

08

## Модель связанных осцилляторов и блуждающие оптические моды в наноструктурированных средах

© А.Г. Яшенкин<sup>1,2</sup>, С.В. Коняхин<sup>3,4</sup>, О.И. Утесов<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Петербургский институт ядерной физики, Научно-исследовательский центр „Курчатовский институт“, Гатчина, Россия

<sup>3</sup> Институт фундаментальной науки, Тэджон, Республика Корея

<sup>4</sup> Программа по фундаментальной науке, Корейский университет науки и техники, Тэджон, Республика Корея

E-mail: ayash@mail.ru

Поступила в Редакцию 30 апреля 2024 г.

В окончательной редакции 28 октября 2024 г.

Принята к публикации 30 октября 2024 г.

С использованием модели связанных осцилляторов разработан и применен подход, позволяющий моделировать распространение коллективных оптических возбуждений в широком классе наноструктурированных сред, а также извлекать информацию о структуре этих сред из соответствующих рамановских спектров.

**Ключевые слова:** оптические моды, пористые среды, агломераты и агрегаты, рамановское рассеяние.

DOI: 10.61011/FTT.2024.12.59572.6553PA

### 1. Введение

В наши дни происходит настоящий научно-технологический прорыв, связанный с открывающимися возможностями контролируемого изготовления, исследования и дальнейшего практического использования разнообразных нанообъектов, включая всевозможные двух-, одно- и нуль-мерные системы. Последние (наночастицы) представляют особенный интерес благодаря существенному отличию их свойств от свойств макрообъектов, возникающему в первую очередь (но не только) благодаря эффекту размерного квантования и его следствиям. Довольно часто наночастицы организованы в ансамбли различной степени плотности и упорядоченности, что также вносит свою лепту в многообразие наблюдаемых явлений. Поэтому изыскание способов неразрушающего, точного и дешевого детектирования и спецификации нанообъектов и их массивов является весьма важной задачей современной физики и физической химии.

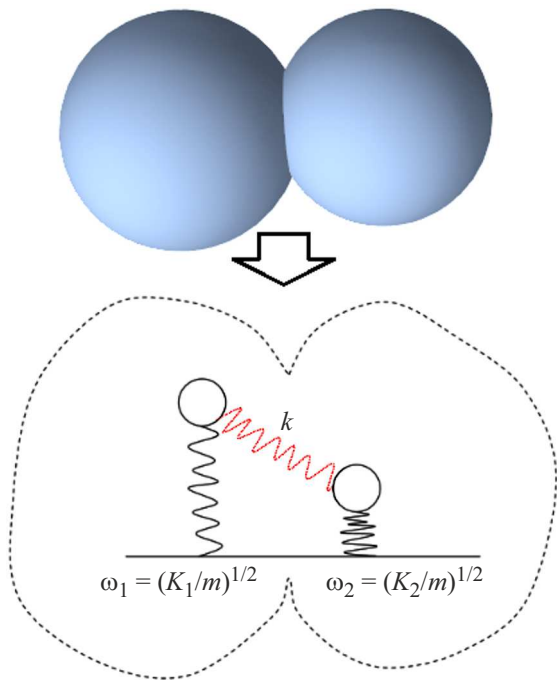
Одним из таких способов является рамановское рассеяние света в наночастицах (см., например, работу [1] и ссылки в ней). Ранее нашей группой был разработан микроскопический подход [2,3], позволяющий с хорошей точностью описывать рамановские спектры неполярных нанокристаллов. Подход основан на комбинировании атомистического метода динамической матрицы (DMM) (или, для относительно больших частиц, решения континуального уравнения Клейна–Фока–Гордона в евклидовом пространстве (ЕКFG)) с моделью поляризованных связей (BPM); уширение фоновых линий, происходящее из-за наличия внутреннего беспорядка в частицах,

определяется в рамках диаграммной техники и/или с помощью численного моделирования. Получающееся в результате такой процедуры описание реальных экспериментальных данных, во-первых, не содержит подгонных параметров, во-вторых, существенно превосходит по качеству предшествующие методы (например, РСМ — модель фононного конфайнмента [4,5]), и в-третьих, позволяет с хорошей точностью извлекать из эксперимента такие важные параметры нанопорошка, как средний размер наночастиц, дисперсию частиц в порошке по размерам, степень загрязненности частиц и даже их форму, параметризованную эффективным числом граней.

Вместе с тем описанный подход, а также существующие альтернативы ему в настоящее время оперируют исключительно с ансамблями независимых и невзаимодействующих наночастиц, полностью игнорируя возможность гибридизации состояний в различных частицах, и как следствие — возникновение коллективных эффектов. Изучению этого феномена и посвящена настоящая работа.

### 2. Разработка метода

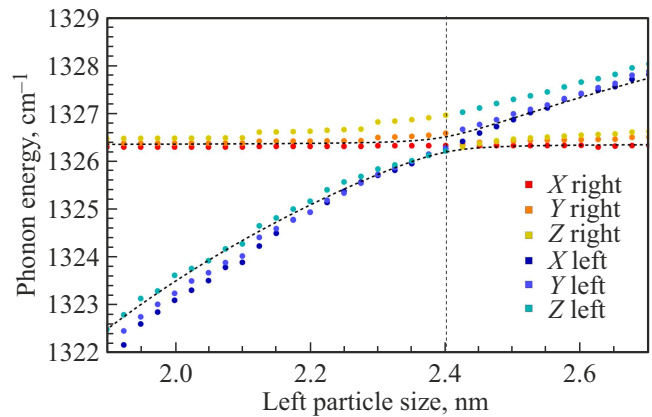
Разрабатывая данный подход, мы столкнулись с тем, что для описания коллективных мод массива и распространения оптических возбуждений в нем на расстояниях, существенно превышающих размеры наночастицы, ни атомистический метод расчета собственных мод DMM, ни даже более экономный континуальный метод ЕКFG не позволяют работать со сколько-нибудь



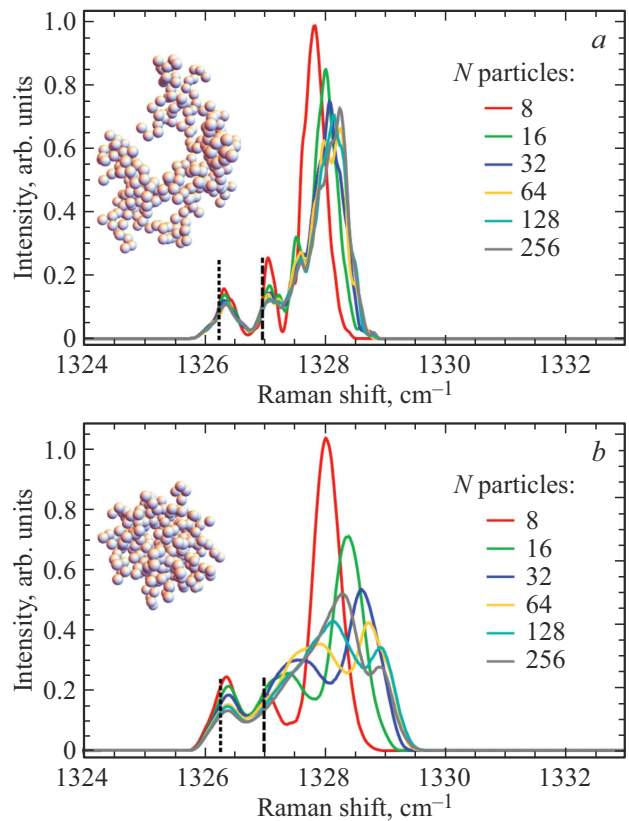
**Рис. 1.** Замена гибридризованных оптических мод в контактирующих наночастицах связанными осцилляторами.

значительными по размерам массивами наночастиц, особенно когда дело касается неупорядоченных массивов. Поэтому нами был предложен альтернативный метод — модель связанных осцилляторов (СОМ), состоящий в замене каждой пары гибридирующихся оптических мод различных частиц в контакте на пару связанных осцилляторов, см. рис. 1. С физической точки зрения такая замена может быть обоснована взаимной ортогональностью собственных функций вибрационных мод в каждой из частиц и описывается эффективным гамильтонианом СОМ [6]. Замена решения системы уравнений ДММ или уравнения ЕКФГ с граничными условиями Дирихле для единой „суперчастицы“ сложной формы, включающей весь ансамбль первичных наночастиц с учетом их перекрытия, или хотя бы для набора частиц с учетом их попарного перекрытия — „димеров“ (что уже является приближением) на систему СОМ-уравнений явилась бы колоссальным прогрессом с точки зрения экономии используемого компьютерного времени. Чтобы обосновать этот переход, мы предприняли сравнительный анализ результатов ДММ- и ЕКФГ-описаний оптических спектров димеров, состоящих из двух перекрывающихся первичных наночастиц, и результатов СОМ-подхода к этой задаче, изучая зависимость наблюдаемых от различия в размерах этих частиц, а также от степени их взаимного перекрытия. Заметим, что задача о спектрах димеров (colloidal quantum dot molecules) представляет самостоятельный интерес в связи с недавней практической реализацией последних [7].

В результате проделанного анализа было продемонстрировано, что подход СОМ может служить хорошим приближением для задачи о распространении оптических мод в системе наночастиц, в которой индивидуальные моды отдельных частиц оказываются коллективизированными вследствие их гибридации в областях контакта/перекрытия, и в дальнейшем могут распространяться по всему массиву. Типичное для этого анализа сравнение микроскопического и СОМ-подходов приве-



**Рис. 2.** Частоты шести наибольших фоновых мод в димере как функции размеров левой частицы (точки). Пунктирными линиями изображены результаты СОМ-приближения.



**Рис. 3.** Трансформация рамановского пика в агломератах *c-c* (а) и *p-c* (б), с ростом числа наночастиц в агломерате.

дено на рис. 2, где точками разных цветов изображены значения наибольших фононных частот для шести оптических мод в димере с фиксированным размером „правой“ сферической частицы и области перекрытия частиц как функции размеров „левой“ сферической частицы, а пунктиром изображены результаты модели связанных осцилляторов. Аналогичные данные были получены и для граненых (кубических) частиц в контакте.

В частности, мы подробно исследовали следующие модели:

- регулярный трехмерный массив одинаковых сферических перекрывающихся наночастиц (nanocrystal solid);
- регулярный трехмерный массив сферических перекрывающихся наночастиц, в который беспорядок введен через варьирующийся размер наночастиц (и, соответственно, размеров областей перекрытия) — модель пористой среды (porous media), аналогичные двумерные и одномерные структуры;
- компактные агломераты (tight agglomerates) наночастиц разной степени связности, построенные в моделях кластер-кластерной и частично-кластерной агрегации [8,9] — сильно неупорядоченные иррегулярные объекты, обладающие фрактальной структурой.

Детальное описание работы будет опубликовано в большой статье; здесь мы в целях экономии места только продемонстрируем (рис. 3) трансформацию рамановского пика с изменением числа частиц, формирующих агломераты  $c-c$  (a) и  $p-c$  (b). Слева на графиках помечены положения рамановского пика для отдельных частиц и димеров.

### 3. Заключение

Разработан и апробирован относительно простой метод моделирования и численного изучения довольно широкого класса наноструктурированных сред (произвольных массивов наночастиц, упорядоченных и разупорядоченных, с разными типами беспорядка, в том числе максимально приближенными к реальным, в которых распространяются „сбежавшие“ из отдельных наночастиц, а ныне коллективизированные, оптические возбуждения), возникающих в них коллективных оптических возбуждений, а также детектирования упомянутых явлений в экспериментах по рамановскому рассеянию света. Для оптических возбуждений могут быть поставлены вопросы о длине свободного пробега возбуждения в среде, а также о радиусе его локализации (в случае последней). С помощью ранее разработанного метода ВРМ по полученному оптическому спектру строится рамановский пик, из сдвига, формы и ширины которого теперь извлекается информация не только о свойствах индивидуальных наночастиц, из которых сконструирована наноструктурированная среда, но и о свойствах самой среды.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] A.K. Arora, M. Rajalakshmi, T. Ravindran, V. Sivasubramanian. *J. Raman Spectrosc.* **38**, 6, 604 (2007). <https://doi.org/10.1002/jrs.1684>
- [2] S.V. Koniakhin, O.I. Utesov, I.N. Terterov, A.V. Siklitskaya, A.G. Yashenkin, D. Solnyshkov. *J. Phys. Chem. C* **122**, 33, 19219 (2018). <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b05415>
- [3] O.I. Utesov, A.G. Yashenkin, S.V. Koniakhin. *J. Phys. Chem. C* **122**, 39, 22738 (2018). <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b07061>
- [4] H. Richter, Z. Wang, L. Ley. *Solid State Commun.* **39**, 5, 625 (1981).
- [5] I. Campbell, P.M. Fauchet. *Solid State Commun.* **58**, 10, 739 (1986).
- [6] S.V. Koniakhin, O.I. Utesov, A.G. Yashenkin. *Phys. Rev. Research* **5**, 1, 013153 (2023). <https://doi.org/10.1103/PhysRevResearch.5.013153>
- [7] Y.E. Panfil, D. Shamalia, J. Cui, S. Koley, U. Banin. *J. Chem. Phys.* **151**, 22, 224501 (2019). <https://doi.org/10.1063/1.5128086>
- [8] M. Avdeev, N. Rozhkova, V. Aksenov, V. Garamus, R. Willumeit, E. Osawa. *J. Phys. Chem C* **113**, 22, 9473 (2009). <https://doi.org/10.1021/jp900424p>
- [9] A. Brasil, T.L. Farias, D.G. Carvalho, U.O. Koylu. *J. Aerosol Sc.* **32**, 4, 489 (2001).

Редактор Е.В. Толстякова