідження і розробки в області напівпровідникових і органічних світловипромінювальних діодів, польових транзисторів, фотовольтаїчних елементів, оптичних перемикачів та елементів пам'яті. Значну увагу приділяють роботам зі створення елементної бази нанофотонних інтеґральних схем, нанолазерів і низки інших пристроїв, що працюють на основі ефектів субхвильової оптики, квантово-розмірних, нелінійно-оптичних і плазмонно-індукованих явищ.

Разом із розробкою нових фізичних принципів функціонування фотонних, оптоелектронних і світловипромінювальних пристроїв багато актуальних задач нанофотоніки тісно пов'язані з вивченням і моделюванням оптичних властивостей різноманітних гібридних наноструктур «метал-діелектрик» і «метал-напівпровідник» і створених на їх основі композитних наноматеріялів [10-13]. Типовими прикладами можуть бути лінзи або лінзові матриці, дифракційні і нелінійні оптичні елементи, фотонні кристали і метаповерхні, широко використовувані у фотоніці для маніпулювання світлом [13–15]. Однією з основних переваг світлочутливих нанокомпозитів  $\epsilon$  можливість створення необхідних оптичних елементів *in situ* в необхідному місці, які також можуть використовуватися як форми для реплікації. Не менш важливою є можливість суміщення функцій таких елементів як необоротня або оборотня оптичні пам'яті, люмінесценція, оптична нелінійність, зчитування різних сиґналів. Ці характеристики можуть бути об'єднані в нанокомпозитах шляхом вірного вибору компонентів мономеру матриці, ініціяторів, а також різних органічних або неорганічних наночастинокнаповнювачів, що забезпечують необхідну функціональність.

Окремий інтерес становить дослідження наносистем, що складаються з металевих наночастинок і складних молекулярних комплексів, у тому числі впорядкованих молекулярних J-аґреґатів барвників. Композитні двошарові наночастинки типу «ядрооболонка» з металевим ядром і зовнішньою J-аґреґатною оболонкою різної форми і розмірів мають унікальні оптичні властивості. Ці властивості значно відрізняються як від властивостей металевої підсистеми, так і від властивостей окремих молекул або молекулярних J-аґреґатів.

В цьому контексті відзначимо, що перспективність застосування композитних наноструктур на основі J-аґреґатів ціанінових барвників в оптоелектроніці було експериментально продемонстровано на прикладі системи «колоїдна квантова точка–J-аґреґат» [16]. Було показано, що подібні структури можуть успішно використовуватися для розробки фотодетекторів, для ефективного збирання і перетворення світлової енергії, а також для багатократного збільшення ефективності флуоресценції. Крім того, гібридні метал-органічні наноструктури можуть виявитися перспективними і для здійснення ефективної когерентної передачі близькопольової взаємодії у нанофотонному пристрої та для здійснення ефективного поглинання випромінення видимого і близького інфрачервоного діяпазону з метою застосування подібних наноструктур при розробці фотовольтаїчних елементів.

До недавнього часу ефекти взаємодії Френкелевих екситонів з поверхневими плазмонами досліджувалися переважно у гібридних метал-органічних структурах із планарною геометрією, зокрема, у тонких металевих плівках, вкритих молекулярними J-aґреґатами та органічних напівпровідниках (ціанінових барвниках, впроваджених у полімерну матрицю), нанесених на металеву плівку [17– 20]. У цьому випадку електромагнетний зв'язок екситонів Френкеля здійснюється з плазмонами, що поширюються вздовж плоскої поверхні поділу «метал-діелектрик» або «метал-напівпровідник».

В роботі [21] було продемонстровано J-aґреґацію ціанінового барвника на сферичній поверхні наночастинок благородного металу у водному розчині. Аналогічні наночастинки «метал–J-aґреґат» були потім синтезовані та експериментально досліджені в [22–30].

Пояснення основних закономірностей у спектрах поглинання срібних та золотих наночастинок малого радіюса ( $r \le 10$  нм), вкритих J-aґреґатами ціанінового барвника TC (3,3'-disulfopropyl-5,5'-dichlorothiacyanine sodium salt), було дано в роботах [23, 27–29, 31] у рамках квазистатичного наближення з використанням аналітичного моделю для дипольної поляризованости двох концентричних

сфер. Детальні розрахунки й аналізу оптичних властивостей двошарових наночастинок «метал–J-аґреґат» у широкій області геометричних параметрів і діелектричних констант матеріялів, що складають частинку, проведено у [32] на основі узагальненої теорії Мі. У вказаній роботі було дано пояснення ефектів зв'язку Френкелевих екситонів J-аґреґатної оболонки з дипольними та мультипольними плазмонами, локалізованими в ядрі частинки та досліджено частотну залежність перерізу поглинання наночастинки Me@J, але властивості композиту з такими частинками не досліджувалися. Крім того, відомо, що вказана теорія адекватно описує оптичні властивості композитів лише із малою (< 5%) концентрацією частинок-включень, а у випадку більших концентрацій справедливою є теорія Максвелл-Гарнетта [33].

Тому дослідження оптичних властивостей композитів із сферичними металевими наночастинками, вкритими шаром молекулярного J-aґреґату, в рамках теорії Максвелл-Ґарнетта є актуальною задачею.

## 2. ТЕОРЕТИЧНІ ВІДОМОСТІ

### 2.1. Теорія ефективного середовища

Розглянемо композит, в якому матричним середовищем є діелектрик із проникністю  $\varepsilon_m$ , в який втілено сферичні двошарові наночастинки із загальним радіюсом *R*. Ядром наночастинки є метал, оптичні властивості якого описуються діелектричною функцією  $\varepsilon_c(\omega)$ , а оболонкою — шар органічних молекул J-аґреґату із діелектричною функцією  $\varepsilon_J(\omega)$  (рис. 1).



Рис. 1. Геометрія задачі. Fig. 1. Geometry of the problem.

Оптичні властивості композитних середовищ можуть значно відрізнятися як від властивостей об'ємних матеріялів, так і окремих наночастинок, що формують композит, і визначаються розміром, формою і впорядкованістю складових наночастинок, ступенем заповнення середовищ наночастинками, а також відношенням відстані між наночастинками до довжини хвилі падаючого випромінювання. Якщо довжина хвилі набагато більша за характерні розміри неоднорідності у нанокомпозиті, то можна скористатися теорією ефективного середовища [5]. В рамках даного моделю ансамбль наночастинок у діелектрику можна розглядати як нове середовище з деякою «ефективною» діелектричною проникністю.

Істотними перевагами цього підходу є те, що: в його рамках для аналізу поширення випромінення в композитному середовищі відсутня необхідність розв'язувати Максвеллові рівняння в кожній точці простору; знаючи оптичні параметри кожного з компонентів композиту, а також їхні концентрації та геометричні форми, можна визначити параметри всього середовища як цілого.

Зазвичай у моделю ефективного середовища для розв'язання оптичних задач користуються електростатичним наближенням, умовою застосовності якого є малий розмір наночастинок і мала відстань між ними порівняно з довжиною хвилі у середовищі. В іншому разі необхідно враховувати розсіяння на наночастинках та інтерференцію розсіяних хвиль.

Для композиту, що складається з двох чи більше компонентів або фаз теорія Максвелл-Ґарнетта [34] дає можливість описати оптичні властивості композиту, а саме, — залежність діелектричної проникності від концентрацій включень в ньому. Якщо композит складається з двох компонентів, які мають діелектричні проникності  $\varepsilon_{@}(\omega)$  та  $\varepsilon_{m}$ , чинник заповнення середовища (об'ємний вміст включень)  $\beta$ , то ефективна діелектрична проникність має вигляд:

$$\varepsilon_{\rm eff}^{\rm clas}(\omega) = \varepsilon_{\rm m} \left( 1 + 3\beta \frac{\varepsilon_{\odot}(\omega) - \varepsilon_{\rm m}}{\varepsilon_{\odot}(\omega) + 2\varepsilon_{\rm m}} \right), \tag{1}$$

де  $\varepsilon_{\omega}(\omega)$  визначається співвідношенням [35, 36]

$$\varepsilon_{@} = \varepsilon_{J} \frac{1 + 2\beta_{c}\delta_{@}}{1 - \beta_{c}\delta_{@}}, \qquad (2)$$

а  $\beta_c$  — об'ємний вміст металу у частинці

$$\delta_{@} = \frac{\varepsilon_{c} - \varepsilon_{J}}{\varepsilon_{c} + 2\varepsilon_{J}}.$$
(3)

Знаючи ефективну діелектричну проникність композитного се-

редовища, можна розрахувати його коефіцієнт поглинання [37]

$$\eta(\omega) = \frac{2\omega}{c\sqrt{\varepsilon_{\rm m}}} \operatorname{Im} \sqrt{\varepsilon_{\rm eff}(\omega)},\tag{4}$$

де *с* — швидкість світла,  $\omega$  — частота падної електромагнетної хвилі.

Відзначимо, що класична теорія Максвелл-Ґарнетта не враховує вплив розміру наночастинок, тому в [38] було запропоновано розмірноскориґовану теорію Максвелл-Ґарнетта, в рамках якої ефективна діелектрична проникність визначається наступним співвідношенням:

$$\varepsilon_{\rm eff}^{\rm size} = \varepsilon_{\rm m} \, \frac{\varepsilon_{\it @}(1+2\beta) + 2\varepsilon_{\rm m}(1-\beta) + (\varepsilon_{\rm m} - \varepsilon_{\it @})(1-\beta)\Delta}{\varepsilon_{\it @}(1-\beta) + \varepsilon_{\rm m}(2+\beta) + (\varepsilon_{\rm m} - \varepsilon_{\it @})(1-\beta)\Delta},\tag{5}$$

дe

$$\Delta = x^{2} + \frac{2}{3}ix^{3}, x = \sqrt{\varepsilon_{m}}\frac{\omega R}{c}.$$
 (6)

Ця теорія розглядає композит, який складається з випадково розташованих дисперсних частинок-включень у діелектричній матриці. При цьому тут введене припущення, що абсолютно всі включення в матриці мають однакову форму та однакові розміри, значно менші за довжину хвилі світла. Надалі для розрахунків використовуватимемо «класичну» і «розмірноскориґовану» теорію Максвелл-Ґарнетта.

## 2.2. Оптичні властивості молекулярних J-аґреґатів ціанінових барвників

Молекулярні J-аґреґати представляють собою нанокластери нековалентно зв'язаних органічних молекул барвника, в яких завдяки трансляційному порядку електронні збудження окремих молекул колективізуються, утворюючи Френкелеві екситонні стани [39].

Найбільш схильними до утворення полімолекулярних аґреґатів є поліметинові (ціанінові) барвники. Вони також відрізняються особливо ефективним поглинанням світла. Найбільш широко використовувані барвники такого типу можна описати структурною формулою (рис. 2). Тут замість Z можуть бути O, S, Se, NR, –CH=CH– та інші R,  $R_1$ – $R_x$  — різні замісники; *n* може набувати значень від 0 до 7,  $X^{\pm}$  — протийон [40, 41].

Особливості структури хромофорної частини цих молекул та зміна знаку л-зарядів уздовж поліметинового ланцюга барвника зумовлюють схильність поліметинових барвників до J-аґреґації [41].



**Рис. 2.** Структурна формула амідієвого йона [44]. **Fig. 2.** The structural formula of amide ion [44].

Їхні сполуки добре поглинають світло у видимій та інфрачервоній областях спектру через чергування знаків  $\pi$ -зарядів уздовж хромофорного ланцюжка та зміни їх на протилежні зі збудженням зовнішнім випроміненням. З іншого боку, через чергування знаків зарядів барвники добре адсорбуються на поверхні йонних кристалів.

Молекули ціанінових барвників переважно двомірні з кутами між площинами гетероциклів меншими 15°. Це сприяє утворенню вузьких селективних смуг поглинання. Також через це ціаніни схильні до аґреґації типу площина–площина зі зсувом молекул одна відносно одної для оптимальної  $\pi$ - $\pi$ -зарядової взаємодії протилежно заряджених метинових груп сусідніх молекул.

Визначальним структурним параметром для спектральних властивостей аґреґатів є кут пакування молекул у ньому [40,41]. Елементарним аґреґатом, очевидно, є димер D. Його максимум поглинання зсунутий відносно максимуму поглинання мономеру M у бік коротких хвиль. Для випадку такого найпростішого аґреґату взаємодія молекул та його результат розглядаються у моделю Мак-Рея– Каша [42, 43].

На рисунку 3 схематично зображені основний енергетичний стан (G) та розщеплений за рахунок міжмолекулярної взаємодії збуджений стан (E). Можливість електронного переходу залежить від кута  $\alpha$  між диполями та віссю аґреґату (віссю, що зв'язує центри молекул в аґреґаті). Коли кут  $\alpha = 90^{\circ}$ , найбільш імовірним є спектральний перехід у верхній збуджений стан, а перехід на нижній стан є забороненим. Для  $\alpha = 0^{\circ}$  ймовірність переходу у нижній збуджений стан переважає (смуги поглинання димера зсуваються у бік довгих хвиль). У загальному випадку ймовірність переходу у верхній збуджений стан вище при  $\alpha > 54^{\circ}$ , в інших випадках ( $\alpha < 54^{\circ}$ ) найбільш імовірний перехід у нижній збуджений стан.

Аналогічно розглядається модель J-аґреґатів. У цьому випадку кілька молекул барвника розташовуються як карти в зсунутій колоді або як сходинки на сходах. Кут зсуву молекул визначає спект-



**Рис. 3.** Діяграма енергетичних рівнів мономера барвника та його димерів залежно від кута між напрямками диполів переходів та віссю аґреґату: G — основний стан, Е — збуджені стани [44].

**Fig. 3.** Diagram of the energy levels of the dye monomer and its dimers depending on the angle between the directions of the transition dipoles and the axis of the aggregate: G is the ground state, E are excited states [44].

ральне положення максимуму поглинання аґреґату [44]. Јаґреґатам тоді відповідають кути  $\alpha = 30^{\circ}$  і  $\alpha = 19^{\circ}$ . Структура, що відповідає другому випадку, називається структурою «цегляної кладки» і є найбільш обґрунтованою на сьогодні [45].

Крім того, за дії на J-аґреґати світлового випромінення в них відбувається збудження екситонних мод, а якщо J-аґреґати входять до складу композитних наночастинок, то можливим стає збудження гібридних плазмон-екситонних мод.

### 2.3. Діелектричні функції металевого ядра та оболонки Ј-аґреґату

Вважатимемо, що оптичні властивості металевого ядра описуються моделем Друде

$$\varepsilon_{\rm c}(\omega) = \varepsilon^{\infty} - \frac{\omega_{\rm p}^2}{\omega(\omega + i\gamma_{\rm eff})},\tag{7}$$

де  $\omega_{\rm p}$  — плазмова частота,  $\epsilon^{\infty}$  — внесок кристалічної ґратниці в діелектричну функцію, а ефективна швидкість релаксації у наночастинках  $\gamma_{\rm eff}$  визначається адитивним внеском об'ємної та поверхневої релаксацій [46]:

$$\gamma_{\rm eff} = \gamma_{\rm bulk} + \gamma_{\rm s}.$$
 (8)

Швидкість об'ємної релаксації можна вважати сталою величиною, тоді як швидкість поверхневої релаксації є розмірно- і частотозалежною функцією [46]

$$\gamma_{\rm s} = \mathscr{N}(\omega, R) \frac{v_F}{R_{\rm c}}, \qquad (9)$$

де  $v_F$  — швидкість Фермі електронів, а ефективний параметер, що описує ступінь втрати когерентности для сферичних наночастинок, має вигляд [46]

$$\mathscr{N}(\omega, R) = \frac{1}{4} \left(\frac{\omega_{\rm p}}{\omega}\right)^2 \left[1 - \frac{2\nu_{\rm s}}{\omega} \sin\frac{\omega}{\nu_{\rm s}} + \frac{2\nu_{\rm s}^2}{\omega^2} \left(1 - \cos\frac{\omega}{\nu_{\rm s}}\right)\right], \quad (10)$$

а  $v_{\rm s} = v_F/2R_{\rm c}$  — частота індивідуальних осциляцій електронів.

В свою чергу, оптичні властивості J-аґреґату описуються діелектричною функцією [28]

$$\varepsilon_{\rm J}(\omega) = \varepsilon_{\rm J}^{\infty} + \frac{f\omega_0^2}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega\gamma_{\rm J}},\tag{11}$$

де  $\varepsilon_{\rm J}^{\infty}$  — значення діелектричної проникности вдалині від центру Jсмуги поглинання, f — приведена сила осцилятора,  $\omega_0$  — частота, що відповідає центру смуги,  $\gamma_{\rm J}$  — ширина Лоренцевого контуру Jсмуги.

Надалі співвідношення (1), (2), (4), (5) з урахуванням формул (3), (6)–(11) використовуються для одержання чисельних результатів.

# 3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Розрахунки проводилися для нанокомпозиту з частинкамивключеннями типу «металеве ядро-шар J-аґреґату» за різних розмірів ядра та різних товщин оболонки. Як матричне середовище розглядався тефлон ( $\varepsilon_m = 2,3$ ). Параметри металів і ціанінових барвників наведено у табл. 1 і 2 відповідно.

На рисунку 4 наведено частотні залежності дійсної й уявної частин діелектричної функції гібридної наночастинки Ag@TC з фіксованим радіюсом ядра і різною товщиною оболонки. Відмітимо, що  $\operatorname{Re} \varepsilon_{@}(\omega) \in \operatorname{знакозмінною} функцією частоти, тоді як Im \varepsilon_{@}(\omega) > 0 у всьому досліджуваному діяпазоні частот. В інфрачервоній області частот на кривих <math>\operatorname{Re} \varepsilon_{@}$  та Im  $\varepsilon_{@}$  для частинок з  $R_{c} = 10$  і 20 нм помітні осциляції, пов'язані з осцилівними доданками у формулі (10).

Три максимуми  $\operatorname{Im} \varepsilon_{@}(\omega)$  відповідають збудженням однієї екситонної та двох плазмон-екситонної мод композитної частинки. Частоти цих мод можна наближено одержати з умови

$$d\varepsilon_{\omega}(\omega) / d\omega = 0. \tag{12}$$

578

Параметер	Метали				
	Cu	Au	Pt		
$r_{ m s}/a_0$	2,11	3,01	3,27		
$m^*/m_e$	1,49	0,99	0,54		
$\mathfrak{s}^{\infty}$	12,03	9,84	4,42		
$\gamma_{ m bulk},10^{14}{ m c}^{-1}$	0,37	0,35	1,05		

. . FOF 477

ТАБЛИЦЯ І. Параметри металів (див., наприклад, [35, 47] та посилання у
них).
TABLE 1. Metal parameters (see, for example, [35, 47] and references therein).

Частотні залежності дійсної й уявної частин діелектричної функції наночастинки Ag@TC з фіксованою товщиною оболонки зображено на рис. 5. Тут криві  $\operatorname{Re} \varepsilon_{\widehat{\omega}}(\omega)$  та  $\operatorname{Im} \varepsilon_{\widehat{\omega}}(\omega)$  подібні до аналогічних кривих на рис. 4.

Так, зі зменшенням радіюса ядра (а, отже, і зменшенням вмісту металу в частинці) має місце «блакитний» зсув першого та третього максимумів Im  $\varepsilon_{\omega}(\omega)$  з одночасним зменшенням їхньої амплітуди.

Відмінністю від попереднього випадку є лише те, що перший максимум Im  $\varepsilon_{\omega}(\omega)$  для наночастинок Ag@TC з ядром відносно великого радіюса ( $R_c = 50$  нм) знаходиться у близькій інфрачервоній області спектра.

Цей факт свідчить про сильну розмірну залежність резонансних частот гібридних плазмон-екситонних мод.

На рисунку 6 продемонстровано частотні залежності дійсної та уявної частин діелектричної функції композиту з наночастинками Ад@ТС за фіксованого радіюса металевого ядра.

Наявність трьох максимумів уявної частини діелектричної функції нанокомпозиту з частинками Ag@TC пояснюється збудженням

ТАБЛИЦЯ 2. Параметри Ј-аґреґатів (див., наприклад, [28] та посилання у ньому).

TABLE 2.	Parameters	J-aggregates	(see,	for	example,	[28]	and	references
therein).								

Ποποιοση	J-аґреґати				
Параметер	TC	OC	PIC		
$\epsilon_{ m J}^{\infty}$	1	1	2,9		
$\hbar\omega_0$ , eB	2,68	3,04	2,13		
f	0,90	0,01	0,10		
$\hbar\gamma_{\rm J}$ , eB	0,066	0,039	0,033		



Рис. 4. Частотні залежності дійсної (*a*) й уявної (*б*) частин діелектричної функції гібридних наночастинок Ag@TC з фіксованим радіюсом ядра ( $R_c = 10$  нм) за різної товщини оболонки: 1 - t = 1 нм, 2 - t = 3 нм, 3 - t = 5 нм.

Fig. 4. Frequency dependences of the real (a) and imaginary (6) parts of the dielectric function of Ag@TC hybrid nanoparticles with a fixed core radius ( $R_c = 10 \text{ nm}$ ) and different shell thicknesses: 1-t=1 nm, 2-t=3 nm, 3-t=5 nm.

трьох плазмон-екситонних мод композитної частинки внаслідок взаємодії між поверхневим плазмоном металевого ядра та екситоном оболонки.

Для наближеного визначення частот цих гібридних мод можна використати наступний аналітичний підхід: з умови  $\varepsilon_{eff}(\omega) \rightarrow \infty$  випливає рівняння:



Рис. 5. Частотні залежності дійсної (*a*) та уявної (*б*) частин діелектричної функції гібридних наночастинок Ag@TC з фіксованою товщиною оболонки (t = 3 нм) за різного радіуса ядра:  $1 - R_c = 10$  нм,  $2 - R_c = 20$  нм,  $3 - R_c = 50$  нм.

Fig. 5. Frequency dependences of the real (a) and imaginary (6) parts of the dielectric function of Ag@TC hybrid nanoparticles with a fixed shell thickness (t = 3 nm) for different core radius:  $1 - R_c = 10 \text{ nm}$ ,  $2 - R_c = 20 \text{ nm}$ ,  $3 - R_c = 50 \text{ HM}$ .



Рис. 6. Частотні залежності дійсної (*a*) та уявної (*б*) частин ефективної діелектричної функції композиту з гібридними наночастинками Ag@TC у тефлоні (β = 0,10), розраховані за класичною теорією Максвелл-Гарнетта за тих же значень геометричних параметрів частинки, що і на рис. 4.

Fig. 6. Frequency dependences of the real (a) and imaginary ( $\delta$ ) parts of the effective dielectric function of the composite of Ag@TC hybrid nanoparticles in Teflon ( $\beta = 0.10$ ), calculated according to Maxwell-Garnett classical theory for the same values of the geometric parameters of the particle as in Fig. 4.

$$\operatorname{Re} \varepsilon_{\underline{a}} = \epsilon_{J} \frac{1 + 2\beta_{c}\delta_{\underline{a}}}{1 - \beta_{c}\delta_{\underline{a}}} = -2\varepsilon_{m}; \qquad (13)$$

вважаємо, що процесами релаксації в ядрі та оболонці можна знехтувати ( $\gamma_{eff} = \gamma_J = 0$ ); у цьому випадку співвідношення (7) і (11) матимуть вигляд

$$\varepsilon_{\rm c}(\omega) = \varepsilon^{\infty} - \frac{\omega_{\rm p}^2}{\omega^2}, \ \varepsilon_{\rm J}(\omega) = \varepsilon_{\rm J}^{\infty} - \frac{f\omega_0^2}{\omega^2 - \omega_0^2}.$$
(14)

Підставляючи вирази (14) в (13), одержимо кубічне рівняння відносно змінної  $x = (\omega/\omega_p)^2$ :

$$a_{3}x^{3} + a_{2}x^{2} + a_{1}x + a_{0} = 0; \qquad (15)$$

$$a_{0} = -i^{2}[2(1 - \beta_{c})\varepsilon_{m} + (1 + 2\beta_{c})(f + \varepsilon_{J}^{\infty})], \qquad (15)$$

$$a_{1} = 2(1 - \beta_{c})[(\varepsilon_{J}^{\infty^{2}} + \varepsilon_{m}\varepsilon^{\infty} + f(f + 2\varepsilon_{J}^{\infty}))i^{2} + 2\varepsilon_{m}i] + + 2(2 + \beta_{c})\varepsilon_{m}(f + \varepsilon_{J}^{\infty})i^{2} + (1 + 2\beta_{c})[\varepsilon^{\infty}(f + \varepsilon_{J}^{\infty})i^{2} + (f + 2\varepsilon_{J}^{\infty})i], \qquad (16)$$

$$a_{2} = -2(1 - \beta_{c})[\varepsilon_{m} + 2(\varepsilon_{J}^{\infty^{2}} + f\varepsilon_{J}^{\infty} + \varepsilon_{m}\varepsilon^{\infty})i] - - (1 + 2\beta_{c})[\varepsilon_{J}^{\infty} + \varepsilon^{\infty}(f + 2\varepsilon_{J}^{\infty})i] - 2(2 + \beta_{c})\varepsilon_{m}(f + 2\varepsilon_{J}^{\infty})i], \qquad (16)$$

$$a_{3} = 2(1 - \beta_{c})(\varepsilon_{J}^{\infty^{2}} + \varepsilon_{m}\varepsilon^{\infty}) + [(1 + 2\beta_{c})\varepsilon^{\infty} + 2(2 + \beta_{c})\varepsilon_{m}]\varepsilon_{J}^{\infty}.$$

За допомогою підстановки

$$y = x + \frac{a_2}{3a_3}$$

зведемо рівняння (15) до неповного кубічного рівняння

$$y^3 + py^2 + q = 0, (17)$$

дe

$$p = -\frac{1}{3} \left( \frac{a_2}{a_3} \right)^2 + \frac{a_1}{a_3}, \ q = \frac{2}{27} \left( \frac{a_2}{a_3} \right)^3 - \frac{a_1 a_2}{3 a_3^2} + \frac{a_0}{a_3}.$$
 (18)

Внаслідок того, що всі коефіцієнти  $p, q, a_i \in дійсними величина$ ми, то кількість дійсних коренів рівняння (17) (а відповідно, й рівняння (15)) визначатимуться знаками <math>p і  $Q = (p/3)^3 + (q/2)^2$  [48]. Для композитів із включеннями Ag@TC всіх розглянутих товщин оболонки та радіусів ядра p, Q < 0, тому рівняння (14) має три різні дійсні корені, які напишемо у тригонометричній формі:

$$x_{1} = -\frac{a_{2}}{3a_{3}} + 2\sqrt{-\frac{p}{3}\cos\frac{\beta}{3}},$$

$$x_{2} = -\frac{a_{2}}{3a_{3}} - 2\sqrt{-\frac{p}{3}}\cos\left(\frac{\beta}{3} + \frac{\pi}{3}\right), \quad x_{3} = -\frac{a_{2}}{3a_{3}} - 2\sqrt{-\frac{p}{3}}\cos\left(\frac{\beta}{3} - \frac{\pi}{3}\right),$$
(19)

a

$$\cos\frac{\beta}{3} = -\frac{q}{2\sqrt{-(p/3)^3}}.$$
 (20)

Таким чином, частоти гібридних плазмон-екситонних мод, що відповідають пікам  $Im \varepsilon_{eff}(\omega)$ , визначаються виразами

$$\omega_i = \omega_p \sqrt{x_i} \ (i = 1, 2, 3).$$
 (21)

Описаний підхід застосовний лише при використанні квазістатичного наближення та за умови, що міжзонні переходи у металевому ядрі не дають істотного внеску в діелектричну функцію  $\varepsilon_{c}(\omega)$ .

Відмітимо також, що зі збільшенням товщини оболонки частинки-включення має місце «блакитний» зсув максимумів уявної частини діелектричної функції нанокомпозиту. Крім того, перші два максимуми Ітє<sub>eff</sub>( $\omega$ ) знаходяться у видимій частині спектра, тоді як треті — в ультрафіолетовій.

Результати розрахунків частотних залежностей дійсної й уявної

582



Рис. 7. Частотні залежності дійсної (*a*) та уявної (б) частин ефективної діелектричної функції композиту з гібридними наночастинками Ag@TC у тефлоні ( $\beta = 0,10$ ), розраховані за модифікованою теорією Максвелл-Ґарнетта за тих же значень геометричних параметрів частинки, що і на рис. 4.

Fig. 7. Frequency dependences of the real (*a*) and imaginary ( $\delta$ ) parts of the effective dielectric function of the composite of Ag@TC hybrid nanoparticles in Teflon ( $\beta = 0.10$ ), calculated according to Maxwell-Garnett modified theory for the same values of the geometrical parameters of the particle as in Fig. 4.

частин ефективної діелектричної функції композиту за модифікованою теорією Максвелл-Ґарнетта показано на рис. 7. Порівняння залежностей  $\operatorname{Re}_{\operatorname{eff}}(\omega)$  і  $\operatorname{Re} \varepsilon_{\operatorname{eff}}^{\operatorname{size}}(\omega)$  та  $\operatorname{Im} \varepsilon_{\operatorname{eff}}^{\operatorname{size}}(\omega)$  вказує на те, що розмірна корекція для частинок-включень розглянутих розмірів має наслідком лише незначний зсув та зближення других максимумів і деяке збільшення амплітуди перших максимумів  $\operatorname{Im} \varepsilon_{\operatorname{eff}}^{\operatorname{size}}(\omega)$ .

На рисунку 8 наведено частотні залежності коефіцієнта поглинання композиту. Збільшення товщини оболонки має наслідком «червоний» зсув першого та другого максимумів і «блакитний» зсув третього максимуму (рис. 8, *a*). В свою чергу, збільшення радіуса металевого ядра дає протилежний результат — «блакитний» зсув першого та другого максимумів і «червоний» зсув третього максимуму (рис. 8, *б*).

Для композитів із частинками Ag@TC  $\eta_{clas}(\omega)$  має три максимуми, тоді як у випадку частинок Ag@OC і Ag@PIC  $\eta_{clas}(\omega)$  в досліджуваному діяпазоні частот має два максимуми.

Аналогічно до попереднього випадку частотні залежності для розмірно скориґованого коефіцієнта поглинання наведено на рис. 9.

Потрібно відмітити, що графіки залежностей  $\eta_{clas}(\omega)$  і  $\eta_{size}(\omega)$  для випадку частинок Ag@TC з різною товщиною оболонки (див. рис. 8, *a* та 9, *a*) практично не відрізняються (лише амплітуди максимумів  $\eta_{size}(\omega)$  будуть ненабагато меншими), в той час як відмінності цих



Рис. 8. Частотні залежності коефіцієнта поглинання композиту з частинками Ag@TC у тефлоні ( $\beta = 0,10$ ) за різних товщин оболонки (*a*), різних радіусів металевого ядра (*б*) та частинками Ag@J при  $R_c = 20$  нм, t = 3 нм з різними J-аґреґатами (*в*), розраховані за «класичною» теорією Максвелл-Ґарнетта.

Fig. 8. Frequency dependences of the absorption coefficient of the composite with Ag@TC particles in Teflon ( $\beta = 0.10$ ) with different thicknesses of the shell (a), different radii of the metal core ( $\delta$ ) and Ag@J particles with  $R_c = 20$  nm, t = 3 nm for different J-aggregates ( $\beta$ ), calculated according to Maxwell-Garnett classical theory.

залежностей для композитів із частинками з різним радіюсом металевого ядра та оболонками різних J-аґреґатів (див. рис. 8, б та 9, б та рис. 8, в та 9, в) є більш істотними. Так, зі збільшенням радіюса металевого ядра має місце збільшення ширини лінії, пригнічення других і третіх максимумів та «червоний» зсув усіх максимумів  $\eta_{size}(\omega)$  у порівнянні з максимумами  $\eta_{clas}(\omega)$ . Особливо помітним це є для композиту з частинками Ag@TC з  $R_c = 50$  нм.

Стосовно випадку композиту з частинками з різними оболонками потрібно відзначити різке збільшення амплітуд першого максимуму (частинки-включення Ag@OC і Ag@PIC).

Порівняння частотних залежностей коефіцієнта поглинання та його розмірно скориґованого аналогу для композитів із включен-



Рис. 9. Частотні залежності коефіцієнта поглинання композиту з частинками Ag@TC у тефлоні ( $\beta = 0,10$ ) за різних товщин оболонки (*a*), різних радіусів металевого ядра (*б*) та частинками Ag@J при  $R_c = 20$  нм, t = 3 нм з різними J-аґреґатами (*в*), розраховані за модифікованою теорією Максвелл-Ґарнетта.

Fig. 9. Frequency dependences of the absorption coefficient of the composite with Ag@TC particles in Teflon ( $\beta = 0.10$ ) with different shell thicknesses (*a*), different radii of the metal core ( $\delta$ ) and Ag@J particles with  $R_c = 20 \text{ nm}$ , t = 3 nm for different J-aggregates (*b*), calculated according to Maxwell-Garnett modified theory.

нями Me@TC, що мають ядра з різних металів, проведено на рис. 10. У цьому випадку також мають місце істотні відмінності результатів, а саме, зменшення амплітуд максимумів  $\eta_{size}(\omega)$  у порівнянні з максимумами  $\eta_{clas}(\omega)$  та зближення перших і других максимумів, яке особливо помітно, якщо ядрами частинок-включень є такі метали, як Ag i Cu.

# 4. ВИСНОВКИ

Одержано вирази для частотних залежностей діелектричної проникности сферичних двошарових наночастинок із морфологією «металеве ядро-оболонка J-aґреґату», ефективної діелектричної



**Рис. 10.** Частотні залежності коефіцієнтів поглинання композитів із частинками Me@TC у тефлоні ( $\beta = 0, 10$ ) з різними металами ядра, розраховані за «класичною» теорією Максвелл-Ґарнетта (*a*) та модифікованою теорією Максвелл-Ґарнетта ( $\delta$ ).

Fig. 10. Frequency dependences of the absorption coefficient of the composite with Me@TC particles in Teflon ( $\beta = 0.10$ ) with different core metals, calculated according to Maxwell-Garnett classical theory (*a*) and Maxwell-Garnett modified theory ( $\delta$ ).

проникности та коефіцієнта поглинання композиту з такими частинками-включеннями.

Показано, що уявна частина діелектричної функції наночастинки Ag@TC має три максимуми, що є проявом збудження однієї екситонної та двох гібридних плазмон-екситонних мод. Доведено, що частоти плазмон-екситонних мод суттєво залежать від розмірного фактора, а саме, зменшення радіюса металевого ядра має наслідком «блакитний» зсув першого і третього максимумів уявної частини діелектричної функції і зменшення їх амплітуди. Крім того, перший максимум для наночастинок з ядром відносно великого радіюса може знаходитися в близькому інфрачервоному діяпазоні частот. Відмітимо, що в інфрачервоній області частот присутні осциляції як дійсної, так і уявної частин діелектричної функції, що пояснюється проявом кінетичних ефектів у цій області частот.

Встановлено, що частотна залежність уявної частини ефективної діелектричної функції нанокомпозиту з частинками Ag@TC також має три максимуми, що відповідають збудженню трьох гібридних плазмон-екситонних мод. Показано, що частоти цих гібридних мод також є розмірно залежними, а третій максимум уявної частини ефективної діелектричної функції знаходиться в ультрафіолетовій області спектра.

Доведено, що розмірна корекція моделю Максвелл-Ґарнетта при розрахунку частотних залежностей дійсної та уявної частин ефективної діелектричної функції не дає істотного внеску у порівнянні з розрахунками в рамках «класичної» теорії Максвелл-Гарнетта.

Продемонстровано, що за аналогією з уявною частиною ефективної діелектричної функції частотна залежність коефіцієнта поглинання композиту з частинками-включеннями Ag@TC також має три максимуми. В свою чергу, збільшення товщини оболонки частинок-включень приводить до зближення максимумів коефіцієнта поглинання, а збільшення радіюса металевого ядра, навпаки, до віддалення їх один від одного. Крім того, зміна матеріялу оболонки наночастинок має наслідком зміну кількости максимумів коефіцієнта поглинання композитів у досліджуваному діяпазоні частот.

Встановлено, що, на відміну від ефективної діелектричної функції, розмірна корекція коефіцієнта поглинання композитів із включеннями з різним радіюсом і матеріялом ядра та оболонками різних J-aґреґатів дає помітний результат, а саме, збільшення ширини першого максимуму, зменшення амплітуди другого і третього максимумів та червоний зсув всіх максимумів «розмірного» коефіцієнта поглинання у порівнянні з «класичним», а також зближення перших і других максимумів, якщо ядра частинок-включень виготовлено з Ag та Cu.

### ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

- 1. V. Klimov, Nanoplasmonics (Jenny Stanford Publishing: 2013).
- 2. M. Sanchez-Dominguez and C. Rodriguez-Abreu, *Nanocolloids: A Meeting Point for Scientists and Technologists* (Amsterdam: Elsevier: 2016).
- 3. M. Ruiz, Mathematical Analysis of Plasmonics Resonances for Nanoparticles and Applications. Plasmas (Université Paris Sciences et Lettres: 2017).
- 4. A. Moradi, Canonical Problems in the Theory of Plasmonics. From 3D to 2D Systems (Springer-Verlag: 2020).
- 5. А. О. Коваль, А. В. Коротун, Ю. А. Куницький, В. А. Татаренко, І. М. Тітов, Електродинаміка плазмонних ефектів у наноматеріалах (Київ: Наукова думка: 2021).
- 6. М. Л. Дмитрук, С. З. Малинич, Український фізичний журнал. Огляди, 9, № 1: 3 (2014).
- 7. V. Amendola, R. Pilot, M. Frasconi, O. M. Maragò, and M. A. Iatì, J. Phys. Condens. Matter., 29, No. 20: 03002 (2017).
- 8. С.И. Покутний, С.Д. Петренко, Д. А. Старовойтов, *Наносистеми*, *нано*матеріали, *нанотехнології*, **10**, № 4: 869 (2012).
- А. О. Коваль, А. В. Коротун, А. А. Крючин, В. М. Рубіш, В. В. Петров, І. М. Тітов, Нанофотонні технології. Сучасний стан і перспективи (Ужгород: ФОП Сабов А. М.: 2019).
- 10. N. Karak, Nanomaterials and Polymer Nanocomposites (Amsterdam: Elsevier: 2019).
- 11. Ch. M. Hussain, Handbook of Polymer Nanocomposites for Industrial Applications (Amsterdam: Elsevier: 2021).
- 12. S. K. Swain and M. Jawaid, *Nanostructured Polymer Composites for Biomedical Applications* (Amsterdam: Elsevier: 2019).

- 13. L. R. P. Kassab, S. J. L. Ribeiro, and R. Rangel-Rojo, *Nanocomposites for Photonic and Electronic Applications* (Amsterdam: Elsevier: 2020).
- 14. Ch. Paquet and E. Kumacheva, Mater. Today, 11, No. 4: 48 (2008).
- 15. M. Magnozzi, Y. Brasse, T. A. F. König, F. Bisio, E. Bittrich, A. Fery, and M. Canepa, ACS Appl. Nano Mater., **3**, No. 2: 1674 (2020).
- Q. Zhao, W.-J. Zhou, Y.-H. Deng, Y.-Q. Zheng, Z.-H. Shi, L. Kee Ang, and Z.-K. Zhou, J. Phys. D: Appl. Phys., 55, No. 2019: 203002 (2022).
- 17. J. Bellesa, C. Bonnand, J. C. Plenet, and J. Mugnier, *Phys. Rev. Lett.*, **93**, No. 3: 036404 (2004).
- C. Bonnand, J. Bellessa, and J. C. Plenet, J. Non-Crystalline Solids, 352, Iss. 9– 20: 1683 (2006).
- 19. C. Symonds, C. Bonnand, J. C. Plenet, A. Bréhier, R. Parashkov, J. S. Lauret, E. Deleporte, and J. Bellessa, *New J. Physics*, **10**, No. **6**: 065017 (2008).
- 20. N. I. Cade, T. Ritman-Meer, and D. Richards, *Phys. Rev. B*, **79**, No. 24: 241404 (2009).
- 21. N. Kometani, M. Tsubonishi, T. Fujita, K. Asami, and Y. Yonezawa, *Langmuir*, 17, No. 3: 578 (2001).
- 22. T. Uwada, R. Toyota, H. Masuhara, and T. Asahi, *J. Phys. Chem. C*, **111**, No. 4: 1549 (2007).
- 23. V. S. Lebedev, A. S. Medvedev, D. N. Vasil'ev, D. A. Chubich, and A. G. Vitukhnovsky, *Quant. Electron.*, 40, No. 3: 246 (2010).
- 24. T. Sato, F. Tsugawa, T. Tomita, and M. Kawasaki, *Chem. Lett.*, **30**, No. 5: 402 (2001).
- 25. J. Hranisavljevic, N. M. Dimitrijevic, G. A. Wurtz, and G. P. Wiederrecht, J. Am. Chem. Soc., 124, No. 17: 4536 (2002).
- G. A. Wurtz, J. Hranisavljevic, and G. P. Wiederrecht, *J. Microsc.*, 210, No. 3: 340 (2003).
- 27. G. P. Wiederrecht, G. A. Wurtz, and J. Hranisavljevic, *Nano Lett.*, 4, No. 11: 2121 (2004).
- G. P. Wiederrecht, G. A. Wurtz, and A. Bouhelier, *Chem. Phys. Lett.*, 461, Iss. 4–6: 171 (2008).
- 29. V. S. Lebedev, A. G. Vitukhnovsky, and A. Yoshidaetal, *Colloids Surf.A*, 326, No. 3: 204 (2008).
- 30. J. Zhang and J. R. Lakowicz, J. Phys. Chem. B, 109, No. 18: 8701 (2005).
- 31. A. S. Medvedev and V. S. Lebedev, *Bullet. Lebedev Phys. Institute*, **37**, No. 6: 177 (2010).
- 32. V. S. Lebedev and A. S. Medvedev, Quant. Electron., 42, No. 8: 701 (2012).
- 33. J. C. Maxwell Garnett, Proc. R. Soc. London A, 76, No. 511: 370 (1905).
- 34. O. Levy and D. Stroud, *Phys. Rev. B*, 56, No. 13: 8035 (1997).
- А. В. Коротун, А. О. Коваль, В. В. Погосов, Український фізичний журнал, 66, № 6: 518 (2021).
- N. A. Smirnova, R. O. Malysh, A. V. Korotun, V. I. Reva, and I. M. Titov., J. Nano- Electron. Phys., 13, No. 5: 05010 (2021).
- 37. А. В. Коротун, А. О. Коваль, В. І. Рева, Журнал фізичних досліджень, 23, № 2: 2604 (2019).
- 38. R. Ruppin, Opt. Commun., 182, Iss. 4–6: 273 (2000).
- 39. B. I. Shapiro, Russian Chem. Rev., 75, No. 5: 433 (2006).
- 40. Т. Х. Джеймс, *Теория фотографического процесса* (Ленинград: Химия: 1980).

- 41. Б. И. Шапиро, *Теоретические начала фотографического процесса* (Москва: Эдиториал УРСС: 2000).
- 42. E. McRae and M. Kasha, J. Chem. Phys., 28, No. 4: 721 (1958).
- 43. M. Kasha, *Physical Processes in Radiation Biology* (New York: Academic Press: 1964).
- 44. B. I. Shapiro, Nanotechnol. Russ., 3: 743 (2008).
- 45. T. Kobayashi, *J-Aggregates* (Singapore–New Jersey–London–Hong Kong: World Scientific: 1996).
- 46. N. I. Grigorchuk and P. M. Tomchuk, Phys. Rev. B, 84: 085448 (2011).
- 47. Н. А. Смирнова, А. В. Коротун, І. М. Тітов, *Металлофиз. новейшие тех*нол., 44, № 5: 587 (2022).
- 48. G. A. Korn, T. M. Korn, *Mathematical Handbook for Scientists and Engineers:* Definitions, Theorems, and Formulas for Reference and Review (New York: Dover Publications, Inc: 2000).

## REFERENCES

- 1. V. Klimov, Nanoplasmonics (Jenny Stanford Publishing: 2013).
- 2. M. Sanchez-Dominguez and C. Rodriguez-Abreu, *Nanocolloids: A Meeting Point for Scientists and Technologists* (Amsterdam: Elsevier: 2016).
- 3. M. Ruiz, Mathematical Analysis of Plasmonics Resonances for Nanoparticles and Applications. Plasmas (Université Paris Sciences et Lettres: 2017).
- 4. A. Moradi, Canonical Problems in the Theory of Plasmonics. From 3D to 2D Systems (Springer-Verlag: 2020).
- A. O. Koval', A. V. Korotun, Yu. A. Kunyts'kyy, V. A. Tatarenko, and I. M. Titov, *Ehlektrodynamika Plazmonnykh Ehfektiv u Nanomaterialakh* [Electrodynamics of Plasmon Effects in Nanomaterials] (Kyiv: Naukova Dumka: 2021) (in Ukrainian).
- 6. M. L. Dmytruk and S. Z. Malynych, *Ukrayins' kyy Fizychnyy Zhurnal*. *Ohlyady*, 9, No. 1: 3 (2014) (in Ukrainian).
- 7. V. Amendola, R. Pilot, M. Frasconi, O. M. Maragò, and M. A. Iatì, J. Phys. Condens. Matter., 29, No. 20: 03002 (2017).
- 8. S. Y. Pokutnyy, S. D. Petrenko, and D. A. Starovoytov, *Nanosistemi*, *Nano-materiali*, *Nanotehnologii*, **10**, No. 4: 869 (2012) (in Ukrainian).
- 9. A. O. Koval', A. V. Korotun, A. A. Kryuchyn, V. M. Rubish, V. V. Petrov, and I. M. Titov, *Nanofotonni Tekhnolohiyi. Suchasnyy Stan i Perspektyvy* [Nanophotonic Technologies. Current State and Prospects] (Uzhhorod: FOP Sabov A. M.: 2019) (in Ukrainian).
- 10. N. Karak, Nanomaterials and Polymer Nanocomposites (Amsterdam: Elsevier: 2019).
- 11. Ch. M. Hussain, Handbook of Polymer Nanocomposites for Industrial Applications (Amsterdam: Elsevier: 2021).
- 12. S. K. Swain and M. Jawaid, *Nanostructured Polymer Composites for Biomedical Applications* (Amsterdam: Elsevier: 2019).
- 13. L. R. P. Kassab, S. J. L. Ribeiro, and R. Rangel-Rojo, *Nanocomposites for Photonic and Electronic Applications* (Amsterdam: Elsevier: 2020).
- 14. Ch. Paquet and E. Kumacheva, *Mater. Today*, 11, No. 4: 48 (2008).
- 15. M. Magnozzi, Y. Brasse, T. A. F. König, F. Bisio, E. Bittrich, A. Fery, and

#### 590 А. В. КОРОТУН, Н. А. СМИРНОВА, І. М. ТІТОВ, Г. М. ШИЛО

M. Canepa, ACS Appl. Nano Mater., 3, No. 2: 1674 (2020).

- Q. Zhao, W.-J. Zhou, Y.-H. Deng, Y.-Q. Zheng, Z.-H. Shi, L. Kee Ang, and Z.-K. Zhou, J. Phys. D: Appl. Phys., 55, No. 2019: 203002 (2022).
- 17. J. Bellesa, C. Bonnand, J. C. Plenet, and J. Mugnier, *Phys. Rev. Lett.*, **93**, No. 3: 036404 (2004).
- C. Bonnand, J. Bellessa, and J. C. Plenet, J. Non-Crystalline Solids, 352, Iss. 9– 20: 1683 (2006).
- 19. C. Symonds, C. Bonnand, J. C. Plenet, A. Bréhier, R. Parashkov, J. S. Lauret, E. Deleporte, and J. Bellessa, *New J. Physics*, **10**, No. **6**: 065017 (2008).
- 20. N. I. Cade, T. Ritman-Meer, and D. Richards, *Phys. Rev. B*, **79**, No. 24: 241404 (2009).
- 21. N. Kometani, M. Tsubonishi, T. Fujita, K. Asami, and Y. Yonezawa, *Langmuir*, 17, No. 3: 578 (2001).
- 22. T. Uwada, R. Toyota, H. Masuhara, and T. Asahi, *J. Phys. Chem. C*, **111**, No. 4: 1549 (2007).
- 23. V. S. Lebedev, A. S. Medvedev, D. N. Vasil'ev, D. A. Chubich, and A. G. Vitukhnovsky, *Quant. Electron.*, 40, No. 3: 246 (2010).
- 24. T. Sato, F. Tsugawa, T. Tomita, and M. Kawasaki, *Chem. Lett.*, **30**, No. 5: 402 (2001).
- 25. J. Hranisavljevic, N. M. Dimitrijevic, G. A. Wurtz, and G. P. Wiederrecht, J. Am. Chem. Soc., 124, No. 17: 4536 (2002).
- 26. G. A. Wurtz, J. Hranisavljevic, and G. P. Wiederrecht, *J. Microsc.*, 210, No. 3: 340 (2003).
- 27. G. P. Wiederrecht, G. A. Wurtz, and J. Hranisavljevic, *Nano Lett.*, 4, No. 11: 2121 (2004).
- G. P. Wiederrecht, G. A. Wurtz, and A. Bouhelier, *Chem. Phys. Lett.*, 461, Iss. 4–6: 171 (2008).
- V. S. Lebedev, A. G. Vitukhnovsky, and A. Yoshidaetal, *Colloids Surf. A*, 326, No. 3: 204 (2008).
- 30. J. Zhang and J. R. Lakowicz, J. Phys. Chem. B, 109, No. 18: 8701 (2005).
- 31. A. S. Medvedev and V. S. Lebedev, Bullet. Lebedev Phys. Institute, 37, No. 6: 177 (2010).
- 32. V. S. Lebedev and A. S. Medvedev, Quant. Electron., 42, No. 8: 701 (2012).
- 33. J. C. Maxwell Garnett, Proc. R. Soc. London A, 76, No. 511: 370 (1905).
- 34. O. Levy and D. Stroud, *Phys. Rev. B*, **56**, No. 13: 8035 (1997).
- 35. A. V. Korotun, A. O. Koval', and V. V. Pohosov, *Ukrayins'kyy Fizychnyy Zhurnal*, **66**, No. 6: 518 (2021) (in Ukrainian).
- 36. N. A. Smirnova, R. O. Malysh, A. V. Korotun, V. I. Reva, and I. M. Titov., *J. Nano- Electron. Phys.*, **13**, No. 5: 05010 (2021).
- A. V. Korotun, A. O. Koval', and V. I. Reva, J. Phys. Studies, 23, No. 2: 2604 (2019) (in Ukrainian).
- 38. R. Ruppin, Opt. Commun., 182, Iss. 4–6: 273 (2000).
- 39. B. I. Shapiro, Russian Chem. Rev., 75, No. 5: 433 (2006).
- 40. T. Kh. Dzheyms, *Teoriya Fotograficheskogo Protsessa* [Theory of the Photographic Process] (Leningrad: Khimiya: 1980) (in Russian).
- 41. B. I. Shapiro, *Teoreticheskie Nachala Fotograficheskogo Protsessa* [Theoretical Fundamentals of the Photographic Process] (Moscow: Editorial URSS: 2000) (in Russian).
- 42. E. McRae and M. Kasha, J. Chem. Phys., 28, No. 4: 721 (1958).

- 43. M. Kasha, *Physical Processes in Radiation Biology* (New York: Academic Press: 1964).
- 44. B. I. Shapiro, Nanotechnol. Russ., 3: 743 (2008).
- 45. T. Kobayashi, *J-Aggregates* (Singapore–New Jersey–London–Hong Kong: World Scientific: 1996).
- 46. N. I. Grigorchuk and P. M. Tomchuk, *Phys. Rev. B*, 84: 085448 (2011).
- 47. N. A. Smirnova, A. V. Korotun, and I. M. Titov, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 44, No. 5: 587 (2022) (in Ukrainian).
- 48. G. A. Korn, T. M. Korn, Mathematical Handbook for Scientists and Engineers: Definitions, Theorems, and Formulas for Reference and Review (New York: Dover Publications, Inc: 2000).