



1949

**Fém nanorészecske alapú plazmonikai
nanostruktúrák paramétereinek és
érzékenységének modellezése**

Egyetemi doktori (PhD) értekezés

Szántó Géza Levente

Témavezetők:

Dr. Csarnovics István

Dr. Bonyár Attila

DEBRECENI EGYETEM

Természettudományi és Informatikai Doktori Tanács

Fizikai Tudományok Doktori Iskola

Debrecen, 2024

Ezen értekezést a Debreceni Egyetem Természettudományi és Informatikai Doktori Tanács Fizikai Tudományok Doktori Iskolája Szilárdtestfizika és anyagtudomány programja keretében készítettem a Debreceni Egyetem természettudományi doktori (PhD) fokozatának elnyerése céljából. Nyilatkozom arról, hogy a tézisekben leírt eredmények nem képezik más PhD disszertáció részét.

Debrecen, 2024. június 12.

.....
Szántó Géza Levente
doktorjelölt

Tanúsítjuk, hogy Szántó Géza Levente doktorjelölt 2019-2024 között a fent megnevezett Doktori Iskola Szilárdtestfizika és anyagtudomány programjának keretében irányításunkkal végezte munkáját. Az értekezésben foglalt eredményekhez a jelölt önálló alkotó tevékenységével meghatározóan hozzájárult. Nyilatkozunk továbbá arról, hogy a tézisekben leírt eredmények nem képezik más PhD disszertáció részét.

Az értekezés elfogadását javasoljuk.

Debrecen, 2024. június 12.

.....
Dr. Csarnovics István, Dr. Bonyár Attila
témavezetők

Fém nanorészecske alapú plazmonikai nanostruktúrák paramétereinek és érzékenységének modellezése

Értekezés a doktori (Ph.D.) fokozat megszerzése érdekében
a fizika tudományágban

Írta: Szántó Géza Levente
okleveles fizikus

Készült a Debreceni Egyetem Fizikai Tudományok Doktori Iskolája
Szilárdtestfizika és anyagtudomány programja keretében

Témavezetők: Dr. Csarnovics István és Dr. Bonyár Attila

Az értekezés bírálói:

Dr.
Dr.

A bírálóbizottság:

elnök:
tagok:

Dr.
Dr.
Dr.
Dr.
Dr.

Az értekezés védésének időpontja: 2024.

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés	9
1.1. Előszó	9
1.2. Célkitűzés	10
1.3. Kontextus	11
1.3.1. Történelmi áttekintés	11
1.3.2. Kutatási eredményeim a szakirodalom tükrében	13
1.3.3. A plazmonikai szimulációk lehetséges jövőbeli irányai	15
2. Irodalmi áttekintés	18
2.1. Plazmonok	18
2.1.1. Térfogati, vagy tömbi plazmon	18
2.1.2. Felületi plazmon	19
2.1.3. Lokalizált felületi plazmon (részecskeplazmon)	22
2.2. Fémek dielektromos függvénye	25
2.2.1. Drude-modell	25
2.2.2. Lorentz–Drude-modell	27
2.2.3. Mérések és táblázatok	28
2.3. Nanorészecskék optikai tulajdonságainak modelljei	33
2.3.1. Analitikus megoldások	33
2.3.2. Numerikus módszerek	38
3. Módszertan	45
3.1. MNPBEM toolbox	45
3.1.1. MNPBEM és NANOBEEM	47
3.2. Alkalmazott módszerek és beállítások	47
3.2.1. Egyéb módszerek	49
3.3. A szimulációk futásideje	50
4. Eredmények	55
4.1. Egyszerű részecskék érzékenysége	55
4.1.1. Részecskék méretének, alakjának és anyagának szerepe: arany és ezüst, gömb és kocka részecskék	55
4.1.2. Csatolt plazmonrezonancia gömbökkel és kockákkal	62
4.1.3. Összefoglalás (egyszerű és csatolt részecskék)	69

4.2.	Mag-héj részecskék optikai tulajdonságai	70
4.2.1.	Egyedi mag-héj részecskék	70
4.2.2.	Mag-héj részecskepárok	79
4.2.3.	Összefoglalás (mag-héj részecskék)	88
4.3.	Ezüst nanoprizmák és szimulációjuk	90
4.3.1.	Kezdeti megfontolások és egyrészecskés modell	90
4.3.2.	Extinkciós spektrum és érzékenység: a geometriai paramé- terek hatása	96
4.3.3.	A részecskék eloszlásának hatása és a kiegészített modell . .	103
4.3.4.	Összefoglalás (ezüst prizmák)	108
5.	Tézispontok	110
I.	Egyszerű és csatolt nanorészecskék	110
I./1	110
I./2	110
II.	Mag-héj részecskék	111
II./1	111
II./2	112
III.	Prizma alakú nanorészecskék	112
III./1	113
III./2	113
6.	Összefoglalás	114
7.	Summary	117
8.	Köszönetnyilvánítás	120
9.	Publikációs jegyzék	121
10.	Irodalomjegyzék	123

1. Bevezetés

1.1. Előszó

A fém nanorészecskék optikai tulajdonságainak kialakulásában meghatározó szerepet tölt be a lokalizált felületi plazmonrezonancia jelensége. A szabadelektron-gáz sűrűségének kollektív oszcillációit plazmonoknak nevezzük, mely elnevezés a kvázirészecske jellegre utal, vagyis arra, hogy a plazmon a plazmaoszcilláció kvantuma - hasonlóan pl. a foton és az elektromágnes sugárzás között fennálló kapcsolathoz. Csak a felületi és lokalizált felületi plazmonrezonancia gerjeszthető elektromágneses sugárzással, ezért a továbbiakban ezek leírására szorítkozom.

Felületi plazmonrezonancia (SPR) fém-dielektrikum határfelületek mentén jöhet létre. Az SPR-re jellemző, felület mentén haladó sűrűség hullámok létrehozásához teljes reflexióban prizmán keresztül fényel gerjesztik a határfelületet, vagy másik lehetőségként rácsos nanostruktúrájú fémfelszint alkalmaznak a prizma helyett. Az SPR jelenséget már régóta elterjedten alkalmazzák érzékelők létrehozására. A legelterjedtebb típusú SPR-szenzor alján fém vékonyréteget hoznak létre. Működési elve, hogy a vékonyréteg közelében lejátszódó kémiai folyamatok lokálisan befolyásolják a törésmutatót, ami a plazmonrezonancia feltételének megváltozását vonja maga után [1].

Nanorészecskéken is gerjeszthető felületi plazmonrezonancia, de ekkor nem alakulhat ki olyan haladó hullám, mint a makroszkopikus fém-határfelületek mentén, hanem a plazmonok a részecskékhez kötve jelennek meg, ezért ilyenkor lokalizált felületi plazmonrezonanciáról (LSPR) beszélünk [2]. A fémfelületek határán és fém vékonyrétegeken létrehozható plazmonrezonanciához képest a nanorészecskéken kialakuló változat egyedi tulajdonsága, hogy nagyon egyszerűen, csupán a részecskék megfelelő hullámhosszú fényel történő megvilágításával létrehozható. Így LSPR használatával (a leggyakrabban alkalmazott SPR-elrendezést alapul véve) egyszerre küszöbölhetjük ki a prizmák alkalmazását, a lézernyaláb szögét szabályozó mechanikát és válthatunk egyszerűbb fényforrásra. Ezzel lehetőség nyílik a miniatürizálásra és párhuzamos mérések elvégzésére is. Az LSPR előnyei mellett legtöbb esetben megtarthatóak az évtizedek alatt hagyományos SPR-hez kikísérletezett kémiai eljárások, hiszen a két módszer ezen részében nincs lényeges eltérés [3]. Ahhoz, hogy olcsón előállítható eldobható LSPR-alapú szenzorelemek válthassák fel a drága SPR-alapú labortechnikát, egyszerre: érzékeny, könnyen elő-

állítható és stabil nanostruktúrákat kell előállítani. Munkám során ezen lista első pontjára helyeztem a hangsúlyt: részecskék és részecske rendszerek érzékenységét tanulmányoztam numerikus szimulációkkal.

Az LSPR-hez használt nanostruktúrák optikai tulajdonságai, érzékenysége a nanorészecskék anyagától, alakjától, elrendezésétől (részecskék távolságától) függ [4], ezért ezen paraméterek hatását vizsgáltam. A vizsgált optikai tulajdonságok elektrodinamikai számításokkal nagy pontossággal kiszámíthatóak, viszont tisztán analitikusan csupán a legegyszerűbb esetek kezelhetőek [5], ezért bonyolultabb alakú részecskék és részecske rendszerek modellezéséhez szükségessé válik numerikus módszerek alkalmazása. Ehhez a témához kapcsolódik a doktori munkám, amelyhez köthető célokat a következő fejezetben fogalmazom meg.

1.2. Célkitűzés

A bevezetőben leírtak fényében a doktori munkám elején az alábbi célokat tűztem ki célul.

1. Nanorendszerek vizsgálata számítógépes szimulációk segítségével: olyan struktúrákat keresek, melyekkel nagy tömbi törésmutató-érzékenységet lehet elérni, azonban azt is szem előtt tartom, hogy ezek (az irodalmi adatok alapján) előállíthatóak és stabilak is legyenek. A következő paraméterek hatását vizsgálom a munkám során:
 - Egyetlen fémből álló rendszerek
 - Anyag hatása (arany, vagy ezüst)
 - Alak hatása
 - Részecskék közötti távolság hatása (részecske párok vizsgálata)
 - Összetett, két fémből álló (mag-héj rendszerek vizsgálata)
 - Mag-héj rendszerek (és ezek összehasonlítása az egyszerű részecskék tulajdonságaival)
 - Mag-héj részecske párok vizsgálata
 - Egy speciális rendszer: ezüst prizma részletes vizsgálata
 - Itt az alak és méret hatásán kívül azon kérdés megválaszolására is kitérek, hogy a részecskeméret eloszlása hogyan befolyásolja az eredményeket.
2. Nanoszerkezetek létrehozásakor az extinkciós csúcs megfelelő hullámhosszra

hangolása fontos feladat, ezért célom az előző pontban részletezett paraméterek függvényében nem csak az érzékenység, hanem a csúcs, (vagy csúcsok) pozíciójának és alakjának vizsgálata is.

3. Célul tűzöm ki a szimulációs eredményeim összevetését mérési eredményekkel. A szimulációkhoz használt modell sok egyszerűsítést tartalmaz, ezért különösen fontos elvégezni a kísérletekkel történő összehasonlítást. Nagy kihívást jelent olyan kísérleti eredményeket találni, ahol az előállított mintában a részecskék mind méret, mind alak tekintetében kellően hasonlítottak egymáshoz, ami előfeltétel egy közvetlen összehasonlítás elvégzéséhez. A probléma megoldásában segítségemre voltak a Leibniz Fotonikai Technológiai Intézet (Németország, Jéna) kutatói, akik olyan mintát állítottak elő, melyet fel lehet használni az összehasonlítás elvégzéséhez. Ezen kutatás eredményeit - melynek keretein belül ezüst prizmak tanulmányozásával foglalkoztam - szintén ismertetem a disszertációmban.

1.3. Kontextus

1.3.1. Történelmi áttekintés

A fém nanorészecskék használatának legkorábbi ismert példája a 4. században készült Lükurgosz-kehely, aminek a színe a megvilágítás módjától függ. A római eredetű kupa kívülről megvilágítva (reflexióban) zöld színű, míg átvilágítva (transzmisszió esetén) piros [6]. Készítői - hasonlóan a későbbi gótikus templomok rózsaaablakainak színes üvegeit készítő mesterekhez - természetesen még nem érthették a jelenség okát, tapasztalat útján tanultak meg ilyen üvegeket készíteni.

Az optika úttörői között az egyik első Newton volt, aki leírta a fehér fény diszperzióját [7]. Miután Michael Faraday rájött, hogy a fény és az elektromágneses jelenségek kapcsolatban állnak, 1985-ben James Clerk Maxwell már a fényt, mint elektromágneses hullámot írta le [8],¹ majd kétkötetes műben részletezte az elektromosság és mágnesesség természetét [9], [10]. Maxwell eredetileg 20 parciális differenciálegyenletben foglalta össze a jelenségek kört, amit Oliver Heaviside redukált le 4 egyenletre, ezzel megalkotva a Maxwell-egyenletek ma is használt alakját [11], [12].

¹Maxwell fő eredménye az volt, hogy bevezette az eltolási áramot, ezzel kiegészítve Ampère törvényét.

A kolloidok fényszórását John Tyndall [13] írta le, ezen a jelenségen alapul Zsigmondy Richárd és Henry Siedentopf ultramikroszkópja, amivel nm-es részecskékről szóródó fény is érzékelhető.² A fény hullámhosszánál sokkal kisebb szórócentrumokra Rayleigh adta meg a fényszórás alakját, ezzel megmagyarázva az ég kék színét. Az előzőeknél sokkal általánosabb Gustav Mie leírása, aki tetszőleges méretű, gömb alakú részecskék szórásának pontos alakját adta meg [14].³

A felületi plazmonrezonancia első leírása Robert Woodhoz kötődik, aki 1935-ben „anomális diffrakciós rácsról” írt [15]. Wood rács segítségével fémfelületen keltett SPR-t és ezen megfigyeléseit közli. A területhez ugyancsak hozzájárult Ugo Fano aki a fény és a szabad elektronok kölcsönhatását magyarázta meg [16]. 1968-ban Otto leírta, a SPR keltés egy módját: a fényt prizmával csatolta be egy légrésen keresztül fémfelületre (Otto-elrendezés) [17]. A teljes reflexióban történő SPR keltés másik módját Kretschmann jegyezte le [18]. Az azóta róla elnevezett elrendezésében a korábbi légrés helyett a prizma aljára párologtatott fém vékonyréteget alkalmazott. Az utóbbi technika alapján a kilencvenes évekre már kereskedelmi forgalomban is kapható bioérzékelőt fejlesztettek ki Biacore néven [1], [19], [20].

Az SPR szenzoroknál is használt ligandumokkal egyszerű kolloidban lévő nanorészecskék is funkcionálizálhatóak. Ha ezek a részecskék gömbszerűek, akkor a Mie-elmélettel még a tulajdonságaik is kiszámolhatóak. Ahhoz, hogy jó minőségű érzékelőket lehessen így előállítani, azonban pár további lépésre is szükség van.

A nanotechnológia születését hagyományosan Feynman híres 1959-ben a Caltechen tartott beszédéhez szokás kapcsolni [21]. Ebben Feynman a számítástechnika és a mikroszkópia fejlődésével és végső soron az anyag atomi szinten történő manipulálásából adódó lehetőségekkel foglalkozott. Amint az közismert, a következő évtizedekben valóban robbanás következett be mind a mérés, mind a számítástechnika fejlődésében. Ennek eredményeképpen megnyílt az út a nanorendszerek tervezése és gyártása előtt. A számítógépek elterjedésével a numerikus módszerek alkalmazása is megjelent. Bár szimulációk már az informatika kezdeti időszakában is léteztek, a nanorészecskék optikai

²Attól függetlenül, hogy egyetlen részecske szórása is kivehető, természetesen a diffrakciós határ nem teszi lehetővé az egyes részecskék elkülönítését a képen.

³A Mie elméletnek egy teljes fejezetet szenteltek a későbbiekben.

modellezéséhez nagy teljesítményű számítógépek szükségesek, ezért ilyen szimulációkat csak nagyjából a 2000-es években kezdtek készíteni.

A hazai plazmonikai kutatásokat Kroó Norbert kezdte meg a Központi Fizikai Kutatóintézetben [22]. Az első témában írt cikkében – amely 1981-ből származik – az arany-vákuum határfelületen keltett SPR diszperziós relációját vizsgálta. Az azóta eltelt évtizedekben számos magyar kutató kezdett el foglalkozni a plazmonikához tartozó legkülönbözőbb részterületekkel [23]–[28].

Terjedelmi okokból a számítástechnika, a nanotechnológia és a fotonika történetéről nem írok disszertációmban, azonban a plazmonika elméleti hátterével és a jelenségkör modellezésére alkalmas szimulációs módszerekkel az irodalmi összefoglalóban foglalkozom. A szakirodalomban fellelhető szimulációs eredményekről a következőkben írok, amikor azokat a saját eredményeimmel vetem össze.

1.3.2. Kutatási eredményeim a szakirodalom tükrében

Ebben az alfejezetben a kutatásaim hátterét mutatom be, valamint azt, hogy eredményeim, hogyan illeszkednek a témában íródott más tudományos munkák közé.

Kutatásaim fő fókuszában a szimulált rendszerek tömbi törésmutató-érzékenysége és extinkciós hatáskeresztmetszet-spektruma állt. Ez önmagában meghatározza, hogy a szakirodalomban fellelhető mely eredményekkel érdemes összevetnem a saját munkámat. Számos olyan közleményt találtam, melyekben olyan, vagy hasonló nanorészecskék tulajdonságait vizsgálták szimuláció segítségével, melyeket én is, azonban ezen írások fókusza leggyakrabban mégis teljesen eltérő. Erre jó példa az a cikk, melyben mag-héj nanorészecskéket, prizmákat⁴ és kockákat is vizsgálnak⁵. A hivatkozott munkában azonban a részecskékkel elérhető fototermikus hatással foglalkoznak, azzal pedig nem, hogy a részecskék mennyire érzékenyek a külső dielektromos környezetre [29].

Témavezetőimmel együtt publikált első közleményeinkhez (Ag, Au) nanokocka-párok szimulációjával elért eredményeimmel járultam hozzá [K3], [C4]. Mint a későbbi csatolt részecskéket tárgyaló cikkek esetében is, az érzékenységet távolság/(átmérő vagy élhossz) függvényében ábrázoltuk. Ezt a plazmon-vonalzó

⁴Itt lemezként és nem prizmaként hivatkoznak rá, de hasonló alakú részecskéről van szó.

⁵Továbbá rudakat és az ötvözés hatását is.

egyenlet indokolja, amit arany korongok vizsgálatával és szimulációjával fedeztek fel [30]. Az állítás szerint a plazmonikusan csatolt részecskénél a csúcs eltolódása⁶ a távolság/átmérő arányában megközelítőleg exponenciálisan csökken [30]. Ebből kiindulva vezette be Bonyár Attila az erősítési-tényezőt (EF), ami egy csatolt részecskepár és hasonló, de egyedi részecske érzékenységének arányát adja meg [C4]. Ez a módszer egyénileg közölt cikkeiben és MTA doktori értekezésében⁷ is hangsúlyos szerepet kapott [31], [32]. Hozzám hasonlóan csatolt kocka-struktúrákat mások is vizsgáltak már szimulációval, azonban a méret és a távolság/élhossz együttes hatását nem [33]–[35]. [K3]-hoz hasonlóan szintén 2016-os - így számomra csak később megismert - cikkből az is kiderül, hogy ha a plazmonikus csatolás nem oldallap, hanem él mentén történik, a részecskerendszer még érzékenyebb lesz [33].

A további publikációimban már első szerzőként szereplek. Ezen közlemények közül az első csoportba tartoznak, melyekben egyedi mag-héj részecskéket [C1], [K2], valamint amiben a részecskék formájának szerepét is vizsgáltam [K1]. A részecskék formájának hatásával is sokan foglalkoztak korábban. Páran a méret és anyag együttes hatásával együtt is tanulmányozták a témát [36], [37]. A témában írt konferencia-közleményekben azonban arra is kitérek, hogy inkább a részecske formájával, vagy mag-héj részecskék alkalmazásával célszerű javítani az érzékenységen [K1]. A mag-héj (arany-ezüst, ezüst-arany) gömbök érzékenységét is vizsgálták már korábban [38]–[43]. A hivatkozott cikkeknel azonban kiterjedtebb elemzést végeztem: A mag méretének és a héj vastagságának együttes szerepét is vizsgáltam, valamint mind az Ag@Au, mind az Au@Ag összetételek esetét elemeztem. Cikkemben a mag-héj síkon jelenítettem meg az elérhető érzékenységet. Ezen felül az extinkciós spektrumokat külön elemeztem, valamint kitértem a sík csúcstípusok szerinti felosztására is [C1].

A következő kutatásom témája az Ag@Au, Au@Ag mag-héj részecskepárok tulajdonságainak elemzése volt [C2]. Ezen munkám során nagyban támaszkodtam az előzőleg publikált eredményeimre - ez [C1] folytatásának, részecskepárokra történő kiterjesztésének is tekinthető. Itt szintén sok mintavételi pontban a méret és a távolság/(teljes átmérő) függvényében végeztem el a vizsgálatokat. Ezen témában is találtam közleményeket a szakirodalomban, de ezek az eredmények csak

⁶És ezzel együtt az érzékenység is.

⁷A közös témáinkhoz adott egyéni hozzájárulásaink nagy részben innen is visszakereshetőek.

az Ag@Au összetételű részecskékhez kötődnek és kevesebb, illetve más paraméterek függvényében vizsgálják az eredményeket. Az egyik cikkben pl. egymásól csak maximum 2 nm-re lévő részecskéket vizsgáltak és inkább a negatív távolságokra (átlapoló részecskére) koncentráltak [44], míg a másik esetben a nem gömbszerű (ellipszoid), illetve gömbszerű részecskék közötti összehasonlításon volt a hangsúly [45].⁸

A disszertációhoz kapcsolódó utolsó cikkben prizma alakú ezüst nanorészecskét vizsgáltam [C3]. Ezt a kutatást nemzetközi együttműködésben végeztem, így kaptam mérési adatokat is, amiket összevettem a szimulációim eredményeivel. Véleményem szerint legértékesebb eredményeim is ehhez a cikkhez kötődnek. Azon kívül, hogy a részecske geometriai paramétereinek függvényében vizsgáltam a spektrumot és az érzékenységet, az elforgatások, a dielektrikum héj és a részecskék méreteloszlásának hatását is elemeztem. Más munkákban, ahol ezüst prizmák szimulációjáról is írnak, nem végeztek ilyen elemzéseket [26], [46]–[48].

1.3.3. A plazmonikai szimulációk lehetséges jövőbeli irányai

A napjainkban jellemző plazmonikai szimulációkon számos téren lehetséges javítani. A kutatások jövőbeli irányáról teljesen biztosat nem lehet mondani, pár lehetőség azonban körvonalazódik.

A számítástechnika további fejlődése, valószínűleg a korábbiakhoz hasonló szimulációk felgyorsítása mellett eddig nem elérhető részletességű, új típusú szimulációk elvégzésére is lehetőséget ad majd. Valószínűsítem, hogy a GPU-k aránytalanul gyors fejlődése azt okozza majd, hogy az elektrodinamikai szimulációk is egyre kevésbé fognak a processzorra támaszkodni és egyre jobban teret fognak nyerni a videokártyán futó szimulációk. Ez különösen a jól párhuzamosítható problémák futásidején fog csökkenteni.

A szimulációk kiértékelésének javítására sok lehetőség ígérkezik. A szenzorok érzékelési képességének leírására használt hagyományos mennyiségek a csúcs eltolódását leíró RIS és FOM⁹ [3]. Sajnos ezek nem minden esetben kifejezőek,

⁸A [C2] cikk a bírálók kéréseinek köszönhetően egy több témára kiterjedő gazdag függelékkel is kiegészült. Ennek első részében arról írok, hogy mennyire kevésbé módosítják a kért korrekciók a szimulációk eredményeit, míg a második részében azt mutatom be, hogy sok esetben teljesen téves eredményt kapnék a szimuláció helyett egy egyszerűbb analitikus modellt használva.

⁹Az érzékenység elosztva a csúcs szélességével.

ez sokszor okozott problémát a saját kutatásom során is. Az elmúlt években terjedni kezdett az inflexiós pontra vonatkoztatott érzékenység használata [49], [50]. Ez a módszer a dipól csúcs hosszú hullámhosszak felőli inflexiós pontjának eltolódását vizsgálja, ami a szerzők szerint jobb érzékelést tesz lehetővé. Ezen felül a kiértékelést is egyszerűsíti és egyértelműsíti, mert nem okoznak problémát a sokcsúcsos spektrumok összeolvadó csúcsai. Véleményem szerint nagyon hasznos lenne megvizsgálni, hogy egy a valós mérésekre jellemző zajos spektrumon az érzékenység milyen definícióját célszerű választani. Érdemes lenne ezt az akár új definíciót rendszeresíteni a szimulációk kiértékelésénél is.¹⁰

A tömbi törésmutatók megváltozásával számolni az érzékenység modellezésénél egyszerű, de nem minden esetben a megfelelő választás. Molekuláris érzékenység modellezéséhez feltételezhetjük, hogy a kimutatni kívánt anyag vékony réteggént van jelen a részecske körül [51]. Az is előfordulhat, hogy a célmolekula még csak nem is veszi körbe a részecskét, hanem csak egy adott helyen kötődik hozzá. Az ilyen és hasonló rendszerek szintén modellezhetőek [52].

A szimulációk javításának legegyszerűbben megvalósítható módszere, ha a részecskék anyagát leíró, bemenő adatként kezelt frekvenciafüggő törésmutató-táblázaton javítunk.¹¹ Röviden csak annyit jegyeznek meg, hogy egy pontosabb táblázat rendkívül fontos a végeredmény szempontjából. Ilyen táblázatok felvételének legcélravezetőbb módszere, ha vékonyrétegeken végezzünk ellipszometriai méréseket [53].¹²

Úgy vélem a jövőben egyre gyakrabban előtérbe fog kerülni a szimulációk pontosságának javítása érdekében a nanorészecskék méreteloszlása és a lehetőségek ennek figyelembevételére [54], [C3].¹³

Sok paraméter függvényében keresett optimum esetén hasznos lehet gépi tanuláson alapuló módszereket alkalmazni. Ezzel az eszközzel élve megfelelő mennyiségű és minőségű betáplált adat feldolgozása után előre jelezhető például egy spektrum alakja eddig nem vizsgált paraméterértékek mellett is [55]. A jövőben valószínűleg

¹⁰Ilyen vizsgálatot szimulált adatokon is lehetne végezni úgy, hogy az eredményekre fehér zajt keverünk.

¹¹Ezen táblázatokról a későbbiekben bővebben szót ejtek.

¹²Jó gyakorlat lehet több szerző törésmutató-táblázatából adódó szimulációs eredményeket összevetni egymással.

¹³A saját kutatásom során is igyekeztem kiemelni ennek jelentőségét, ezért bukkan fel a téma a disszertáció több pontján is.

egyre többen fognak ezzel a lehetőséggel élni főleg sokdimenziós paraméterter vizsgálatokor.

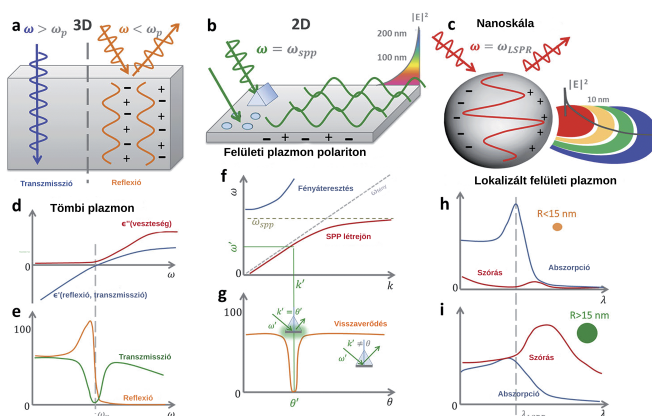
A hagyományos plazmonikai szimulációk során általában nagyvonalúan eltekintünk a kvantummechanikai effektusoktól és ez a legtöbbször nem okoz nagyobb hibát. Azonban pár esetben ez nem tehető meg jelentősebb következmények nélkül. Szerencsére pár gyakori problémára létezik korrekció. Példa ilyen esetre, amikor az elektronok átlagos szabad úthossza a kicsi részecskék, vagy vékony héjak miatt módosul. Az átlagos szabad úthossz befolyásolja az anyag permittivitását, így a szimuláció eredményét is. Gömbszerű részecskékénél¹⁴ létezik korrekció a hiba javítására [56], [57], [C2]. Másik példa kvantummechanikai korrekcióra, ha a nanorészecskék nm-nél kisebb távolságra vannak egymástól ezért az elektronok alagúteffektussal átjuthatnak egyikről a másikra. Ennek figyelembevételére szintén létezik lehetőség [58]. Eddig csak speciális esetekben szükséges javításokról beszéltem, azonban a szimulációs módszerek területén ennél általánosabb javítás is lehetséges. Újabb kutatások szerint a Maxwell-egyenletek határfeltételei, amik makroszkopikus esetben tökéletesen működnek, nanoskálán módosulnak [59], [60]. Az új, módosított határfeltételek sajnos nem alkalmazhatóak egy egyszerű korrekcióként, hanem a differenciálegyenleteket megoldó algoritmusok mélyebb, érdemi részét érintik. Úgy gondolom a jövőben ezen módosított határfeltételeket alkalmazó szimulációk fognak előtérbe kerülni, amelyek a korábbiaknál is jobban tudják majd előrejelezni egy vizsgált struktúra optikai tulajdonságait.

¹⁴Ebbe a kategóriába a mag-héj részecskék is beletartoznak.

2. Irodalmi áttekintés

2.1. Plazmonok

Megfelelő gerjesztés alkalmazásával a fémek vezetési elektronjai kollektív oszcillációra bírhatóak. A vezetési elektronok szabadelektron-gázként viselkednek, akárcsak a gázok ionizációjakor létrejövő plazma, ezért mindkét jelenség matematikailag hasonlóan kezelhető [61]. Ez a hasonlóság vezetett arra, hogy ezen kollektív rezgéseket plazmaszcillációnak nevezték el. Kvantummechanika alapján plazmonnak olyan kvázirészecskét nevezünk, ami a plazmaszcilláció kvantumaként értelmezhető. A szakirodalomban a plazmonok három típusát különböztetik meg, melyet az 1. ábra illusztrál [2]:



1. ábra: A plazmonrezonancia különböző típusai: a: tömbi, b: felületi, c: lokalizált felületi [2].

2.1.1. Térfogati, vagy tömbi plazmon

Az első típusba tartoznak a térfogati plazmonok, melyeket Langmuir-hullámoknak is neveznek (1. ábra a).¹⁵ Térfogati plazmonok létrehozhatóak fémtömbökben rugalmatlan elektronszórás segítségével [62]. A Langmuir-hullámok azonban longitudinális elektronsűrűség-hullámok, ezért ezek nem csatolódnak transzverzális elektromágneses mezőkhöz, aminek az a következménye, hogy ez a

¹⁵ Az 1. ábra d és e része a „Fémek dielektromos függvénye” című fejezet alapján értelmezhető.

típus nem gerjeszthető elektromágneses sugárzással [63]. Szabadelektron-gázban a térfogati plazmon frekvenciája megegyezik a plazmafrekvenciával, melynek értéke:

$$\omega_p = \sqrt{\frac{n_e e^2}{\epsilon_0 m}} \quad (1)$$

Ahol n_e az elektrongáz sűrűsége, e az elemi töltés, m -mel pedig az elektron effektív tömegét jelöltem. ω_p az adott fémre jellemző állandó.

2.1.2. Felületi plazmon

Felületi plazmonrezonancia fém-dielektrikum határfelületeken kelthető. A térfogati típussal ellentétben, felületi plazmonok (SP) p-polarizált fény segítségével is létrehozhatóak.¹⁶ ¹⁷ A felületi plazmonhoz mindig kapcsolódik a fém-dielektrikum felület mentén haladó elektromágneses hullám, ami egy újabb kvázirészecskét eredményez: a felületi plazmon polaritont (1. ábra b). A kialakuló elektromos mező a határfelülettől távolodva exponenciálisan lecseng, ezért ezt evanescens térnek is nevezik (1. ábra b). Az evanescens tér karakterisztikus hossza SPR-nél a száz nm-es nagyságrendbe esik [64].

2.1.2.1. Felületi plazmonok gerjesztése Az SPR keletkezésének feltételei diszperziós relációjának vizsgálatával érthetőek. A diszperziós reláció egy hullám $k = |\mathbf{k}| = \frac{2\pi}{\lambda}$ hullámzáma,¹⁸ valamint ω körfrekvenciája között fennálló összefüggést adja meg,¹⁹ ami a legkülönfélébb hullámjelenségek leírásakor rendkívüli fontosságú.

A 2. ábrán különböző típusú hullámok diszperziós relációi láthatóak. A különböző hullámok akkor csatolódnak, ha a diszperziós függvényeik metszik egymást, vagyis ha fényvel szeretnénk gerjeszteni a plazmonrezonanciát, akkor feladatunk,

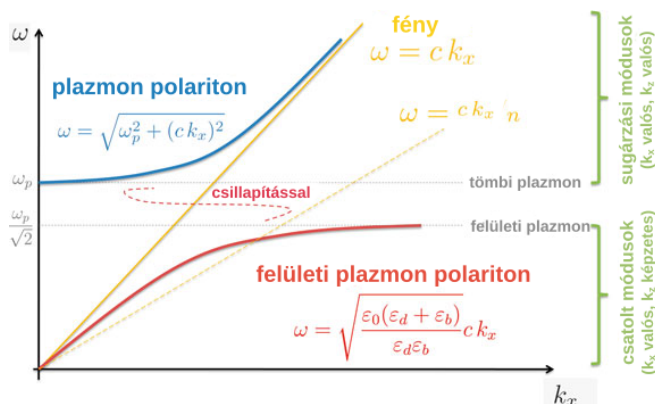
¹⁶Vagyis olyan fényvel, melyben az elektromos térerősségvektor párhuzamos a beesési síkra, amit a beesés vektora és felület normálvektora határoz meg.

¹⁷Az egyszerű megvilágítás mellett egyéb trükkre is szükség van, amit a következő alfejezetben részletezek.

¹⁸Tehát a diszperziós relációból egyszerűen kifejezhető a hullámhossz (λ) és a körfrekvencia közötti kapcsolat is.

¹⁹Ez értelemszerűen úgy is, hogy a hullám térbeli és időbeli frekvenciája közötti kapcsolatot vizsgáljuk.

²¹ k_x a hullámvektor felületre párhuzamos komponense.



2. ábra: Térfogati plazmon, felületi plazmon, valamint különböző közegekben terjedő fény diszperziós relációja [5] ²¹.

hogy a fény egyszerű – az ábrán egyenesként megjelenő diszperziós relációját metszésbe hozzuk a megfelelő plazmonéval. A 2. ábrából az is kiolvasható, hogy felületi plazmon esetén a metszéspont azon közeg törésmutatójának növelésével hozható létre, melyben a fény terjed. A dielektrikum-közeg törésmutatója azonban nem lehet a vákuumbeli $n = 1$ értéknél kisebb, így a tömbi plazmonoknál – mint már korábban említettem – ez a feltétel nem teljesíthető.

Az ω körfrekvenciájú foton hullámszáma vákuumban:

$$k_x^{foton} = \frac{\omega}{c} = \frac{|\mathbf{p}^{foton}|}{\hbar} \quad (2)$$

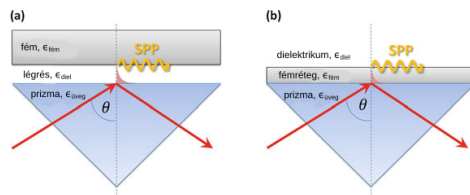
c a fény sebességet vákuumban, \mathbf{p}^{foton} a foton impulzusát, \hbar a redukált Planck-állandót jelöli.

Adott k_x^{foton} hullámszámú fény esetén a metszéspont létrehozásához használhatunk prizmat, ekkor a beesési szöggel és a prizma $n_{prizma} = \sqrt{\epsilon_r \mu_r} \approx \sqrt{\epsilon_r}$ törésmutatójának megválasztásával a következőképpen hangolhatjuk k_x -et:

$$k_x^{foton} = n_{prizma} k_x^{foton} \sin(\theta) \quad (3)$$

Egy problémát, azonban még mindig meg kell oldani: a fény diszperziós relációját

befolyásoltuk a magas törésmutatójú anyag (prizma) alkalmazásával, de ha a prizmat közvetlenül a fémmre helyezzük, akkor a felületi plazmon képletében is módosul a dielektrikum anyagi jellemzője, így a metszéspont ismét nem jöhet létre. A probléma megoldására több megoldás is született:



3. ábra: SPR gerjesztése prizmák segítségével: Otto-elrendezés és Kretschmann-elrendezés [5].

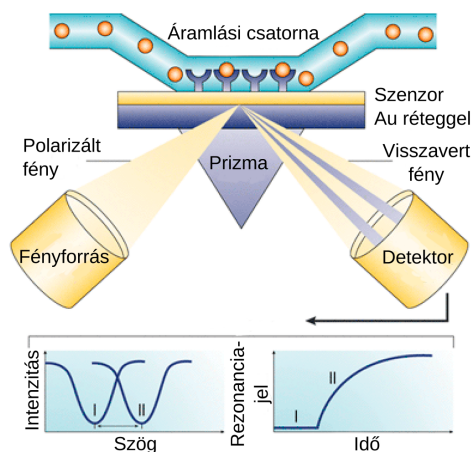
Az egyik lehetőség az Otto-konfiguráció, amikor a tömbi fém és a prizma között légrés található (3. ábra a). Teljes reflexióban a prizmán a levegő-légrés határfelületen evanescens hullámok jönnek létre, ami a légrés-fém határfelületen képes létrehozni felületi plazmonokat. Ehhez azonban szükséges, hogy a prizma határfelületén kialakuló evanescens tér hatása elérje a fémfelszínt, vagyis a résnak megfelelően kicsinek (μm) kell lennie.

A második módszer lényege, hogy a prizma aljára pár tíz nm vastagságban visznek fel fémréteget, ennek hatására kialakul a felületi plazmonok keltéséhez alkalmas új, külső határfelület, ami elég közel van a prizmahoz ahhoz, hogy az evanescens tér még átérjen a vékonyréteg másik felére és ott SPR-t hozzon létre (3. ábra b). A felületi plazmonok keltésének ezen módszerét Kretschmann-konfigurációnak nevezzük [65].

Egy harmadik megoldás is létezik SPR létrehozására. Ennek lényege, hogy a fémfelület anyagában rácsstruktúrát alakítanak ki nanométeres mérettartományban. Ennek a módszernek előnye, hogy nincs szükség prizmára, azonban a mintázat megbízható és költséghatékony kialakítása nehézségekbe ütközhet.

Az SPR-en alapuló módszerek közül biológiai szenzorokhoz a Kretschmann-konfigurációt használják a leggyakrabban. Ennek működési elvét a 4. ábrán mutatom be és alább részletezem:²²

²²A bevezetőmben is ezt a módszert hasonlítottam össze az LSPR-alapú szenzorokkal.



4. ábra: Példa az SPR-jelenségen alapuló szenzorra (Kretschmann-elrendezés) [66].

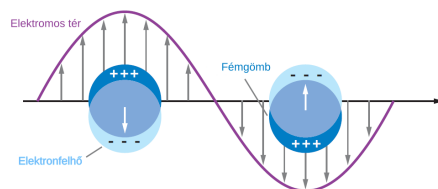
Kretschmann-elrendezésnél a plazmonrezonancia létrejöttére a visszavert fény intenzitásából következtethetünk, mivel az SPR gerjesztésére fordított energia hiányzik a visszatükrözött fényből. A megvilágítás szögét állítva megkereshető a rezonancia feltételeinek megfelelő beállítás. A módszer alkalmas bekötődési reakciók érzékelésére, ugyanis a fémréteg feletti lokális törésmutatóváltozás – amit a bekötődés okoz – kihat a felületi plazmon diszperziós relációjára, vagyis megváltoztatja a rezonanciához tartozó megvilágítási szöveget is.

2.1.3. Lokalizált felületi plazmon (részecskeplazmon)

Amikor a plazmonrezonancia fém nanorészecskén jön létre, a plazmonok a nanorészecskéhez kötve jelennek meg (5. ábra), így nem tapasztalható olyan haladó SPP hullám, mint amit az SPR jellemzésénél láthattunk. LSPR-nél a rezonancia feltételeinek megteremtéséhez nem szükséges prizmat, vagy egyéb trükköt alkalmazni, de azt nem lehet az SPR-hez hasonlóan egyszerűen egy képletben kifejezni. Részecskeplazmonoknál a rezonancia létrejötte a részecske geometriai jellemzőitől is függ, sőt a környező részecskék és a dielektromos környezet²³ is befolyásolják. Eltérés tapasztalható a két típus között az evanescens tér ka-

²³Ez utóbbi SPR-nél is igaz.

rakterisztikus hossza tekintetében is: LSPR-nél ez sokkal rövidebb, mint SPR esetében (1. ábra c). Részecskeplazmonoknál a térerősség a részecskétől csak maximum pár tíz nm-re eltávolodva jelentős [64].²⁴ Ez a különbség azért lényeges, mert az LSPR-alapú szenzorok egyik előnye az SPR-alapú technológiához képest, hogy ezeknél a mérésben nem okoznak zajt a kimutatni kívánt reakcióhoz nem kapcsolódó, a fémfelülettől akár pár száz nm-re történő törésmutató-fluktuációk.



5. ábra: Illusztráció: a külső elektromos tér LSPR-t kelt nanorészecskéken [67].

Kutatásomban fém nanorészecskék szimulációjával foglalkoztam, melyek optikai tulajdonságait az LSPR-jelenség alakítja, amiről a következő fejezetben írok.

2.1.3.1. Optikai jelenségek nanorészecskéken A fém nanorészecske megvilágításával létrehozott LSPR végül legerjesztődik. Az energia, ami a megvilágító fény fotonjaiból létrehozta a lokalizált felületi plazmont fordítódhat az eredetivel megegyező energiájú foton kisugárzására – ilyenkor rugalmas szóródás történik. Azonban egy másik folyamat, az abszorpció is lejátszódhat – ilyenkor a rezgő elektronok energiája ütközéseken keresztül végül hővé alakul. Ha a mindkét módon történt veszteséget együtt szeretnénk kezelni, extinkcióról (kioltásról) beszélünk [68].

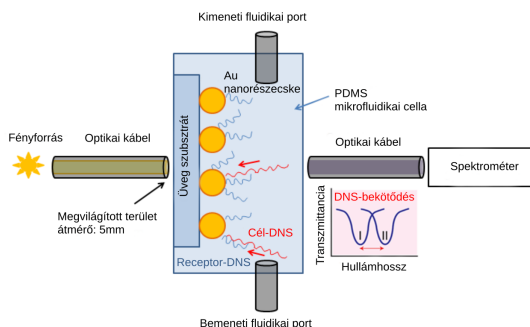
A szóban forgó jelenségek leírására alkalmasak az optikai hatáskeresztmetszetek, amiket érdemes egy egyszerű makroszkopikus példával szemléltetni: Képzeljünk el egy teljesen koherens lézert, aminek sugárzási teljesítménye Φ_e^0 és egy A területű teljesen homogén nyalábot bocsát ki, amin belül a besugárzott teljesítmény $E_e = \Phi_e^0/A$. Ha a nyaláb útjába teszünk egy annál kisebb átlátszatlan objektumot, majd attól távol ismét megmérjük a fény teljesítményét, a különbségből kiszámolható a teljesítmény vesztesége: Φ_e^{veszt} . A példa alapján az objektum

²⁴Ezért kapta a jelenség az elnevezésében a lokalizált jelzőt.

extinkciós hatáskeresztmetszete az a felület, amit kitakar. A veszteségben az a rész is szerepel, ami szóródott és az is, ami a fény útjában lévő tárgyat felmelegíti.

$$\sigma_{ext}(\omega) = \sigma_{szór}(\omega) + \sigma_{absz}(\omega) = A \frac{\Phi_e^{veszt}}{\Phi_e^0} = \frac{\Phi_e^{veszt}}{E_e} \quad (4)$$

Ezzel az egyszerű példával azt szemléltettem, hogy a hatáskeresztmetszetek felület dimenziójú mennyiségek, melyek alkalmasak arra, hogy a különféle veszteségeket jellemezzék. A továbbiakban azonban nanorészecskék optikai tulajdonságait fogom a hatáskeresztmetszetek segítségével leírni. A makroszkopikus példától ebben az esetben drasztikusan eltér, hogy a hatáskeresztmetszet a részecske megvilágított felületénél sokkal nagyobb is lehet [69]. A szemléletes példán szintén nehezen érzékeltethető a hatáskeresztmetszetek függése a megvilágító fény frekvenciájától, ami szintén rendkívül fontos nanorendszereknél.



6. ábra: Példa nanorészecskéken alapuló, LSPR-elven működő szenzorra [70].

Nanorészecskék hatáskeresztmetszetét tanulmányozva a fény hullámhosszának függvényében jellegzetes spektrum alakul ki a rezonancia helyén csúccsal. Ez lehetővé teszi az LSPR-jelenség felhasználását érzékelőknél, ugyanis a csúcs helyét a spektrumon a részecske környezetének törésmutatója is befolyásolja (6. ábra).²⁵

²⁵Később a módszertan fejezetben részletesebben kifejtem az érzékenység mérését.

2.2. Fémek dielektromos függvénye

Az elméleti fejezetek sorrendjének megválasztásakor arra törekedtem, hogy először a fő témáról a plazmonrezonanciáról adjak egy nem túl részletes, de átfogó képet, a fennmaradó kérdéseket később tisztázzam. Ezért annak ellenére, hogy a fémek elektromos vezetéseinek elemzése által juthatunk el a plazmonrezonancia értelmezéséig, az előbbire eddig csak utaltam, részletesen ebben a fejezetben írok a fémek permittivitásáról és az azok leírására használt modellekről.

2.2.1. Drude-modell

Az elektromos vezetés első leírása Drude nevéhez kötődik. Klasszikus modelljének kiindulópontja, a szabad és független elektron-közelítés. Tehát azt feltételezi, hogy az elektronok a fémekben sem az ionháttérrel (szabad), sem egymással nem hatnak kölcsön (független). Az elektronokat időben periodikus elektromos térrel gerjesztjük²⁶: $\mathbf{E}(t) = \mathbf{E}_0 e^{-i\omega t}$. A gerjesztés hatására az elektronok is oszcillációba kezdenek, azonban a modell feltételez egy ebben a kezdeti leírásban közelebbről nem meghatározott valamilyen ütközés általi γ csillapítást is. Ezen feltételezésekkel egy elektron mozgását az alábbi mozgás-egyenlettel írhatjuk le [69]²⁷:

$$m\ddot{\mathbf{r}} + m\gamma\dot{\mathbf{r}} = -e\mathbf{E} \quad (5)$$

A mozgásegyenlet megoldása felírható a következőképpen:

$$\mathbf{r}(t) = \frac{e}{m(\omega^2 + i\gamma\omega)} \mathbf{E}(t) \quad (6)$$

Ha az elektronok kitérése elég kicsi, nem vétünk nagy hibát, ha az átlagos elektromos térrel és az ehhez tartozó kitéréssel számolunk tovább. Bevezetjük továbbá n_V -t, ami a szabadelektronok sűrűsége a fémekben. Így a polarizáció makroszkopikusan: $\mathbf{P} = -n_V e \mathbf{r}$. A polarizációt tehát kifejezhetjük a következő módon:

²⁶ ω a gerjesztés körfrekvenciája.

²⁷ m egy elektron effektív tömege, \mathbf{r} a kitérése, e az elemi töltés.

$$\mathbf{P} = -\frac{n_V e^2}{m(\omega^2 + i\gamma\omega)} \mathbf{E} \quad (7)$$

Elektromos eltolódásvektort (\mathbf{D} -t), mind a polarizációval, mind a relatív permittivitással kifejezhetjük:

$$\mathbf{D} = \epsilon_0 \epsilon_r \mathbf{E} = \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P} = \epsilon_0 \left(1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega} \right) \mathbf{E} \quad (8)$$

Az előző képlet egyszerűbb formájához felhasználtuk a szabadelektron-gáz plazmafrekvenciájának képletét is (1. képlet).²⁸

A frekvenciafüggő relatív permittivitás értéke kiolvasható az eltolódásvektorra kapott egyenletből:

$$\epsilon_r(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega} \quad (9)$$

A permittivitást tehát egy komplex mennyiséggel tudjuk kifejezni. A további vizsgálathoz érdemes a valós és a képzetes részt szétválasztani. Ebben a lépésben γ csillapítási frekvencia helyett bevezettem a $\tau = \frac{1}{\gamma}$ -t, ami az ütközések között eltelt karakterisztikus időt adja meg:

$$\epsilon_r(\omega) = \epsilon_{\mathcal{R}} + i\epsilon_{\mathcal{I}} = 1 - \frac{\omega_p^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2} + i \frac{\omega_p^2 \tau}{\omega(1 + \omega^2 \tau^2)} \quad (10)$$

Ha a csillapítás elhanyagolható, vagyis $\omega\tau \gg 1$, akkor a permittivitásnak csak a valós része marad meg.

$$\epsilon_r(\omega) \approx 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \quad (11)$$

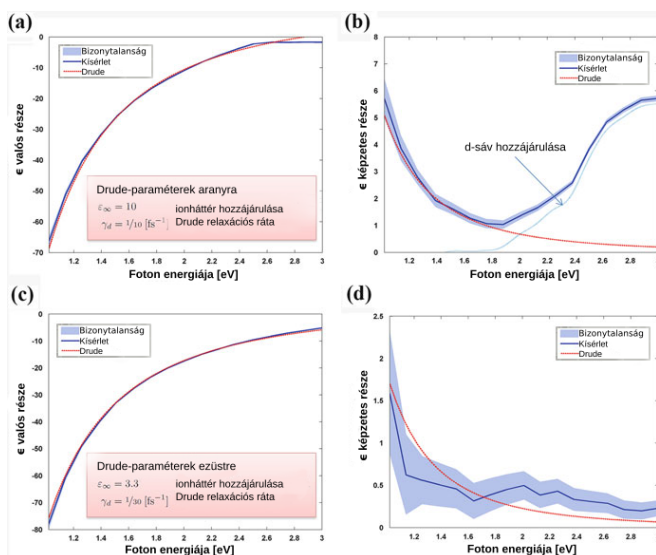
Ezen eredményből kiolvasható, hogy a plazmafrekvencia értéke, ami az adott fémre jellemző konstans, döntően meghatározza annak viselkedését. A 11. képlet alapján: plazmafrekvencia alatti gerjesztés esetén a permittivitás negatív, míg

²⁸Más néven: Langmuir-frekvencia

felette pozitív. Előbbi megmagyarázza az egyszerű megfigyelést, hogy a legtöbb fém a látható fényt visszaveri, vagyis csillog. A Drude-modell legjobban az alkáli fémek viselkedését írja le, melyeknél kísérleti tapasztalat, hogy bizonyos frekvencia feletti sugárzás esetén átlátszóak.²⁹ Ezt a viselkedést a plazmafrekvencia felett pozitívvá váló permittivitás magyarázza.

2.2.2. Lorentz–Drude-modell

A Drude-modell egyszerűsége ellenére bizonyos esetekben jól leírja a fémek viselkedését. Mért permittivitás-adatokkal összehasonlítva azonban látszik, hogy attól is függően, hogy milyen fémeket vizsgálunk főleg a képzetes részben és nagy energiáknál jelentős eltérés tapasztalható a mért és a modell alapján becslött értékek között (7. ábra).



7. ábra: Arany és ezüst permittivitása a gerjesztő fotonok energiájának függvényében (valós és imaginárius rész): a Drude-modell szerinti és kísérleti értékek összehasonlítása [5].

Az eltérés oka, hogy nagyobb energiáknál a Fermi-szint közelében lévő elekt-

²⁹Ez tipikusan az UV tartományra esik.

ronok a vezetési sávba juthatnak.³⁰ A Drude-modell ezekkel az elektronokkal nem számol, annak első kiegészítése a Lorentz–Drude-modell viszont igen. A permittivitás kifejezésében az eddigi szabad tag mellé a kötött elektronokból származó járulék is kerül: $\epsilon = \epsilon_{szab} + \epsilon_{köt}$. A kötött elektronokra érvényes mozgásegyenlet, azonban más, mint a szabadokra vonatkozó a megkötöttség tényét legegyszerűbben egy rugós rendszer rugóállandójához hasonló (K_k) taggal lehet becsempészni az egyenletekbe.

$$m\ddot{\mathbf{r}} + m\gamma_k\dot{\mathbf{r}} + K_k\mathbf{r} = -e\mathbf{E} \quad (12)$$

Az új mozgásegyenletben szereplő indexek arra a sávra utalnak, ahonnan az elektron származik. A kötött elektronoknál a származási sávtól nem csak a rugóállandó értéke, hanem a disszipációt adó γ_k is függ.

A permittivitás javított egyenlete tartalmaz egy összegzést az összes k sávra, ahonnan elektron juthat a vezetési sávba [69].

$$\epsilon_r(\omega) = \epsilon_{r,Drude} + \sum_k \frac{f_k\omega_k^2}{\omega_k^2 - \omega^2 - i\gamma_k\omega} \quad (13)$$

A Lorentz–Drude-modellel kapott végeredmény már sokkal jobban megfelel a méréseknek.

A Drude-modellnek további kiegészítései is születtek, ezek közül a legfontosabb, már kvantummechanikai megfontolásokat is tartalmazó kiegészítés Sommerfeld nevéhez kötődik. Ennek legfőbb újítása, hogy az elektron-állapotok sűrűségét Fermi-Dirac eloszlással vette figyelembe.

2.2.3. Mérések és táblázatok

A fémek dielektromos függvénye bár jól közelíthető az előzőekben tárgyalt elméletekkel, jobb eredmény érhető el empirikus adatok használatával. A szakirodalomban általában nem a fémek frekvenciafüggő permittivitását, hanem azok komplex törésmutatóját szokás megadni, ami két tagból áll: a megszokott disz-

³⁰Ha a foton energiája meghaladja a tiltott sáv szélességét.

perziós tagon kívül, ami a valós részt adja, tartalmaz egy képzetes veszteség tagot is.³¹

$$\tilde{n}(\omega) = n(\omega) + i\kappa(\omega) \quad (14)$$

Ha a mágneses permeabilitást $\mu = 1$ -nek tételzzük fel, akkor a permittivitás a következőképpen kapható meg a komplex törésmutatóból:

$$\begin{aligned} \epsilon_{\mathcal{R}} &= n^2 - \kappa^2 \\ \epsilon_{\mathcal{I}} &= 2n\kappa \end{aligned} \quad (15)$$

A nanorészecskék optikai tulajdonságainak szimulációjakor az eredményt jelentősen befolyásolja, hogy milyen frekvenciafüggő permittivitás értékeket használunk, ezért pár ábrán összevetem a fellehető irodalmi adatokat.

A korábbi szimulációimban Johnson és Christy [71], a későbbiekben Mc Peak [72] táblázatait használtam, ezért ezek a disszertációm szempontjából nagyobb jelentőségűek a többi adatnál.

Mindkét cikkben az arany és az ezüst törésmutatóját is vizsgálták, azonban nem ők az egyetlenek: Edward D. Palik [73], Babar és Weaver [74] és Rioux [75] is publikált adatokat mindkét fémre.^{32 33}

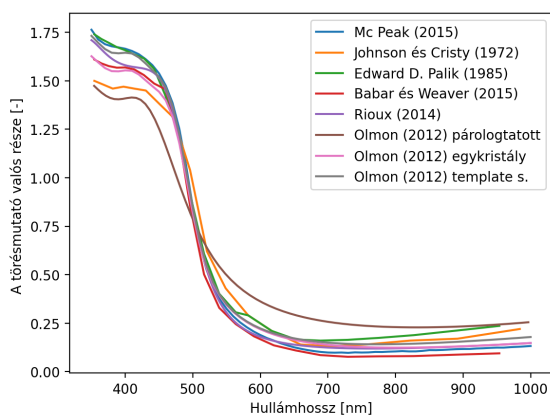
2.2.3.1. Arany Az előbb említett szerzőkön kívül az arany törésmutatójának bemutatásához Olmon [77] adatait is felhasználtam, aki több különböző módszerrel előállított, így más-más kristályszerkezetű aranyréteget is megvizsgált mint: párologtatott, egykristály, illetve „template stripped” típusú rétegeket.

A törésmutató valós részében aragnál a különböző adatok között csak kisebb eltérések tapasztalhatóak, rövid hullámhossznál azonban a bizonytalanság némileg nagyobb, mint a spektrum más részén (8. ábra).

³¹A körfrekvencia helyett szintén praktikus okokból a továbbiakban a független változó a hullámhossz.

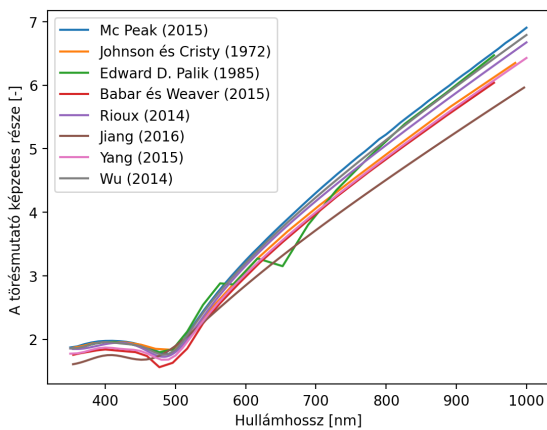
³²Utóbbi szerző arany-ezüst ötvözeteket is vizsgált.

³³Eredetileg Werner [76] adatait is felhasználtam volna az összehasonlításokhoz, azonban nála az összes többi szerző eredményeihez képest szisztematikus eltéréseket tapasztaltam.



8. ábra: Az arany törésmutatójának valós része különböző mérések szerint.

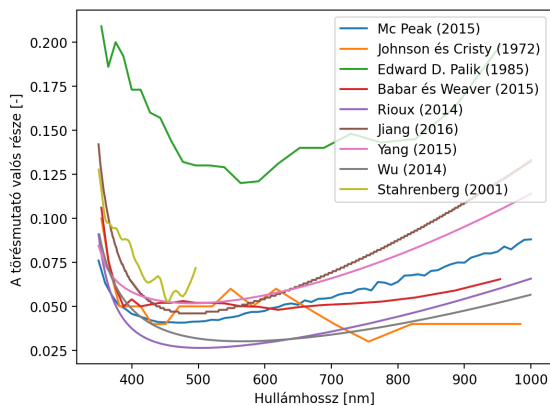
Megfigyelhető, hogy a réteg előállítási módja, kristályszerkezete befolyásolja a törésmutatót.



9. ábra: Az arany törésmutatójának képzetes része különböző mérések szerint.

Az arany törésmutatójának képzetes részében (9. ábra) a valós részhez képest is kis relatív eltérések tapasztalhatóak. Egyedül Palik [73] adataiban jelenik meg valószínűleg mérési hiba miatt némi hullámzás.

2.2.3.2. Ezüst Ezüst esetében néhány olyan szerző kísérleti eredményeit is megjelenítettem, akik aranyra nem publikáltak adatokat [78]–[80].³⁴ Az ezüst törésmutatójának valós részében nagy eltérések mutatkoznak a különböző mérési eredmények relatív értékei között (10. ábra). Ugyanakkor arra is érdemes rámutatni, hogy arany esetében (8. ábra) a teljes spektrumon sokkal magasabb törésmutató értékek mérhetőek, így ezüstnél (10. ábra) a mérések kicsi abszolút hibája is jelentős relatív eltérést okozhat a különböző szerzők adatai között.



10. ábra: Az ezüst törésmutatójának valós része különböző mérések szerint.

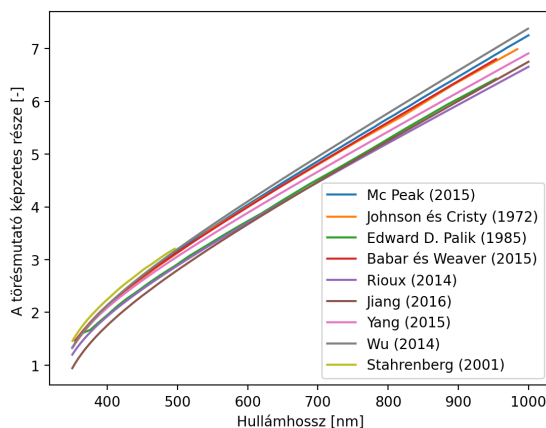
Leginkább Palik [73] eredménye tér el a többitől – valószínűsíthetően szisztematikusan hiba miatt. A többi szerző eredményei közötti különbségek sem elhanyagolhatóak azonban. Ezen különbségek miatt született az a döntés, hogy a klasszikus Johnson és Christy-féle táblázat [71] helyett a későbbi szimulációimnál már Mc Peak [72] adatait használtam.³⁵ Tapasztalataim szerint ezzel az újabb táblazattal a kísérleti adatokhoz közelebbi eredményeket lehet szimulációval elérni, különösen akkor, ha ezüst részecskék extinkciós csúcsának hullámhosszát kell meghatározni.

A képzetes rész tekintetében, ezüstnél is jó egyezés tapasztalható a különböző mérések között.³⁶ Minden szerző eredményei hasonló közel lineáris tendenciát mutatnak a hullámhossz függvényében és a különböző mért eredmények relatív

³⁴Sajnos olyan cikket viszont nem találtam, ami a kristályszerkezet hatását vizsgálja.

³⁵Johnson és Christy méréseivel kapcsolatban az is problémás, hogy főleg hosszabb hullámhosszaknál csak kevés mintavételi pontot vettek fel.

³⁶Az, hogy mekkora eltérés engedhető meg, természetesen a konkrét alkalmazástól is függ.



11. ábra: Az ezüst törésmutatójának képzetes része különböző mérések szerint.

eltérései is kisebbek, mint a valós résznél (11. ábra).

2.2.3.3. A törésmutató modellek érvényességének korlátai Az előzőekben tárgyalt törésmutatókra vonatkozó eredmények, bár vékonyrétegek vizsgálatával készültek, a tömbi fémekre vonatkoztatható eredményekkel szolgálnak. Pl. Johnson és Christy, akik 18,5 nm és 50 nm közötti vastagságú vákuumban porlasztott vékonyrétegeken történő transzmissziót és reflexiót vizsgálták, azt találták, hogy a dielektromos függvény 20 nm-es vastagság alatt eltér a vastagabb rétegekben mért értékektől [71]. Ez alapján feltételezhető, ennél kisebb nanorészecskénél is korrekcióra van szükség, nem használható a tömbi adat. A fém rétegek és részecskék véges vastagsága, mérete akkor indokolja a korrekciót, ha az elektron szabad úthossza, összemérhető a fémréteg vastagságával, vagy nanorészecske méretével [81].³⁷ A korrekció gömbi és mag-héj részecskénél egzaktul kiszámítható. Elvégzésének azonban a saját tapasztaltaim alapján a várakozásnál kisebb, nagyságrendileg csak az 1 nm-es tartományba eső részecskénél, héjvastagságoknál van valódi jelentősége.³⁸

³⁷Erről a korrekcióról már a bevezetőben is beszéltem röviden.

³⁸Vagyis olyan mérettartományban, ami kísérletileg kevésbé releváns.

2.3. Nanorészecskék optikai tulajdonságainak modelljei

2.3.1. Analitikus megoldások

Az összes tárgyalt szimulációs módszer a Maxwell-egyenletek megoldásán alapul, de mindegyik más-más trükköket alkalmaz a cél elérése érdekében.

Néhány speciális esetben azonban a probléma analitikusan is megoldható, nem szükséges numerikus számításokhoz folyamodni. Ezek közül a fény hullámhosszánál sokkal kisebb részecskék, valamint a gömb alakú részecskék optikai tulajdonságait elemzem mélyebben.

2.3.1.1. Rayleigh szórás (kváziszztatikus közelítés) Egy nanorészecske jó közelítéssel homogén elektromos mezőben helyezkedik el, ha az azt megvilágító fény hullámhosszánál sokkal kisebb.³⁹ Ilyenkor a problémát kezelhetjük az elektrosztatika eszközeivel, a Rayleigh-elmélet szerint [82]. A nanorészecske az elektromos mező hatására polarizálódik, és kis mérete miatt egyszerű dipólusként írható le. Az, hogy a dipólus dipólmomentumát (\mathbf{p}_d) mennyire változtatja meg a külső elektromos tér (\mathbf{E}) a polarizálhatósággal (α) fejezhető ki. A Clausius-Mosotti egyenlet megadja az ϵ_m -mel jellemezhető kicsi nanorészecske polarizálhatóságát, mely ϵ permittivitású közegbe van beágyazva:

$$\alpha = \frac{|\mathbf{p}_d|}{|\mathbf{E}|} = \epsilon_0 3V \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \quad (16)$$

Itt bevezettem a $\epsilon = \frac{\epsilon_m}{\epsilon}$ ⁴⁰, a részecske térfogatára pedig a V jelölést, valamint ϵ_0 vákuumpermeabilitást. ϵ_m komplex mennyiség, így ϵ is az.

A polarizálhatósággal a következőképpen fejezhetőek ki a k hullámszámú fényvel megvilágított, D átmérőjű kicsi nanogömb optikai hatáskeresztmetszetei [69]:⁴¹

$$\begin{aligned} \sigma_{absz} &= k\Im(\alpha) = 4\pi k^3 D^3 \frac{\epsilon - \epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m} \\ \sigma_{szór} &= \frac{k^4}{6\pi} |\alpha|^2 = \frac{8\pi}{3} k^4 D^6 \left| \frac{\epsilon - \epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m} \right|^2 \\ \sigma_{ext} &= \sigma_{absz} + \sigma_{szór} \end{aligned} \quad (17)$$

³⁹Vagyis mérete nagyjából maximum a hullámhossz tizede.

⁴⁰A túl sok index elkerülésének érdekében lecseréltem a betűtípust (ϵ).

⁴¹Itt \Im -mel a képzetes részt jelöltem.

A 17. egyenletek D függése alapján kikövetkeztethető az általános megfigyelés, hogy kis nanorészecskéknél az abszorpció, míg nagyobbaknál a szórás folyamata meghatározó.⁴²

Itt eddig nem hívtam fel rá külön a figyelmet, de ahogy a fémek permittivitásáról szóló fejezetekben láttuk ϵ_m , így ϵ , (természetesen k) és a σ -k is függenek a megvilágító fény frekvenciájától, így a kialakuló hatáskeresztmetszet-spektrumok itt és a következő fejezetekben is csak a korábban leírtakkal együtt értelmezhetőek.

2.3.1.2. Mie-elmélet A Maxwell-egyenletek pár speciális részecskealakra egyzaktul megoldhatóak. Gömbökre a problémát Gustav Mie oldotta meg 1908-ban [14]. Mie megoldásában homogén, izotróp dielektrikumban elhelyezett tetszőleges méretű gömböt és erre eső síkhullámot feltételezett. A továbbiakban bemutatom az elméletének lényegi pontjait, a levezetések hosszúsága miatt azonban csak annak legfőbb pontjait emelem ki.⁴³

Lineáris, homogén, izotróp közegben \mathbf{E} , \mathbf{H} az elektromos és mágneses térerősségek kielégítik a hullámeqyenletet:

$$\nabla^2 \mathbf{E} + k^2 \mathbf{E} = 0, \quad \nabla^2 \mathbf{H} + k^2 \mathbf{H} = 0, \quad (18)$$

ahol $k^2 = \omega^2 \epsilon \mu$. A problémát azonban egyszerűsíthetjük: ha bevezetjük ψ skalárpotenciált, ami megoldja a Helmholtz-egyenletet:

$$\nabla^2 \psi + k^2 \psi = 0 \quad (19)$$

Ekkor ugyanis bizonyíthatóan léteznek a \mathcal{M} és \mathcal{N} vektorharmonikusok, melyek ψ -ből előállíthatóak (tetszőleges konstans \mathbf{c} -vektorral $\mathcal{M} = \nabla \times (\mathbf{c}\psi)$ alapján) és kielégítik a vektor-hullámeqyenletet, továbbá megfelelnek egy elektormágneses mezőre kirótt minden követelménynek: divergenciamentesek, \mathcal{M} rotációja arányos \mathcal{N} -nel ($\mathcal{N} = \frac{\nabla \times \mathcal{M}}{k}$) és \mathcal{N} rotációja arányos \mathcal{M} -mel ($\nabla \times \mathcal{N} = k\mathcal{M}$).

Esetünkben érdemes a skaláregyenletet gömbi koordináta-rendszerben megoldani [5]:

⁴²Erre utal a disszertációm elején szereplő 1. ábra h és i része is.

⁴³Bohren könyvében minden részletét megvilágítva kifejti az elméletet [69].

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2} + k^2 \psi = 0 \quad (20)$$

$\psi(r, \theta, \phi) = R(r)S(\theta)T(\phi)$ alakú megoldást tételezve fel, a differenciálegyenlet szétcsatlóódik. A megoldás az ún. generáló függvények lineáris kombinációjaként adódik, aminek alakja:

$$\psi_{\ell m} = \begin{cases} \psi_{e\ell m} = \cos(m\varphi) P_\ell^m(\cos \theta) z_\ell(kr), & \text{páros m.o.} \\ \psi_{o\ell m} = \sin(m\varphi) P_\ell^m(\cos \theta) z_\ell(kr), & \text{páratlan m.o.} \end{cases} \quad (21)$$

, ahol $P_\ell^m(\cos \theta)$ asszociált Legendre-polinom, z_ℓ pedig a 4-féle gömbi Bessel-függvény bármelyikét jelöli.

$\mathcal{M}_{\ell m}$ és $\mathcal{N}_{\ell m}$: vektor gömbi harmonikusok, melyek komplett bázist adnak.⁴⁴

$$\mathcal{M}_{\ell m} = \nabla \times (\mathbf{r}\psi_{\ell m}), \quad \mathcal{N}_{\ell m} = \frac{1}{k}(\nabla \times \mathcal{M}_{\ell m}) \quad (22)$$

Ha u és v a 20 skaláregyenlet két megoldása, akkor azokból $\mathcal{M}_u, \mathcal{N}_u, \mathcal{M}_v, \mathcal{N}_v$ segítségével kiszámolhatóak az elektromágneses mezők a következőképpen:

$$\begin{aligned} \mathbf{E} &= \mathcal{M}_v - i\mathcal{N}_u \\ \mathbf{H} &= -\frac{k}{\mu\omega}(\mathcal{M}_u + i\mathcal{N}_v) \end{aligned} \quad (23)$$

Ahhoz, hogy a megoldásig eljussunk, a bejövő síkhullámot is a gömbi harmonikusok bázisában kell kifejezni.⁴⁵ u és v különböző kifejezéssel írható le a gömbön belüli és kívüli térrészre. A szórt hullám alakja a gömbön kívül [5]:⁴⁶

⁴⁴Szigorúan véve négy egyenletet kellett volna felírni (és három indexet használni), mivel páros és páratlan típusok léteznek, attól függően, hogy páros, vagy páratlan ψ -ből állítottam elő.

⁴⁵Azonban a levezetés hosszú és kevésbé tanulságos, így rátérek az eredményre.

⁴⁶A gömbön belül is nagyon hasonló a megoldás a következők változnak: a zárójel alatti imaginárius egység előjele megfordul, a_l helyett c_l és b_l helyett d_l , $h_l^{(2)}$ helyett j_l és $k_{k\ddot{u}ls\ddot{o}}$ helyett $k_{bels\ddot{o}}$

$$\begin{aligned}
u &= e^{-i\omega t} \cos \varphi \sum_{\ell=1}^{\infty} (i)^\ell a_\ell \frac{2\ell+1}{\ell(\ell+1)} P_\ell^1(\cos \theta) h_\ell^{(2)}(k_{k\ddot{u}ls\ddot{o}} r) \\
v &= e^{-i\omega t} \sin \varphi \sum_{\ell=1}^{\infty} (i)^\ell b_\ell \frac{2\ell+1}{\ell(\ell+1)} P_\ell^1(\cos \theta) h_\ell^{(2)}(k_{k\ddot{u}ls\ddot{o}} r)
\end{aligned} \tag{24}$$

Itt új változók: $h_\ell^{(2)}$ a másodfajú gömbi Hankel-függvény, a_ℓ és b_ℓ pedig a következőkben definiált Mie-együtthatók.

A koefficiensek egyszerűbb leírásához bevezettem az $x = k_{k\ddot{u}ls\ddot{o}} \cdot r$ paramétert és a gömb és a külső dielektrikum közötti relatív törésmutatóra a $n_R = n_{g\ddot{o}mb}/n_{k\ddot{o}zeg}$ relatív törésmutatót.

$$\begin{aligned}
a_\ell &= \frac{n_a \psi_\ell(n_R x) \psi'_\ell(x) - \mu_a \psi_\ell(x) \psi'_\ell(n_R x)}{n_a \psi_\ell(n_R x) \xi'_\ell(x) - \mu_a \xi_\ell(x) \psi'_\ell(n_R x)} \\
b_\ell &= \frac{\mu_a \psi_\ell(n_R x) \psi'_\ell(x) - n_a \psi_\ell(x) \psi'_\ell(n_R x)}{\mu_a \psi_\ell(n_R x) \xi'_\ell(x) - n_a \xi_\ell(x) \psi'_\ell(n_R x)}
\end{aligned} \tag{25}$$

Itt bevezettem a ψ_ℓ, ξ_ℓ Riccati-Bessel függvényeket, melyeket a j_ℓ gömbi Bessel-függvénnyel és $h_\ell^{(1)}$ az elsőfajú gömbi Hankel-függvény segítségével definiálhatunk.⁴⁷ Az együtthatók képletében a Riccati-Bessel függvények deriváltjai is megjelennek.⁴⁸

$$\begin{aligned}
\psi_\ell(x) &= x j_\ell(x) = \sqrt{\frac{\pi x}{2}} J_{\ell+\frac{1}{2}}(x) \\
\xi_\ell(x) &= x h_\ell^{(1)}(x) = x(j_\ell(x) + i y_\ell(x)) = \\
&= \sqrt{\frac{\pi x}{2}} (J_{\ell+\frac{1}{2}}(x) + i Y_{\ell+\frac{1}{2}}(x))
\end{aligned} \tag{26}$$

A Mie-koefficiensek birtokában a hatáskeresztmetszetek a következőképpen számolhatóak ki [5] :

⁴⁷Vagy az elsőfajú $J_\ell(x)$ és másodfajú Y_ℓ Bessel-függvényekkel.

⁴⁸ a_ℓ és b_ℓ együtthatókhoz hasonló módon adódnak a gömb belsejében lévő tér számításához szükséges c_ℓ és d_ℓ együtthatók is, amik azonban a szórás leírásához nem szükségesek, így ezek kiszámítását nem közöm.

$$\begin{aligned}\sigma_{szór} &= \frac{2\pi}{k_2^2} \sum_{\ell=1}^{\infty} (2\ell + 2) (|a_\ell|^2 + |b_\ell|^2) \\ \sigma_{ext} &= \frac{2\pi}{k_2^2} \sum_{\ell=1}^{\infty} (2\ell + 2) \Re[a_\ell + b_\ell] \\ \sigma_{absz} &= \sigma_{ext} - \sigma_{szór}\end{aligned}\tag{27}$$

Ha csak a hatáskeresztmetszetek értékét szeretnénk megtudni, elég csak a 25 - 27. egyenletekkel számolni. Ezen lépések könnyedén leprogramozhatóak, így a kiértékelés teljes folyamata automatizálható. Érdemes megjegyezni, hogy bár a Mie-elmélet az analitikus megoldások körébe tartozik, hisz zárt alakban kaptuk meg a Maxwell-egyenletek megoldását, azonban a kimenet bonyolultsága miatt az eredmények értelmezése számítógép nélkül nehezen elképzelhető.

Bár a hatáskeresztmetszetek értékét végtelen függvénysor formájában kaptuk meg, a valóságban nem szükséges a végtelen összegzést elvégezni, elég csak a sor első pár tagjával számolni. Az első tag adja a dipól, a második a kvadrupól. . . járulékot, így az egyes módusok hatását akár külön-külön is vizsgálhatjuk, ami azért is hasznos, mert numerikus módszerekkel erre általában nincsen lehetőség.

A Mie-elmélet nagyon általánosan használható módszer. A fejezet elején megjegyezettekén kívül (gömb alak és homogén, izotróp közeg) nincs egyéb korlátozás a használatára. A gömb méretének nincs felső határa, és lefele is csak a kvantum-mechanika korlátozza.⁴⁹ A módszer ugyanúgy használható fémek, mint dielektrikumok esetén is, minden anyagi jellemzőt a törésmutató értékén keresztül kerül lehet számításban venni.

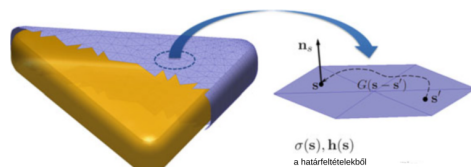
A Mie-elméletnek az évek során sok kiterjesztése készült el. Ezek közül az egyik Mie-Gans elmélet, amivel már nem csak gömbök, hanem ellipszoidok is vizsgálhatóak [5]. Egy másik, nagyon hasznos kiegészítés többretegű gömbre alkalmazható [83]. A továbbfejlesztés másik irányban is elképzelhető. Az elmélet egyik kiterjesztése túllépett a síkhullámokon és Gauss-nyalábok esetén is alkalmazható [84].

⁴⁹Effektív törésmutatóval számolva valamelyest ilyenkor is lehet korrigálni az eredményeket.

2.3.2. Numerikus módszerek

Az eddig tárgyalt analitikusan megoldható problémák a kivételt jelentik és nem a szabályt: a Maxwell-egyenletek csak nagyon speciális esetekben oldhatóak meg numerikus módszerek alkalmazása nélkül. Így minden egyéb (nem speciális) esetben, ha vizsgálni szeretnénk egy rendszer optikai tulajdonságait az egyetlen lehetőség, hogy kiválasszuk a megfelelő numerikus módszert és annak segítségével elemezzük a problémát.

2.3.2.1. Peremelem-módszer (BEM) Szimulációimhoz a peremelem-módszert, rövidítve BEM (boundary element method) használtam, ezért a többi numerikus módszernél hosszabban kifejtem ennek elméletét. Ahogy a neve is utal rá, a peremelem-módszer jellegzetessége, hogy a szimulálandó objektumoknak csak a peremét – 3D-ban csak a felületet – osztjuk fel diszkrét pontokra, így kevesebb elemszám szükséges a szimuláció elvégzéséhez, mintha térfogati felbontást készítettünk volna (12. ábra). BEM-mel integrálegyenletek formájára átvitt lineáris parciális differenciálegyenletek oldhatóak meg numerikusan. A módszer pontosan akkor alkalmazható, ha a probléma Green-függvénye kiszámítható,⁵⁰ így nem csak elektrodinamikai, hanem más típusú pl. akusztikai szimulációk is elvégezhetőek a peremelem-módszer különféle implementációival. A továbbiakban azt mutatom be, hogy BEM segítségével, hogyan lehet nanorészecskék elektrodinamikai szimulációját elvégezni.



12. ábra: Diszkrét peremelemekre felosztott felszínű részecske [5].

A rendszer, amit vizsgálunk egy, vagy több nanorészecskéből és annak környezetéből áll. Ezek anyagi tulajdonságait a szimulációban permittivitásukon keresztül lehet figyelembe venni.⁵¹ A tér egy j -vel jelölt izotróp tartományában a dielekt-

⁵⁰Vagyis ismerjük, hogy a rendszer választ az impulzusszerű gerjesztésre.

⁵¹Az anyagok eltérő mágneses permeabilitását is feltételezhetnénk, azonban a mostani vizsgálatunknál ez nem játszik fontos szerepet, így a relatív permeabilitást mindenhol $\mu_r = 1$ -nek

romos függvény értéke: $\epsilon_j(\omega)$. A különböző térrészeket – melyeket különböző a permittivitás-értékekkel jellemezünk – ∂V_j -vel jelölt éles határok választják el [85]. Az alábbiakban bemutatom, hogyan lehet a Maxwell-egyenleteket BEM segítségével megoldani:

Az elektromos térerősség és mágneses indukció helyett egyszerűbb $\Phi(\mathbf{r}, \omega)$ skalárpotenciállal és a $\mathbf{A}(\mathbf{r}, \omega)$ vektorpotenciállal dolgozni. Ezek között a kapcsolat:

$$\begin{aligned}\mathbf{E} &= -\nabla\Phi - \frac{\partial\mathbf{A}}{\partial t} = ik\mathbf{A} - \nabla\Phi \\ \mathbf{B} &= \nabla \times \mathbf{A}\end{aligned}\tag{28}$$

Lorenz-mértékben dolgozunk, így a skalár és a vektorpotenciálok közötti a $\nabla\mathbf{A} = ik\epsilon\Phi$ egyenlet teremt kapcsolatot. Ezzel kifejezhetnék Φ -t a \mathbf{A} divergenciájaként. Azonban előnyösebb meghagyni mindkét potenciált, így a későbbiekben csak a Green-függvényre és annak a felületi normális irányába vett első iránymenti deriváltjára lesz szükség [5]. Olyan Φ és \mathbf{A} potenciálokat keresünk, melyek kielégítik a j -vel jelölt térrészre felírt inhomogén Helmholtz-egyenletet [86].⁵³

$$(\nabla^2 + k_j^2)\Psi_j(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = -4\pi f(\mathbf{r})\tag{29}$$

Ψ -vel egy általános potenciált jelöltem, mely helyére akár a skalár, akár a vektorpotenciál is beírható. A differenciálegyenlet mindkettőre hasonló alakú.

A j tartomány retardált Green-függvényére teljesülnie kell az alábbi feltételnek:

$$(\nabla^2 + k_j^2)G_j(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = -4\pi\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')\tag{30}$$

Ez alapján a Green-függvény és annak felületi normálisra vett iránymenti deriváltja:

vesszük.

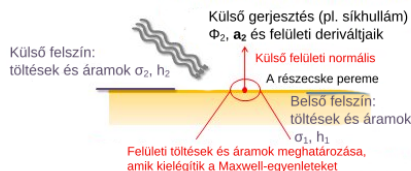
⁵²A Fourier-térben felírt alak.

⁵³Itt a j közeg hullámszáma: $k_j = \omega\sqrt{\mu_j\epsilon_j}k$.

$$G_j(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{e^{ik_j|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \quad (31)$$

$$F_j = \hat{\mathbf{n}}_s \nabla_s G_j(\mathbf{s} - \mathbf{s}')$$

Utóbbi egyenletből számolhatóak ki a felületi töltés- és áramsűrűségek. A számítás pontos menetére nem térek ki, de megjegyzem, hogy a szimuláció ezen lépésében mátrixinvertálási problémát kell megoldani.



13. ábra: A részecske felszínén egymástól különböző külső és belső felületi töltés-sűrűségek, valamint áramsűrűségek jelennek meg [5].

Egy közeghatár két különböző anyaghoz is tartozik, a perem külső és belső részén megjelenő felületi töltés és áramsűrűségek nem azonosak (13. ábra).⁵⁴

$\mathbf{r} \in V_j$ helyen a potenciálokat a következőképpen kapjuk meg:

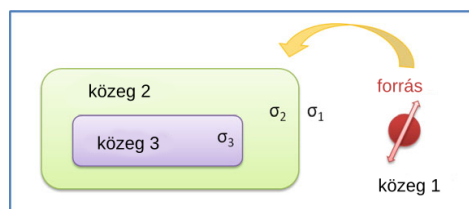
$$\Phi(\mathbf{r}) = \Phi_j^{\text{külső}}(\mathbf{r}) + \oint_{\partial V_j} G_j(\mathbf{r}, \mathbf{s}) \cdot \sigma_j(\mathbf{s}) da \quad (32)$$

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}) = \mathbf{A}_j^{\text{külső}}(\mathbf{r}) + \oint_{\partial V_j} G_j(\mathbf{r}, \mathbf{s}) \cdot \mathbf{h}_j(\mathbf{s}) da$$

Az eredmény alapján a potenciálok j térrészen belüli kiszámításához részecske zárt felületére kell a felületi sűrűségek és j Green-függvényének szorzatát integrálni.

Egymásba ágyazott közegek szimulációja is lehetséges, erre jelentenek példát a mag-héj típusú részecskék is. Ilyenkor először a külső felületen alakulnak csak ki a töltés és áramsűrűségek – az ezekből kialakult potenciál külső mezőként hat, ami tovább gerjeszti a beágyazott részecske felszínét (14. ábra).

⁵⁴Kváziisztatikus esetben azonban megegyeznek.



14. ábra: Külső forrás és egymásba ágyazott dielektrikumok esete: közvetlenül csak a 2. közeg felülete gerjeszthető ($\sigma_1 \neq \sigma_2 \neq \sigma_3$). [5]

A premelem-módszer elméleti alapjainak tárgyalásakor eddig nem írtam annak numerikus megvalósításáról. Ennek egyszerű módja, ha a 32. egyenletben szereplő felületi integrál helyett annak diszkrét változatára térünk át. A részecskék felületét megfelelően finom ΔS felületelemekre felosztva közelíthetjük az integrál értékét. Ekkor az integrálból összegzés, a töltéssűrűségekből az egyes felületdarabokhoz tartozó kis töltések, a Green-függvényt pedig mátrix alakjában írhatjuk fel.

$$\oint_{\partial V_j} G_j(\mathbf{s}_l, \mathbf{s}') \cdot \sigma_j(\mathbf{s}') da \approx \sum_{l'=1}^{N_j} G_{j,l'l'} \cdot \sigma_j(\mathbf{s}_{l'}) \cdot \Delta S_{j,l'} \quad (33)$$

A 32. egyenletekkel megadott potenciálokból az elektromágneses mezők értékei is megkaphatóak minden pontban a 28. képlet alapján. Ezekből ki lehet számítani a rendszer optikai hatáskeresztmetszeit a következő módon [5]:⁵⁵

$$\begin{aligned} \sigma_{szór} &= \frac{c}{n_b} \oint_{\partial\Omega} \Re(\hat{\mathbf{n}} \cdot (\mathbf{E} \times \mathbf{B}^*)) da \\ \sigma_{ext} &= -\frac{c}{n_b} \oint_{\partial\Omega} \Re(\hat{\mathbf{n}} \cdot (\mathbf{E} \times \mathbf{B}_{be}^* + \mathbf{E}_{be}^* \times \mathbf{B})) da \\ \sigma_{absz} &= \sigma_{ext} - \sigma_{szór} \end{aligned} \quad (34)$$

A képletben a bejövő hullám elektromágneses mezejét külön kell kezelni az indukált mezőktől. A felületi integrálást bármely, az egész részecskerendszert magába foglaló zár felületen el lehet végezni.

⁵⁵Itt *-gal a komplex konjugálást, n_b -vel a külső közeg törésmutatóját jelölöm.

2.3.2.2. Más numerikus módszerek és ezek összehasonlítása a BEM-mel Más numerikus módszereket nem tárgyalok olyan részletességgel, mint a peremelem-módszert. Csak a leggyakrabban használt eljárások leglényegesebb tulajdonságait mutatom be, azzal a céllal, hogy ezeket összehasonlíthassam a BEM-mel.

2.3.2.2.1. Időtartománybeli véges differenciák módszere (FDTD) Az időtartománybeli véges differenciák módszere (finite-difference time-domain) a legegyszerűbben elvégezhető módszer a felsorolásban. A teljes szimulálandó részt részecskével és dielektrikummal együtt rácsokra osztjuk. Ezt követően kis időlépésenként lépkedve a rendszernek megfelelő kezdeti és peremfeltételekkel megoldjuk a Maxwell-egyenleteket [87].

Az FDTD legfontosabb tulajdonságai:

- A teljes tér- és időtartomány felbontandó.
- A térrész széle elnyeli a mezőket a visszaszórás megakadályozása céljából.
- A szimuláció szempontjából fontos térrészben (részecske és közvetlen környezete) finomabb felbontást érdemes végezni, mint máshol.
- Csak a köztér szimulációjához megfelelő.
- Kifejezetten időfüggő problémákhoz ajánlott.

2.3.2.2.2. Végeselem-módszer (FEM) A végeselem-módszer (finite element method) szintén elterjedt eljárás elektrodinamikai szimulációkhoz. Az FDTD-hez hasonlóan a teljes térfogat felbontása szükséges, azonban a megvalósítás eltérő. A FEM alkalmasabb komplex geometriák szimulációjára, a térfogati elemek felbontása nagyon rugalmasan állítható, ezért köztér szimulációjára különösen alkalmas. Bár FEM-mel is lehetséges időfüggő problémák tanulmányozása, ilyen célra az FDTD jobb választás [87], [88].

2.3.2.2.3. Diszkrét dipól-közelítés (DDA) A diszkrét dipól-közelítés (discrete dipole approximation) lényege, hogy a szimulálandó nanorészecskét kis térfogatú részekre - rácspontra - bontjuk, majd minden rácspontra egy-egy dipólusnak feleltetünk meg. Ezt követően kiszámoljuk a dipólokból álló rendszer választását a gerjesztésre. Az FDTD-hez képest előny, hogy csak a nanorészecskét kell diszkrét rácspontra osztani, a környezetét nem, de így is térfogati felosztást

kell végezni [4].

- Csak a részecske felbontása szükséges, de azt térfogatban kell elvégezni.
- Minden pontban egyetlen dipól van, melyet a polarizálhatósága jellemez.
- Távoltér szimulációjára alkalmas.
- $|D\sqrt{\epsilon_{\text{részecske}}}|/\lambda < 5$ esetben működik csak jól. ⁵⁶

2.3.2.2.4. BEM emlékeztető pontokban Peremelem módszer (boundary element method)

- Csak a részecske felületét, vagy felületeit bontjuk fel diszkrét pontokra, ezért a leggyorsabb.
- Éles határokkal (∂V) rendelkező részecskék és azokat körbevevő dielektrikumok esetében használható.
- Az elkülönített térrészek homogének, izotrópák.
- Közel és távoltérhez is jó.

2.3.2.2.5. Összehasonlítás A különböző szimulációs módszerek összehasonlíthatóak az elvégzésükhöz szükséges erőforrások alapján. Az 1. táblázatban összefoglaltam a fontosabb algoritmusokra vonatkozó értékeket [4]. ⁵⁷

1. táblázat: Szimulációs módszerek összehasonlítása az igényelt erőforrások szerint. (Az arányossági tényezőktől eltekintve.)

Szemponatok	BEM	DDA	FDTD
Számítási igény	$V^2 N_\omega$	$V^3 N_\omega$	$V' \frac{\omega}{\Delta\omega}$
Szükséges memória	$V^{4/3}$	V^2	V'
Kiszámítandó pontok száma	$V^{2/3}$	V	V'

V -vel a részecske térfogatát, míg V' a teljes szimulált tér térfogatát jelöltem, valamint N_ω a síkhullám-gerjesztés esetében különböző frekvenciák számát jelenti, amelyekre elvégeztük a számítást. Némileg félrevezető, hogy a térfogat a legkisebb hatványkitevőt az FDTD esetben kapta. Ez azonban egy teljes térfogat – eltérően a többitől – így sokkal nagyobb lehet a részecskénél. Ezen felül a többi módszerekhez képest nagyobb térfogati és időbeli felbontás is szükséges FDTD-nél. Ezen tényezők

⁵⁶Kis hullámhossznál és nagy részecskénél problémás az alkalmazása.

⁵⁷Iterációs módszerekkel némileg csökkenthetőek az igények BEM és DDA esetén.

együttesen jelentősen megnövelik egy FDTD szimuláció időtartamát, így ez a listán szereplő legidőigényesebb módszer. A BEM és a DDA összehasonlítás viszont már egyszerűbb feladat az 1. táblázat alapján. A DDA jelentősen lassabb módszer a BEM-nél. A FEM-re nem találtam pontos adatot az erőforrás-igényre, de egy általános szimuláció időtartama az FDTD és a DDA közé esik [87]. Más módszerekkel összevetve a peremelem-módszer az, aminek a legkisebb a számítási igénye. A BEM legnagyobb hátránya a bonyolult paraméterezése [4].

3. Módszertan

Az irodalmi áttekintésben bemutatam, hogy az érzékelési célra alkalmas nanostruktúrák optikai tulajdonságai, hogyan számíthatóak ki. Külön kiemeltem, hogy néhány speciális esettől eltekintve ezen problémák csak numerikusan kezelhetők. A numerikus módszerek közül a többenél alaposabban ismertettem a sok szempontból kiemelkedő peremelem-módszert. A disszertációmban tárgyalt minden szimulációimhoz a BEM-et használtam, az alábbiakban ezen szimulációk megvalósításának részleteit írom le.

3.1. MNPBEM toolbox

A peremelem-módszer implementációi közül az MNPBEM MATLAB toolboxot választottam, amit kifejezetten nanorészecskék plazmonikai szimulációjához hoztak létre [85]. Ulrich Hohenester és Andreas Trügler készítették el a programot Garcia de Abajo és Howie [89] által kifejlesztett BEM módszer alapján.

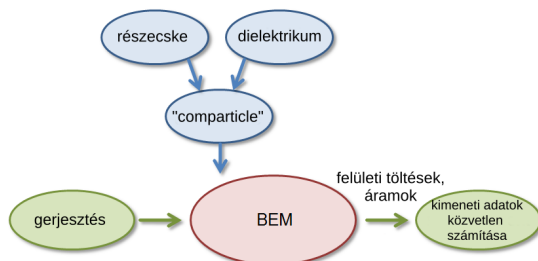
A toolbox lehetőségei között szerepel a „stat” elnevezésű algoritmus, ami kvázisztatikus közelítést alkalmaz. Ahogy az elméleti bevezetőben kifejtettem, az ilyen egyszerűsítés akkor működik jól, ha a szimulálandó részecske jelentősen kisebb, mint a gerjesztéshez használt fény hullámhossza. A kvázisztatikus eset teljesen sztatikus esettől csupán annyiban tér el, hogy a fém részecskék anyagának leírására nem dielektromos állandót, hanem a már ismertetett frekvenciafüggő dielektromos függvényt használjuk. Az elektromos tér ilyenkor kifejezhető csupán skalárpotenciál segítségével, így elég csak a felületi tölössűrűségekkel számolni, az áramsűrűségeket és az ezekből származó vektorpotenciálokat már nem szükséges figyelembe venni. Így ez az algoritmus a teljes „ret” megoldónál nagyjából $10\times$ gyorsabban képes lefutni.

Az itt közölt eredményeimhez a „ret” megoldót használtam. Ahogy a neve is utal rá, ez a retardált potenciálok kiszámításán alapul, vagyis a teljes Maxwell-egyenletek megoldását adja, így sokkal pontosabb eredményt ad a „stat” megoldónál.

Egy szimuláció előkészítéseként először a részecske, vagy részecskék felületét kell megadni, ami kritikus fontosságú a szimuláció futásidejének és pontosságát tekintetében.

Ezen felül szükség van a beágyazó közeg törésmutatójának és a részecskék anyagának megadására is. A fém részecskék komplex törésmutatója hullámhosszfüggő, ezt mérési adatokat tartalmazó törésmutató-táblázatok segítségével lehet figyelembe venni. Az MNPBEM spline-interpolációval teszi lehetővé, hogy a táblázatok mintavételi hullámhosszai közötti pontokra is el lehessen végezni a szimulációt. A szimuláció elvégzéséhez a részecskerendszeren és annak környezetén kívül a gerjesztésre vonatkozó információra is szükség van ezek: a gerjesztés típusa⁵⁸, síkhullámnál: polarizáció, irány, valamint a vizsgálandó hullámhossz-tartomány.⁵⁹

A felsorolt paraméterek beállítása után elindítható a szimuláció, aminek eredményeképpen adódnak a felületeken megjelenő töltések, áramok. Ezekből minden további kiszámítható: pl. az elrendezés körül kialakuló elektromos tér, vagy az optikai hatáskeresztmetszetek.



15. ábra: Egy tipikus MNPBEM toolboxszal végrehajtott szimuláció folyamatábrája [85].

A 15. ábrán áttekinthető a szimuláció folyamata: A részecske – vagyis annak határa – és a dielektromos környezet együttesen hozzák létre a „compartice” objektumot, ami a beállított gerjesztéssel együtt már egy jól definiált feladat a BEM megoldó számára. Ennek futtatása után a kapott eredményekből (felületi töltések áramok) már kiszámítható a ténylegesen keresett mennyiség, ami számomra általában az extinkciós hatáskeresztmetszet volt.

Az MNPBEM toolbox a leírtakon kívül még sokféle lehetőséget tartogat, pl.

⁵⁸Csak síkhullám-gerjesztést vizsgáltam, de lehetőség van rezgő dipól típusú gerjesztést beállítani.

⁵⁹A gerjesztő fény hullámhosszaként nem a közeg törésmutatójától függő értéket, hanem a vákuumbeli hullámhosszot kell megadni.

lehetőség van olyan szimulációk elvégzésére, mely figyelembe veszi a nanorészecskék alatti szubsztrát jelenlétét [90].

3.1.1. MNPBEM és NANOBEEM

Az MNPBEM eredeti 2011-es változata után a toolbox készítői több fő verziót adtak ki, melyekben újabb funkciókat, kisebb javításokat adtak hozzá programjukhoz. Igazán hasznos funkció került pl. a 2014-es változatba, amely már szubsztráton elhelyezett részecskék szimulációját is lehetővé tette [90].⁶⁰ A 2017-es verzió hatékonyság szempontjából hozott fontos változásokat: hierarchikus mátrixok és iteratív megoldók alkalmazásával a szimulációk gyorsabbá váltak és a maximális felületelemek száma is nőtt, így a korábbiaknál nagyobb, vagy finomabb felbontású rendszereket is vizsgálni lehet vele. Minden javítás és kiegészítés ellenére, azonban a program alapvető működési elve változatlan maradt.

Ez egészen a NANOBEEM megjelenéséig maradt így, ami az MNPBEM utódjának szánnak és 2022 óta elérhető.⁶¹ Az MNPBEM-et leváltó NANOBEEM toolbox már a Galerkin-sémán alapul [91], így tud az elődjén hatékonyság és pontosság szempontjából egyszerre túltenni [92].

3.2. Alkalmazott módszerek és beállítások

A szimulálandó felületek létrehozásához egyszerű formákhoz, mint gömbök, vagy kockák beépített függvényeket alkalmaztam, míg egzotikusabb esetekben, mint az összenőtt részecskék, vagy prizmák magam írtam meg a felületet létrehozó függvényeket.

A részecskék törésmutatóját megadó táblázatok⁶² közül a hagyományosnak mondható Johnson és Christy-félét használtam mindenhol, kivéve a legújabb eredményeimet [71]. A legújabb ezüst prizmákról szóló kutatásomban viszont a még pontosabb eredmények érdekében a modernebb Mc Peak-féle táblázatot használtam [72].

A futásidő–pontosság kompromisszum meghozatalának problémáját minden új

⁶⁰Ez rendkívül fontos pl. litográfiával létrehozott nanorendszerek szimulációjánál.

⁶¹A NANOBEEM toolboxot nem, csak az MNPBEM-et használtam a munkám során, de fontosnak tartottam bemutatni a legújabb fejleményeket is.

⁶²Ezen táblázatokról részletesen írtam korábban.

részecske-alaknál meg kellett oldani. A végleges felbontást azután választottam ki, hogy vizsgáltam a felbontás függvényében az eredmények konvergenciáját, vagyis megkerestem az a felbontást, ahol a felületelemek még finomabb felosztása már érdemileg nem javított az eredmények pontosságán. Gömb alakú részecskéknél ebben segített a beépített Mie-megoldó is.⁶³ A gömb alakú részecskéket pl. 256 csúcsú test felületével írtam le, míg a prizma alakoknál akkor működött jól a szimuláció, ha a sarkok és élek mentén finomabb mintavételezést végeztem, mint a sima felületeknél. Az alkalmazott felbontásokról és a szimulációk futásidejéről részletesebben írok a következő alfejezetben.

A polarizáció hatása többrészecskés rendszereknél és hosszúkás formáknál válik fontossá [4]. Minden itt bemutatott kétrészecskés rendszer vizsgálatakor longitudinális polarizációt⁶⁴ állítottam be, mert az ehhez tartozó módus jelentősen intenzívebb extinkciós csúcsot ad és érzékenyebb is, mint a transzverzális polarizációra kialakuló [31]. Kockáknál a polarizációt a lapokkal párhuzamosnak választottam.

Egy részecskerendszer vizsgálatakor elsőként annak extinkciós hatáskeresztmetszetének spektrumát vettem fel. Hullámhossz tekintetében mindkét irányban kicsit a látható spektrumnál tágabb tartományon – általában – 350 nm és 1000 nm között vizsgáloztam 1 nm-es felbontással.

Az extinkciós spektrumon a csúcsokat a következő eljárással kerestem: Megkerestem a lokális maximumokat, majd ezek közvetlen környezetében lévő pontokra⁶⁵ másodrendű polinomot illesztettem.

LSPR érzékelők jellemzésére alkalmazott egyik legfontosabb mérőszám a már többször említett törésmutató-érzékenység. Az érzékenység meghatározásához két különböző dielektromos környezetet feltételezve végeztem el a leírt teljes eljárást. ami a részecskét körülvevő közeg egységnyi törésmutató-változásának (Δn) hatására bekövetkező csúcseltolódás nagyságát ($\Delta\lambda$) adja meg [93]:

$$S = \frac{\Delta\lambda}{\Delta n} \quad (35)$$

⁶³A Mie-megoldóval kapott pontos eredményeket össze tudtam hasonlítani a numerikus megoldással.

⁶⁴A részecskéket összekötő tengellyel párhuzamos a síkhullám elektromos térerősség-vektora.

⁶⁵ ± 5 nm: Ez a módszer a csúcs helyének pontosabb meghatározását tette lehetővé.

Ennek kiszámításához a teljes szimulációt meg kell ismételni, más törésmutatójú közeget feltételezve a részecske-részecskék körül. A szimulációimhoz levegő: $n_1 = 1$ RIU és víz: $n_2 = 1,33$ RIU dielektrikumokkal számoltam.⁶⁶ Ezen egyedül a mag-héj rendszereknél változtattam, ahol a különbségeket le kellett csökkentenem, hogy a csúcsok párosítását el tudjam végezni a bonyolult, sok csúcsú extinkciós hatáskeresztmetszetek mellett is. Mag-héj részecskéknél $n_1 = 1,33$ RIU és $n_2 = 1,35$ törésmutató-párokat feltételeztem.

A számításokat minden szimuláció-sorozatban a vizsgált részecskerendszer különböző paramétereinek függvényében többször is elvégeztem, majd kielemeztem és leírtam a megfigyelt tendenciákat, amiket az eredmények részben fejtek ki.

3.2.1. Egyéb módszerek

A rendkívül nagy mennyiségű szimulációs eredmény konzisztens kezelése a kutatásom korai szakaszában nagy nehézséget jelentett. A probléma megoldására SQLite adatbáziskezelő segítségével adatbázist hoztam létre, ahová ezután az eredményeimet rögzítettem. Az adatbázis nem csak abban segített, hogy könnyen megtaláljam a keresett adatokat, hanem abban is, hogy amikor egy új szimulációs sorozat egy előzővel valamilyen mértékben átfedett, nem kellett ugyanazokat a rendszereket többször megvizsgálnom, vagy az adatokat manuálisan átírnom, mert az átfedő eseteket a programom automatikusan átugrotta.

Sok szimulációm elvégzése jelentős számítási kapacitást igényelt. Ezért nagy segítséget jelentett, hogy egy nyertes pályázat után a Kormányzati Fejlesztési Ügynökség (KIFÜ) jóvoltából havonta 4000 CPU · h processzoridőt kaptam a Debrecen 1 szuperszámítógépen ezek elvégzésére. A hatékonyabb futtatás érdekében párhuzamosítottam a szimulációimat, amit egyszerű volt megvalósítani, egyszerűen egy adott rendszer esetén a spektrum különböző hullámhosszaira a számításokat párhuzamosan végezte el a számítógép. Egyszerre általában 12 processzormagot használtam⁶⁷, vagyis 12 különböző hullámhosszértékre vettem fel a spektrumot.

⁶⁶Az érzékenység mértékegységet nm/RIU egységekben fejeztem ki, ahol a RIU a (dimenziótlan) törésmutató-egység elnevezésre utal.

⁶⁷A Debrecen 1-en ennyi mag volt elérhető egyetlen node-on.

3.3. A szimulációk futásideje

Az, hogy egy részecskerendszer vizsgálata mennyi időbe telik egy adott számítógépen, sem a közeg, sem a részecskék anyaga,⁶⁸ sem alakja önmagában nem befolyásolja.⁶⁹ Nagyrészt csak két tényező számít: az, hogy mennyi hullámhossz mellett veszünk mintát a spektrumból, valamint az, hogy a rendszert hány felületelemre osztjuk fel. A szimuláció futásideje egyenesen arányosan függ a spektrum felbontásától. Felületelemek tekintetében nehezebb a pontos összefüggést meghatározni, ezért ezt a témát hosszabban fejtem ki.

A kutatásom éve alatt vizsgálataimhoz több számítógépet is felhasználtam, melyek lényegesebb adatait a 2. táblázatban foglaltam össze.

2. táblázat: A szimulációkhoz használt számítógépek és rövidített specifikációik.

Jelölés	Típus	CPU	Magok	RAM
HPC	SGI ICE8400EX	Intel Xeon X5680 @ 3.33 GHz	2*6	47 GB
A	Dell OptiPlex 7010	Intel(R) Core(TM) i7-3770S @ 3.10 GHz	4	16 GB
B	Lenovo ThinkStation S20	Intel(R) Xeon(R) W3550 @ 3.07 GHz	4	12 GB
C	Dell Optiplex 755	Intel Core 2 Duo E4500 @ 2.33 GHz	2	6 GB

A szimulációk időtartamát nagyon korán elkezdtem rögzíteni az adatbázisomban, így azon számítógépekre jellemző időket is fel tudtam jegyezni a 3. táblázatban, amiket csak rövid ideig használtam a kutatásom elején. Nem volt céлом az összes lehetséges rendszert az összes számítógépen vizsgálni, ezért eredetileg kevés adatom volt arról, hogy azonos típusú szimulációk mennyi ideig tartanak a különböző számítógépeken. Ennek pótlására utólag elvégeztem az „A”-val jelölt számítógépen pár szimulációt kizárólag időmérési célból is. Az így kibővített adatokból jól látszik, hogy a számítógép-konfiguráció mennyiben befolyásolja egy-egy vizsgálat futásidejét.⁷⁰

A 3. táblázat adataiból az is kiolvasható, hogy ha explicit módon párhuzamosítjuk a programot, nagyjából 20%-kal gyorsabb futásidőt eredményez ahhoz

⁶⁸Az sem számít, hogy fém, vagy dielektrikum.

⁶⁹Több részecskes szimulációknál a futásidő szempontjából a részecskék távolsága sem lényeges.

⁷⁰A különböző számítógépeken mért idők arányai nem teljesen függetlenek attól, hogy milyen rendszert vizsgálunk. Az adatok alapján az körvonalazódik, hogy a több felületelemből álló rendszereknél nagyobb eltérések tapasztalhatók az egyes gépekre vett futásidők arányaiban.

3. táblázat: Futásidők egyetlen hullámhosszra többféle nanorészecske-rendszer esetén különböző számítógépeken. (A '*'-gal jelölt oszlopoknál párhuzamosított szimulációt végeztem). Az itt megadott felbontásokat (csúcsok és felületelemek száma) használtam a szisztematikus vizsgálatokkor. (A külön jelölt szorzások szerepére később világítok rá.)

Struktúra	Csúcsok	Felületelemek	HPC*	A*	A	B	C
gömb	256	508	0,10 s	0,13 s	0,17 s	0,46 s	-
gömb pár	512	1016	0,53 s	0,75 s	0,88 s	2,2 s	7,1 s
kocka	486	384	0,057 s	0,066 s	0,092 s	0,26 s	-
kocka pár	972	768	-	0,36 s	0,44 s	1,1 s	3,7 s
mag-héj	2 × 256	2 × 508	0,92 s	1,3 s	-	-	-
mag-héj pár	2(2 × 256)	2(2 × 508)	6,4 s	9,0 s	-	-	-

képest, ha ezt nem tesszük meg.⁷¹ Ezzel az egyszerű technikával sok időt lehet nyerni, mégsem csökkenthető a töredékére a szimulációk időtartama. Ennek oka, hogy a MATLAB újabb verziói minden beállítás nélkül is képesek egyszerre több processzormagot használni, azonban ez az automatikus üzemmód kevésbé hatékony szimulációhoz vezet, mint ha a programban a „parfor” parancs segítségével párhuzamosítjuk a fő ciklust.

A hullámhossz-tartományokból a feladattól függően általában 400–800 pontban vettem mintát, azonban az érzékenység kiszámításához - ahogy erre már korábban utaltam - legalább két spektrumot kell felvenni különböző közegeket feltételezve.⁷² Az egyetlen hullámhosszra megadott adatokat tehát érdemes úgy értelmezni, hogy minden másodpercnyi idő a gyakorlatban nagyjából fél óra szimulációt jelentett. Ez azonban még mindig csak egyetlen rögzített anyagú és geometriájú rendszer vizsgálatát jelentené, viszont mindig egy, vagy több paraméter függvényében indítottam el szimuláció-sorozatokat. Így voltak olyan szimuláció-sorozatok, amik a Debrecen 1 egyik nodeján (HPC) is nagyjából egy hónapig futottak.⁷³

⁷¹Legalábbis az erre tesztelt négy magos „A” jelű gépnél. Más számítógépen nem vizsgáltam ennek hatását.

⁷²Kezdetben alkalmaztam iteráción alapuló módszereket, hogy kevés mintavételi pontból is értékelhető eredményt nyerjek vissza, de idővel felhagytam ezzel a gyakorlattal, mert a kiértékelést jelentősen megnehezítette.

⁷³A mag-héj részecskék és különösen ezek párjainak vizsgálatai tartottak a leghosszabb ideig.

4. táblázat: Szimulációk időtartamai prizmákra, egyetlen hullámhosszra. Csak az „A” számítógépet és párhuzamosított szimulációkat használtam ebben az esetben.

Nanoprizmák leírása	Csúcsok	Felületelemek	Futásidő (A*)
alap ($l = 150$ nm, $\gamma = 0,1$)	643	1006	0,75 s
hosszú él ($l = 180$ nm)	645	1010	0,77 s
rövid él ($l = 120$ nm)	421	634	0,25 s
hegyes ($\gamma = 0,03$)	749	1162	1,1 s
tompa ($\gamma = 0,2$)	517	850	0,49 s
hosszú él és hegyes	735	1134	1,0 s
rövid él és tompa	345	538	0,17 s
alap + 10 nm héj	2*643	2*1006	8,7 s

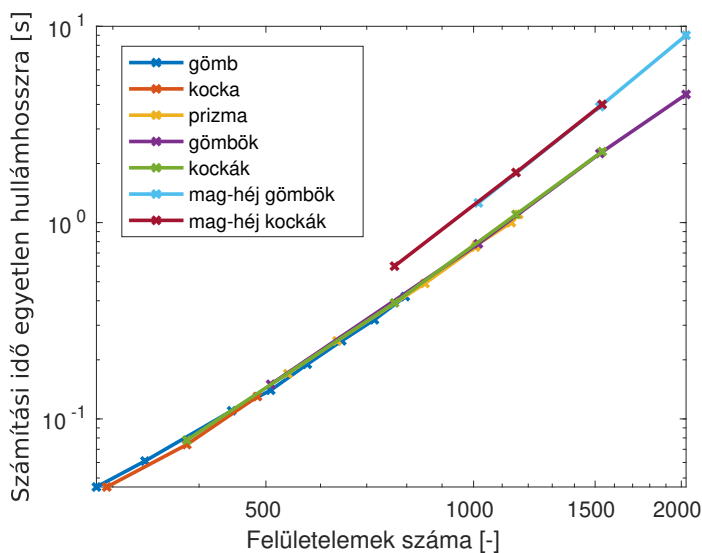
A 4. táblázatban összefoglaltam a különféle prizma alakú részecskék szimulációinak adatait. Ennél az alaknál a prizma élhosszával és a hegyességével együtt a felbontást is változtattam, így többféle futásidővel kellett számolni.⁷⁴

A 3. és a 4. táblázatokban az egyes struktúrák felbontásának a jellemzésére a csúcsok és a felületelemek számát adtam meg. Ezen mennyiségek nem függetlenek egymástól. Egy felület diszkrét elemekre bontásakor a csúcsok maguk a kijelölt pontok, melyeket így három koordinátával írhatunk le. Egy felületelemet úgy definiálhatunk, ha megadjuk az azt kifesztítő csúcsokat. Attól függően, hogy háromszöges, vagy négyszöges hálóval bontjuk fel a felületet, annak egy eleme három, vagy négy szomszédos csúcsot tartalmaz.⁷⁵ Az MNPBEM toolboxon belül ez úgy oldották meg, hogy egy részecske felületének geometriáját $N_{cs} \times 3$ csúcskoordinátával és $N_f \times 4$ felületelem-indexszel adják meg. Négyszöges felosztáskor egy felületelem négy indexet tartalmaz, míg háromszöges esetben az utolsó index helye kihasználatlan. Ahogy az a fejezet elején említettem, a szimuláció időtartama a felületelemek számától (N_f) függ, így a 16. ábrán már csak ennek függvényében mutatom be az „A*” gépen végzett mérések eredményeit, melyeket kifejezetten azért végeztem el utólag, hogy feltárjam a futásidők összefüggéseit.

A 16. ábra értelmezéséhez fontos tisztáznom, hogy „gömb”, „kocka” és „prizma”

⁷⁴A prizma vastagsága azonban nem változtatott a felbontáson.

⁷⁵Egyetlen részecske leírásakor is használhatóak egyszerre akár különböző hálótípusok. Például lehet az egyik oldala háromszögekre, míg egy másik oldala négyszögekre felosztva.



16. ábra: Futásidők egyetlen hullámhosszra a felületelemek számának függvényében különféle nanostruktúrák esetén. Az „A*” számítógépen mért eredmények. (Duplán logaritmusos skálán ábrázolva.)

esetekben egyetlen részecske felbontását változtatom. Ezzel szemben a „gömbök” és „kockák” megjelölést egymás mellé letett azonos felbontású⁷⁶ részecskéknél alkalmazom. Ilyenkor a részecskék számával együtt nő az összes felületelemek száma is. A harmadik kategóriát a különböző alakú mag-héj részecskék alkotják.

A 16. ábrán világosan látszik, hogy nem csak a részecske formája nem számít, az is lényegtelen, hogy a felületelemek számát egyetlen részecske felbontásának változtatásával, vagy több különálló részecske elhelyezésével növeljük meg. Az összes többi kategóriától azonban élesen elkülönül az, ha a számításokat egymásba ágyazott felületekkel leírható mag-héj rendszereken végezzük el.^{77 78}

Az, hogy log-log skálán egyenesként jelennek meg az eredmények a 16. ábrán, arra utal, hogy a T futásidőt N_f függvényében hatványfüggvény alakban

⁷⁶Gömböknél: $N_f = 508$, míg kockáknál $N_f = 384$.

⁷⁷Ilyenre rendszerre lehet példa egy két fémből álló mag-héj részecske, vagy akár egy dielektrikum-héjjal körbevett prizma is.

⁷⁸Az egyszerűség érdekében a mag és a héj felbontását azonosnak választottam.

kereshetjük. Ahol a felületelemek száma nem éri el az 500-at, a tendencia kicsit sérül,⁷⁹ ezért ezt a részt nem vettem bele a függvényillesztésbe. A tartomány többi részében a változók logaritmus-függvény alatt vett értékeinél szinte tökéletesen teljesül a linearitás.⁸⁰

Az illesztések alapján a szükséges idő, hogy „A*”-on egyszerű részecskéknél egyetlen hullámhosszra kiszámítsuk az extinkciós hatáskeresztmetszet értékét:

$$t \approx (2,60 \cdot 10^{-8} \text{ s}) \cdot N_f^{2,489} \quad (36)$$

A 36. képlet szerint egy egyszerű szimuláció időtartama nagyjából N_f 2,5-edik hatványával arányos. Ebből az következik, hogy a felületelemek duplázása, (pl. két részecske szimulációja egy helyett) majdnem hatszoros futásidőt eredményez.

A szükséges idő egy, vagy több mag-héj típusú részecskénél:

$$t_{mh} \approx (5,53 \cdot 10^{-9} \text{ s}) \cdot N_f^{2,782} \quad (37)$$

A 37. képlet alapján két mag-héj részecske szimulációjához majdnem kétszer több idő szükséges, mint egyetlen (mag-héj) részecskékhez.

Ha egy N_f felbontású egyszerű részecske szimulációja helyett egy olyan mag-héj részecskét vizsgálunk, ahol a maghoz és a héjhoz tartozó felbontás azonosan N_f , akkor a 36. és a 37. képletek szerint $1,47 \cdot N_f^{0,293}$ -szeres futásidő-növekedéssel számolhatnánk. Ez egy egyszerű gömbnél (3. táblázat) azt jelentené, hogy kilencszeresére nő a futásidő,⁸¹ míg az alap prizmánál (4. táblázat) tizenegyszeres növekedéssel számolhatunk.⁸² Ezen eredmény gyakorlati jelentősége, hogy sokszor szükséges egy részecskén létrejövő dielektrikum-héj hatását is vizsgálni, ez azonban drasztikusan megnöveli a szimulációhoz szükséges időt.

⁷⁹Azt feltételezem, hogy ennek oka a rövid időmérések nagyobb relatív hibájában keresendő.

⁸⁰ R^2 -re és a korrigált R^2 -re is 0,999 feletti értéket kaptam.

⁸¹Ez a táblázat alapján csak hatszoros.

⁸²Itt sokkal pontosabb a becslés.

4. Eredmények

4.1. Egyszerű részecskék érzékenysége

4.1.1. Részecskék méretének, alakjának és anyagának szerepe: arany és ezüst, gömb és kocka részecskék

Kutatásom kezdetén először egyszerű, egyetlen részecskéből álló rendszereket vizsgáltam meg. A lényegi kérdés, amire a választ kerestem, hogy milyen tulajdonságok jellemzik azokat a nanorészecskéket, melyek alkalmas jelöltek lehetnek törésmutató-változáson alapuló LSPR szenzor alapjaként. A gömb és a kocka alakú nanorészecskékre esett a választás. Azon kívül, hogy ezek az egyszerű formák előállíthatóak a valóságban is, a gömb-kocka összehasonlítás másik előnye, hogy a kapott eredményekből némi intuíciót meríthetünk annak az általánosabb kérdésnek a megválaszolására, hogy hegyes, vagy inkább tompább részecskéket érdemes előállítani.

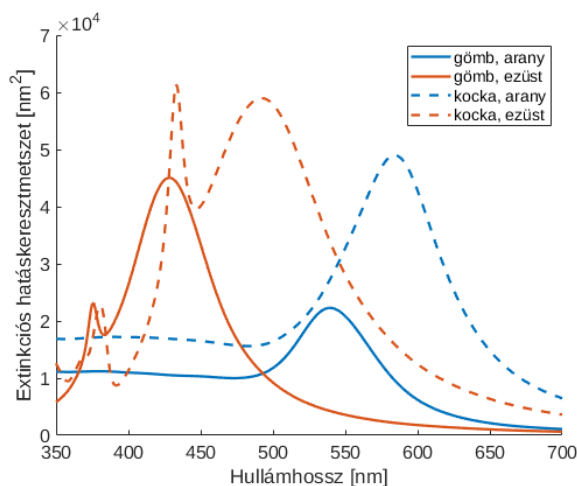
Az arany és az ezüst, ismeretesek a kivételesen kedvező plazmonikus tulajdonságaikról, ahogy arról a bevezetőben is írtam, ezért itt is, ahogy az összes többi kutatásomban ezen két alapanyagból (később ezek kombinációjából) előállított részecskékkel foglalkoztam.

4.1.1.1. Megjegyzés az alak összehasonlításhoz A következőkben a különböző részecskék tulajdonságait azok méretének függvényében fogom elemezni, azonban ezt megelőzően szükséges rögzíteni, hogy méret alatt gömböknél az átmérőt míg kockáknál, az élhosszot értem. Ez a választás némileg önkényes, ami azonnal belátható egyszerűen abból a tényből, hogy egységnyi élhosszú kocka térfogata nagyobb, mint egy egységnyi átmérőjű gömb térfogata. Ez azonban irodalomban is általánosan elfogadott konvenció, amit feltételezhetően a praktikusság indokol.

Mindezek ellenére végeztem vizsgálatot arra vonatkozóan, hogy a különböző összehasonlítási alapok: (élhossz-átmérő, azonos geometriai hatáskeresztmet-szet, azonos térfogat), mennyiben változtatják meg az eredményeket. Ebből az összehasonlításból kiderült, hogy kicsi (nagyjából 10 nm átmérőjű) részecskéknél lényegében teljesen mindegy, milyen összehasonlítási alapot választunk. Nagyobb (100 nm-es) részecskék esetén már érzékelhető eltérés - az élhossz-átmérő

konvenció választása a többihez képest pár 10 nm/RIU-val felülbecsüli a kockák érzékenységét, ahhoz azonban nem elég, hogy a megfigyelt tendenciákon lényegesen változtasson.

4.1.1.2. Extinkciós spektrumok Az extinkciós spektrumok illusztrációjaként illesztettem be a 17. ábrát, amin $n = 1,33$ törésmutatójú közegben elhelyezett 70 nm-es részecskék példáján mutatom be a különböző fémekre és alakokra jellemző spektrumokat.



17. ábra: Arany és ezüst, kocka és gömb nanorészecskék extinkciós hatáskeresztmetszetének spektruma.

A 17. ábrához választott, a disszertációmban vizsgált mérettartományon már nagyobbak mondható 70 nm-es méretet azért választottam, mert itt normálás nélkül tudtam ábrázolni az összes spektrumot. Ahogy az még ilyen méretnél is tapasztalható: az ezüst részecskék a csúcsainak intenzitása felülmúlja az arany részecskék intenzitását. Relatív intenzitás tekintetében általánosan is megfigyelhető a különbség, de ennél kisebb részecskék esetén sokkal markánsabban jelentkezik. 10 nm méretű részecskéknél a szorzófaktor a két fém intenzitása között a nagyságrendet is meghaladná, és tovább nőne kisebb törésmutatójú közeg esetén. Ugyanezen az ábrán megfigyelhetjük a részecske formájának a hatását is. Szintén általánosan igaz, hogy a kockák csúcsai intenzívebbek a gömbökéinél. A

csúcsok hullámhosszáról később hosszabban szót ejtek, de itt is megjegyezhető, hogy az arany részecskék dipól csúcsa hosszabb hullámhossznál található az ezüst dipólcsúcsához képest. Ezüst részecskéknél ekkora méretnél már nem csak a dipólcsúcs, hanem annál rövidebb hullámhossznál a kvadrupól-csúcs is megjelenik és ez kockákra fokozottan igaz. Kisebb méretű részecskék spektrumát elemezve csak keskenyebb dipólcsúcsokat látnánk, kvadrupól-csúcsokat nem. A részecske méretének növelésével a csúcsok alakja is változik, szélességük nő.

4.1.1.3. Csúcsok hullámhossza Ahogy azt a RIS-ről szóló fejezetben leírtam, az érzékenységet az extinkciós csúcsok törésmutató-eltolódása adja. Sokszor azonban nem csak az fontos információ, hogy mekkora az eltolódás mértéke, hanem az is, hogy a csúcs adott törésmutatójú beágyazó közeget feltételezve milyen hullámhossznál található: pl.: a fényforrás hullámhossza rögzített és olyan részecskét szeretnénk előállítani, aminek a csúcsát a fényforrásunkhoz hangoljuk.

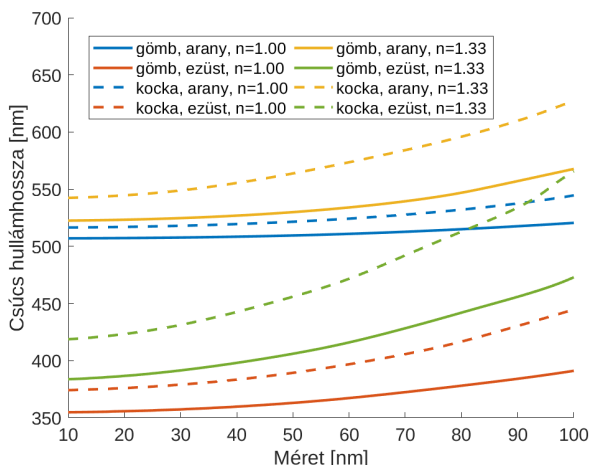
A 18. ábrán csak az érzékelőként is releváns dipólcsúcsokra vonatkozó eredményeket rögzítettem.⁸³ Nem csak a részecskék különböző paramétereinek, hanem a közeg törésmutatójának hatását is bemutatom az $n_1 = 1$ (levegő) és $n_2 = 1,33$ (víz) példákon.

A 18. ábrát elemezve az alábbi általános megfigyelésekre juthatunk:

- Nagyobb törésmutatójú közegben elhelyezve a részecskét, a csúcsot hosszabb hullámhossznál találjuk.
- Azonos alakú, azonos közegben elhelyezett részecskéknél az arany nano-részecskék csúcsai hosszabb hullámhossznál jelennek meg, mint az ezüst részecskék csúcsai.
- Azonos anyagú részecskéknél azonos közegben a kockáknál vannak hosszabb hullámhossznál a csúcsok.
- A részecskék méretét növelve a csúcs hullámhossza is nő.

Az ezüst gömböket leszámítva, - melynek csúcsai különösen levegő közegben és kis méretnél átnyúlnak a közeli UV tartományra, - a csúcsok a látható tartományon találhatóak meg. Az alábbi tulajdonságok, melyek esetében a méret függvényében gyorsabban növekedő csúcs-hullámhossz jellemző: ezüst anyag, kocka forma,

⁸³Csak a nagyobb ezüstkockáknál jelennek meg egyáltalán számításba vehető kvadrupól-eredetű csúcsok.



18. ábra: Az extinkciós csúcs hullámhossza a nanorészecske méretének függvényében.

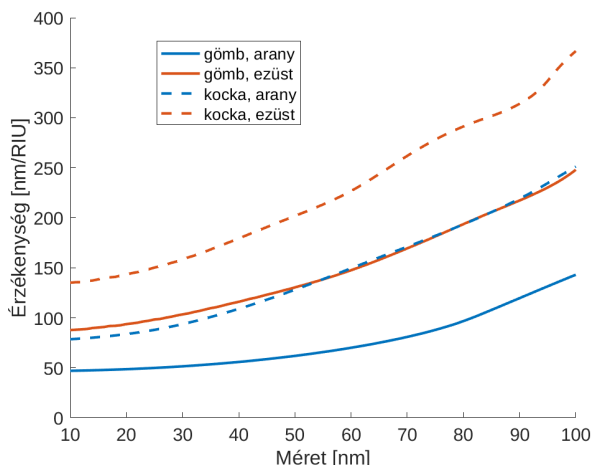
nagyobb törésmutató.

4.1.1.4. Érzékenységek A két különböző törésmutatójú közegben bemutatott csúcs-hullámhosszokból közvetlenül származtatható a részecskék érzékenysége:

A fejezet fő eredménye a 19. ábra, mely széles mérettartományon bemutatja az eltérő alakú, anyagú részecskék érzékenységét, ennek vizsgálatából az alábbi következtetések vonhatóak le:

- A érzékenység a mérettel nő.
- A növekedés mértéke gyorsul: azonos méretváltozás nagyobb érzékenység növekedést okoz nagyobb részecskéknél, mint kisebbeknél.
- Az ezüst részecskék érzékenysége nagyobb, mint az arany részecskéké - rögzített alak, méret esetén.
- A nanokockák érzékenysége nagyobb, mint a nanogömböké: rögzített anyag, méret esetén. Vagyis a hegyes alak előnyös érzékelés szempontjából.

Az érzékenység értéke nagy tartományon mozog: a 10 nm-es gömböknél az 50 nm/RIU-t sem éri el, míg a 100 nm-es ezüstkockáknál a 360 nm/RIU-t is meghaladja.

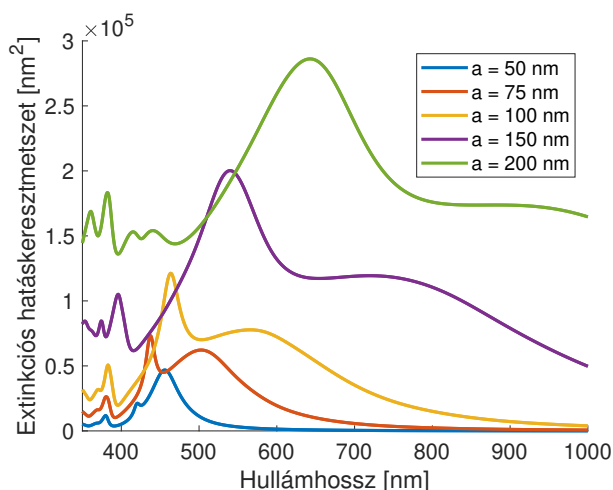


19. ábra: Különböző részecskék tömbi törésmutató-érzékenysége a méretük függvényében.

Annak ellenére, hogy az ábrázolt tartomány végén is növekszik a érzékenység, a 10 – 100 *nm*-es tartományra jellemző tendenciák nagy részecskékre már nem extrapolálhatóak. Ennek okait jól illusztrálja a 20. ábra, ami a vizsgálati tartományon még belül és azon már kívül eső nagyobb ezüst kockák extinkciós spektrumait mutatja be.

A 20. ábrán megfigyelhető, hogyan szélesedik ki és tűnik el a dipól csúcs a részecske méretének növelésével és, hogyan adja át a helyet a kvadrupól csúcsnak.⁸⁴ A vizsgálataim tárgyát képező dipól csúcsból a 150 *nm* élhosszú kockánál már csak egy alig kivehető váll marad 200 *nm*-nél már nyoma sem látszik. Azon tartományon, melyen mindkét csúcstípus megtalálható, mindig a dipól csúcs az érzékenyebb. A kvadrupól csúcs érzékenysége $a = 100$ *nm*-nél 221 *nm*/RIU, $a = 150$ *nm*-nél már 331 *nm*/RIU, $a = 200$ *nm*-nél pedig tútesz a dipól csúcs érzékenységén 445 *nm*/RIU-val. Hátránya azonban az ilyen csúcsoknak, hogy hosszú hullámhosszak irányából kevésbé tudnak kiemelkedni a háttérből, mert teljesen szétfolyt dipól csúcs mindig jelentős háttérrel ad.

⁸⁴Ez a folyamat ezüst kockánál játszódik le a legkisebb méretnél, de a többi nanorészecske típusra is jellemző.



20. ábra: Nagy ezüst kockák extinkciós spektrumai vízben.

A vizsgálati tartomány kiválasztásának rövid megindoklása után visszatérek a tartományon belüli érzékenység növekedésének elemzéséhez:

5. táblázat: Az érzékenység növekedése 10 nm és 100 nm között.

Részecske típusa	Érzékenység növekedése
Au, gömb	3,1×
Au, kocka	3,0×
Ag, gömb	2,7×
Ag, kocka	2,6×

Bár minden részecske típusnál drasztikusan nő az érzékenység a tanulmányozott mérettartományon, az is megfigyelhető az 5. táblázat adatain, hogy a növekedés relatív értéke a legérzékenyebb ezüst kockáknál a legkisebb, míg a legkevésbé érzékeny arany gömböknél a legnagyobb. A tendencia a többi esetre is igaz: az részecske minél érzékenyebb az anyagából és formájából adódóan, annál kevésbé nő az érzékenysége a mérettel.

A további összehasonlítások is az előző állítást támasztják alá:

A 6. táblázat szerint a csúcsosabb forma, vagyis jelen példában a gömbről

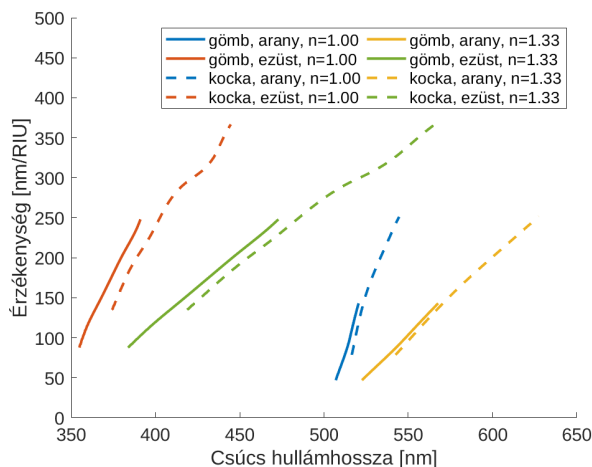
6. táblázat: Különböző alakok, anyagok hatása az érzékenységre 10 nm-es és 100 nm-es részecskénél.

Fix	Változtatás	10 nm	100 nm
Au	gömb → kocka	1,8×	1,7×
Ag	gömb → kocka	1,6×	1,5×
gömb	Au → Ag	2,0×	1,7×
kocka	Au → Ag	1,8×	1,5×

kockára váltás aranynál az érzékenység nagyobb növekedését okozza, mint ezüstnél. Hasonlóan a részecske anyaga kisebb hatást gyakorol a relatív érzékenységre kockáknál, mint gömböknél - minden méret esetén. Ökölszabályként, tehát kimondható, hogy a formával és a részecske anyagának választásával is javíthatunk az érzékenységen - arányaiban annál jobban, minél kisebb érzékenyséű volt a kiindulási alap.

4.1.1.5. A csúcshullámhossz és érzékenység kapcsolata A gyakorlatban nehéz szabályozni az előállított nanorészecske méretét, és a végtermék méretét ellenőrizni is bonyolult folyamat. Ez azonban főleg a méretre jellemző probléma, - a szintézis módja általában meghatározza a részecskék várható formáját (és nyilvánvalóan az anyagát is). Hasznos lenne csak az elnyelési-spektrum alapján tudni, hogy milyen érzékenység várható az előállított nanorészecskéktől. Többek között ennek a kérdésnek a megválaszolásában segíthet az extinkciós csúcs hullámhossza és az érzékenység közötti összefüggést tisztázása:

A 21. ábrán látható, hogy a csúcs hullámhossza és az érzékenység között nagyfokú linearitás tapasztalható - ezt mind vízben, mind levegő közegben elhelyezett nanorészecskékre bemutatom. Ha már ismerjük a csúcs hullámhossza és az érzékenység közötti összefüggést, adott típusú, változó méretű részecskék érzékenységére lehet következtetni egyetlen spektrum felvételével is. Nagyobb törésmutatójú (pl. vizes) közegben az egyenes kevésbé meredek, így pontosabban lehet a módszerrel előrejelezni az érzékenységet. Szerencsére a nanorészecskéket általában folyadékban (szolként) szintetizálják, így a víz közeli törésmutató adott és lehetőség nyílik a módszer alkalmazására.



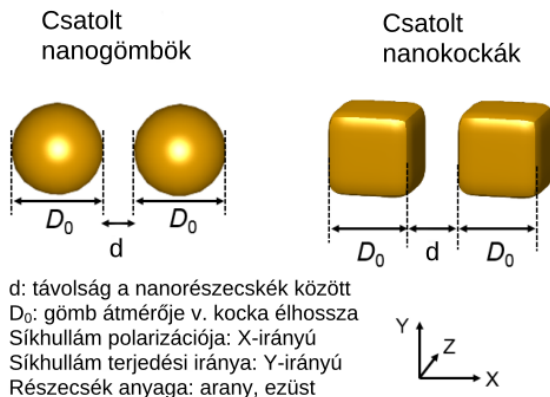
21. ábra: Érzékenység a csúcs hullámhossza függvényében (különböző részecskék esetén).

4.1.2. Csatolt plazmonrezonancia gömbökkel és kockákkal

Az egyrészecskés rendszerek vizsgálata után kiterjesztettem a kutatásaimat a csatolt nanorészecskékre is. Olyan részecskeparókat vizsgáltam, melyek elég közel voltak egymáshoz ahhoz, hogy a létrejövő csatolt plazmonrezonancia hatására a részecskék együttes optikai tulajdonságai számottevően különbözzenek a egyedi részecskénél látottaktól.

A többrészecskés rendszerek tanulmányozásakor felmerül a kérdés, hogy érzékenység tekintetében mennyire térnek el a egyedi részecskék viselkedésétől. Bonyár Attila (témavezetőm) cikkében bevezette az EF (enhancement-factor, vagy erősítési tényező) elnevezésű mennyiséget [94]. Az EF segítségével elegánsan kifejezhető, hogy egy adott pár (vagy más többrészecskés rendszer) érzékenysége hogyan aránylik a geometriailag azonos egyedi részecskék érzékenységéhez. Közös kutatásaink során, melynek eredményeit az alábbiakban tárgyalom én is ezt a formalizmust alkalmaztam. ⁸⁵

⁸⁵A [CT1], [KT1] publikációkban a kockapárok szimulációját és kiértékelését végeztem el személyesen. A későbbiekben megismételtem a gömbökre is a szimulációkat és a publikáltakkal azonos eredményre jutottam.



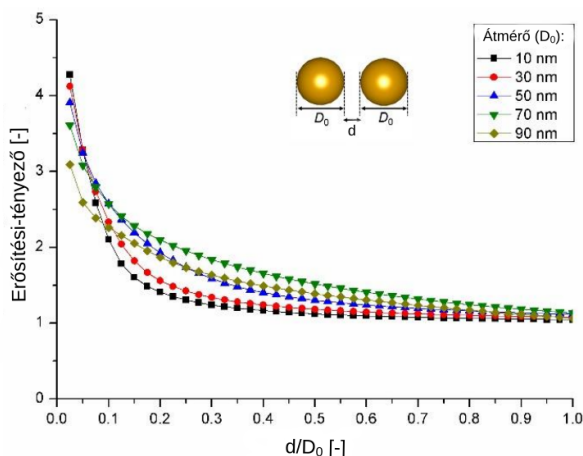
22. ábra: Csatolt gömb, illetve kocka alakú részecskék.

A vizsgálatokat gömb és kocka alakú részecskékkel végeztük el, utóbbi esetben a kockapár oldallapjai párhuzamosak voltak egymással. Longitudinális gerjesztést alkalmaztam minden esetben, azaz a részecskéket gerjesztő síkhullám polarizációja párhuzamos volt a részecskék középpontjait összekötő tengellyel (22. ábra).⁸⁶ Független változóként nem a két részecske felszíne közötti távolságot (d -t), hanem d/D_0 -t választottam, vagyis a távolságot leosztottam a részecske méretével. Azért praktikus a d/D_0 függvényében ábrázolni az EF-t, mert így különböző méretű, (de azonos anyagú és formájú) párok esetében nagyon hasonló tendencia, majdnem egybeeső görbék jelennek meg, ami elősegítheti az eredmények általánosítását.

4.1.2.1. Arany részecskepárok Először arany gömbök párjaiból álló rendszereken végeztünk vizsgálatokat. Ahogy az összes többi esetben is a $d/D_0 = 1$ -re és ennél kisebb távolságokra tanulmányoztam a részecskék közötti csatolás hatását. Szemléletesen: a legnagyobb vizsgált távolság, ami még minden ábrán szerepel az, ha a két részecske között annyi hely van, hogy pont beférne még egy harmadik közük.

Megfigyelhető, ahogy a 23. ábrán a részecskék távolításával az EF csökken, 1-hez tart. $EF = 1$ -nél azt az érzékenységet kapjuk vissza, amit egyetlen részecskénél látnánk. A most nem megjelenített, érzékenységben kifejezett eredmények

⁸⁶A gerjesztés polarizációjáról a módszertani fejezetben írok bővebben.

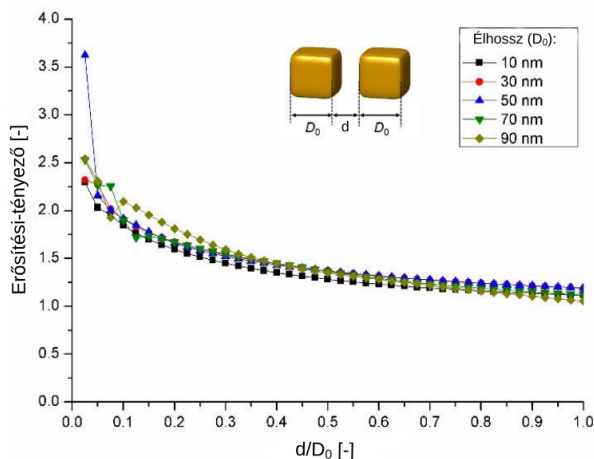


23. ábra: EF arany gömbök esetében, d/D_0 függvényében.

ilyenkor összhangban vannak a egyedi gömbökre az előző fejezetben számolt tömbi érzékenységgel. Jelentős ($EF > 1,5$), csak közeli relatív távolságoknál tapasztalható, ez a részecskék méretétől is függően nagyjából $d/D_0 \approx 0,5 - 0,3$ -nál kezdődik.

Kockáknál a kis d/D_0 értékek felé haladva kevésbé meredek EF-görbe tapasztalható, mint gömböknél (24. ábra). Amíg gömbökkel könnyen elérhető a kétszeres EF, addig kockákkal ez csak nagyon közeli $d/D_0 < 0,1$ távolságokkal megvalósítható. Annak ellenére tapasztalható kockáknál kisebb érzékenység azonos távolságoknál, mint gömböknél, hogy távolság alatt a párok tagjainak felszíne közötti legkisebb távolságot értem. Ez azt jelenti, hogy míg gömböknél csak egyetlen pontban ekkora a két részecske közötti távolság,⁸⁷ addig kockáknál egy teljes oldallap-pár van egymástól ilyen távolságra.

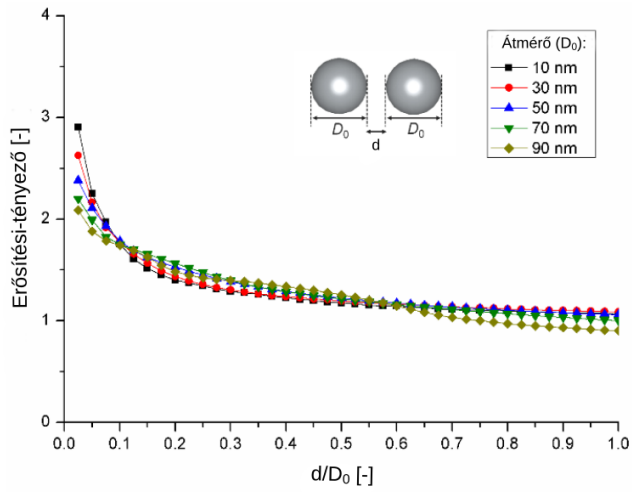
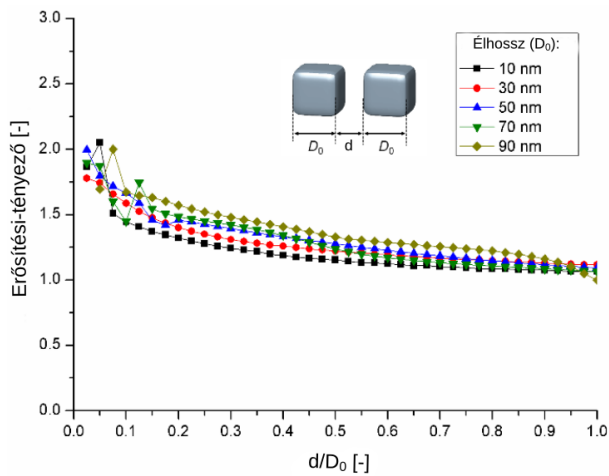
⁸⁷Nyilvánvalóan minden más felszíni pont között nagyobb.



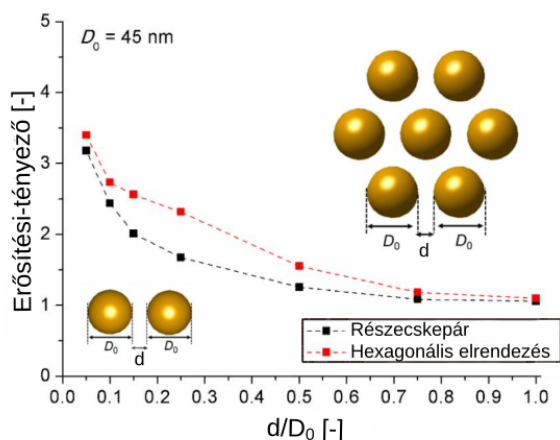
24. ábra: EF arany kockák esetében, d/D_0 függvényében.

4.1.2.2. Ezüst részecskeparók Ezüst gömbökkel (25. ábra) és kockákkal (26. ábra) megismételve az előző vizsgálatot, nagyon hasonló eredményre juthatunk, mint aragnál: A különböző méretű részecskékhez tartozó görbék itt is jól egybeesnek és gömbökkel magasabb EF értékeket lehet elérni, mint kockákkal.

Ami azonban lényeges különbség, az ezüst gömbök (25. ábra), ezüst kockák (26. ábra) és ezek arany megfelelői között, hogy mindkét forma esetén lényegesen alacsonyabb az elérhető EF, mint azt az arany megfelelőnél láthattuk. Gömböknél a korábban jelentősnek nevezett másfélszeres erősítési-tényezőhöz $d/D_0 < 0,15$, míg kockáknál ennél is kisebb $d/D_0 < 0,1$ relatív-távolságok szükségesek.

25. ábra: EF ezüst gömbök esetében, d/D_0 függvényében.26. ábra: EF ezüst kockák esetében, d/D_0 függvényében.

4.1.2.3. Többrészecskés rendszerek A leírt megfigyelések többrészecskés rendszerekre is jól általánosíthatóak. Ennek bemutatására készült a rögzített $D_0 = 45$ nm átmérőjű arany gömbökre végzett újabb összehasonlítás. Egy 7 részecskéből álló (a középső gömb körül hexagonálisan elrendezett) rendszerrel és egyszerű részecskepárokkal kapott EF értékeket hasonlítottam össze.



27. ábra: Részecskepár és összesen hét (a középső körül hexagonálisan elrendezett) részecske EF-jének összehasonlítása, d/D_0 függvényében.

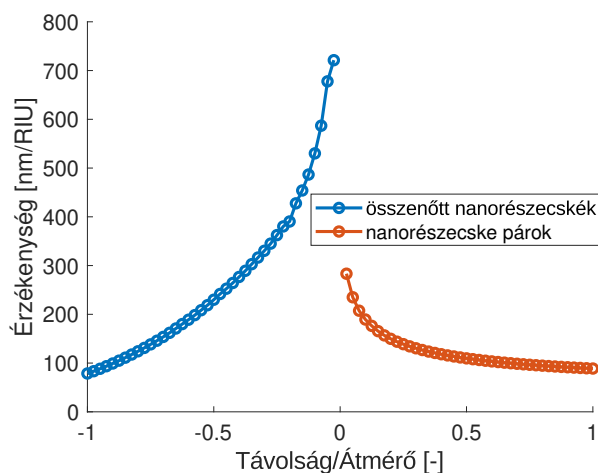
A 27. ábra megmutatja, hogy több részecske bevonásával, bár magasabb EF-et lehet elérni $d/D_0 \approx 0.2$ körül. Az ennél közelebbi, igazán előnyös távolságoknál azonban az EF növekedés nem számottevő, csak pár tizednyi.

Litográfiai eljárásokkal könnyen létrehozhatóak periodikus nanostruktúrák. Bár az eddig alkalmazott szimulációs módszerrel ennél több részecskéből álló rendszer vizsgálata már nehézséget okozna, az azonban bizonyos, hogy az egyes részecskék közötti távolság csökkentése az érzékenység növekedését vonja maga után ilyen esetben is.

Az egymástól pontosan beállított távolságra lévő nanorészecskék létrehozása az említett litográfiai eljárásoktól eltekintve a valóságtól elrugaszkodott ötletnek tűnik, azonban ez folyékony fázisban kísérletileg is kivitelezhető DNS molekulák segítségével megvalósított összeköttetésekkel [95].

4.1.2.4. Sziámi iker részecskék A csatolt részecskékről szóló fejezetemet egy olyan összehasonlítással zárom, ami megvilágíthatja, arra a kérdésre a választ, hogy a részecskék közötti távolság csökkentése, vagy egyéni részecskék formájának módosítása - anizotrop alak létrehozása - a fontosabb tényező az érzékenység maximalizálásához.

A 70 nm átmérőjű aranygömbök esetéhez tértem vissza újra, de a korábbi vizsgálataimtól egyrészt annyiban tértem el, hogy most az érzékenységeket és nem az EF értékeit jelenítettem meg, az ennél lényegesebb eltérés az, hogy a távolság/méret tengelyt kiterjesztettem a negatív számokra is. A negatív távolság úgy értelmezhető, hogy a két részecske ilyenkor egymásba tolődik. Az egyszerűség kedvéért nem a részecskék fizikai összeolvadását modelleztem, hanem csak a geometriailag összetolt gömbök felületeit ragasztottam össze egy új részecskévé. Ez azt jelenti, hogy a legkisebb elképzelhető d/D_0 érték a -1, a teljesen egymásba tolt részecskék esete, amikor a korábbi pár helyett egyetlen 70 nm átmérőjű részecske jön létre, így $d/D_0 = -1$ -nél egzaktul az egyrészecskés érzékenységet kapjuk vissza.



28. ábra: Egymásba tolt sziámi iker részecskék és részecskepárok érzékenységének összehasonlítása (arany, $D = 70$ nm).

A 28. ábra megmutatja, az egymáshoz közelítő részecskepárral jelentősen

kisebb érzékenység érhető el, mint ami az összetolt párból alkotott új sziámi részecskével. Az összes megvizsgált eset közül az éppen csak összenőtt sziámi részecske bizonyult a legérzékenyebbnek, két és félszer érzékenyebbnek, mint a párok közül a legelőnyösebb eset: amikor minimális a távolság a két gömb között. Ez az eredmény felhívja a figyelmet arra, hogy erősen anizotrop részecskék segítségével, akár rendkívüli mértékben is növelhető az érzékenység.

4.1.3. Összefoglalás (egyszerű és csatolt részecskék)

Gömb és kocka alakú, arany és ezüst nanorészecskék vizsgálatával feltérképeztem a nanorészecskék méretének formájának, anyagának hatását a nanorészecskék extinkciós spektrumára és tömbi törésmutató-érzékenységére. Egyrészecskés nanorendszerek vizsgálatával megállapítottam, hogy az érzékenység ezüst anyagú részecskéknél magasabb, mint arany esetén továbbá, hogy a csúcsos kocka alak előnyösebb a gömbnél. Az összes megvizsgált részecsketípusnál tapasztalható, hogy a méret növelésével (átmérő élhossz) az érzékenység is nő. A vizsgált mérettartomány 10 – 100 nm volt. Bemutattam továbbá az extinkciós csúcs hullámhossza és az érzékenység között tapasztalható lineárisan közelíthető összefüggést.

10 – 90 nm méretű arany és ezüst csatolt részecskepárok tömbi törésmutató-érzékenységét és erősítési-tényezőjét (EF) vizsgáltam. Gömb alakú részecskékből álló pároknál magasabb EF-t tapasztaltam, mint kocka pároknál, ennek ellenére kockákkal csatolt részecskék esetében is nagyobb abszolút érzékenység érhető el, mint gömbökkel. A részecske anyagi összetételét tanulmányozva is az előző állításhoz hasonló megállapításra jutottam: arany részecskepárokkal nagyobb erősítés érhető el, ennek ellenére még kisebb távolságoknál is az ezüst részecskepárok érzékenysége magasabb. Az eredményekből az is kiderül, hogy csak a nagyon közeli részecskék csatolódnak. Az effektus akkor lesz számottevő ($EF > 1,5$), ha a pár tagjai közelebb vannak egymáshoz, mint az átmérőjük fele-harmada. A távolság csökkentésével a részecskepárok érzékenysége kétszeresére–háromszorosára növelhető a nem csatolt részecskékhez képest. Hexagonális elrendezésű gömbök példáján keresztül mutattam be egy sokrészecskés rendszer tagjai közötti távolság és az EF kapcsolatát. Erősen anizotrop részecskékre példaként bemutattam az összenőtt nanogömböket (sziámi részecskéket), melyekkel nagyobb érzékenység érhető el, mint egyszerű gömbpárokkal.

4.2. Mag-héj részecskék optikai tulajdonságai

Az előző fejezetben ismertettem az egyetlen fémből álló nanorészecskék tanulmányozásával nyert legfontosabb eredményeimet, ebben a fejezetben önmagában is több anyagból álló mag-héj részecskékkel foglalkozom. Ilyen struktúráknál - ahogy a név is utal rá - legalább két különböző anyag alkotja a részecskét: egy mag és az azt körülvevő héj, vagy héjak.

A leírt részecskeosztályon belül a lehető legegyszerűbb példával foglalkoztam behatóan: olyan részecskéket tanulmányoztam, melyek két fémből állnak: ezek közül az egyik a gömb alakú magot alkotja, ezt a másik fémből álló gömbhéj veszi körbe. Továbbra is a plazmonikában a leggyakrabban alkalmazott két fémre: az aranyra és az ezüstre korlátoztam a vizsgálataimat. Mindkét lehetséges összetételre: ezüst mag és arany héj (Ag@Au), valamint arany mag és ezüst héj (Au@Ag) rendszerekre végeztem szimulációkat. Korábban a gömbszerű részecskék méretét az átmérőjükkel jellemeztem, a mag-héj részecskék tárgyalásánál azonban hasznosabb a mag sugaráról és a héj vastagságáról beszélni.

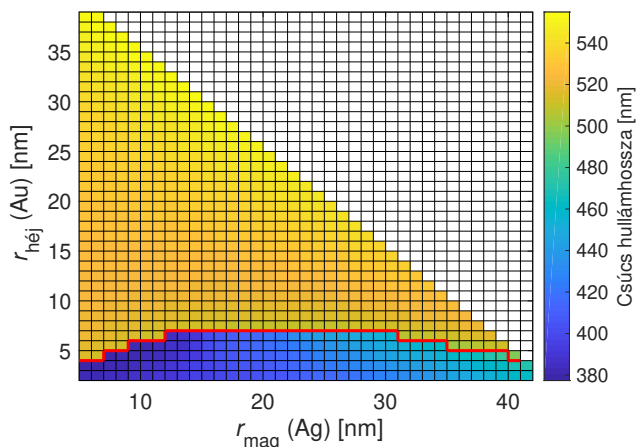
Mag-héj részecskéknél mindkét fémre jellemző csúcsok megjelennek a spektrumon. Ahogy az várható: vastag héjú részecskénél a héj anyagára jellemző csúcsok, míg nagyon vékony héjak esetén a mag anyagának csúcsai uralják az optikai spektrumot. Azonban ezen határesetektől eltekintve, a mag-héj struktúrák spektruma komplex képet mutat. A magra és a héjra jellemző csúcsok mellett egyéb hibrid csúcsok is megjelenhetnek, melyek közelítő leírását a hibridizációs elmélet adja [40]. A leírást egyszerűsítendő a további leírásban főleg a legintenzívebb (domináns) csúcs leírására szorítkozom, mivel érzékelő is csak az intenzívebb csúcsok eltolódásának megfigyelésén alapulhat.

A leírt részecskék szintéziséről, alapvető tulajdonságairól számos irodalmi forrás fellelhető, a munkám újdonságát a törésmutató-érzékenység széles mérettartományon szimulációval történő vizsgálata, a csúcstípusok osztályozása jelenti.

4.2.1. Egyedi mag-héj részecskék

4.2.1.1. Ag@Au részecskék Ag@Au: (ezüst mag, arany héj) részecskéknél két különböző csúcstípust játszik fontos szerepet a tanulmányozott mérettartományon. Ezek közül egyik az ezüst maghoz, a másik az arany héjhoz köthető. A hibrid csúcsok ritkán jelentek meg külön, inkább csak beleolvadva a fő csúcsokba

szélesítették azokat. A várakozásnak megfelelően az arany héjhoz köthető csúcsok a vastag héjak esetén jelentek meg $r_{héj} > 12$ nm, míg az ezüst mag csúcsai főleg ennél vékonyabb héjaknál váltak dominánssá. Azt, hogy melyik csúcs típus domináns egy spektrumon a magsugár és a héjvastagság függvényében, jól illusztrálja a 29. ábra.

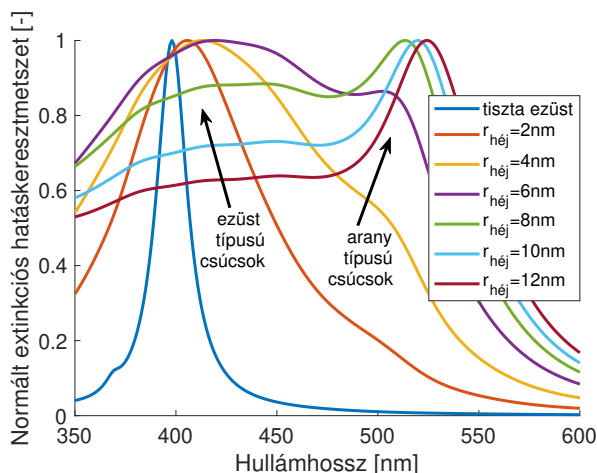


29. ábra: A legintenzívebb csúcs hullámhossza Ag@Au részecskéknél, $n = 1, 33$. A vörös vonal a csúcs típusok közötti átmenetet jelöli.

A 29. ábrán megfigyelhető, hogy a domináns csúcs hullámhossza alapján két tartomány nagyon élesen szétválik. Jellemzően a vörös vonaltól 2nm-nél nagyobb távolságra a nem domináns csúcs jelentéktelenné válik, vagyis az olyan extinkciós spektrumok, melyeken több hasonlóan intenzív csúcs is található csak az átmenet közelében jellemzőek.⁸⁸

Ha a héj csak (2 – 3) nm vastag, csak az ezüst csúcsa látszik az extinkciós spektrumon, (4 – 10) nm-nél már a héjhoz tartozó csúcs is megjelenik, a hibrid csúcsok, melyek beleolvadnak a fő csúcsokba, pedig jelentősen kiszélesítik a spektrumot. Ennél is vastagabb héjnál az ezüst mag csúcsa ellaposodik, innentől csak az arany héj csúcsa kivehető.

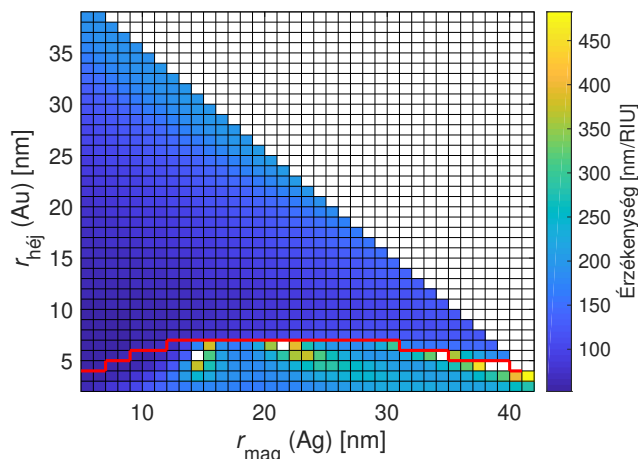
⁸⁸Megjegyzés: az ábra jobb felső fele azért maradt fehéren, mert csak maximálisan 90 nm átmérőjű részecskéket vizsgáltam (maggal, héjjal együtt), ez a megkötés okozza az elsőre furcsa alakot.



30. ábra: Ag@Au részecskék normált extinkciós hatáskeresztmetszet-spektruma rögzített $r_{mag} = 22$ nm mag és 4 különböző héjvastagság mellett, $n = 1, 33$.

A spektrumok jellemző alakját a rögzített $r_{mag} = 22$ nm és változó héjvastagságú részecskék esetével szemléltetem (30. ábra). A normált extinkciós hatáskeresztmetszet ábra megmutatja, hogy az arany héj vastagságának növelésével először, hogyan szélesedik ki az ezüst csúcs, majd jelenik meg és válik dominánssá az arany csúcs. Az eltérő típusú csúcsok nem csak a hullámhossz tekintetében, de érzékenységben is különböznek.

Az Ag@Au részecskék tömbi törésmutató-érzékenységét geometriai paramétereinek függvényében a 31. ábrán jelenítettem meg. A piros vonalat a csúcspozíciós ábráról vettem át, az érzékenységet a domináns csúcsokon számítottam ki. A 31. ábrán jól kivehető, hogy a magas érzékenységű tartomány az, ahol az ezüst maghoz tartozó csúcs típus az intenzívebb. Míg vastag héjagnál a vizsgálati tartományon 200 nm/RIU alatt marad az érzékenység, vékony héjagnál nagyobb tartományokon 300 nm/RIU körüli az érzékenység és kisebb tartományokon, melyek a két csúcs-típus határánál helyezkednek el anomáisan magas érzékenységet tapasztaltam. Ezen tartományokon azonban a hibrid csúcsok megjelenése és így a fő csúcsok kiszélesedése, ellaposodása is jellemző, ami pár pontban ellehetetlenítette a pontos csúcspozíciók meghatározását és így az érzékenység kiszámítását (fehér pontok).

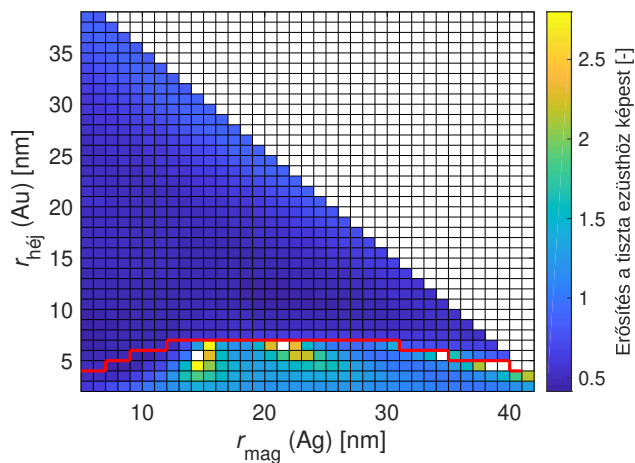


31. ábra: Ag@Au mag-héj rendszerek tömbi törésmutató-érzékenysége. (Az üres fehér pontokban az érzékenység nem volt kiértékelhető a csúcsok ellaposodása miatt.)

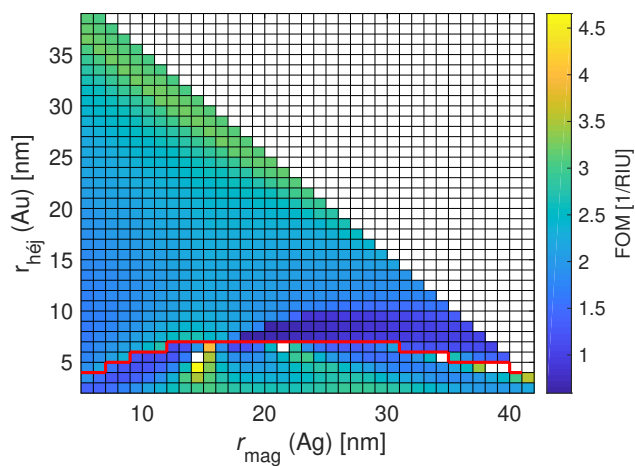
Hogy megmutassam, hogy az egyszerű ezüst részecskékhez képest előnyös lehet a mag-héj elrendezés kiszámítottam a relatív érzékenységeket is. Ilyenkor olyan ezüst részecskék érzékenységét használtam viszonyítási alapként, mintha az adott pontban lévő teljes mag-héj részecske héját is ezüstre cseréltem volna, így tisztán ezüst részecskét kapva: $r_{Ag} = r_{mag} + r_{héj}$.

Ugyanazon tartományok relatív érzékenysége magas, mint amiknek az érzékenysége is, ezért a relatív érzékenység ábrája a skálát leszámítva rendkívül hasonló az érzékenységhez (32. ábra). Vékony aranyhéj alkalmazásával kétszer nagyobb érzékenység is elérhető az azonos méretű tiszta ezüsthöz képest, míg vastag héjagnál 1 alatti a relatív érzékenység, tehát a tisztán ezüst részecske előnyösebb lenne.

Azt tapasztaltam, hogy mag-héj részecskéknél a magas érzékenységű tartományban gyakran jellemző a csúcsok kiszélesedése, érdemes megvizsgálni, hogy ez a két jelenség, hogyan viszonyul egymáshoz. Erre a legalkalmasabb módszer, ha a FOM-ot (figure of merit) jelenítjük meg, melyet úgy kaphatunk, ha az érzékenységet elosztjuk az adott csúcs félérték-szélességével: $FOM = S/FWHM$.



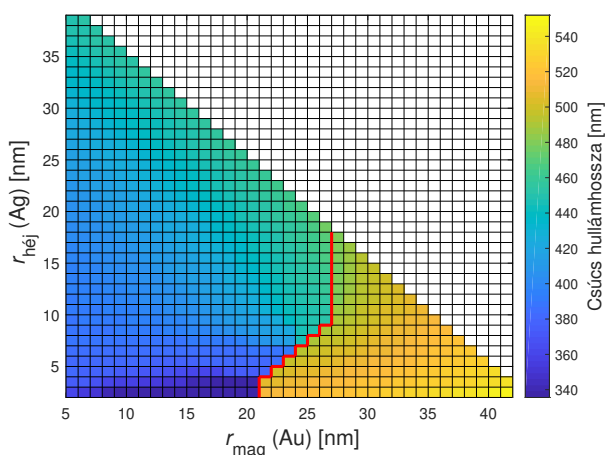
32. ábra: Ag@Au részecskék relatív érzékenysége minden pontban a teljes méretnek megfelelő ezüst részecske érzékenységéhez viszonyítva.



33. ábra: Ag@Au nanorészecske FOM értékei.

A 33. ábrán látható eredmények alapján kijelenthető, hogy az érzékeny tartományokban a kiszélesedés mértéke arányaiban kisebb az érzékenység növekedésénél. A FOM értéke nagy mérettartományon 3-nál is nagyobb lehet. FOM-ban mérve a különböző csúcsokhoz köthető tartományok között kevesebb a különbség.

4.2.1.2. Au@Ag részecskék A csúcstípusok osztályozását és a domináns csúcs hullámhosszának megjelenítését Au@Ag részecskékre is elvégeztem. A két tartomány közötti határ⁸⁹ nagyon eltér a Ag@Au-nál tapasztaltaktól.

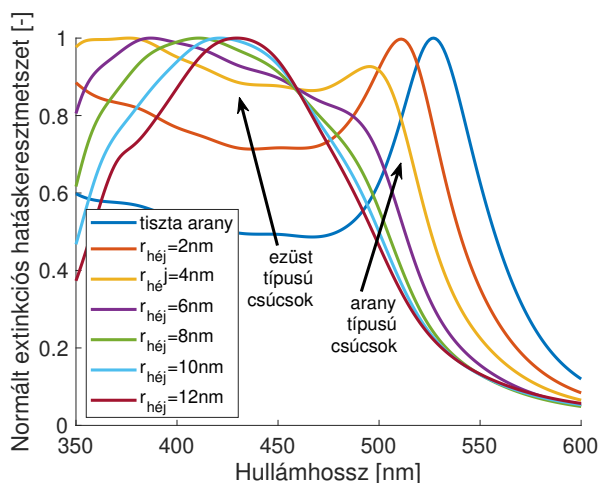


34. ábra: A legintenzívebb csúcs hullámhossza Au@Ag részecskéknél, $n = 1.33$. A vörös vonal a csúcstípusok közötti átmenetet jelöli.

A legnagyobb eltérés, hogy a 34. ábrán az látható, hogy $r_{mag} = 21$ nm-nél kisebb sugárú aranygömbökön alkalmazott legvékonyabb héj (2nm) is annyira megváltoztatta a spektrumot, hogy a domináns csúcs mindig az ezüstre jellemző alacsony hullámhossznál jelent meg. Ahogy az egyszerű részecskéknél is láthattuk, az ezüst nanorészecskék csúcsai intenzívebbek az azonos méretű arany nanorészecskékhez képest. Ez alapján kevésbé meglepő, hogy egy vékony, pár nm-es ezüstréteg is drasztikusan megváltoztatja egy arany nanorészecske extinkciós spektrumát, jobban mint fordított esetben.

⁸⁹Amit ismét piros vonallal jelöltem.

Nagyobb $r_{mag} = (26 - 27)$ nm-es magnál viszont az átmenet csak 8 nm-nél vastagabb héjnál történik meg és egyáltalán nem éles, hanem inkább az összefolyó csúcsok eltolódása jellemző. A még ennél is nagyobb magnál már csak kiszélesedő arany csúcsok jelennek meg. Az Au@Ag típusú részecskék esetén is érdemes megtekinteni pár spektrumot ahhoz, hogy jobban megérthessük a különböző csúcsok megjelenését.

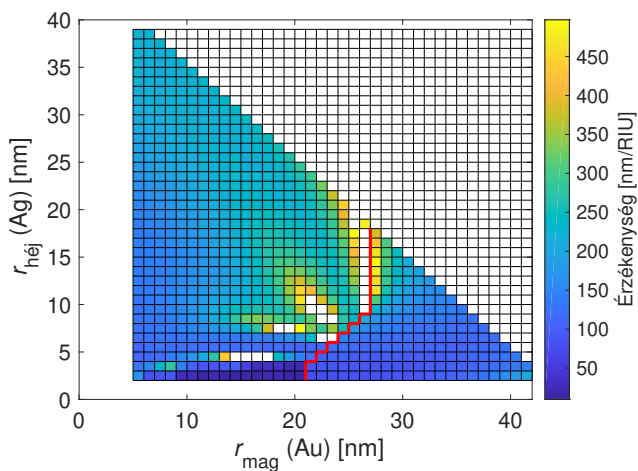


35. ábra: Au@Ag részecskék normált extinkciós hatáskeresztmetszet-spektruma rögzített $r_{mag} = 22$ nm mag és 4 különböző héjvastagság mellett, $n = 1.33$.

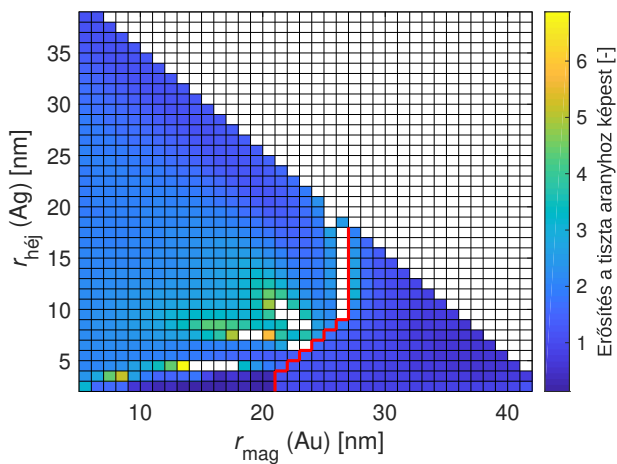
A 35. ábrán mind az arany magra, mind az ezüst héjra jellemző csúcsok megjelennek. A kiválasztott $r = 22$ nm magsugárnál, ahogy a 34. ábrán is megfigyelhető volt, a héjvastagság függvényében már nem csak ezüst típusú csúcsok láthatóak. Megfigyelhető 4 nm és 6 nm héjak között, hogyan változik meg a domináns csúcs: a 490 nm-feletti arany csúcsok további héjvastagítással hirtelen 400 nm körüli értékre vált, ami már az ezüst héjra jellemző.

Az Au@Ag struktúrák érzékenységét és relatív érzékenységét a korábban leírtakhoz hasonlóan végeztem el.

Míg a domináns csúcsok közötti átmeneti határ alakja nagyban különbözik a korábban vizsgált Ag@Au részecskéktől, az érzékeny tartományok kialakulása között azonban hasonlóság is megfigyelhető: mindkét esetben az ezüst típusú csúcsok

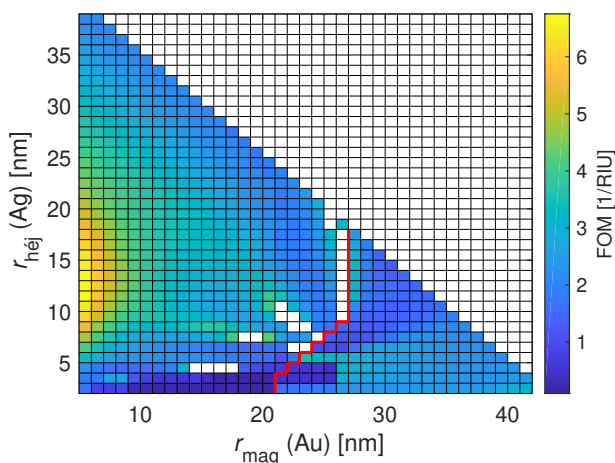


36. ábra: Au@Ag mag-héj rendszerek tömbi törésmutató-érzékenysége. (Az üres fehér pontokban az érzékenység nem volt kiértékelhető a csúcsok ellaposodása miatt.)



37. ábra: Au@Ag részecskék relatív érzékenysége minden pontban a teljes méretnek megfelelő ezüst részecske érzékenységéhez viszonyítva.

tartományán érhető el magas érzékenység és a különösen érzékeny tartományok is ismét a határvonal közelében helyezkednek el (36. ábra). Au@Ag részecskéknél több olyan pontot találtam a határok mentén, ahol a csúcsok annyira kiszélesedtek, ellaposodtak, hogy az érzékenység kiértékelése lehetetlenné vált. A különösen érzékeny rész $r_{mag} = (20 - 25)$ nm és $r_{héj} = (10 - 20)$ nm közötti tartományon találhatóak, ahol 300 – 350 nm/RIU érzékenység érhető el, a kiugró értékek pedig nagyobbak, mint Ag@Au-nál. A relatív érzékenység (azonos méretű, egyszerű aranygömbökhöz képest) kisebb $r_{héj} = (8 - 13)$ nm héjakkal lett különösen magas – háromszoros – négy és félszeres (37. ábra).



38. ábra: Au@Ag nanorészecske FOM értékei.

FOM tekintetében a legjobb tartományok, csak részben illeszkednek a magas érzékenységű tartományokhoz. Ezekben a helyeken $(3 - 4)/\text{RIU}$ jellemző, míg az elhanyagolható mag, $r_{héj} = 15$ nm térrészen akár a $FOM = 6/\text{RIU}$ értéket is elérheti (38. ábra). Ez azt jelenti, hogy a jó érzékenységű csúcsokra sajnos egyben a kiszélesedés is jellemző, a tiszta ezüsttel jobb FOM-ot lehet elérni, mint mag-héj részecskékkel.

4.2.2. Mag-héj részecskepárok

A mag-héj nanorendszerek leírásának egyszerű, egyrészecskés esetével foglalkoztam az előző fejezetben. Ahogy az egyszerűbb részecskéknél már láthattuk, mind az optikai spektrumot, mind az érzékenységet jelentősen módosíthatja az, ha nem csak egyetlen részecskét vizsgálunk, hanem a részecskék közötti kölcsönhatást is figyelembe vesszük. Már azzal is jelentősen elősegíthetjük a több részecskés rendszerek megértését, ha két egyforma részecskén végezzük el a szimulációt, azt vizsgálva, hogy ezek egymástól mért távolsága, hogyan módosítja az egyrészecskés eredményeket.

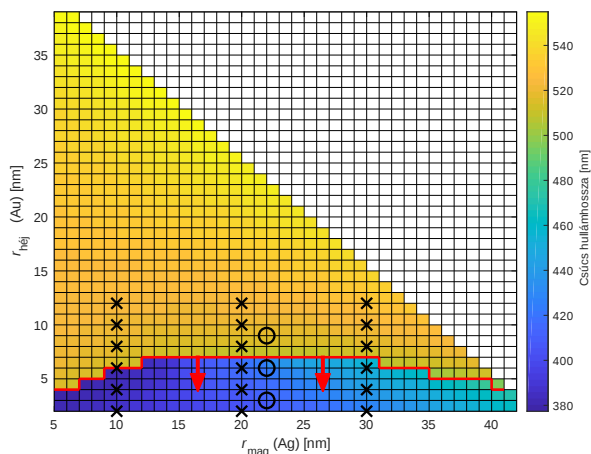
Az előző fejezetben ismertetett Ag@Au és Au@Ag részecskék párjait d/D_0 függvényében tanulmányoztam, ahol $D_0 = 2(r_{mag} + r_{héj})$ (vagyis a mag-héj részecske teljes átmérője), míg d a részecskék közötti távolság. Ahogy az egyszerű részecskéknél is, most is a legnagyobb távolság, amit még szimuláltam a $d/D_0 = 1$ volt. Ennél nagyobb távolságnál a részecskék közötti kölcsönhatás elhanyagolhatóvá válik.

4.2.2.1. A domináns csúcstípusok eltolódása Az előbbiek alapján tehát $d/D_0 > 1$ esetén jó közelítéssel párokra is igaz minden, amit a egyedi mag-héj részecskékről leírtam, többek között a mag és héj tartományán megfigyelhető éles váltás a legintenzívebb csúcs tekintetében. Tehát továbbra is mindkét megvizsgált fémösszetétel esetén nagy távolságoknál a mag és héj méretek függvényében jól körülhatárolható tartományok jelennek meg, ahol vagy a nagyobb hullámhosszú (arany típusú) csúcsok, vagy a kisebb hullámhosszú (ezüst típusú csúcsok) határozzák meg az extinkciós spektrumot.

Majdnem minden domináns csúcs a dipól eredetű, ritkán azonban megjelennek a plazmon-módusok kölcsönhatásából származó hibrid, valamint vastag ezüsthéjknál kvadrupól eredetű csúcsok is, ezeket a szövegben egyértelmű módon jelölöm.

Ag@Au és Au@Au rendszerknél is a párok közelítésének egyik hatása, hogy a legintenzívebb csúcsok alapján kijelölt határok az egyrészecskés rendszerekhez képest a mag-héj síkon eltolódnak. Ezen eltolódás irányát piros nyilakkal jelöltem a következő ábrákon.

Ag@Au pároknál az eltolódás a vékonyabb héjak felé történik, vagyis a részecs-



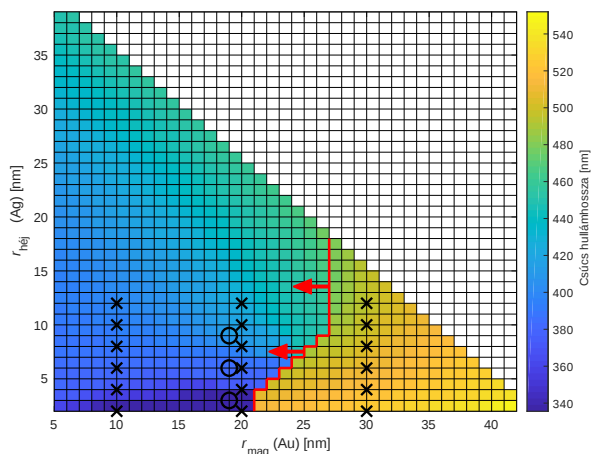
39. ábra: A csúcstípusok határainak eltolódása Ag@Au részecsképároknál a egyedi mag-héj részecskékhez képest. (A tartomány megjelölt pontjaiban történt mintavétel a párok vizsgálatához.)

kéket közelítve egyre vékonyabb arany héjnal válik meghatározóvá az arany csúcs (39. ábra). Az eltolódás folyamatának részletezése előtt bemutatom, hogy mindez, hogyan jelentkezik Au@Ag pároknál.

Amikor Au@Ag részecskéket közelítünk egymáshoz, más tendenciák fedezhetőek fel a csúcsok eltolódásában (40. ábra). Hasonlóan az Ag@Au esethez a vizsgálati tartományon szűkül az a terület, ahol az ezüst csúcsok a legintenzívebbek, azonban az eltolódás iránya más: egyre kisebb aranymag is elég ahhoz, hogy az arany csúcs legyen a legintenzívebb. A felvázolt folyamat részleteiben az extinkciós spektrumok elemzésével táruul fel, melyet részecske-típusokra bontva végeztem el.

4.2.2.2. Ezüst mag, arany héj (Ag@Au)

4.2.2.2.1. Ag@Au párok extinkciós spektrumai A vékony héjakra jellemző extinkciós spektrum illusztrálására a $r_{mag} = 20$ nm, $r_{héj} = 4$ nm méretű részecskéket választottam. Minden spektrumot $n = 1,33$, dielektrikumban, vagyis víz közeget feltételezve vettem fel. A ∞ távolsággal jelölt spektrum egyszerűen az



40. ábra: A csúcstípusok határainak eltolódása Au@Ag részecsképároknál a egyedi mag-héj részecskékhez képest. (A tartomány megjelölt pontjaiban történt mintavétel a párok vizsgálatához.)

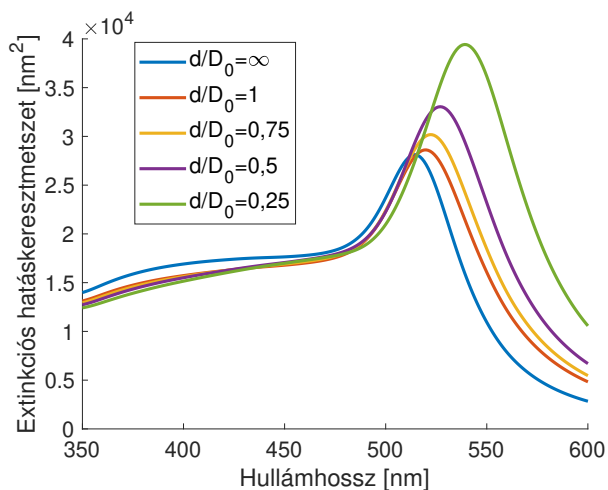
egyrészecskés extinkciós spektrum kétszerese.

A 41. ábrán megfigyelhető, ahogy a távolságot csökkentve az ezüst típusú csúcs egyre nagyobb hullámhossz felé tolódik, majd $d/D_0 = 0,25$ -nél másodlagossá válik az arany típusú csúcsokhoz képest. Más szóval megfigyelhetjük a csúcstípusok közötti határ eltolódását, amire már a 39. ábránál is felhívtam a figyelmet. A következő ábrán már ugyanezen maghoz tartozó, de vastag héj esetén jellemző spektrumok láthatóak.

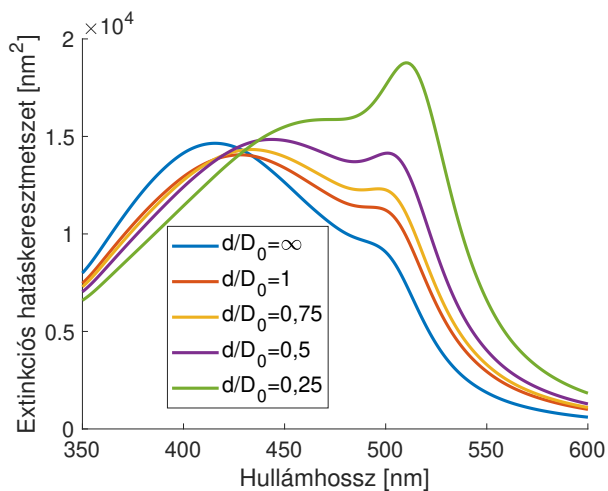
Vastag héjakkor is megfigyelhető a csúcsok nagyobb hullámhossz irányába tolódása. Mivel eredetileg is az arany csúcsok tartományáról indultunk, a csúcstípus a távolság csökkentésével már nem változik (42. ábra).

4.2.2.2.2. Ag@Au párok érzékenysége Az egyedi mag-héj részecskék-nél az érzékenység-maximumok a határ mentén jelentek meg, ezt az eredményt felhasználva választottam ki a 39. ábrán körrel jelölt három pontot ($r_{mag} = 22$ nm, $r_{héj} = \{3, 6, 9\}$ nm) a határ közelében, ahol nagy d/D_0 felbontásban⁹⁰

⁹⁰1/40

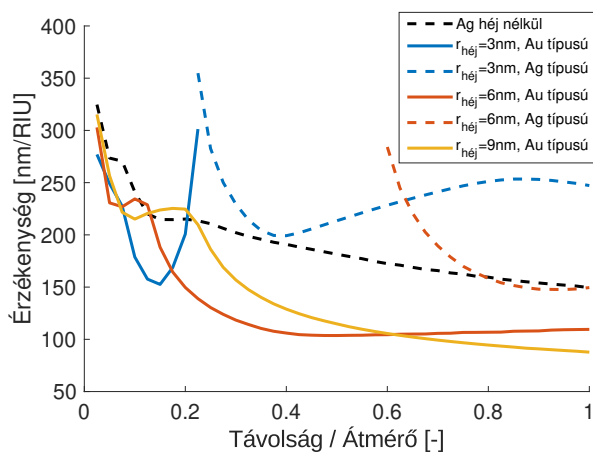


41. ábra: Ag@Au, $r_{mag} = 20$ nm, $r_{héj} = 4$ nm párok: A vékony héjakra jellemző extinkciós spektrum (és a domináns csúcs átmenete).



42. ábra: Ag@Au, $r_{mag} = 20$ nm, $r_{héj} = 10$ nm párok: A vastag héjakra jellemző extinkciós spektrum.

vizsgáltam meg az érzékenységeket.

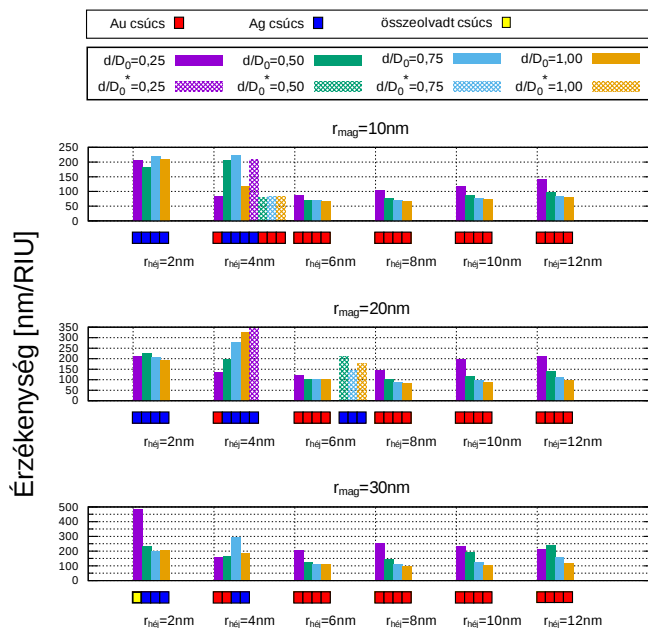


43. ábra: Ag@Au, $r_{mag} = 22$ nm, $r_{héj} = \{3, 6, 9\}$ nm részecskepárok érzékenysége d/D_0 függvényében.

A 43. ábra megmutatja, hogy már egy nagyon vékony héj (pl. 3 nm) is jelentősen módosítja egy részecskepár távolságfüggő érzékenységét. Az ezüst csúcsok csak nagy távolságoknál és vékony héjakkal tűnnek fel, az érzékenység távolságfüggése ezen a tartományon sem hasonlít az ezüst magnál látott exponenciális jellegű lecsengésre. Egy csupán 3 nm-es héjnal is kis távolságnál az arany csúcs válik az egyedüli meghatározóvá, vagy megfordítva: távolítás esetén az ezüst csúcs válik meghatározóvá, mígnem a kiszélesedő arany csúcs nagy távolságoknál teljesen eltűnik. A két különböző csúcs egyszerre nem jelenik meg. Ahol a csúcstípus változik nagy az érzékenység, azonban ez együtt jár a csúcs rendkívüli kiszélesedésével is, ami elrontja a magas érzékenységgel szereshető előnyöket. Ezzel szemben a 6 nm-es héjnal, ahol a különböző eredetű csúcsok kevésbé folynak össze a spektrumon, egyszerre mindkét csúcstípus megjelenik 0,6-nál nagyobb d/D_0 -nál.

A mag-héj sík további pontjain is tanulmányoztam az érzékenységet. Ezeket a pontokat 'x'-szel jelöltem a 39. ábrán. Ezen pontokra csak 4 különböző relatív távolságot vizsgáltam. Az eredményként kapott oszlopdiagramon nem csak az érzékenységet mutatom meg, hanem az adott csúcs típusát is.

A 44. ábráról leolvasható, hogy az arany héj növelésével történő csúcstípus-váltás



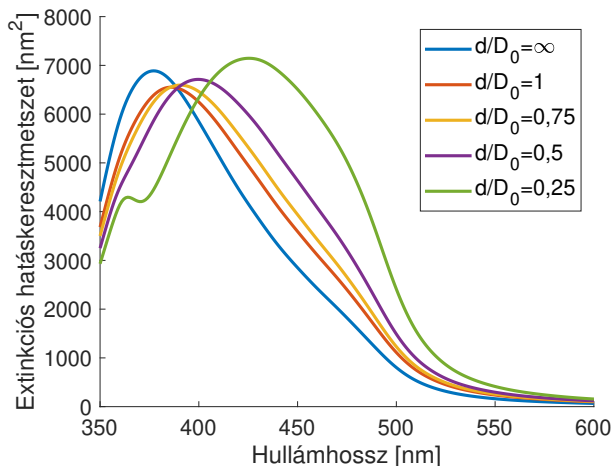
44. ábra: Ag@Au érzékenységek és csúcs típusok (a domináns csúcsokat egyszerű, míg a másodlagos csúcsokat rácsos oszlopokon ábrázoltam, szövegben a másodlagos csúcsokat *-gal jelöltem).

általában negatívan befolyásolja az érzékenységet. A legjobb érzékenységek⁹¹ ismét az ezüst típusú csúcsokkal kaphatóak. A nem mag-héj részecskénél megszokott jelenség, hogy a közeli részecskék mindig érzékenyebbek, gyakran felborul. Kis távolságoknál sok esetben a kisebb érzékenyséű arany csúcs válik dominánssá és elmosza az ezüst csúcsát, így csökkentve az érzékenységet pl. $d/D_0 = 0,25$ -nél: ($r_{mag} = 10$ nm, $r_{héj} = 4$ nm, vagy $r_{mag} = 20$ nm, $r_{héj} = 4$ nm). Amennyiben azonban nem történik csúcstípus-váltás, a közelebbi részecskék érzékenyebbek. Ritka, de előfordul, hogy többféle csúcs egy spektrumon belül megjelenjen pl.: $r_{mag} = 10$ nm, $r_{héj} = 4$ nm.

4.2.2.3. Arany mag, ezüst héj (Au@Ag)

⁹¹Egy összeolvadó kiszélesedett esettől eltekintve.

4.2.2.3.1. Au@Ag párok extinkciós spektrumai A kialakuló csúcstípus tekintetében Au@Ag részecskéknél a mag mérete a legfontosabb paraméter. Az $r_{héj} = 6$ nm rögzített héjvastagságot választottam a spektrumok általános leírására, három különböző magmérettel bemutatva tudom csak megközelítőleg olyan jól általánosítani a kialakuló spektrumokat, mint ahogy Ag@Au-val csupán két képben tettem.



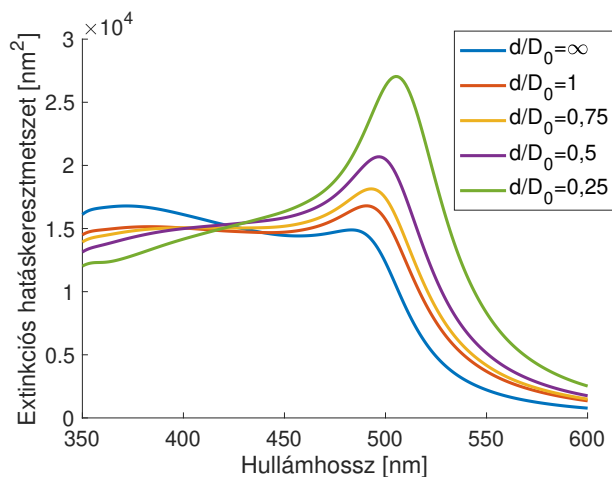
45. ábra: Au@Ag, $r_{mag} = 10$ nm, $r_{héj} = 6$ nm: Kis magméretnél jellemző extinkciós spektrum.

$r_{mag} = 10$ nm-nél ezüst típusú csúcsok láthatóak, d/D_0 -nál egy kisebb kvadrupól csúcs is feltűnik a 45. ábrán. A közelítéssel a csúcs hullámhossza nő, ugyanakkor szélesedik is. Ezt leszámítva jelentős változás a csúcs alakjában nem történik.

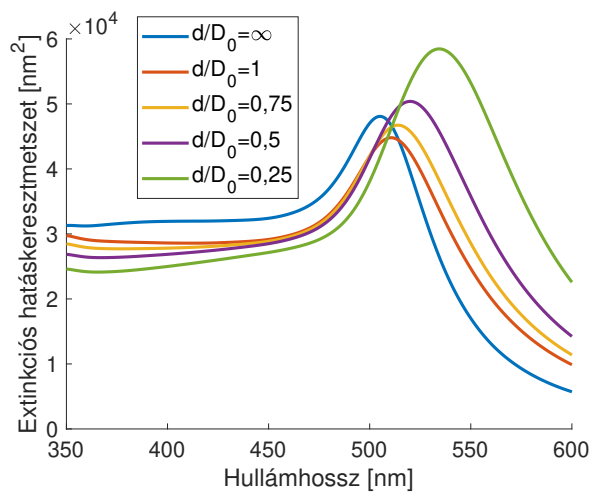
$r_{mag} = 20$ nm esete egy tipikus átmeneti spektrum (46. ábra). Végtelen nagy távolságnál egy teljesen kiszélesedett, elmosódott⁹² ezüst csúcs látható, míg a közelebbi pároknál kiemelkednek az arany csúcsok.

Nagyobb magméretnél: $r_{mag} = 30$ nm már csak arany csúcsok láthatóak, a csúcsok hullámhosszát egy kicsit növeli a közelítés(47. ábra).

⁹²Vagyis: érzékelésre alkalmatlan.

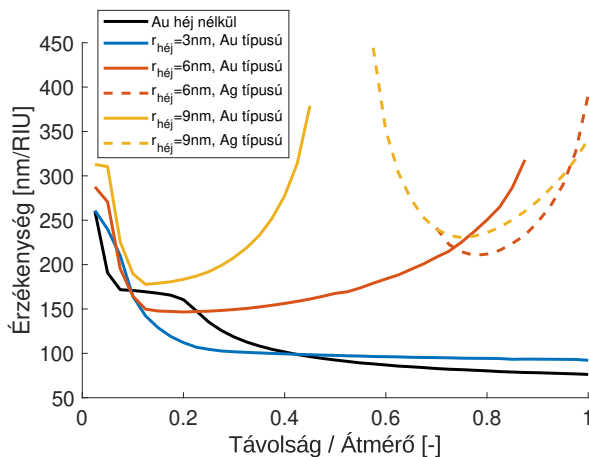


46. ábra: Au@Ag, $r_{mag} = 20$ nm, $r_{héj} = 6$ nm: Átmeneti extinkciós spektrum.



47. ábra: Au@Ag, $r_{mag} = 30$ nm, $r_{héj} = 6$ nm: Nagy magméretnél jellemző extinkciós spektrum.

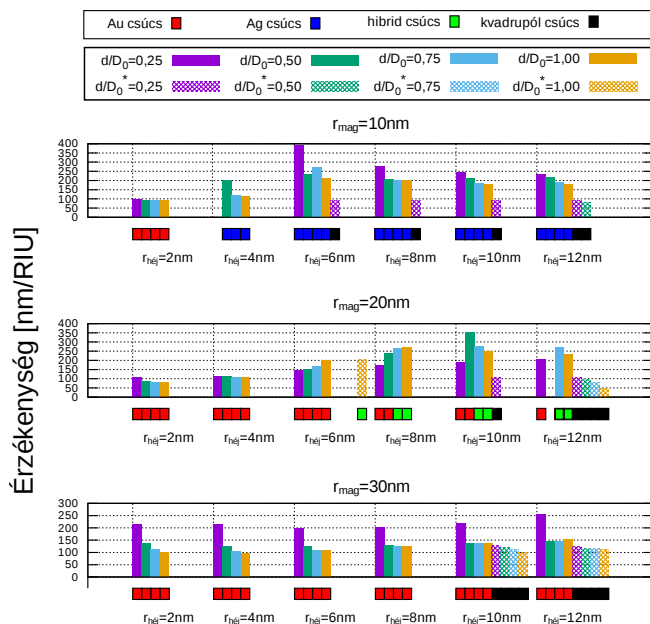
4.2.2.3.2. Au@Ag párok érzékenysége Érzékenységre nagy d/D_0 felbontással az $r_{mag} = 19$ nm, $r_{héj} = \{3, 6, 9\}$ nm részecskepárokat vizsgáltam meg.



48. ábra: Au@Ag, $r_{mag} = 19$ nm, $r_{héj} = \{3, 6, 9\}$ nm részecskepárok érzékenysége d/D_0 függvényében.

Egy 3 nm-es héj hozzáadása az arany maghoz, még nem okozott nagy változást az érzékenység d/D_0 függése tekintetében. A $r_{héj} = \{6, 9\}$ nm héjak azonban már átmeneti jellegű spektrumot okoznak (hasonlót, mint a 46. ábrán láttuk.). A csúcsdominancia átmenete nagyon megnöveli az érzékenységet, azonban el is laposítja a csúcsot, ami a gyakorlatban nem praktikus. Ez a jelenség annyira erőteljes, hogy $r_{héj} = 9$ nm-nél nem tudtam kiértékelni minden érzékenységet az ellaposodott csúcs miatt.

Az Au@Ag érzékenységek elemzése különösen bonyolulttá válik az ellaposodó csúcsok és a többféle megjelenő típus miatt. A nagy mérettartományon gyűjtött érzékenységekből (49. ábra) kitűnik, hogy $r_{mag} = 10$ nm és $r_{mag} = 20$ nm között eltűnnek az ezüst csúcsok. Ez a váltás korábban következik be, min a egyedi Au@Ag részecskénél. Mint ezt már láttuk, az arany-jellegű csúcsok általában kevésbé érzékenyek, ezért ez a csúcsváltás általában nem előnyös. Az érzékenység távolságfüggése főleg a $r_{mag} = 20$ nm-nél a megjelenő hibrid csúcsok és az azok által akár a kiértékelhetetlenségig ellaposodó spektrum miatt meglehetősen anomális. A legnagyobb magoknál, főleg vékony héjak esetén már tipikus arany



49. ábra: Au@Ag érzékenységek és csúcs típusok (a domináns csúcsokat egyszerű, míg a másodlagos csúcsokat rácsos oszlopokon ábrázoltam, szövegben a másodlagos csúcsokat *-gal jelöltem).

részecskepárokra jellemző érzékenység tapasztalható, a távolsággal exponenciálisan lecsengő érzékenységgel.

4.2.3. Összefoglalás (mag-héj részecskék)

4.2.3.1. Egyrészecskés mag-héj összefoglalás Nagy mag és héj mérettartományon megvizsgáltam mind Ag@Au, mind Au@Ag mag-héj rendszereket. Mindkét esetben az extinkciós spektrumot az eredet alapján könnyen megkülönböztethető (arany vagy ezüst) csúcs uralta, ami alapján a mérettartományok feloszthatóak két fő tartományra. Csak pár esetben jelent meg a csúcsok két fő típusa együtt ⁹³. A különböző típusok dominálta tartományok Ag@Au-nál élesen szeparálódnak, míg Au@Ag-nál részben éles határt, részben az összefolyt csúcsok

⁹³Néhány esetben kisebb hibrid csúcsokat is megfigyeltem.

gyors, de folytonos átmenetét tapasztaltam.

Mag-héj rendszerekkel az érzékenység jelentős növelése érhető el az egy fémből készült nanorészecskékhez képest. Ezt a növekedést azonban csak a (rövid hullámhosszú) ezüst csúcsok által uralt tartományokon tapasztaltam.

Az érzékenység növekedése majdnem mindig az adott csúcs kiszélesedésével, ellaposodásával járt együtt, ami a FOM-ra negatívan hat, mérések tervezési folyamatában ezt a hatást is érdemes figyelembe venni és kompromisszumra törekedni.

Érzékenység szempontjából Au@Ag struktúrákkal jobb eredményt lehet elérni, de a részecske kémiai védelme szempontjából érdemes megfontolni az Ag@Au rendszereket is. Utóbbi esetben egy pár nm-es arany héj alkalmas lehet arra, hogy megóvja a részecskét az oxidációtól és egyben növelje az érzékenységét is az egyszerű ezüst részecskéhez képest.

4.2.3.2. Összefoglalás (mag-héj párok) A egyedi mag-héj részecskékhez hasonlóan részecskepároknál is megfigyelhető a legintenzívebb extinkciós csúcsok közötti váltás a mag méretének és a héj vastagságának függvényében. Ez a egyedi részecskénél jól leírható határvonal, részecskepároknál a párok közötti távolság függvényében a mag-héj méretek síkján elmozdul. A határvonal Ag@Au rendszereknél a párok közelítésével a vékonyabb héjak fel mozdul, míg Ag@Au-nál a kisebb magok irányába. A határvonal közvetlen környezetében, annak az ezüst csúcsok uralta részén általában megnövekedett érzékenység tapasztalható. Ez így van párok esetén is, azonban sajnos az összefolyó csúcsok gyakran pont ezen a részen az extinkciós spektrum kiszélesedését és ellaposodását okozzák.

Hasonlóan a nem mag-héj részecskékhez, amíg a spektrumot egyetlen csúcs uralja, az érzékenység növelhető a pár közelítésével, ilyenkor a csúcs hullámhossza nő. Azonban, ha több csúcs egymáshoz közel jelenik meg az extinkciós spektrumon, ez a tendencia megdőlhét.⁹⁴

Bemutattam, hogy az érzékenység a megfelelő távolság kiválasztásával tovább növelhető Ag@Au és Au@Ag mag-héj részecske pároknál.

⁹⁴Leginkább akkor, ha változik a legintenzívebb csúcs típusa.

4.3. Ezüst nanoprizmák és szimulációjuk

4.3.1. Kezdeti megfontolások és egyrészecskés modell

4.3.1.1. Kísérleti adatok és szimuláció Az ebben a fejezetben leírt kutatásomhoz konkrét mérési adatokat vettem alapul, már a szimuláció megtervezésekor és eredményeimet is szintetizált nanorészecske-mintán végzett méréssel vettem össze. Ezt a munkámat a Leibniz Fotonikai Technológiai Intézet (Németország, Jéna) munkatársaival együttműködve végeztem,⁹⁵ tőlük kaptam a mérési adatokat, a szimulációkat és kiértékeléseket pedig én készítettem el.

Ezen kutatásomban az összes korábbi szimulációhoz képest azon változtattam, hogy itt a modernebb Mc Peak-féle [72] törésmutató-táblázatot használtam, a korábbi klasszikus Johnson és Christy-féle táblázat [71] helyett.⁹⁶ A változtatás oka, hogy úgy tapasztaltam a Mc Peak-féle táblázat főleg ezüst részecskék tanulmányozásakor megbízhatóbb eredményekkel szolgál - bár az eltérés nem számottevő.

Az ebben a fejezetben ismertetett nanorendszer prizma alakú ezüst nanorészecskékből áll. Az ilyen rendszerekkel magasabb törésmutató-érzékenység érhető el, mint a korábban ismertetett más részecskealakokkal.

A szintetizált nanorészecskék pásztázó elektronmikroszkópos felvételeit (pl.: 50. ábra) felhasználva meghatározhatóak a mintában lévő prizma alakú részecskék geometriai paraméterei, melyek alapján létrehoztam a szimulációban használt modellt. A felvételeken kívül megkaptam a részecskék élhosszának $l = 152 \pm 19$ nm és vastagságának $t = 11 \pm 1,6$ nm becsült értékeit is.⁹⁷

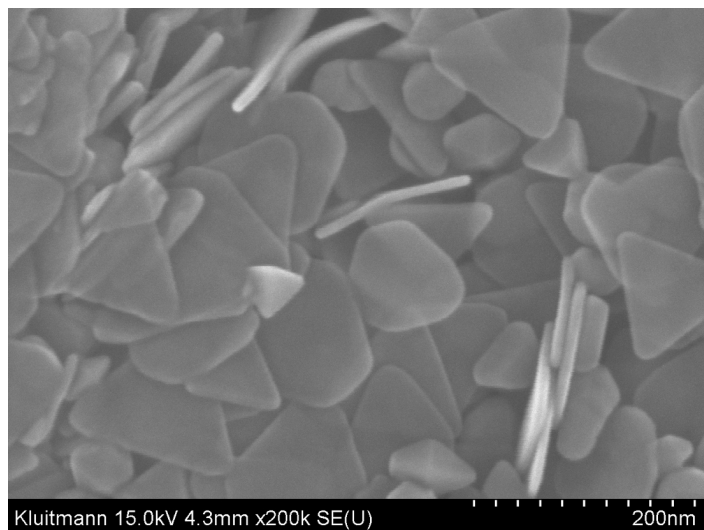
A nanorészecskék optikai tulajdonságait három paraméter függvényében vizsgáltam: élhossz (l), vastagság (t) és lekerekítettség: ($\gamma = r/l$ - ahol r a lekerekített sarkok kezdeti sugara). Az élhosszt a lekerekített sarkok csúcsai közötti távolságként határoztam meg. A modell részecske létrehozásának lépései a következők voltak:

1. Szabályos (nem csonka) 2D háromszög készítése l oldalhosszúsággal.

⁹⁵A Köszönetnyilvánítás fejezetben bővebben, személyekre lebontva is megköszönöm a segítséget.

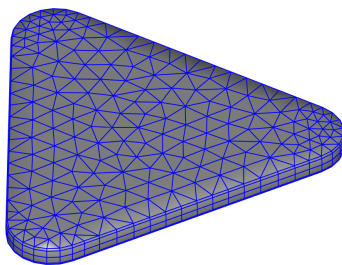
⁹⁶Ezen táblázatokat az irodalmi részében hasonlítottam össze.

⁹⁷Ezen értékek kerekített változatát vettem alapul a szimulációkban.



50. ábra: Az előállított részecskék pásztázó elektornmikroszkópos felvétele.

2. A sarkok lekerekítése r sugárral (ilyenkor az élhossz lerövidül).
3. A csonka háromszög nagyítása, hogy visszanyerje eredeti l élhosszát.⁹⁸
4. A 2D objektum t vastagságú 3D részecskévé extrudálása.



51. ábra: Az alapértelmezett részecske döntött nézetben.

A továbbiakban alapértelmezettnek nevezett részecskére a következő paramétereket határoztam meg: $l = 150$ nm (élhossz), $t = 10$ nm (vastagság), $\gamma = 0,1$ (lekerekítettség) (51. ábra). Az egyes részecskék geometriai paraméterei csak

⁹⁸A nagyítás hatására a sarok végső sugara némileg nagyobb, mint r .

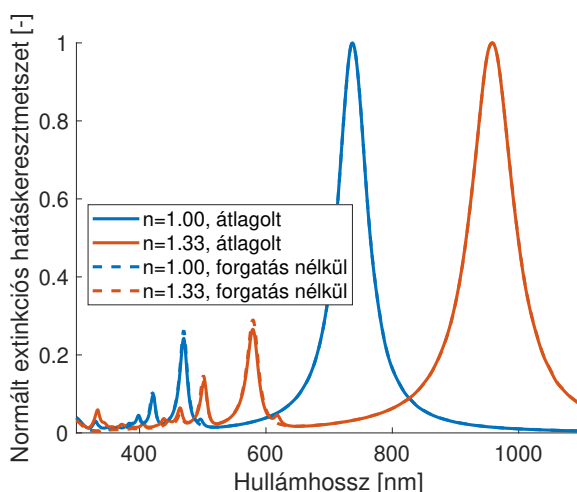
kis mértékben különböznek, - ahogy az 50. képen is látszik, - ezért először az alapértelmezett részecskével készítettem szimulációkat, majd az egyes paraméterek megváltoztatásának hatását vizsgáltam kis tartományokon belül.

4.3.1.2. Az elfordulás szerepe A plazmonrezonancia gerjesztésekor fontos, hogy a részecske milyen irányból van megvilágítva. Először azt az esetet vizsgáltam, hogy a részecske az X-Y síkon fekszik, a gerjesztő síkhullám felülről érkezik, polarizációja párhuzamos azzal az egyenessel, amit akkor kapunk, ha a prizma egyik csúcsát képzeletben a szemben lévő oldal felező-merőlegesével kötjük össze. A mintában a részecskék véletlenszerűen elfordulva vannak jelen, így a többi lehetséges elfordulást is vizsgálni kell. A gerjeszthető módusok feltérképezéséhez azt az egyszerű módszert alkalmaztam, hogy az előbb leírt módon megvilágított részecskét sok véletlenszerű elforgatása mellett felvettem az extinkciós spektrumot, az eredményeket pedig összeátlagoltam.

A forgatások végrehajtásakor először egy olyan algoritmust futott le, ami egy egységömb felszínén generál véletlenszerűen és egyenletesen pontokat. Egy ilyen pontot tengelyként használtam és körülötte egy szintén véletlenszerűen kiválasztott 0 és 360 fok közötti forgatást hajtottam végre. Így biztosítottam, hogy minden módot tartalmazzon az átlagolt spektrum.

Mint az 52. ábrán is látható a nem elforgatott részecske és a forgatott részecskék extinkciós spektrumának átlaga szinte megegyező alakú. Az átlagolt spektrumon felbukkan pár jelentéktelen apró csúcs is, ami a nem forgatott esetben nem látszik, de fő csúcs alakja vonalvastagságon belül egyezik és a másodlagos csúcsnál is nagyon jó egyezést láthatunk. Az eredmény szerint nyugodtan korlátozni lehet a további vizsgálatokat a forgatás nélküli esetre, ami a részecske lapjára merőlegesen beeső fényt jelent. A konkrét megvalósításban az elektromos térerősségvektor a prizma egyik csúcsának irányába mutatott, de kipróbáltam és gyakorlatilag ugyanezek a módusok gerjesztődnek akkor is, ha a térerősségvektor nem egy csúcsra, hanem mondjuk egy oldal felezőmerőlegesének irányába mutat.

A törésmutató megváltozásának hatására elmozdult fő csúcs helyzetéből - amint leolvasható az 52. ábráról - kiszámítható az alapértelmezett részecske érzékenysége, ami 670 nm/RIU-nak adódott.

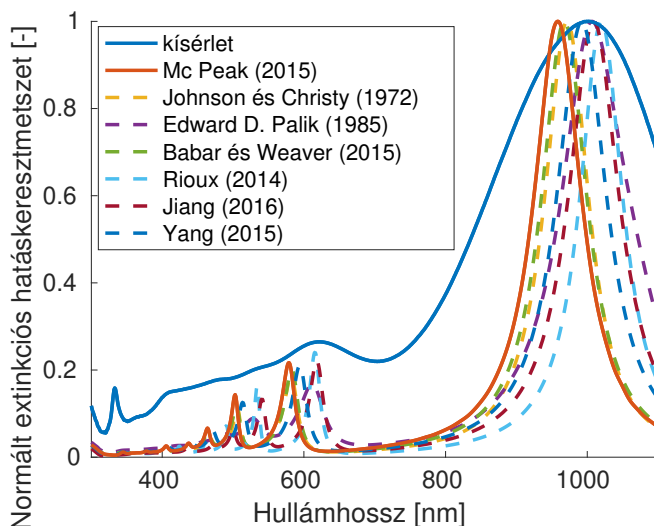


52. ábra: Normált extinkciós csúcsok (levegőben és vízben) az elforgatott-összeátlagolt és a nem elforgatott részecskéknél.

4.3.1.3. Az egyrészecskés modell összevetése a kísérleti eredményekkel

A víz közegre számolt egyrészecskés extinkciós spektrum összevethető a szintén vizes közegben úszó valódi részecskék spektrumával.

Az 53. ábrán látható összehasonlításnál jelentős különbségek fedezhetőek fel a kísérleti és az egyrészecskés szimuláció eredménye között. Bár egyes csúcsok azonosíthatóak, a mért adatok csúcsai sokkal szélesebbek. Ez magyarázható a részecskék méret és formabeli variációival, amit eddig nem vettünk figyelembe. Ezen kívül a valóságban nem 958 nm-nél, hanem 1000 nm-nél található a csúcs hullámhossza, amit részben szintén okozhat a nanorészecskék eloszlása, de ennek részében más oka is lehet. Több szerző törésmutató-táblázatait használva látható, hogy Mc Peak adatai alapján az extinkciós csúcs egy kicsit rövidebb hullámhosszhoz került, mint az a többi irodalmi adatból következne. Ha ez okozhat is némi eltérést, valószínűleg akkor sem jelentőset, mert a korábban bevált [71] és a szintén megbízhatónak vélt [74] forrásokból sem jutunk számottevően eltérő eredményre. Ugyancsak ezt a feltételezést támasztja alá, hogy a szélesebb csúcsot nem lehet megmagyarázni a táblázatok különbözőségével. A kísérlet és a szimuláció között eltérések lehetőségéről egy összefoglaló listát készítettem:



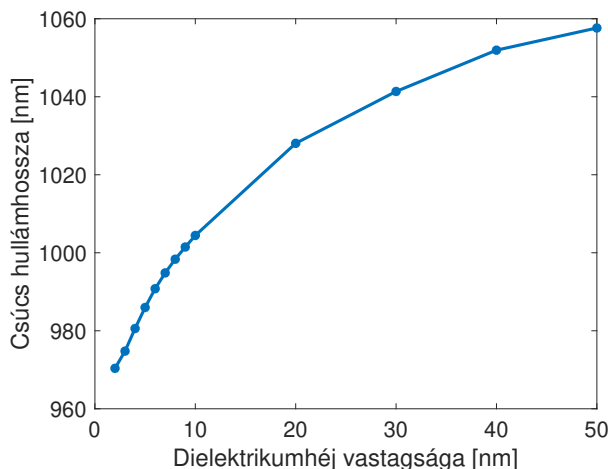
53. ábra: A kísérleti extinkciós spektrum összehasonlítása elméleti, egyrészecskés modellel $n = 1,33$, ($l = 150$ nm, $t = 10$ nm, $\gamma = 0,1$). Több különböző szerző törésmutató-táblázata alapján [71]–[75], [78], [79].

- A nanorészecskék méreteloszlása az irodalmi adatok alapján log-normális eloszlás követ [97], amely kis szórás esetén Gauss-eloszlással jól közelíthető.⁹⁹
- A prizmákon kívül más nem kívánt geometriák is megjelenhetnek a végtermékben.
- A különbséget részben az ezüst részecskéket felületi réteggént fedő anyagok is okozhatják, amelyek nagyobb effektív törésmutatót eredményeznek, mint a víz, ezért eltolhatják a csúcst nagyobb hullámhossz irányába. Ezen lehetőség tárgyalásáról szól a következő fejezet.
- A törésmutató-táblázat pontatlansága is szerepet játszhat az eltérésben (erről már korábban szót ejtettem).

4.3.1.4. Felületi törésmutató-érzékenység Az eddig ismertett eredmények azt feltételezték, hogy a nanorészecske felületét nem fedi dielektromos réteg. Azonban például közvetlenül a szintézis vagy biofunkcionalizálás után, a felületet

⁹⁹A következőkben így fogok eljárni.

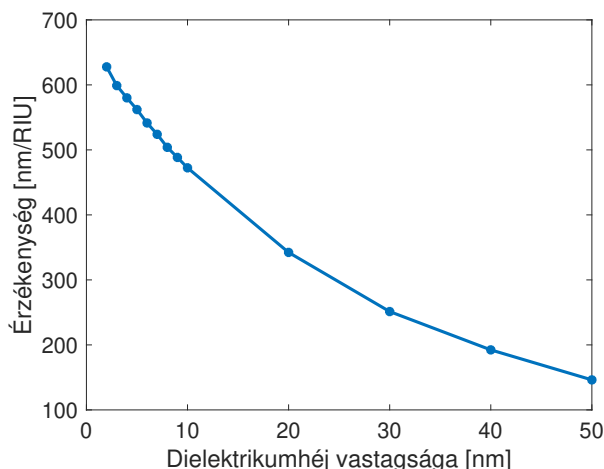
vékony molekularéteg borítja. Ezen réteg hatásának vizsgálatára egy növekvő vastagságú 1,5 RIU törésmutatójú dielektromos réteggel körülvett részecskék szimulációját is elvégeztem.



54. ábra: A csúcs hullámhossza ($n_c = 1,5$) réteg vastagságának függvényében (a tömbi anyag víz ($n=1,33$)).

Egyetlen vékony réteg is jelentős hatással lehet mind a csúcshelyzetre, mind az érzékenységre, amint ez az 54. ábrán látható. Az érzékelés szempontjából fontosabb a részecskéhez közeli dielektromos környezet, ahol az evanescens tér intenzív, ez azonban a részecske távolságának növekedésével exponenciálisan lecseng. Így a dielektrikummal töltött térrész jelentősége hasonlóan csökken. A nagy törésmutatójú tömbi közeghez hasonlóan a nagy törésmutatójú felületi réteg is a csúcstól a hosszabb hullámhosszok felé tolja el. A réteg további vastagítása egyre kisebb változást okoz és a határértékben a tömbi ($n = n_c$) értéket adja vissza, ahol n_c a dielektromos-réteg törésmutatója. Felületi réteg okozta csúcseltolódás azt is szemlélteti, hogy mi történik az érzékenységgel, ha a törésmutató változása a részecske közelében lokalizálódik (mint bekötődési eseményeknél) (54. ábra). Ebben az esetben az érzékenységet felületi érzékenységnek nevezzük.

Ha a részecskén felületi réteg található, az negatívan befolyásolja a tömbi érzékenységet (55. ábra).



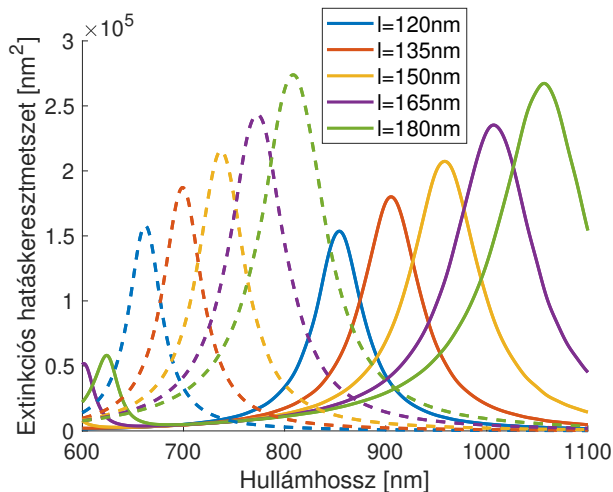
55. ábra: A tömbi érzékenység ($n_c = 1,5$) réteg vastagságának függvényében (a tömbi anyag víz ($n=1,33$)).

4.3.2. Extinkciós spektrum és érzékenység: a geometriai paraméterek hatása

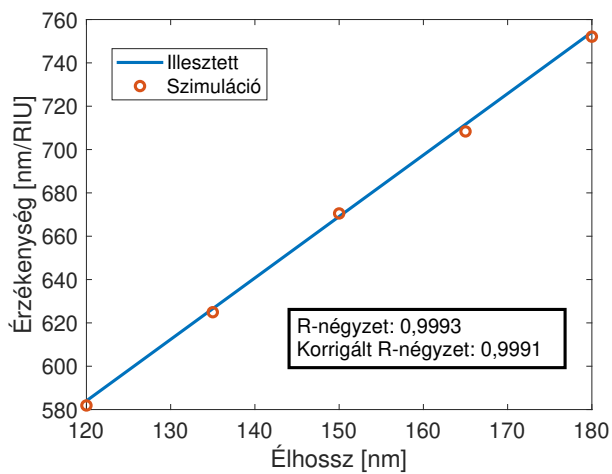
A következő részben a három geometriai paraméter (l, t, γ) hatását vizsgálom a tömbi törésmutató-érzékenységre. A három paraméter valós nanorészecskénél valószínűleg nem teljesen független egymástól, azonban ebben a fejezetben ezt még nem vettem figyelembe. Minden olyan esetben, ahol nincs másként megadva, az alapértelmezett élhosszt: 150 nm, vastagságot: 10 nm és lekeretítettséget $\gamma = 0,1$ használtam. Az érzékenységet a szimulált adatokból számítottam ki víz ($n = 1,33$) és levegő ($n = 1,00$) közegben. Az első két paraméternél az alapértékek $\pm 20\%$ -os környezet ($l = 150$ nm, $t = 10$ nm) körül történt a további vizsgálat összesen 5 értékere: (-20% , -10% , 0% , 10% , 20%).

4.3.2.1. Az élhossz szerepe Az élhossz növekedésével a csúcs elhelyezkedése és intenzitása is növekszik (56. ábra). Így a szemcseméret $\Delta l = (15 - 20)\%$ szórása szerepet játszhat a szimulációk és kísérletek közötti csúcspozíció eltérésben.

A tanulmányozott kis tartományban az érzékenység jó közelítéssel lineárisan



56. ábra: Csúcsok hullámhossza vizes közegben ($n = 1,33$: vonal) és levegőben ($n = 1,00$: szaggatott vonal) többféle élhossz esetén.

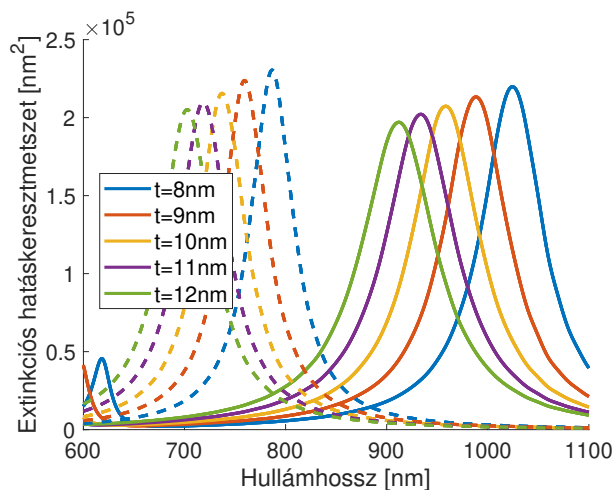


57. ábra: Érzékenység az élhossz függvényében és az illesztett egyenes.

függ a mérettől (57. ábra). Ugyanez figyelhető meg a csúcs helyzetére is.¹⁰⁰

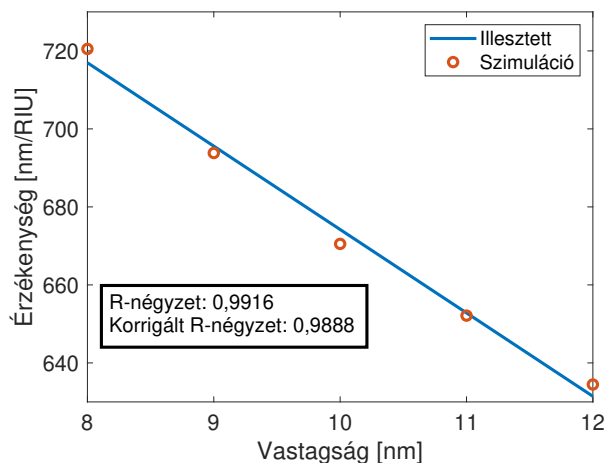
¹⁰⁰Erre illusztrációt terjedelmi okokból nem illeszttem be.

4.3.2.2. A vastagság szerepe A csúcs helyzete a vastagság növekedésével kisebb hullámhosszok felé tolódik el (58. ábra). A vastagság szórása nincs szignifikáns hatással a csúcs intenzitására és kisebb hatással van a csúcs helyzetére, mint az élhossz. A vastagság szórása a kísérleti adatokban csúcsok szélesítésében nyilvánulhat meg. A vastagságváltozás hasonló arányban történő változtatásának kisebb hatása van, mint az élhossz változásának.



58. ábra: Csúcsok hullámhossza vizes közegben ($n = 1,33$: vonal) és levegőben ($n = 1,00$: szaggatott vonal) többféle vastagság esetén.

A nagyobb vastagság alacsonyabb érzékenységgel jár. A vizsgált tartomány ismét jól közelíthető a lineáris illesztéssel (59. ábra).

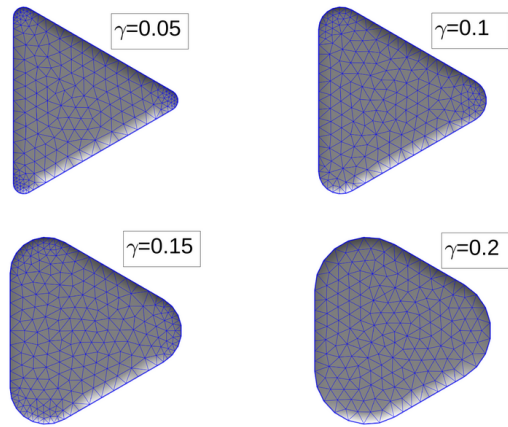


59. ábra: Érzékenység a vastagság függvényében és az illesztett egyenes.

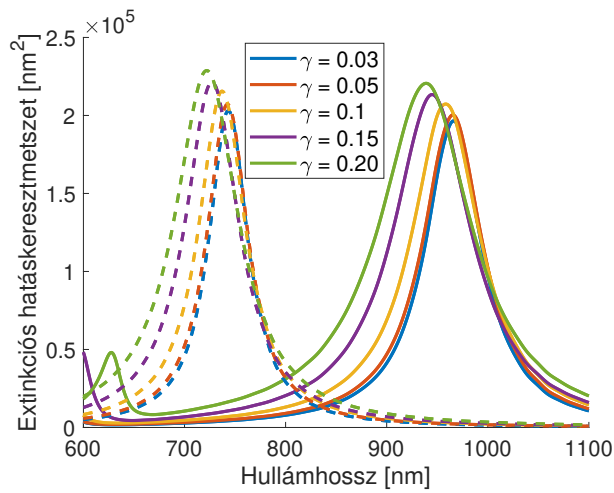
4.3.2.3. A lekerekítettség szerepe A lehető legnagyobb levágási sugar a háromszögbe írt kör sugara (ekkor a csonka háromszögből kör lesz). A lekerekítettség értéke ebben az esetben a Héron-képletből származtatható: $\gamma_{max} = \frac{1}{2\sqrt{3}} \approx 0,289$. A háromszögeket, amelyek a prizmák alapjai, a nagyon hegyestől ($\gamma \approx 0,03$) a nagyon tompa $\gamma \approx 0,2$ -ig vizsgáltam (60. ábra).

A csúcs nagyobb hullámhosszon jelenik meg (61. ábra), és az érzékenység is magasabb a hegyes részecskeknél, mint a lekerekítetteknél (62. ábra). A hegyesebb részecskék csúcsának intenzitása azonban némileg alacsonyabb (61. ábra). A $\gamma = 0,03$ és $\gamma = 0,20$ közötti jelentős alakváltozás ellenére az eredmények nem annyira érzékenyek erre a paraméterre, mint az élhosszra, vagy akár a vastagságra.

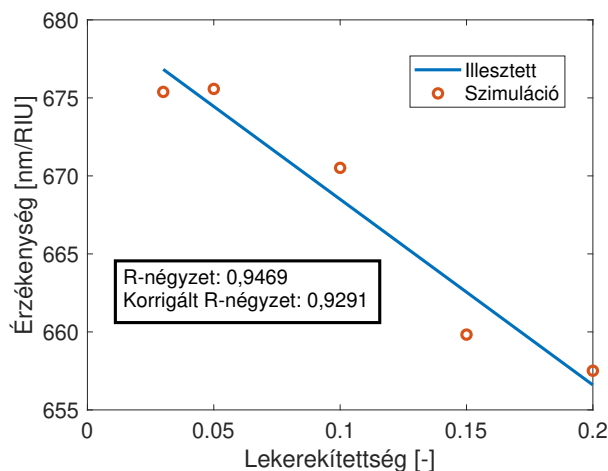
A másik két változóval ellentétben az érzékenység és a csúcspozíciók nem mutatnak egyértelmű lineáris függést a γ -tól. Mivel azonban γ csekély hatással van az érzékenységre és a csúcsok helyére, így jelentősége a modellben kisebb, ezért – az egyszerűség kedvéért – a linearitás feltételezése nem okozhat nagy problémát.



60. ábra: Nanoprizmák felülnézetből különböző lekerekítettség (γ) esetén.



61. ábra: Csúcsok hullámhossza vizes közegben ($n = 1,33$: vonal) és levegőben ($n = 1,00$: szaggatott vonal) többféle lekerekítettség.

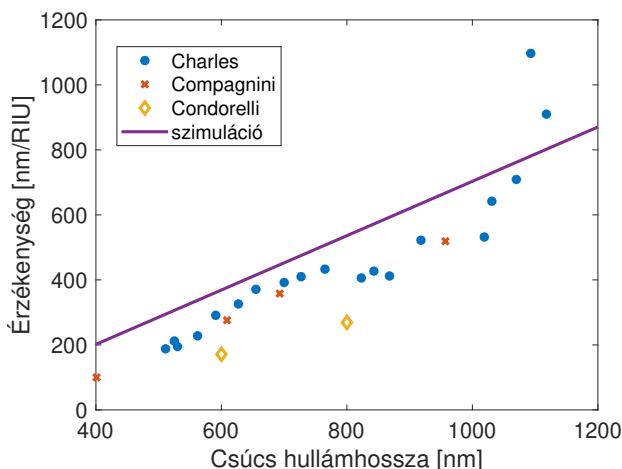


62. ábra: Érzékenység a lekerekítettség függvényében és az illesztett egyenes.

4.3.2.4. Több paraméter egyidejű változtatása További vizsgálataimban úgy találtam, hogy az érzékenység (és csúcspozíció) és a geometriai paraméterek között megállapított kapcsolatok akkor is teljesülnek, ha több paraméter egyidejűleg változik. Ilykor az egyes paraméterek, egymástól függetlenül hatnak az eredményekre.

4.3.2.5. Összehasonlítás irodalmi adatokkal Még mindig az egyrészesecs-kés modellt alapján, de már a geometriai paraméterek illesztési eredményeit felhasználva készítettem egy összehasonlítást az irodalomban fellelhető hasonló nanoprizmákról fellelhető adatokkal. Olyan adatokat nem találtam, ahol a tárgyalásmódomhoz hasonlóan a geometriai paraméterek függvényében mértek volna érzékenységet. Ezért olyan összehasonlítást végeztem, melyre találtam irodalmi adatot: a csúcs hullámhosszának függvényében mért érzékenységeket vettem össze a számítottakkal.

Amint látható, a 63. ábrán a szimuláció általában túlbecsüli az érzékenységet, de az eltérés nagyjából állandó marad, kivéve a Charles[98] által mért legnagyobb hullámhosszokon mért kísérleti adatokat. A szisztematikus eltérés két fő magyarázata ismét a dielektromos réteg jelenléte és a részecskeeloszlás



63. ábra: Érzékenység a csúcs hullámhosszának függvényében - szimulációkra illesztett egyenes és kísérleti adatok: Charles[98] , Compagnini[99] , Condorelli[100].

lehet. Fedőréteg a nanorészecskék szennyeződése vagy korróziója következtében alakulhat ki. Korrózió hatására nem csak egy korróziós réteg jelenik meg, hanem a nanorészecskék alakja is megváltozik, ami szintén szerepet játszhat a szakirodalmi és szimulációs eredmények szisztematikus eltérésében [101]. A felületi réteg¹⁰¹ csökkenti az érzékenységet (55. ábra) és a csúcsot nagyobb hullámhosszra tolja el (54. ábra), míg a méreteloszlás hatására mind az érzékenység, mind a csúcspozíció növekszik, utóbbi azonban nagyobb mértékben. További eltérések adódhatnak a többrészecske kölcsönhatások, a szabálytalan alakú részecskék, vagy az elhanyagolt kvantummechanikai hatások miatt is.

4.3.3. A részecskék eloszlásának hatása és a kiegészített modell

Ahogy arra az ezüst prizmákról szóló írásomban többször utaltam a legnagyobb különbség a szimuláció és a kísérleti eredmények között az lehet, hogy a szimulációban csak diszkrét paraméterekkel rendelkező részecskék vizsgálhatók, míg a kísérleti minták nagy számban tartalmaznak olyan részecskéket, amelyek nem teljesen azonosak. A probléma egyszerű megoldását mutatom be ebben a

¹⁰¹Melynek szerepéről a korábbi fejezetben írtam.

fejezetben. Az egyszerűség kedvéért ebben a kibővített modellben figyelmen kívül hagytam az előző fejezetekben bemutatott felületi réteg hatását.

A továbblépésre az ad lehetőséget, hogy a szimuláció eredményeként kapott extinkciós spektrum fő csúcsára¹⁰² Lorentz-függvény illeszthető. (A korábban vizsgált más formájú nanorészecskénél azért nem éltem ezzel a lehetőséggel, mert azokra a csúcsokra ez sosem volt igaz.) Az illesztett függvény alakja annak paramétereivel:

$$\sigma_{ext}(\lambda) \approx \frac{p_1}{(\lambda - p_2)^2 + p_3} \quad (38)$$

Az egyenlet fény vákuumbeli hullámhosszának függvényében írtam fel és nem az energia függvényeként, ahogy az a spektroszkópiában szokásos. A Lorentz-görbe gyakran megjelenik az extinkciós spektrumon [105].

Az egyenlet eredeti paramétereit átírhatóak a csúcs tulajdonságait szemléletesebben jellemző paraméterek segítségével: $p_2 = q_1 = \lambda_0$ adja meg a csúcs helyét, $p_1/p_3 = q_2 = \sigma_{max}$ az extinkció maximális értékét, míg $\sqrt{p_3} = q_3 = \Gamma$ a csúcs félérték fél-szélességét adja. Ha csak a legintenzívebb k csúcsot vesszük figyelembe, egyetlen részecske teljes spektruma felírható az alábbi alakban:

$$\sigma_{ext\ mono}(\lambda|l, t, \gamma) \approx \sum_{k=1}^{csúcs} \frac{q_{2k} \cdot q_{3k}^2}{(\lambda - q_{1k})^2 + q_{3k}^2} = \sum_{k=1}^{csúcs} \frac{\sigma_{max\ k}(l, t, \gamma) \cdot \Gamma_k^2(l, t, \gamma)}{(\lambda - \lambda_{0k}(l, t, \gamma))^2 + \Gamma_k^2(l, t, \gamma)} \quad (39)$$

Az újra-paraméterezés azért is hasznos, mert megalapozottan feltételezhetjük (λ_0 -ról már be is mutattam), hogy ezek a tulajdonságok nem csak szemléletesek, de lineárisan lineárisan függenek az (l, t, γ) változóktól. Valóban, ezen paraméterek linearitása hasonló a prizmák érzékenységének leírásában bemutatott eredményekhez (57., 59., 62. ábrák). Mint korábban is (l, t) esetén ez a közelítés teljesen helytálló, míg γ esetén inkább csak az egyszerűség kedvéért használtam, azonban a végeredmény szempontjából ez lényeges különbséget nem okoz.

Összefoglalva az előzőeket: egy adott spektrum k . csúcsa mindösszesen a csúcs helyével, magasságával és szélességével jellemezhető, ezen q_i -k pedig a geometriai

¹⁰²A fontosabb és főleg a legintenzívebb csúcsra nagyon pontosan illeszthető.

paraméterektől lineárisan függenek, vagyis:

$$q_{ik}(l, t, \gamma) = C_{ik0} + C_{ik1}l + C_{ik2}t + C_{ik3}\gamma = \sum_{m=0}^3 C_{ikm}x_m \quad \text{ahol } i \in \{1, 2, 3\}$$

$$\text{és } x_0 = 1, \quad x_1 = l, \quad x_2 = t, \quad x_3 = \gamma$$
(40)

Vagyis az illesztett együtthatók felhasználásával a linearitási tartományon belül bármely részecske extinkciós spektruma előállítható nagyon gyorsan szimuláció nélkül, csak behelyettesítések segítségével.

Az oldat alakban lévő szintetizált nanorészecskékről feltételeztem, hogy a méreteloszlásuk Gauss-eloszlással írható le. Mindhárom geometriai paraméterre alkalmaztam a feltételezést, így egy többváltozós Gauss-eloszlást kaptam.

A jelentős egyszerűsítések ellenére sem kiintegrálható a probléma, így rákényszerültem, hogy az eloszlásos spektrumokat nagyszámú véletlenszerű mintavételezés segítségével alkossam meg. Egyetlen eloszlásos spektrumhoz a feltételezett 3D Gauss-eloszlás szerint 100000 ponton vettem mintát. Az egyes spektrumok pontosabb reprodukálása érdekében nem csak a fő csúcsot vettem figyelembe, hanem a három legintenzívebb csúcs mindegyikére elvégeztem az illesztéseket és a járulékokat figyelembe vettem az eredményekben. A mintavételezett spektrumok összegzése és normálása után megkaptam azokat az extinkciós spektrumokat melyekben figyelembe vettem, hogy egy oldatban egyszerre sok különböző részecske van jelen.

A gyakorlatban azonban még ezzel nincs teljesen megoldva a probléma: minden eloszlásos extinkciós spektrum elkészítése időigényes a nagyszámú mintavételezés miatt, azonban ennél is fontosabb probléma, hogy a 3D-s Gauss-eloszlásnak sok szabad paramétere van. Többváltozós normál véletlenszámok, és így véletlenszerűen paraméterezett prizmák spektrumának generálásához még háromféle bemeneti adatot kell megadni. Az $\{l, t, \gamma\}$ változókhoz tartozó várható értékek: $\{\mu_l, \mu_t, \mu_\gamma\}$ és szórások $\{\sigma_l, \sigma_t, \sigma_\gamma\}$ mellett a korrelációs együtthatókra: $\{R_{lt}, R_{l\gamma}, R_{t\gamma}\}$ -ra is szükség van. Ezek közül a várható értékeket lehet a legkönnyebben kezelni. Ezeket úgy állítottam be, hogy megfeleljenek az alapértelmezett részecske geometriai paramétereinek, (és leellenőriztem a nem kerekített értékeket is). A szórásokhoz

támpontként csak a méreteknél megadott hibahatárt tudtam használni, de ez nem lehet egzakt érték, ezért ésszerű határokon belüli több lehetséges szórást kipróbáltam. A korrelációs együtthatókra pontosabban a részecskeképződés kinetikája alapján lehetne következtetni. Csupán annyit feltételeztem, hogy ezek pozitív számok, ami azt jelenti, hogy a hosszabb élű részecskék általában vastagabbak, és hogy a hosszú élhosszal és vastagsággal általában a lekerekítettebb forma jár együtt.¹⁰³

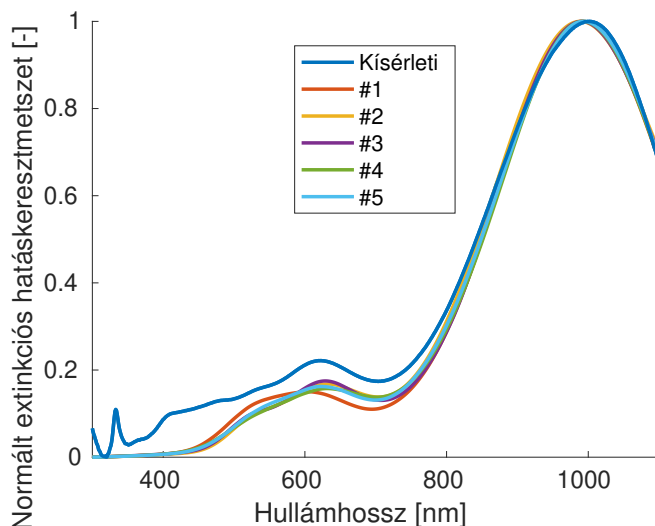
Végül a feljebb leírtakból kiindulva az megoldást választottam, hogy a várható értékeket rögzítettem, míg a többi paramétert tartományokon belül véletlenszerűen, tartományokon belül egyenletes eloszlással mintavételeztem. A szórások lehetséges értékei $0 - 30\% \cdot \mu_i$ között voltak, míg a korrelációk tekintetében kétféleképpen jártam el: ezeket egyes esetekben $[0, 1]$ tartományon mintavételeztem, máskor 0-nak tekintettem. A végeredményként kapott spektrumok nagyon változatos képet mutattak. Szélesség tekintetében általában hasonlóak voltak a mért spektrumhoz, azonban a csúcsok helye különböző bemeneti értékeknél nagyon eltérő képet mutatott.

Azt a kérdést, hogy milyen paraméterekkel lehet a legjobb egyezést elérni a kísérleti spektrummal, nem lehet egyértelműen megválaszolni, mert egymástól nagyon eltérő eloszlásokat feltételezve nagyjából ugyanolyan mértékű egyezést lehet elérni a kísérleti adatokkal. Az elért legjobb egyezéseket és azok paramétereit a 7. táblázatba gyűjtöttem össze és az ezen adatokhoz tartozó extinkciós spektrumokat megjelenítettem a 64. ábrán.

7. táblázat: Különböző, a kísérleti spektrumra jól illeszkedő generált eloszlások adatai.

Illesztés	$\mu_l [nm]$	$\mu_t [nm]$	$\mu_\gamma [nm]$	$\sigma_l [nm]$	$\sigma_t [nm]$	$\sigma_\gamma [nm]$	$R_{lt} [-]$	$R_{l\gamma} [-]$	$R_{t\gamma} [-]$
#1	150	10	0.1	27,2	1,9	0,004	0	0	0
#2	150	10	0.15	32,9	0,3	0,007	0	0	0
#3	150	10	0.15	42,9	2,5	0,001	0,7	0,28	0,54
#4	151,9	10	0.15	22,5	2,4	0,006	0	0	0
#5	144,5	10	0.15	29,3	2,3	0,016	0,21	0,17	0,76

¹⁰³Ezeket a feltételezéseket a SEM képek alapján tettem (50. ábra). Kipróbáltam azt az esetet is, hogy a korrelációs együtthatókat 0-nak feltételeztem, ami azt jelentené, hogy az élhossz a vastagság és a lekerekítettség eloszlásai teljesen függetlenek egymástól.



64. ábra: Kísérleti és a geometriai paraméterek táblázat szerinti Gauss-eloszlását feltételezve kiszámolt extinkciós spektrumok ($n=1,33\text{RIU}$).

A 64. ábra alapján jól kifejezhető, hogy mire alkalmas és mire nem a fejezetben tárgyalt modell. Ez alapján belátható, hogy a spektrum kiszélesedése és a fő csúcs kísérletileg tapasztalt helye is megmagyarázható csupán a nanorészecskék geometriai paramétereinek eloszlását figyelembe véve. Az eloszlás túl sok paramétere sajnos lehetetlenné teszi, hogy egy kísérleti spektrum alapján megtudjuk, pontosan milyen eloszlás jellemzi az adott mintát. A sok helyen egyszerűsítő modell korlátait mutatja az is, hogy a második legintenzívebb csúccsal már nem sikerült az elsőhöz hasonlóan jól illeszkedő eredményt elérni.

Az érzékenység kiszámításához azonos paraméterek mellett kiszámoltam a csúcs helyét $n = 1,00$ közeg esetén is. A kísérleti spektrumra jól illeszkedő, de nagyon különböző paraméterek esetén is az érzékenységre nagyon hasonló eredményeket kaptam. A táblázatban szereplő összes paraméter esetén $S = (695 \pm 5) \text{ nm/RIU}$ érzékenységet kaptam eredményképpen, ami 25 nm/RIU-val magasabb az egyetlen részecskét feltételező szimulációkhoz képest.

Gauss-eloszlást feltételezve felvett spektrumon megfigyelhető jelenségek egysze-

rűen értelmezhetőek:

- kiszélesedés: A nagyjából azonos szélességű, de a csúcs helyzetében eltérő egyrészecske-spektrumok (súlyozott összege) szélesebb, mint összetevői.
- vöröseltolódás: Az oldalhossz és a vastagság paramétereinél is látható, hogy a hosszabb hullámhosszú csúcsok intenzívebbek is. Bár a Gauss-eloszlásban az átlag körül ugyanannyi kékeltoadódású spektrum járul hozzá a végeredményhez, mint ahány vörös irányba toadódik de az utóbbiak csúcsai intenzívebbek, így ezek eredőjeként kapott csúcsok is a vörös irányba toadódnak.
- enyhén megnövekedett érzékenység: amint az a 63. ábrán látható, a vöröseltoadódás az érzékenység növekedéséhez köthető, így ez is várható.¹⁰⁴

105

4.3.4. Összefoglalás (ezüst prizmák)

Kémiai eljárással előállított prizma alakú részecskék SEM képeit és extinkciós spektrumát kaptam meg egyrészt azzal a céllal, hogy megvizsgáljam, az előállított részecskék megfelelően modellezhetőek-e szimuláció segítségével. Másrészt, amennyiben jól modellezhető a minta, a szimulációkkal nyerhető adatokkal segítssem a még jobb nano-rendszerek kifejlesztését.

Bemutattam, hogy a prizma alakú részecskék három geometriai paraméterrel jellemezhetőek és ezek, döntően befolyásolják a kialakuló extinkciós spektrumot és az érzékenységet. Egy átlagos nanorészecske a következőképpen írható le: élhossz: 150 nm, vastagság: 10 nm, lekerekítettség: 0,1. A kísérleti spektrum alapján az ilyen részecskék keskeny, az infravörös tartományba toadódó (1000 nm), érzékeny csúccsal jellemezhetőek.

A diszkrét paraméterekkel vizsgált részecskék szimulációjával bemutattam az egyes geometriai paraméterek hatását. Egyedi részecskék vizsgálatával azonban nem tudtam megmagyarázni sem a mért spektrum szélességét, sem annak a szimulációs eredményekénél némileg hosszabb hullámhosszát.

Az eltérés magyarázatára felvettem a részecskék felületének kialakuló

¹⁰⁴Egyéb eredményeim azonban azt mutatják, hogy a növekedés csak kellően kis szórás esetén valósul meg, nagyobb szórás esetén pedig csökkenés várható.

¹⁰⁵Megjegyzendő továbbá, hogy az érzékenység enyhe növekedése nem kompenzálja az erős kiszélesedést.

dielektrikum-réteg lehetőségét, és ennek hatásait elemeztem. Másik, sokkal valószínűbb lehetőségként bemutattam, hogy milyen hatással van a részecskék paramétereinek szórása a minta eredő spektrumára és érzékenységére. Ebből a célból kidolgoztam egy egyszerű modellt, mellyel Gauss-eloszlású paramétereket feltételezve a kísérleti eredményekkel sokkal jobban egyező eredményeket kaptam. Az új modell teljes körű alkalmazásához szükséges lenne az előállított részecskék geometriai paraméterei átlagainak, szórásainak és korrelációs-együtthatóinak pontos ismerete, ami nem áll rendelkezésemre. A mért spektrum az egyes változók különféle értékei esetén is hasonlóan jól visszakapható, így nincs mód az eloszlás összes paraméterének visszakeresésére. Azonban azt tapasztaltam, hogy ha két eloszlás eltérő paraméterek ellenére azonos spektrumhoz konvergálnak, akkor az ilyen eloszlásokkal kapható érzékenység is majdnem azonos.

5. Tézispontok

I. Egyszerű és csatolt nanorészecskék

Tömbi törésmutató-érzékenység alapján (10 – 100) nm átmérő és élhossz tartományban egyedi Au és Ag anyagú, kocka és gömb részecskéket hasonlítottam össze. Hasonló méretű, kocka és gömb alakú nanorészecskék esetén a kockák, míg arany–ezüst összehasonlításban az ezüst részecskék esetében tapasztaltam nagyobb érzékenységet. A tárgyalt mérettartományon az érzékenység minden esetben monoton módon nő a részecske méretével.

Részecskepárok esetében távolság/részecskeméret (d/D_0) függvényében vizsgálva az erősítési-tényezőt, az jó közelítéssel exponenciális jelleggel cseng le, különböző méretű részecskék esetén is majdnem azonos módon.

A tárgyalt nanorészecske-rendszerekkel kapcsolatban az alábbi tézispontban megfogalmazott eredményekre jutottam.

I./1

Szimulációval megmutattam, hogy (10 – 100) nm mérettartományon, Au és Ag anyagú, kocka és gömb nanorészecskékkel a legnagyobb elérhető érzékenység 100 nm-es ezüst kockáknál található: ≈ 370 nm/RIU, míg a legkisebb a 10 nm-es arany gömböknél: ≈ 50 nm/RIU. Az ezüst anyagot, valamint a kocka formát mindig érzékenyebbnek találtam az alternatívánál - rögzített méret esetén.

Kimutattam, hogy a köztes esetek, vagyis az arany kockák és az ezüst gömbök érzékenysége egymáshoz nagyon hasonló: (90 – 250) nm/RIU közötti.

A tézisponthoz kapcsolódó publikációk: [K1].

I./2

Megmutattam, hogy az oldalukon keresztül csatolt kockák esetében is a részecskék közötti távolság függvényében exponenciális jellegű lecsengés tapasztalható - csatolt rendszerekkel, így többszöröseire növelhető az érzékenység. Azt is megállapítottam, hogy a részecskék méreténél nagyobb távolságok esetében az erősítés elhanyagolható mértékű.

Kimutattam, hogy egyrészecskés rendszerhez képest nagyobb az érzékenység relatív növekedése gömb alakú részecskékből álló pároknál, azonban a kockákkal nagyobb abszolút érzékenység érhető el. Hasonlóan: arany részecsképpárokkal nagyobb erősítés érhető el, de még kisebb távolságoknál is az ezüst részecskék érzékenysége magasabb.

Felismertem, hogy a különböző rendszerek jól jellemezhetőek azzal, hogy az erősítési-tényező milyen d/D_0 értéknél éri el a már szignifikánsnak tekinthető másfélszeres értéket. Ez arany gömböknél $d/D_0 \approx (0,5 - 0,3)$ -ra, ezüst gömböknél 0,25-re, míg ezüst gömböknél 0,17-re, míg ezüst kockánál 0,1 körüli relatív távolságokra esik.

A tézisponthoz kapcsolódó publikációk: [C4], [K3].

II. Mag-héj részecskék

Mag-héj típusú gömb alakú részecskék szimulációját végeztem el: megvizsgáltam mind az ezüst mag, arany héj (Ag@Au), mind az arany mag, ezüst héj (Au@Ag) összetételeket. Az eredményeket a mag sugarának és a héj vastagsága függvényében tanulmányoztam és ezen változók függvényében jelenítettem meg. A mag-héj elrendezés jellemzője, hogy az extinkciós spektrumokon akár többféle eredetű, tulajdonságú csúcs jelenik meg. Ábrázoltam, hogy az adott mag-sugár és héjvastagság mellett, melyik csúcs válik dominánssá, meghatároztam azon tartományokat, ahol magas érzékenység érhető el.

II./1

Az érzékenységet a mag sugara és a héj vastagsága függvényében tanulmányozva kimutattam, hogy a különböző típusú extinkciós csúcsok a mag-héj síkon jól elkülöníthető tartományokon jelennek meg. Felismertem azt is, hogy a nagyobb érzékenységű tartományok mind Ag@Au, mind Au@Ag esetben az ezüstre jellemző rövid hullámhosszú csúcsok tartományán találhatóak.

Meghatároztam a nagy érzékenységű tartományokat, melyek Ag@Au rendszerénél jellemzően (5–7) nm héjvastagságnál jelentkeznek, míg Au@Ag-nél (20–25) nm-es sugárnál.

Megállapítottam, hogy ezen mag-héj tartományon az egyetlen fémből álló rendsze-

rekhez képest jelentősen megnövelhető az érzékenység: Ag@Au-nál maximum két és félszeres, Au@Ag-nál akár hatszoros növekedés is elérhető optimális esetben.

A tézisponthoz kapcsolódó publikációk: [C1], [K1], [K2].

II./2

Mag-héj részecskepárok vizsgálatával kimutattam, hogy két részecskés rendszereknél a csúcstípusok határai és ezzel a nagy érzékenységű tartományok is eltolódnak a mag-héj síkon az egyrészecskés rendszereknél tapasztaltakhoz képest. Az elmozdulás Ag@Au esetben: a vékonyabb héjak felé, míg Au@Ag esetben: a kisebb mag irányába történt.

Megmutattam, hogy adott csúcstípus esetén az érzékenység a részecskék távolításával az egyszerű részecskepárokhoz hasonlóan exponenciális jelleggel lecseng a távolítással. Mag-héj részecskéknél, viszont a folyamatnak határt szab, hogy a csúcstípus-határok eltolódása miatt más típusú felerősödő csúcs beleszólhat a folyamatba, ezzel megtörve az exponenciális függvényt.

Megállapítottam, hogy bár egymáshoz közeli részecskékkel növelhető a mag-héj rendszerek érzékenysége, azonban az optimalizációkor figyelembe kell venni a csúcstípus-határok eltolódását is.

A tézisponthoz kapcsolódó publikáció: [C2].

III. Prizma alakú nanorészecskék

Háromszög alapú, vékony ezüst részecskék (prizmák) szimulációjával bemutattam, hogy a részecske geometriai paraméterei, hogyan befolyásolják a kialakuló extinkciós spektrumot, érzékenységet. Olyan paraméter-tartományt vizsgáltam, melyek hasonlítanak kísérletileg létrehozható részecskékre. A diszkrét paraméterekkel vizsgált részecskék szimulációja, bár sok tekintetben hasonló eredményeket adott, mint a kísérletek, a szimulációk eredményei a mért spektrumnál jelentősen keskenyebb csúcsot mutattak, amit nem tudtam ezzel a módszerrel magyarázni. Ezen kívül a csúcs pozíciójában is adódott nagyjából 40 nm eltérés. A részecskék geometriai paramétereinek Gauss-eloszlását feltételezve a mintában, a kiegészített modell - melyben a kísérletek alapján is észszerű szórásokat feltételeztem - jól visszaadja a mért extinkciós spektrum alakját és fő csúcsának helyét.

III./1

A kísérletileg előállított prizma alakú részecskék leírására háromparaméteres modellt (élhossz, vastagság és lekerekítettség) vezettem be.

Megállapítottam, hogy ezen három paraméter segítségével jól leírhatók az előállított részecskék.

Kimutattam, hogy az érzékenység a részecske élének növelésével, vastagságának csökkentésével és a lekerekítettség csökkentésével növelhető.

A tézispontokhoz kapcsolódó publikáció: [C3].

III./2

Felismertem, hogy a nanorészecskék optikai tulajdonságainak kialakulásában kulcsszerepet játszik azok geometriai paramétereinek eloszlása.

Kimutattam, hogy annak figyelembevétele, hogy a geometriai paraméterek nem rögzítettek, hanem eloszlást követnek, annyira jelentősen javít a korábban alkalmazott egyszerűbb modellen, hogy önmagában megmagyarázhatja a szimulációs és kísérleti eredmények közötti legfőbb eltéréseket.

Az egyszerű és a részecskék méreteloszlását is figyelembe vevő modell esetén is megállapítottam, hogy a vizsgált paraméterekkel jellemezhető prizma alakú részecskékkel nagyon magas, megközelítőleg 700 nm/RIU tömbi törésmutató-érzékenység érhető el.

A tézispontokhoz kapcsolódó publikáció: [C3].

6. Összefoglalás

A doktori dolgozatomat az egyrészecskés gömb és kocka alakú nanorészecskék optikai tulajdonságainak és érzékenységnek vizsgálatával kezdtem. Ez kiindulási pontként és összehasonlítási alapként is szolgált a további eredményeimhez. Bemutattam, hogy a tömbi törésmutató-érzékenység ezüst anyagú részecskéknél magasabb, mint arany esetén továbbá, hogy a kocka alak előnyösebb a gömbnél, valamint, hogy a részecske méretének növelésével annak érzékenysége is nő.

10 – 100 nm méretű arany és ezüst csatolt részecskepárok tömbi törésmutató-érzékenységének és erősítési-tényezőjének (EF) leírásával folytattam a tárgyalásomat. Gömb alakú részecskékből álló pároknál magasabb EF-t tapasztaltam, mint kocka pároknál. Ennek ellenére kockákkal csatolt részecskék esetén is nagyobb abszolút érzékenység érhető el, mint gömbökkel. A részecske anyagi összetételének szerepét tanulmányozva is az előző állításhoz hasonló megállapításra jutottam: arany részecskepárokkal nagyobb erősítés érhető el, ennek ellenére még kisebb távolságoknál is az ezüst részecskepárok érzékenysége magasabb. Az eredmények az is megmutatják, hogy csak a nagyon közeli részecskék esetén szignifikáns a csatolóhatás hatása. Az effektus akkor lesz számottevő ($EF > 1,5$), ha a pár tagjai közelebb vannak egymáshoz, mint az átmérőjük fele-harmada. A távolság csökkentésével a részecskepárok érzékenysége kétszeresére–háromszorosára növelhető a nem csatolt részecskékhez képest.

A következő fejezetben Ag@Au és Au@Ag mag-héj rendszereket vizsgáltam meg. Mindkét esetben az extinkciós spektrum csúcsai kategorizálhatóak az alapján, hogy az egyszerű (nem mag-héj) arany, vagy ezüst részecskék csúcsaihoz hasonlatosak. Ez alapján a mérettartományok feloszthatóak két fő tartományra. A különböző csúcstípusok dominálta tartományok Ag@Au részecskéknél élesen szeparálódnak. Ezzel szemben Au@Ag összetétel esetén nem mindenhol figyelhető meg éles határ, néhol az összefolyt csúcsok gyors, de folytonos átmenete tapasztalható. Megállapítottam, hogy mag-héj rendszerekkel jelentősen növelhető az érzékenység az egy fémből készült nanorészecskékhez képest. Ilyen növekedést azonban csak a (rövid hullámhosszú) ezüst csúcsok által uralt tartományokon tapasztaltam. Az érzékenység növekedése majdnem mindig az adott csúcs kiszélesedésével, ellaposodásával járt együtt, ami a FOM-ra negatívan hat. (A mérések tervezési folyamatában ezt a hatást is érdemes figyelembe venni és kompromisszumra törekedni.) Érzékenység

szempontjából Au@Ag struktúrákkal jobb eredményt lehet elérni, de a részecske kémiai védelmét is figyelembe véve érdemes megfontolni az Ag@Au rendszerek alkalmazását is. Utóbbi esetben csupán pár nm vastag arany héj is alkalmas lehet arra, hogy megóvja a részecskét az oxidációtól és egyben növelje az érzékenységet is az egyszerű ezüst részecskéhez képest.

A mag-héj részecskepárok is hasonló módszerrel vizsgáltam meg, mint az egyedi mag-héj részecskéket. Ezen rendszereknél is megfigyelhető a legintenzívebb extinkciós csúcsok közötti váltás a mag méretének és a héj vastagságának függvényében. Az egyedi részecskéknél leírt határvonal részecskepároknál a párok közötti távolság függvényében a mag-héj méretek síkján elmozdul. A határvonal Ag@Au rendszereknél a párok közelítésével a vékonyabb héjak fele mozdul, míg Au@Ag-nál a kisebb magok irányába. A határvonal közvetlen környezetében, annak az ezüst csúcsok uralta részén általában megnövekedett érzékenység tapasztalható egyedi részecskéknél. Ez így van párok esetén is, azonban sajnos az összefolyó csúcsok gyakran pont ezen a részen az extinkciós spektrum kiszélesedését és ellaposodását okozhatják. Hasonlóan az egyszerű (nem mag-héj) részecskék esetéhez: amíg a spektrumot egyetlen csúcs uralja, az érzékenység a legtöbb esetben növelhető a pár tagjainak közelítésével. Ilyenkor a csúcs hullámhossza szintén nő. Bemutattam, hogy az érzékenység a megfelelő távolság kiválasztásával mind Ag@Au, mind Au@Ag mag-héj részecske pároknál tovább növelhető.

Az eredményeimet tárgyaló utolsó fejezetben a prizma alakú részecskékkel kapcsolatos kutatásaimról írtam. Ezen kutatás során lehetőségem volt a szimulációim eredményeit nanorészecskék kísérletileg mért spektrumával összevetni. Ehhez prizma részecskék SEM képeit és extinkciós spektrumát kaptam meg. Szimulációs eredményeim alapján bemutattam, hogy a prizma alakú részecskék három geometriai paraméterrel jellemezhetőek és ezek döntően befolyásolják a kialakuló extinkciós spektrumot és az érzékenységet. A mintában – melyek a szimulációk alapjául szolgáltak – egy átlagos nanorészecske a következőképpen írható le: élhossz: 150 nm, vastagság: 10 nm, lekerekítettség: 0,1. A kísérleti spektrum alapján az ilyen részecskék keskeny, a közeli infravörös tartományba tolódó (1000 nm), érzékeny csúccsal jellemezhetőek. A diszkrét paraméterekkel vizsgált részecskék szimulációjával bemutattam az egyes geometriai paraméterek hatását. Egyedi részecskék vizsgálatával azonban nem tudtam megmagyarázni sem a mért csúcs szélességét, sem annak a szimulációs eredményekénél némi-

leg hosszabb hullámhosszát. Felvetődött, hogy a részecskék felületén kialakuló dielektrikum-réteg okozza az eltérést, de ezt végül megcáfoltam. Azt a sokkal ésszerűbb magyarázatot fogadtam el, hogy a szóban forgó eltérést az okozza, hogy diszkrét paraméterekkel leírható részecskéket vizsgáltam, azonban a minta egy sokrészecskés rendszer, így leírásához a geometriai paraméterek eloszlását is figyelembe kellene venni. Kidolgoztam egy egyszerű modellt, amely a paraméterek Gauss-eloszlását feltételezi. Ezt alkalmazva olyan szimulációs eredményeket kaptam, amelyek sokkal nagyobb összhangban vannak a kísérleti eredményekkel.

7. Summary

The first research topic of my PhD thesis was the optical properties and sensitivity of spherical and cubic monomer nanoparticles. This served both as a starting point and a basis for comparison for my further results. I have shown that the refractive index sensitivity for silver material particles is higher than gold, that the cube shape is preferable to the sphere, and that the sensitivity increases by increasing size of the particle.

I continued my discussion by describing the bulk refractive index sensitivity and the enhancement factor (EF) of coupled gold and silver particles pairs of size 10 – 100 nm. I have found higher EF for pairs of spherical particles than for pairs of cubic particles. Nevertheless, even for particles coupled with cubes, higher absolute sensitivities are obtained than with spheres. By investigating effect of the material composition of the particle, I have reached a similar conclusion as the previous statement: with gold particle pairs, greater enhancement can be achieved, but even at smaller distances the sensitivity of silver particle pairs is higher. The results also show that the coupling effect is significant only for very close particles. The effect becomes significant ($EF > 1.5$) when the members of the pair are closer than half to a third of their diameter. By reducing the distance, the sensitivity of the particle pairs can be increased by a factor of two to three compared to single particles.

In the next chapter, core-shell systems were investigated: both Ag@Au and Au@Ag. In both cases, the peaks of the extinction spectra can be categorised by their similarity to the peaks of simple (non-core-shell) gold or silver particles. On this basis, the size ranges can be divided into two main ranges. The domains dominated by different peak types are sharply separated for Ag@Au particles. In contrast, for Au@Ag compositions, a sharp boundary is not always observed, with some rapid but continuous transitions of merged peaks. I have found that using core-shell systems, a significant increase in sensitivity can be achieved for single-metal nanoparticles as compared to single-metal particles. However, such an increase was only observed in the regions dominated by silver peaks (with short wavelength). The increase in sensitivity is almost always accompanied by a broadening or flattening of the peak, which has a negative effect on the FOM. (In the measurement design process, this effect should be taken into account and a

compromise should be sought.) From a sensitivity point of view, better results can be obtained with Au@Ag structures, but the use of Ag@Au systems should also be considered, taking into account the chemical protection of the particle. In the latter case, a gold shell of only a few nm may be able to protect the particle from oxidation and at the same time increase its sensitivity compared to a simple silver particle.

The core-shell particle pairs were studied in a similar way as the individual core-shell particles. For these particles, too, a switch between the dominant extinction peaks was observed as a function of core size and shell thickness. The boundary described for monomer particles, for particle dimers as a function of the distance between pairs shifts in the plane of the core-shell dimensions. For Ag@Au systems, the boundary moves towards the thinner shells as the pairs approach each other, while for Au@Ag it moves towards the smaller cores. In the immediate vicinity of the boundary line, in the region dominated by silver peaks, an increased sensitivity to single particles is generally observed. This is also the case for pairs, but unfortunately, it is often in this region that confluent peaks can cause broadening and flattening of the extinction spectrum. Similarly, for single (non-core-shell) particles: as long as the spectrum is dominated by a single peak, the sensitivity can be increased in most cases by approximating the members of the pair. In this case, the peak wavelength also increases. I have shown that the sensitivity can be further increased for both Ag@Au and Au@Ag core-shell particle pairs by choosing the appropriate distance.

In the last chapter of my results, I have described my research on prism-shaped particles. During this research I had the opportunity to compare the results of my simulations with the experimentally measured spectra of nanoparticles. To do this, I received SEM images and extinction spectra of prism-shaped particles. Based on my simulation results, I have shown that prismatic particles can be characterized by three geometric parameters and that these have a decisive influence on the resulting extinction spectrum and sensitivity. In the sample on which the simulations are based, an average nanoparticle can be described as follows: edge length: 150 nm, thickness: 10 nm, roundness: 0.1. The experimental spectrum shows that such particles are characterised by a narrow sensitive peak in the near infrared (1000 nm). By simulating particles with discrete parameters, I have shown the effect of each geometric parameter. However, by investigating

individual particles I could not explain the width of the measured peak, nor its wavelength, which is slightly longer than that of the simulation results. It was considered that the dielectric layer on the surface of the particles was the cause of the discrepancy, but this was eventually disproved. I adopted the more reasonable explanation that the discrepancy in question was caused by the fact that I was considering particles that could be described by discrete parameters, but the sample is a multiparticle system and so the distribution of geometric parameters would have to be taken into account to describe it. I have developed a simple model that assumes a Gaussian distribution of the parameters. Using this, I obtained simulation results that are in much better agreement with the experimental results.

8. Köszönetnyilvánítás

Ezúton szeretném kifejezni köszönetemet témavezetőimnek: Dr. Csarnovics Istvánnak és Dr. Bonyár Attilának, akik tanácsaikkal és türelmükkel segítették munkámat!

Köszönöm az „Optimization of the Bulk Refractive Index Sensitivity of Silver NanoPrisms” című cikkem társ szerzőinek a kísérleti adatokat, továbbá a cikk kísérleti részében, valamint az ellenőrzésében és javításában nyújtott segítségüket! Köszönöm a Leibniz Fotonikai Technológiai Intézet (Németország, Jéna) munkatársainak:

Csáki Andreának (a Molekuláris Plazmonika Munkacsoport vezetőjének), Wolfgang Fritzschének (a Nanofotonika Tanszék vezetőjének) és Pia Pritzkének! Valamint köszönöm az Ilmenai Műszaki Egyetem, Fizikai Kémiai és Mikroreakciós Technológiai Tanszék, Kémiai és Biotechnológiai Intézet (Németország, Ilmenau) munkatársainak:

Jonas Jakobus Kluitmannak és J. Michael Köhlernek!

Köszönöm a KIFŰ-nek, hogy hozzáférést biztosítottak számomra a Debrecenben található szuperszámítógépükhöz!

Köszönöm a családomnak, akik mindig mellettem álltak!

9. Publikációs jegyzék

■ Az értekezés témájában megjelent közlemények

Referált folyóiratban megjelent közlemények

- [C1] **Géza Szántó**, István Csarnovics, and Attila Bonyár. Numerical investigation of the refractive index sensitivity of Au/Ag core-shell nanostructures for sensing applications. *Sensing and Bio-Sensing Research*, 32:100414, jun 2021.
- [C2] **Géza Szántó**, Attila Bonyár, and István Csarnovics. Dimers of gold-silver core-shell nanospheres: The effect of interparticle gap on the refractive index sensitivity and extinction spectrum. *Photonics and Nanostructures - Fundamentals and Applications*, 50:101023, jul 2022.
- [C3] **Géza Szántó**, Pia Pritzke, Jonas Jakobus Kluitmann, Johann Michael Köhler, Andrea Csáki, Wolfgang Fritzsche, István Csarnovics, and Attila Bonyár. Optimization of the bulk refractive index sensitivity of silver nanoprisms. *Advanced Optical Materials*, feb 2024.
- [C4] Attila Bonyár, István Csarnovics, and **Géza Szántó**. Simulation and characterization of the bulk refractive index sensitivity of coupled plasmonic nanostructures with the enhancement factor. *Photonics and Nanostructures - Fundamentals and Applications*, 31:1–7, sep 2018.

Konferenciaközlemények

- [K1] **Géza Szántó**, Attila Bonyár, and István Csarnovics. Influence of the shape of metallic nanoparticles on their extinction cross section and refractive index sensitivity. In *2021 44th International Spring Seminar on Electronics Technology (ISSE)*. IEEE, may 2021.
- [K2] **Géza Szántó**, István Csarnovics, and Attila Bonyár. Optical properties of core-shell Ag@Au and Au@Ag nanoparticles. In *2020 IEEE 26th International Symposium for Design and Technology in Electronic Packaging (SIITME)*. IEEE, oct 2020.
- [K3] Attila Bonyár, **Géza Szántó**, and István Csarnovics. Coupled surface plasmon resonance on gold nanocubes - investigation by simulation. In *2016 IEEE 22nd International Symposium for Design and Technology in Electronic Packaging (SIITME)*. IEEE, oct 2016.

10. Irodalomjegyzék

- [1] J. Homola, S. S. Yee, and G. Gauglitz, “Surface plasmon resonance sensors: review,” *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 54, no. 1–2, pp. 3–15, Jan. 1999, doi: 10.1016/s0925-4005(98)00321-9.
- [2] M. Li, S. K. Cushing, and N. Wu, “Plasmon-enhanced optical sensors: A review,” *The Analyst*, vol. 140, no. 2, pp. 386–406, 2015, doi: 10.1039/c4an01079e.
- [3] K. M. Mayer and J. H. Hafner, “Localized surface plasmon resonance sensors,” *Chemical Reviews*, vol. 111, no. 6, pp. 3828–3857, Jun. 2011, doi: 10.1021/cr100313v.
- [4] V. Myroshnychenko *et al.*, “Modelling the optical response of gold nanoparticles,” *Chemical Society Reviews*, vol. 37, no. 9, pp. 1792–1805, 2008, doi: 10.1039/b711486a.
- [5] A. Trügler, *Optical properties of metallic nanoparticles*. Springer International Publishing, 2016.
- [6] I. Freestone, N. Meeks, M. Sax, and C. Higgitt, “The lycurgus cup — a roman nanotechnology,” *Gold Bulletin*, vol. 40, no. 4, pp. 270–277, Dec. 2007, doi: 10.1007/bf03215599.
- [7] I. Newton and G. W. Hemming, *Opticks: Or, a treatise of the reflections, refractions, inflexions and colours of light: Also two treatises of the species and magnitude of curvilinear figures*. Printed for Sam. Smith,; Benj. Walford, 1704.
- [8] J. C. Maxwell, “VIII. A dynamical theory of the electromagnetic field,” *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, vol. 155, pp. 459–512, 1865, doi: 10.1098/rstl.1865.0008.
- [9] J. C. Maxwell, *A treatise on electricity and magnetism*. Cambridge University Press, 2010.
- [10] J. C. Maxwell, *A treatise on electricity and magnetism*. Cambridge University Press, 2010.
- [11] C. Donaghy-Spargo, “On heaviside’s contributions to transmission line theory: Waves, diffusion and energy flux,” *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, vol. 376, no. 2134, p. 20170457, 2018, doi: 10.1098/rsta.2017.0457.

- [12] J. Arthur, "The fundamentals of electromagnetic theory revisited," *IEEE Antennas and Propagation Magazine*, vol. 50, no. 1, pp. 19–65, Feb. 2008, doi: 10.1109/map.2008.4494503.
- [13] J. Tyndall, "IV. On the blue colour of the sky, the polarization of skylight, and on the polarization of light by cloudy matter generally," *Proceedings of the Royal Society of London*, vol. 17, pp. 223–233, 1869, doi: 10.1098/rs-pl.1868.0033.
- [14] G. Mie, "Beiträge zur optik trüber medien, speziell kolloidaler metallösungen," *Annalen der Physik*, vol. 330, no. 3, pp. 377–445, 1908, doi: 10.1002/andp.19083300302.
- [15] R. W. Wood, "Anomalous diffraction gratings," *Physical Review*, vol. 48, no. 12, pp. 928–936, Dec. 1935, doi: 10.1103/physrev.48.928.
- [16] U. Fano, "The theory of anomalous diffraction gratings and of quasi-stationary waves on metallic surfaces (sommerfeld's waves)," *J. Opt. Soc. Am.*, vol. 31, no. 3, pp. 213–222, Mar. 1941, doi: 10.1364/JOSA.31.000213.
- [17] A. Otto, "Excitation of nonradiative surface plasma waves in silver by the method of frustrated total reflection," *Zeitschrift für Physik A Hadrons and nuclei*, vol. 216, no. 4, pp. 398–410, Aug. 1968, doi: 10.1007/bf01391532.
- [18] J. G. Gordon and J. D. Swalen, "The effect of thin organic films on the surface plasma resonance on gold," *Optics Communications*, vol. 22, no. 3, pp. 374–376, 1977, doi: [https://doi.org/10.1016/S0030-4018\(97\)90032-8](https://doi.org/10.1016/S0030-4018(97)90032-8).
- [19] A. Szabo, L. Stolz, and R. Granzow, "Surface plasmon resonance and its use in biomolecular interaction analysis (BIA)," *Current Opinion in Structural Biology*, vol. 5, no. 5, pp. 699–705, 1995, doi: [https://doi.org/10.1016/0959-440X\(95\)80064-6](https://doi.org/10.1016/0959-440X(95)80064-6).
- [20] L. Jason-Moller, M. Murphy, and J. Bruno, "Overview of biacore systems and their applications," *Current Protocols in Protein Science*, vol. 45, no. 1, Aug. 2006, doi: 10.1002/0471140864.ps1913s45.
- [21] R. Feynman, "Engineering and science (caltech)," *journal*, no. 23 (5), p. 22, 1960.
- [22] N. Kroó, Zs. Szentirmay, and J. Félserfalvi, "Dispersion anomalies of surface plasma oscillations in mom tunnel structures," *Physics Letters A*, vol. 86, no. 8, pp. 445–448, Dec. 1981, doi: 10.1016/0375-9601(81)90359-5.

- [23] T. S. Biró *et al.*, “With nanoplasmonics towards fusion,” *Universe*, vol. 9, no. 5, p. 233, May 2023, doi: 10.3390/universe9050233.
- [24] M. Csete, A. Szalai, E. Csapó, L. Tóth, A. Somogyi, and I. Dékány, “Collective plasmonic resonances on arrays of cysteine-functionalized silver nanoparticle aggregates,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 118, no. 31, pp. 17940–17955, Jul. 2014, doi: 10.1021/jp503465r.
- [25] I. Csarnovics, M. Veres, P. Nemeč, S. Molnár, and S. Kökényesi, “Surface plasmon enhanced light-induced changes in ge-se amorphous chalcogenide – gold nanostructures,” *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 553, p. 120491, 2021, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2020.120491>.
- [26] D. Zámbo, D. Kovács, G. Südi, and A. Deák, “Surface modification of gold nanoprisms and their self-assembly with nanospheres,” *Particle & Particle Systems Characterization*, vol. 40, no. 3, Jan. 2023, doi: 10.1002/ppsc.202200197.
- [27] W. Rao *et al.*, “Nanoporous gold nanoparticles and au/Al₂O₃ hybrid nanoparticles with large tunability of plasmonic properties,” *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 9, no. 7, pp. 6273–6281, Feb. 2017, doi: 10.1021/acsami.6b13602.
- [28] G. Dobrik *et al.*, “Large-area nanoengineering of graphene corrugations for visible-frequency graphene plasmons,” *Nature Nanotechnology*, vol. 17, no. 1, pp. 61–66, Nov. 2021, doi: 10.1038/s41565-021-01007-x.
- [29] R. Borah and S. W. Verbruggen, “Silver–gold bimetallic alloy versus core–shell nanoparticles: Implications for plasmonic enhancement and photothermal applications,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 124, no. 22, pp. 12081–12094, May 2020, doi: 10.1021/acs.jpcc.0c02630.
- [30] P. K. Jain, W. Huang, and M. A. El-Sayed, “On the universal scaling behavior of the distance decay of plasmon coupling in metal nanoparticle pairs: A plasmon ruler equation,” *Nano Letters*, vol. 7, no. 7, pp. 2080–2088, Jun. 2007, doi: 10.1021/nl071008a.
- [31] A. Bonyár, “Maximizing the surface sensitivity of LSPR biosensors through plasmon coupling—interparticle gap optimization for dimers using computational simulations,” *Biosensors*, vol. 11, no. 12, p. 527, Dec. 2021, doi: 10.3390/bios11120527.

- [32] Bonyár Attila, “Plazmonikus elvű bioérzékelők kutatása,” Akadémiai nagydoktori disszertáció, MTA, Budapest, HU, 2023.
- [33] N. Hooshmand, J. A. Bordley, and M. A. El-Sayed, “The sensitivity of the distance dependent plasmonic coupling between two nanocubes to their orientation: Edge-to-edge versus face-to-face,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 120, no. 8, pp. 4564–4570, Feb. 2016, doi: 10.1021/acs.jpcc.6b01102.
- [34] S. Zhang and H. Xu, “Tunable dark plasmons in a metallic nanocube dimer: Toward ultimate sensitivity nanoplasmonic sensors,” *Nanoscale*, vol. 8, no. 28, pp. 13722–13729, 2016, doi: 10.1039/c6nr03806a.
- [35] N. Hooshmand, J. A. Bordley, and M. A. El-Sayed, “Plasmonic spectroscopy: The electromagnetic field strength and its distribution determine the sensitivity factor of face-to-face ag nanocube dimers in solution and on a substrate,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 119, no. 27, pp. 15579–15587, Jun. 2015, doi: 10.1021/acs.jpcc.5b05395.
- [36] K.-S. Lee and M. A. El-Sayed, “Gold and silver nanoparticles in sensing and imaging: Sensitivity of plasmon response to size, shape, and metal composition,” *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 110, no. 39, pp. 19220–19225, Sep. 2006, doi: 10.1021/jp062536y.
- [37] E. Martinsson, M. A. Otte, M. M. Shahjamali, B. Sepulveda, and D. Aili, “Substrate effect on the refractive index sensitivity of silver nanoparticles,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 118, no. 42, pp. 24680–24687, Oct. 2014, doi: 10.1021/jp5084086.
- [38] A. Steinbrück, O. Stranik, A. Csaki, and W. Fritzsche, “Sensory potential of gold–silver core–shell nanoparticles,” *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, vol. 401, no. 4, pp. 1241–1249, Jul. 2011, doi: 10.1007/s00216-011-5177-y.
- [39] M. P. Navas and R. K. Soni, “Laser-generated bimetallic ag-au and ag-cu core-shell nanoparticles for refractive index sensing,” *Plasmonics*, vol. 10, no. 3, pp. 681–690, Dec. 2014, doi: 10.1007/s11468-014-9854-5.
- [40] Y.-W. Ma, L.-H. Zhang, Z.-W. Wu, M.-F. Yi, J. Zhang, and G.-S. Jian, “The study of tunable local surface plasmon resonances on Au-Ag and Ag-Au core-shell alloy nanostructure particles with DDA method,” *Plasmonics*, vol. 10, no. 6, pp. 1791–1800, Jun. 2015, doi: 10.1007/s11468-015-9997-z.

- [41] P. Ma, D. Gao, Y. Ni, and L. Gao, “Enhancement of optical nonlinearity by core-shell bimetallic nanostructures,” *Plasmonics*, vol. 11, no. 1, pp. 183–187, Aug. 2015, doi: 10.1007/s11468-015-0036-x.
- [42] R. Sharma, S. Roopak, N. kumar Pathak, A. ji, and R. P. Sharma, “Study of surface plasmon resonances of core-shell nanosphere: A comparison between numerical and analytical approach,” *Plasmonics*, vol. 12, no. 4, pp. 977–986, Aug. 2016, doi: 10.1007/s11468-016-0349-4.
- [43] R. Moradian and M. Saliminasab, “Surface-enhanced raman scattering in tunable bimetallic core-shell,” *Plasmonics*, vol. 13, no. 4, pp. 1143–1151, May 2017, doi: 10.1007/s11468-017-0614-1.
- [44] D. Chahinez, T. Reji, and R. Andreas, “Modeling of the surface plasmon resonance tunability of silver/gold core-shell nanostructures,” *RSC Advances*, vol. 8, no. 35, pp. 19616–19626, 2018, doi: 10.1039/c8ra03261k.
- [45] J. Fernandes and S. Kang, “Numerical study on the surface plasmon resonance tunability of spherical and non-spherical core-shell dimer nanostructures,” *Nanomaterials*, vol. 11, no. 7, 2021, doi: 10.3390/nano11071728.
- [46] L. J. Sherry, R. Jin, C. A. Mirkin, G. C. Schatz, and R. P. Van Duyne, “Localized surface plasmon resonance spectroscopy of single silver triangular nanoprisms,” *Nano Letters*, vol. 6, no. 9, pp. 2060–2065, Jul. 2006, doi: 10.1021/nl061286u.
- [47] J. Otsuki, K. Sugawa, and S. Jin, “Plasmonic triangular nanoprism sensors,” *Materials Advances*, vol. 2, no. 1, pp. 32–46, 2021, doi: 10.1039/d0ma00644k.
- [48] S. Trautmann *et al.*, “Time-resolved study of site-specific corrosion in a single crystalline silver nanoparticle,” *Nanoscale Research Letters*, vol. 14, no. 1, Jul. 2019, doi: 10.1186/s11671-019-3077-9.
- [49] P. Chen, N. T. Tran, X. Wen, Q. Xiong, and B. Liedberg, “Inflection point of the localized surface plasmon resonance peak: A general method to improve the sensitivity,” *ACS Sensors*, vol. 2, no. 2, pp. 235–242, Feb. 2017, doi: 10.1021/acssensors.6b00633.
- [50] H. B. Jeon, P. V. Tsalu, and J. W. Ha, “Shape effect on the refractive index sensitivity at localized surface plasmon resonance inflection points of single gold nanocubes with vertices,” *Scientific Reports*, vol. 9, no. 1, Sep. 2019, doi: 10.1038/s41598-019-50032-3.

- [51] S. Farooq and R. E. de Araujo, “Engineering a localized surface plasmon resonance platform for molecular biosensing,” *Open Journal of Applied Sciences*, vol. 8, no. 3, pp. 126–139, 2018, doi: 10.4236/ojapps.2018.83010.
- [52] M. Li and K. Yang, “The refractive index sensing performance of au and ag nanoparticles under different surrounding environment,” *Particle & Particle Systems Characterization*, vol. 41, no. 4, Nov. 2023, doi: 10.1002/ppsc.202300143.
- [53] T. W. H. Oates, H. Wormeester, and H. Arwin, “Characterization of plasmonic effects in thin films and metamaterials using spectroscopic ellipsometry,” *Progress in Surface Science*, vol. 86, no. 11–12, pp. 328–376, Dec. 2011, doi: 10.1016/j.progsurf.2011.08.004.
- [54] R. Borah and S. W. Verbruggen, “Effect of size distribution, skewness and roughness on the optical properties of colloidal plasmonic nanoparticles,” *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 640, p. 128521, May 2022, doi: 10.1016/j.colsurfa.2022.128521.
- [55] J. A. Arzola-Flores and A. L. González, “Machine learning for predicting the surface plasmon resonance of perfect and concave gold nanocubes,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 124, no. 46, pp. 25447–25454, 2020, doi: 10.1021/acs.jpcc.0c05995.
- [56] A. Moroz, “Electron mean free path in a spherical shell geometry,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 112, no. 29, pp. 10641–10652, Jun. 2008, doi: 10.1021/jp8010074.
- [57] I. L. Rasskazov, P. S. Carney, and A. Moroz, “STRATIFY: A comprehensive and versatile MATLAB code for a multilayered sphere,” *OSA Continuum*, vol. 3, no. 8, pp. 2290–2306, Aug. 2020, doi: 10.1364/OSAC.399979.
- [58] W. Zhu *et al.*, “Quantum mechanical effects in plasmonic structures with subnanometre gaps,” *Nature Communications*, vol. 7, no. 1, Jun. 2016, doi: 10.1038/ncomms11495.
- [59] Y. Yang *et al.*, “A general theoretical and experimental framework for nanoscale electromagnetism,” *Nature*, vol. 576, no. 7786, pp. 248–252, Dec. 2019, doi: 10.1038/s41586-019-1803-1.

- [60] N. A. Mortensen, “Mesoscopic electrodynamics at metal surfaces: — from quantum-corrected hydrodynamics to microscopic surface-response formalism,” *Nanophotonics*, vol. 10, no. 10, pp. 2563–2616, Jun. 2021, doi: 10.1515/nanoph-2021-0156.
- [61] A. E. Rider, K. Ostrikov, and S. A. Furman, “Plasmas meet plasmonics,” *The European Physical Journal D*, vol. 66, no. 9, Sep. 2012, doi: 10.1140/epjd/e2012-30273-3.
- [62] C. Kittel, *Introduction to solid state physics*, 8th ed. Hoboken, NJ: Wiley, 2005.
- [63] S. A. Maier, *Plasmonics: Fundamentals and applications*. New York: Springer, 2007.
- [64] J. Hammond, N. Bhalla, S. Rafiee, and P. Estrela, “Localized surface plasmon resonance as a biosensing platform for developing countries,” *Biosensors*, vol. 4, no. 2, pp. 172–188, Jun. 2014, doi: 10.3390/bios4020172.
- [65] V. M. Shalaev and S. Kawata, *Nanophotonics with surface plasmons*, 1st ed. Elsevier, 2007.
- [66] M. A. Cooper, “Optical biosensors in drug discovery,” *Nature Reviews Drug Discovery*, vol. 1, no. 7, pp. 515–528, Jul. 2002, doi: 10.1038/nrd838.
- [67] K. A. Willets and R. P. V. Duyne, “Localized surface plasmon resonance spectroscopy and sensing,” *Annual Review of Physical Chemistry*, vol. 58, no. 1, pp. 267–297, May 2007, doi: 10.1146/annurev.physchem.58.032806.104607.
- [68] T. Sau, *Complex-shaped metal nanoparticles : Bottom-up syntheses and applications*. Weinheim: Wiley-VCH, 2012.
- [69] C. F. Bohren and D. R. Huffman, *Absorption and scattering of light by small particles*. Weinheim: Wiley-VCH, 1998.
- [70] A. Bonyár, W. Balázs, and I. Csarnovics, “Development of a localised surface plasmon resonance sensor based on gold nanoparticles,” *Proceedings of the 2014 37th International Spring Seminar on Electronics Technology, ISSE 2014*, pp. 369–374, May 2014, doi: 10.1109/ISSE.2014.6887627.
- [71] P. B. Johnson and R. W. Christy, “Optical constants of the noble metals,” *Physical Review B*, vol. 6, no. 12, pp. 4370–4379, Dec. 1972, doi: 10.1103/PhysRevB.6.4370.

- [72] K. M. McPeak *et al.*, “Plasmonic films can easily be better: Rules and recipes,” *ACS Photonics*, vol. 2, no. 3, pp. 326–333, Feb. 2015, doi: 10.1021/ph5004237.
- [73] E. D. Palik, Ed., *Handbook of optical constants of solids*. Elsevier, 1985.
- [74] S. Babar and J. H. Weaver, “Optical constants of Cu, Ag, and Au revisited,” *Applied Optics*, vol. 54, no. 3, p. 477, Jan. 2015, doi: 10.1364/ao.54.000477.
- [75] D. Rioux, S. Vallières, S. Besner, P. Muñoz, E. Mazur, and M. Meunier, “An analytic model for the dielectric function of Au, Ag, and their alloys,” *Advanced Optical Materials*, vol. 2, no. 2, pp. 176–182, Dec. 2013, doi: 10.1002/adom.201300457.
- [76] W. S. M. Werner, K. Glantschnig, and C. Ambrosch-Draxl, “Optical constants and inelastic electron-scattering data for 17 elemental metals,” *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, vol. 38, no. 4, pp. 1013–1092, Dec. 2009, doi: 10.1063/1.3243762.
- [77] R. L. Olmon *et al.*, “Optical dielectric function of gold,” *Physical Review B*, vol. 86, no. 23, Dec. 2012, doi: 10.1103/PhysRevB.86.235147.
- [78] Y. Jiang, S. Pillai, and M. A. Green, “Realistic silver optical constants for plasmonics,” *Scientific Reports*, vol. 6, no. 1, Jul. 2016, doi: 10.1038/srep30605.
- [79] H. U. Yang, J. D’Archangel, M. L. Sundheimer, E. Tucker, G. D. Boreman, and M. B. Raschke, “Optical dielectric function of silver,” *Physical Review B*, vol. 91, no. 23, Jun. 2015, doi: 10.1103/PhysRevB.91.235137.
- [80] Y. Wu *et al.*, “Intrinsic optical properties and enhanced plasmonic response of epitaxial silver,” *Advanced Materials*, vol. 26, no. 35, pp. 6106–6110, Jun. 2014, doi: 10.1002/adma.201401474.
- [81] A. Derkachova, K. Kolwas, and I. Demchenko, “Dielectric function for gold in plasmonics applications: Size dependence of plasmon resonance frequencies and damping rates for nanospheres,” *Plasmonics*, vol. 11, no. 3, pp. 941–951, Nov. 2015, doi: 10.1007/s11468-015-0128-7.
- [82] J. Becker, *Plasmons as sensors*. Springer Berlin Heidelberg, 2012.
- [83] W. Yang, “Improved recursive algorithm for light scattering by a multilayered sphere,” *Applied Optics*, vol. 42, no. 9, p. 1710, Mar. 2003, doi: 10.1364/ao.42.001710.

-
- [84] G. Gouesbet and G. Gréhan, *Generalized Lorenz-Mie Theories*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2011.
- [85] U. Hohenester and A. Trügler, “MNPBEM – a matlab toolbox for the simulation of plasmonic nanoparticles,” *Computer Physics Communications*, vol. 183, no. 2, pp. 370–381, Feb. 2012, doi: 10.1016/j.cpc.2011.09.009.
- [86] J. D. Jackson, *Classical electrodynamics*, 3rd ed. New York: Wiley, 1999.
- [87] A. Amirjani and S. K. Sadrnezhad, “Computational electromagnetics in plasmonic nanostructures,” *Journal of Materials Chemistry C*, vol. 9, no. 31, pp. 9791–9819, 2021, doi: 10.1039/d1tc01742j.
- [88] Y. Tang, X. Yu, J. Xu, B. Audit, and S. Zhang, “Applications of hybrid nanoparticles in biosensors,” in *Noble metal-metal oxide hybrid nanoparticles*, Elsevier, 2019, pp. 431–455.
- [89] F. J. G. de Abajo and A. Howie, “Retarded field calculation of electron energy loss in inhomogeneous dielectrics,” *Physical Review B*, vol. 65, no. 11, Mar. 2002, doi: 10.1103/physrevb.65.115418.
- [90] J. Waxenegger, A. Trügler, and U. Hohenester, “Plasmonics simulations with the MNPBEM toolbox: Consideration of substrates and layer structures,” *Computer Physics Communications*, vol. 193, pp. 138–150, Aug. 2015, doi: 10.1016/j.cpc.2015.03.023.
- [91] U. Hohenester, *Nano and Quantum Optics: An Introduction to Basic Principles and Theory*. Cham: Springer International Publishing, 2020.
- [92] U. Hohenester, N. Reichelt, and G. Unger, “Nanophotonic resonance modes with the nanobem toolbox,” *Computer Physics Communications*, vol. 276, p. 108337, Jul. 2022, doi: 10.1016/j.cpc.2022.108337.
- [93] M. D. Malinsky, K. L. Kelly, G. C. Schatz, and R. P. V. Duyne, “Nanosphere lithography: Effect of substrate on the localized surface plasmon resonance spectrum of silver nanoparticles,” *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 105, no. 12, pp. 2343–2350, Mar. 2001, doi: 10.1021/jp002906x.
- [94] A. Bonyár, “Simulation of the refractive index sensitivity of coupled plasmonic nanostructures,” *Procedia Engineering*, vol. 168, pp. 962–965, 2016, doi: 10.1016/j.proeng.2016.11.316.
- [95] S. Lee *et al.*, “Controlled assembly of plasmonic nanoparticles: From static to dynamic nanostructures,” *Advanced Materials*, vol. 33, no. 46, p. 2007668, May 2021, doi: 10.1002/adma.202007668.

- [96] L. B. Kiss, J. Söderlund, G. A. Niklasson, and C. G. Granqvist, “New approach to the origin of lognormal size distributions of nanoparticles,” *Nanotechnology*, vol. 10, no. 1, pp. 25–28, Jan. 1999, doi: 10.1088/0957-4484/10/1/006.
- [97] C. G. Granqvist, R. A. Buhrman, J. Wyns, and A. J. Sievers, “Far-infrared absorption in ultrafine Al particles,” *Physical Review Letters*, vol. 37, no. 10, pp. 625–629, Sep. 1976, doi: 10.1103/physrevlett.37.625.
- [98] D. E. Charles *et al.*, “Versatile solution phase triangular silver nanoplates for highly sensitive plasmon resonance sensing,” *ACS Nano*, vol. 4, no. 1, pp. 55–64, Dec. 2009, doi: 10.1021/nm9016235.
- [99] G. Compagnini *et al.*, “Growth kinetics and sensing features of colloidal silver nanoplates,” *Journal of Nanomaterials*, vol. 2019, pp. 1–8, Jan. 2019, doi: 10.1155/2019/7084731.
- [100] M. Condorelli, L. Litti, M. Pulvirenti, V. Scardaci, M. Meneghetti, and G. Compagnini, “Silver nanoplates paved PMMA cuvettes as a cheap and re-usable plasmonic sensing device,” *Applied Surface Science*, vol. 566, p. 150701, Nov. 2021, doi: 10.1016/j.apsusc.2021.150701.
- [101] V. J. Keast, T. A. Myles, N. Shahcheraghi, and M. B. Cortie, “Corrosion processes of triangular silver nanoparticles compared to bulk silver,” *Journal of Nanoparticle Research*, vol. 18, no. 2, Feb. 2016, doi: 10.1007/s11051-016-3354-9.
- [102] F. M. Balci *et al.*, “Laser assisted synthesis of anisotropic metal nanocrystals and strong light-matter coupling in decahedral bimetallic nanocrystals,” *Nanoscale Advances*, vol. 3, no. 6, pp. 1674–1681, 2021, doi: 10.1039/d0na00829j.
- [103] W. A. Jacak, “Lorentz friction for surface plasmons in metallic nanospheres,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 119, no. 12, pp. 6749–6759, Mar. 2015, doi: 10.1021/jp511560g.
- [104] C. Huang, X. Yin, H. Huang, and Y. Zhu, “Study of plasmon resonance in a gold nanorod with an LC circuit model,” *Optics Express*, vol. 17, no. 8, p. 6407, Apr. 2009, doi: 10.1364/oe.17.006407.
- [105] N. Verellen *et al.*, “Mode parity-controlled fano- and lorentz-like line shapes arising in plasmonic nanorods,” *Nano Letters*, vol. 14, no. 5, pp. 2322–2329, Apr. 2014, doi: 10.1021/nl404670x.