

## بررسی اثر اندازه نانو ذرات کروی در تابع دی‌الکتریک و تعیین بازه مجاز اندازه نانو ذرات کلئیدی با استفاده از طیف مرئی - فرا بنفش در نمونه‌های آزمایشگاهی

حمید نجاری<sup>۱</sup> و هادی موحدی نژاد<sup>۱ و ۲</sup>

گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه زنجان  
پژوهشکده پلاسما و گداخت هسته‌ای، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای

پست الکترونیکی: nadjari@mail.znu.ac.ir

(دریافت مقاله: ۱۳۹۶/۰۹/۲۵؛ دریافت نسخه نهایی: ۱۳۹۸/۰۲/۲۱)

### چکیده

روش جدیدی برای محاسبه طول مسیر میانگین الکترون در نانو ذرات کروی ارائه شده و با توجه به آن، تابع دی‌الکتریک وابسته به شعاع و بسامد باز نویسی شده است. با به کار بردن تابع دی‌الکتریک جدید در "نظریه می"، نمودار سطح مقطع خاموشی و نمودار جذب بر حسب شعاع و طول موج، برای نمونه‌هایی با جرم ثابت ترسیم، و مشخص شد که با در نظر گرفتن تابع دی‌الکتریک جدید مکان قله تشدید پلاسمونی تقریباً ثابت است ولی مقدار جذب نمونه، تغییر قابل مشاهده‌ای می‌کند. سپس با استفاده از نمودارهای سه بعدی جذب و مکان بسامدی تشدید پلاسمون سطحی، بر حسب شعاع و انحراف معیار، بازه شعاعی یک نمونه کلئیدی طلای تولید شده به روش کندوسوز لیزری فقط با استفاده از طیف مرئی - فرا بنفش، بین ۱۷ تا ۲۰ نانومتر و پس از نوردهی با تپ‌های لیزری بین ۱۲ تا ۱۴ نانومتر تخمین زده شده است. این داده‌ها با مقادیر اندازه‌گیری شده توسط تصاویر میکروسکوپ الکترونی تطبیق خوبی دارد.

واژه‌های کلیدی: نانوذرات، تابع دی‌الکتریک، نظریه می، نمودار سه بعدی جذب

### ۱. مقدمه

خواص اپتیکی و الکتریکی جامدات به خصوص فلزات متأثر از میزان تابع دی‌الکتریک آنها است. تابع دی‌الکتریک در واقع پاسخ ماده به میدان الکترومغناطیسی است. خواص اپتیکی ماده شامل ساختار باند انرژی، ترازهای ناخالص، اکسایتون‌ها، عیوب محلی، ارتعاشات شبکه، برانگیختگی‌های مغناطیسی، طول انتشار پلاسمون سطحی، تشدید پلاسمون

سطحی<sup>۱</sup>، میدان الکتریکی نزدیک و نیروی کازیمیر می‌تواند توسط تابع دی‌الکتریک مورد مطالعه قرار گیرد [۱-۳]. از طرفی تابع دی‌الکتریک نیز توسط مشاهده پذیرهایی مثل بازتابش، عبور، جذب و پراکندگی اندازه‌گیری می‌شود [۴-۷] که توسط درود<sup>۲</sup> فرمول‌بندی شده است. در نظریه درود رفتار

۱. Surface Plasmon Resonance (SPR)

۲. Drude

که در آن  $v_F$  سرعت فرمی،  $l$  طول مسیر آزاد میانگین الکترون و  $R$  شعاع نانو ذرات است.  $A$  ثابتی است که به نوع پراکندگی الکترون از سطح داخلی نانو ذره مربوط است. همچنین در معادله (۱) جمله اول نشان دهنده پوشش آزاد میانگین الکترون‌ها در برخورد با یون‌ها است. با تعریف طول مؤثر به شکل:

$$\frac{1}{l_{eff}} = \frac{1}{l} + \frac{A}{R}, \quad (2)$$

معادله بالا به صورت زیر خلاصه می‌شود:

$$\Gamma(R) = \frac{v_F}{l_{eff}}, \quad (3)$$

حال برای به دست آوردن تابع دی‌الکترون نانو ذره از تابع دی‌الکترون توده‌ای سهم ناشی از الکترون‌های آزاد (مدل درود) را با مقدار اتلافی آن ناشی از سطح نانو ذره، جایگزین می‌کنیم [۱۵]

$$\varepsilon(\omega, R) = \varepsilon_{bulk}(\omega) + \omega_p^2 \left( \frac{1}{\omega^2 + \Gamma_\infty^2} - \frac{1}{\omega^2 + \Gamma(R)^2} \right) + i \frac{\omega_p^2}{\omega} \left( \frac{\Gamma(R)}{\omega^2 + \Gamma(R)^2} - \frac{\Gamma_\infty}{\omega^2 + \Gamma_\infty^2} \right), \quad (4)$$

که در آن  $\omega_p$  بسامد پلاسما و  $\Gamma_\infty$  ضریب میرایی توده‌ای است و بزرگی آن به ازای شعاع بی‌نهایت از معادله (۱) تعیین می‌شود. همچنین در معادله (۱) اندازه  $A$  برای طلا و نقره یکسان نیست در مرجع [۱۶] بزرگی  $A$  برای طلا ۰٫۳۳ و برای نقره ۱ ذکر شده است.

طول مسیر میانگین الکترون در طلا و نقره به ترتیب ۴۲ و ۵۳ نانومتر است [۱۷] ولی در نانو ذرات به علت برخورد الکترون با سطح این مسیر میانگین به  $l_{eff}$  کاهش می‌یابد و بزرگی آن را به روشی متفاوت‌تر از اضافه کردن جمله میرایی به دست می‌آوریم.

همان‌طور که در شکل ۱ دیده می‌شود درون نانو ذره زرد رنگ، الکترون نقطه  $da$  در همه جهات می‌تواند حرکت کند. اگر مسیر طی شده در برخورد به سطح بیشتر از طول مسیر آزاد میانگین باشد، طول طی شده را همان  $l$  در نظر می‌گیریم. با این شرط، میانگین‌گیری عددی بر روی تمامی نقاط و جهات،  $l_{eff}$  را به دست می‌دهد. البته با توجه به

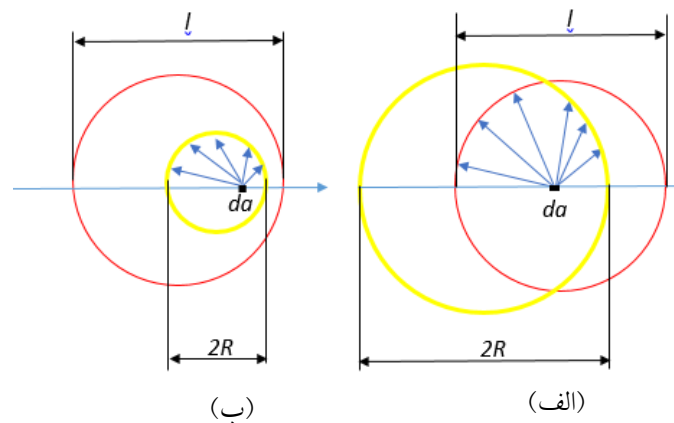
تابع دی‌الکترون بر حسب بسامد موج فرودی مورد مطالعه قرار گرفته است [۸-۱۰]. در این نظریه تنها سهم الکترون‌های باند ظرفیت در تابع دی‌الکترون گنجانده شده است. لذا در انرژی‌های بالا مقادیر محاسبه شده با داده‌های تجربی مغایرت نشان می‌دهد که با اعمال سهم الکترون‌های لایه‌های داخلی و خوراندن داده‌های تجربی به نمودارهای حاصله این مغایرت به مقدار قابل توجهی کاهش می‌یابد [۱۱-۱۳]. در نانو ذرات فلزی پدیده تشدید پلاسما سطحی به شدت وابسته به تابع دی‌الکترون است. کریبیگ [۱۴] عامل اندازه نانو ذره را به صورت یک عبارت اتلافی به طول عمر الکترون آزاد اضافه کرد، به صورتی که اتلاف پراکندگی به علت برخورد به سطح نانو ذره کروی که با شعاع رابطه عکس دارد، در محاسبات وارد شد.

در این مقاله به روشی متفاوت وابستگی تابع دی‌الکترون به اندازه نانو ذرات کروی مورد بررسی قرار گرفته است. از سوی دیگر می‌دانیم که اندازه تابع دی‌الکترون تعیین‌کننده درصد جذب توسط نانو ذره و همچنین مکان قله تشدید پلاسما می‌باشد. بنابراین با مطالعه تابع دی‌الکترون وابسته به اندازه و بسامد  $\varepsilon(\omega, R)$ ، مقدار جذب نمونه‌های کلوییدی و مکان قله تشدید پلاسما می‌تواند بررسی شده و به این سوال پاسخ می‌دهیم که آیا طیف مرئی-فرا بنفش از یک نمونه نانو ذرات به صورت منحصر به فرد ناشی از یک توزیع اندازه است یا توزیع‌های مختلف می‌توانند طیف‌های یکسانی داشته باشند.

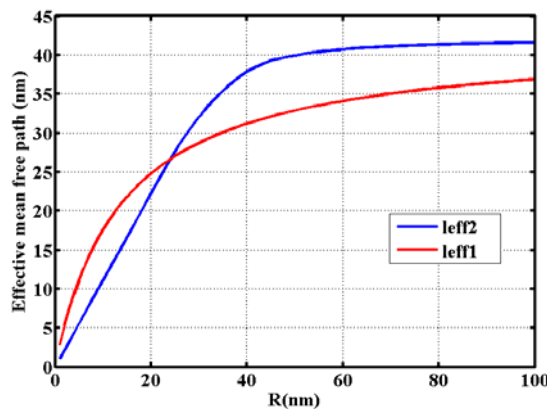
## ۲. اصول نظری

تابع دی‌الکترون فلز ناشی از الکترون‌های ظرفیت و الکترون‌های ترازهای داخلی است. تأثیر الکترون‌های ظرفیت توسط رابطه درود بیان می‌شود و همین الکترون‌ها هستند که در برخورد با سطح نانو ذره قبل از این که طول مسیر آزاد میانگین خود را طی کنند معادله درود را از نوسان می‌اندازد. لذا در مدل درود وابستگی تابع دی‌الکترون به اندازه نانو ذره در ضریب میرایی به شکل زیر لحاظ می‌شود:

$$\Gamma(R) = \frac{v_F}{l} + A \frac{v_F}{R}, \quad (1)$$



شکل ۱. (رنگی در نسخه الکترونیکی) (الف) اندازه نانو ذره بزرگتر از  $l$  و (ب) اندازه نانو ذره کوچکتر از  $l$ . دایره زرد بیانگر نانو ذره و دایره قرمز طول مسیر آزاد میانگین است. طول مسیر آزاد، میانگین فلش‌های آبی رنگ است. فلش آبی در برخورد به سطح اگر طولی بزرگتر از  $l$  داشته باشد  $l$  به عنوان طول، مورد محاسبه قرار می‌گیرد.



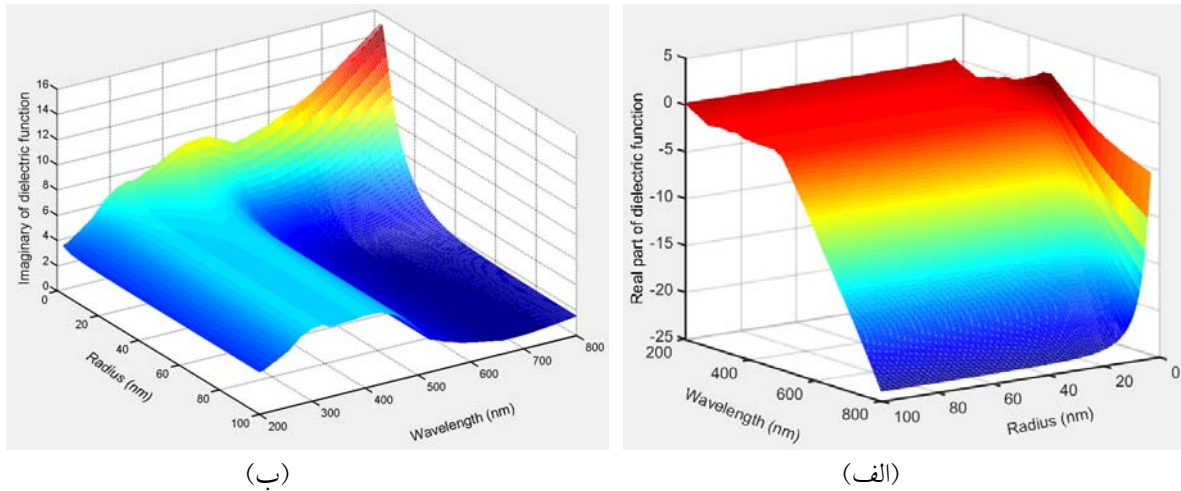
شکل ۲. (رنگی در نسخه الکترونیکی) منحنی تغییرات طول مسیر میانگین مؤثر الکترون‌ها داخل نانو ذره بر حسب شعاع  $R$ . خط قرمز طول مؤثر  $l_{eff1}$  را بر اساس معادله (۳) و خط آبی طول مؤثر  $l_{eff2}$  را بر اساس میانگین‌گیری مستقیم را نشان می‌دهد.

و خط آبی رنگ  $l_{eff2}$  طول مسیر میانگین را طبق محاسبات انجام شده نشان می‌دهد.

برای نانو ذراتی که شعاع آنها کمتر از ۴۰ نانومتر است، نمودار به دست آمده (خط آبی) خطی است و برای همه ذرات کوچکتر از ۴۰ نانومتر رفتار مشابهی نشان می‌دهد، در حالی که ذرات بزرگتر سریع به حالت حدی (طول مسیر آزاد میانگین توده‌ای) میل می‌کنند که نتیجه منطقی تری نسبت به نمودار قرمز رنگ است.

با توجه به مقادیر محاسبه شده  $l_{eff}$  و با استفاده از معادله (۴) قسمت مجازی و حقیقی تابع دی الکتریک بر حسب شعاع و طول موج محاسبه و در نمودار سه بعدی شکل ۳ نشان داده شده است.

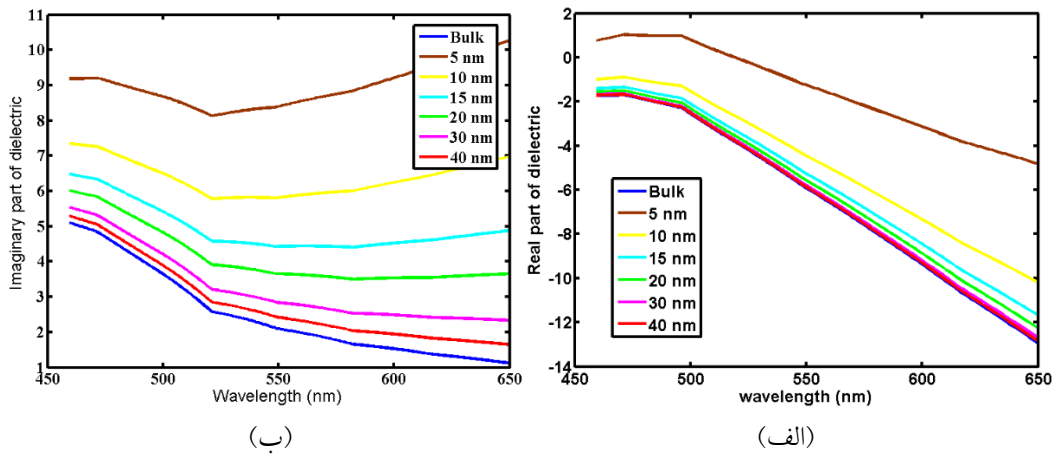
تقارن نانو ذرات کروی، الکترون‌ها فقط در راستای شعاعی نسبت به سطح متمایز هستند، یعنی اگر الکترون‌های با شرایط یکسان از میانگین‌گیری حذف شوند فقط الکترون‌های در راستای شعاعی و در یک جهت مشخص مورد محاسبه قرار می‌گیرند، از آنجایی که توزیع الکترون داخل نانو ذره را یکنواخت در نظر می‌گیریم با میانگین‌گیری  $l$  روی همه جهات از صفر تا  $\pi$  و شعاع‌ها از صفر تا  $R$  و اعمال تابع وزنی الکترون‌های پوسته به ضخامت  $da$  نمودار شکل ۲ برای طول مسیر آزاد میانگین برای الکترون‌های داخل نانو ذره حاصل خواهد شد. خط قرمز رنگ  $l_{eff1}$  طول مسیر میانگین را بر حسب شعاع، به صورت اضافه کردن جمله مربوط به پراکندگی سطح در معادله (۱) و طبق معادله (۲) نشان می‌دهد



(ب)

(الف)

شکل ۳. (رنگی در نسخه الکترونیکی) رسم منحنی تغییرات تابع دی الکتریک در شعاع‌ها و طول موج‌های مختلف با در نظر گرفتن  $l_{eff}$ . (الف) قسمت حقیقی و (ب) قسمت موهومی.



(ب)

(الف)

شکل ۴. (رنگی در نسخه الکترونیکی) رسم منحنی تغییرات تابع دی الکتریک نانوذرات در شعاع‌های ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰، ۳۰ و ۴۰ نانومتر با در نظر گرفتن  $l_{eff}$ . (الف) قسمت حقیقی و (ب) قسمت موهومی.

خاموشی برای نانو ذرات کروی طلا محاسبه می‌شود [۱۰].

$$C_{ext} = \frac{\gamma\pi}{k^2} \sum (\gamma n + 1) \text{Re}(a_n + b_n), \quad (5)$$

$$C_{sca} = \frac{\gamma\pi}{k^2} \sum (\gamma n + 1) (|a_n|^2 + |b_n|^2), \quad (6)$$

$$C_{abs} = C_{ext} - C_{sca}, \quad (7)$$

$k$  بردار موج،  $a_n$  و  $b_n$  ضرایب پراکندگی بر حسب توابع ریکاتی-بسل<sup>۲</sup> استوانه‌ای هستند. شکل ۵. الف سطح مقطع خاموشی<sup>۳</sup> نانو ذره را در طول موج‌ها و شعاع‌های مختلف نشان می‌دهد. با بزرگ شدن ذره، سطح مقطع نیز طبیعتاً بزرگ می‌شود اما قله، حرکت به سمت طول موج‌های بلند را ادامه نمی‌دهد.

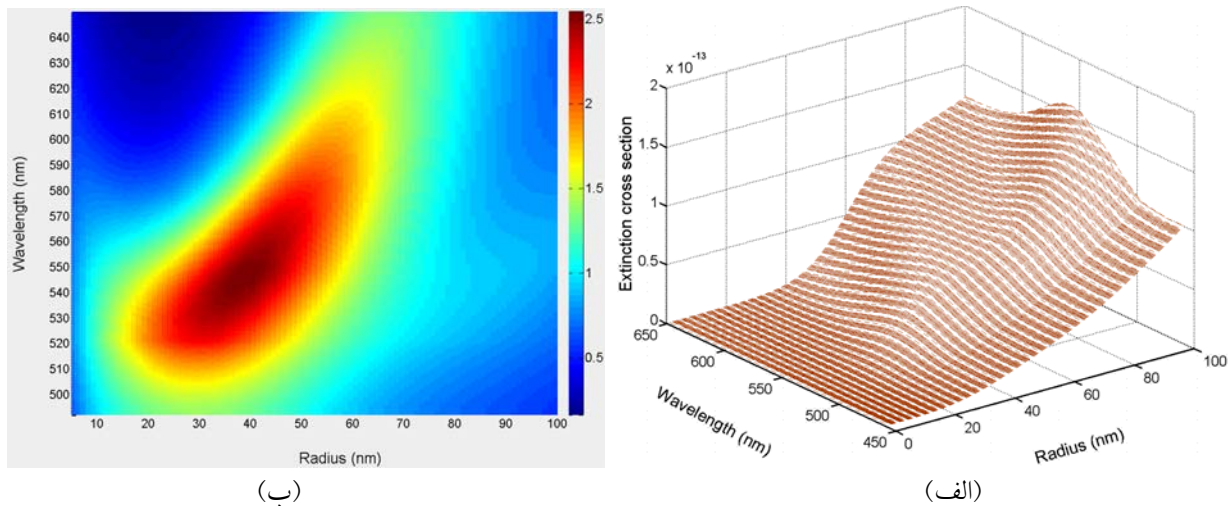
در شعاع‌های کوچک و طول موج‌های بلند تغییرات تابع دی الکتریک بسیار ملموس خواهد بود و از آنجایی که قله شدید پلاسمون سطحی نانو ذرات طلا در طول موج‌های بزرگ‌تری نسبت به نقره اتفاق می‌افتد تأثیر تابع دی الکتریک در نانو ذرات طلا می‌تواند مؤثرتر باشد. شکل ۴ تأثیر اندازه نانو ذره در تابع دی الکتریک را با توجه به  $l_{eff}$  نشان می‌دهد. قسمت حقیقی و مجازی تابع دی الکتریک نانو ذرات کوچک اختلاف فاحشی با حالت توده‌ای ماده دارند.

حال با استفاده از تابع دی الکتریک به دست آمده، و به کمک "نظریه می<sup>۱</sup>" که اساس آن، حل معادلات ماکسول در مختصات کروی است، سطح مقطع پراکندگی، جذب و

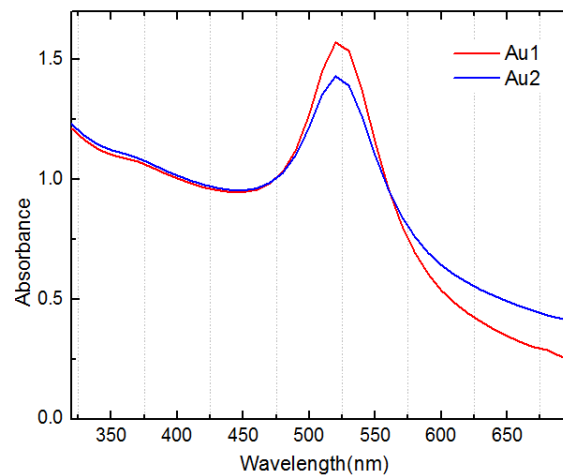
۲. Ricatti-Bessel

۳. Extinction cross section

۱. Mie theory



شکل ۵. (رنگی در نسخه الکترونیکی) (الف) نمودار سه بعدی ترسیم سطح مقطع خاموشی نانو ذرات طلا در شعاع‌ها و طول موج‌های مختلف و (ب) جذب نمونه‌های با جرم ثابت و شعاع‌های مختلف را در گستره طول موجی نشان می‌دهد.



شکل ۶. (رنگی در نسخه الکترونیکی) طیف‌های جذبی کلئید طلا ( $Au1$ ) به روش کندوسوز و ( $Au2$ ) از نوردهی نمونه اولیه تولید شده است را نشان می‌دهد.

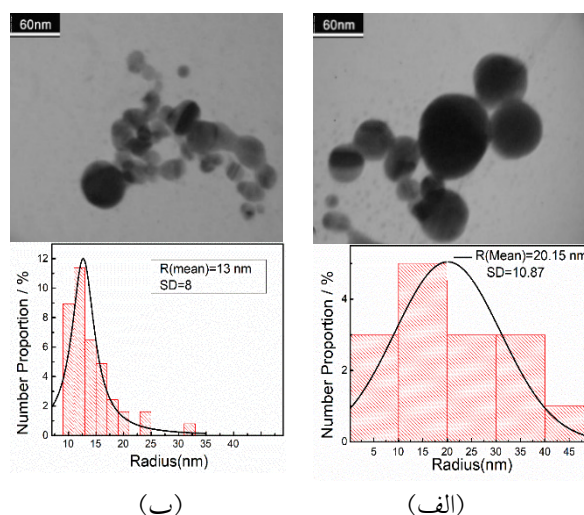
### ۳. تهیه نمونه‌های آزمایشگاهی

از یک لیزر  $Q$  سوئیچ شده  $Nd:YAG$  برای کندوسوز<sup>۱</sup> از ورقه فلزی طلا استفاده شده است. انرژی خروجی هر تپ لیزر در طول موج اصلی ۲۰ ژول و پهنای زمانی آن ۲۰ نانو ثانیه است که توسط عدسی با فاصله کانونی ۲۵ سانتی‌متر شار ۵ ژول بر سانتی‌متر مربع تولید می‌کند. با روش کندوسوز لیزری جرم کاسته شده از ورقه طلا ۱ میلی‌گرم است که در حجم ۱ سی‌سی آب خالص، کلئید طلا را شکل داده است. نمونه ثانویه از تابش‌دهی نمونه اولیه با استفاده از هارمونیک دوم

لیزر  $Nd:YAG$  به مدت ۵ دقیقه با نرخ تکرار ۲۰ هرتز به دست آمده است. نمونه اولیه را  $Au1$  و نمونه ثانویه را  $Au2$  می‌نامیم. در شکل ۶ طیف مرئی - فرابنفش نمونه‌ها که توسط طیف‌سنج هیتاچی مدل U-۳۴۱۰ به دست آمده‌اند، نمایش داده شده است.

اطلاعاتی که این طیف‌ها به دست می‌دهند شامل مکان بسامدی تشدید پلاسمون سطحی و میزان جذب در بسامد تشدید پلاسمونی است. با تحلیل دقیق داده‌های خروجی طیف‌ها، مکان بیشینه طیف‌های  $Au1$  و  $Au2$  به ترتیب در طول موج‌های ۵۲۳ و ۵۲۲ نانومتر و مقدار جذب در این طول

۱. Ablation



(ب)

(الف)

شکل ۷. (رنگی در نسخه الکترونیکی) تصاویر TEM نمونه‌های نانو ذرات طلا که به روش کندوسوز تولید شده‌اند به همراه توزیع اندازه نانو ذرات (الف)  $Au_2$  شعاع میانگین ۱۳ نانومتر و انحراف معیار  $SD=8$  است و (ب)  $Au_1$  شعاع میانگین ۲۰ نانومتر و انحراف معیار  $SD=10$  است.

طوری که جرم کل طلای محلول، ۱ میلی‌گرم است. با توجه به رابطه (۸) می‌توان جذب هر یک از نمونه‌ها را به دست آورد که در شکل ۵. ب نشان داده شده است. هر شعاع بیانگر یک نمونه با جرم ثابت است. ملاحظه می‌شود نمونه‌هایی که شعاع ذرات آنها بین ۲۰ تا ۶۰ نانومتر هستند بیشترین جذب را دارند و با افزایش شعاع ذرات، قله تشدید به سمت طول موج‌های بلند سوق می‌یابد. با این وجود با افزایش شعاع، سطح مقطع در شکل ۵. الف افزایش می‌یابد و این نکته که تعداد ذرات نمونه‌های با شعاع‌های بزرگ کم خواهد بود، جذب کاهش یافته است. با توجه به شکل ۵. ب طول موج تشدید پلاسمون سطحی و میزان جذب در طول موج تشدید پلاسمونی بر حسب شعاع نانو ذرات به دست می‌آید که در شکل ۸ نشان داده شده است. در هر یک از نمودارها، طول موج تشدید و میزان جذب برای تابع دی‌الکتریک با  $\epsilon_{eff1}$  و  $\epsilon_{eff2}$  با هم مقایسه شده‌اند. ملاحظه می‌شود که برای طول موج تشدید پلاسمونی اختلاف معنی داری مشاهده نمی‌شود. ولی در مورد جذب، برای ذرات کوچک اختلاف قابل ملاحظه وجود دارد.

از سوی دیگر می‌دانیم که در محلول‌های کلئیدی که با روش کندوسوز لیتری تهیه می‌شوند، ذرات توزیع شعاعی دارند و اندازه همه آنها یکسان نیست معمولاً نمونه‌های تجربی شعاع میانگین و انحراف معیار دارند. در این

موج‌ها برابر  $1/6$  و  $1/4$  به دست می‌آید. تصاویر میکروسکوپ الکترونیکی (TEM) نمونه‌های  $Au_1$  و  $Au_2$  توسط دستگاه فیلیپس مدل  $EM 2085$  با ولتاژ شتاب‌دهی ۱۰۰ کیلوولت، تهیه شده است. شعاع میانگین ذرات از طریق اندازه‌گیری و میانگین‌گیری، با استفاده از نرم‌افزار  $Image J$ ، از نمونه‌ها به دست آمده و نتایج در شکل ۷ نشان داده شده است.

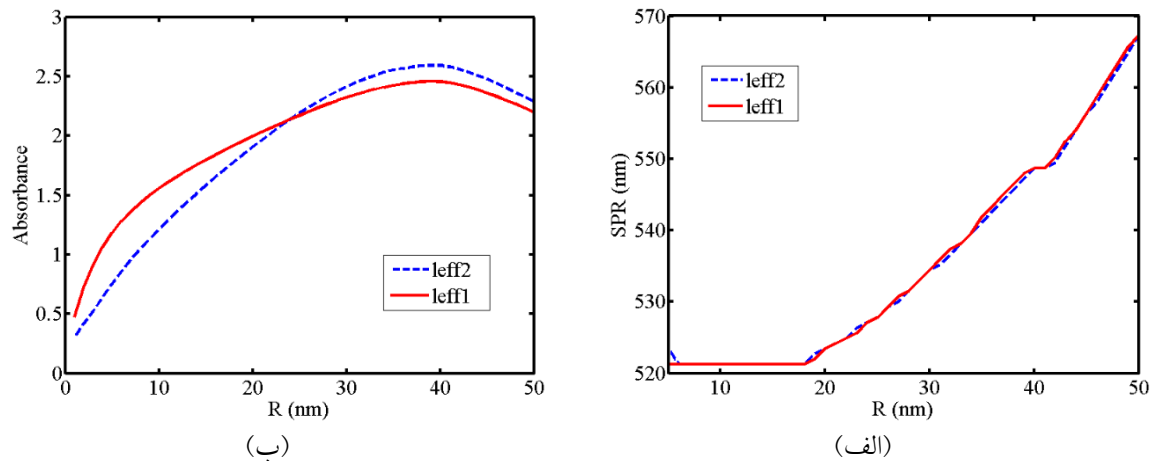
#### ۴. بحث و نتایج

آنچه از طیف مرئی-فرابنفش یک نمونه کلئیدی به دست می‌آید جذبی است که توسط معادلات زیر به سطح مقطع جذب مربوط است [۱۸].

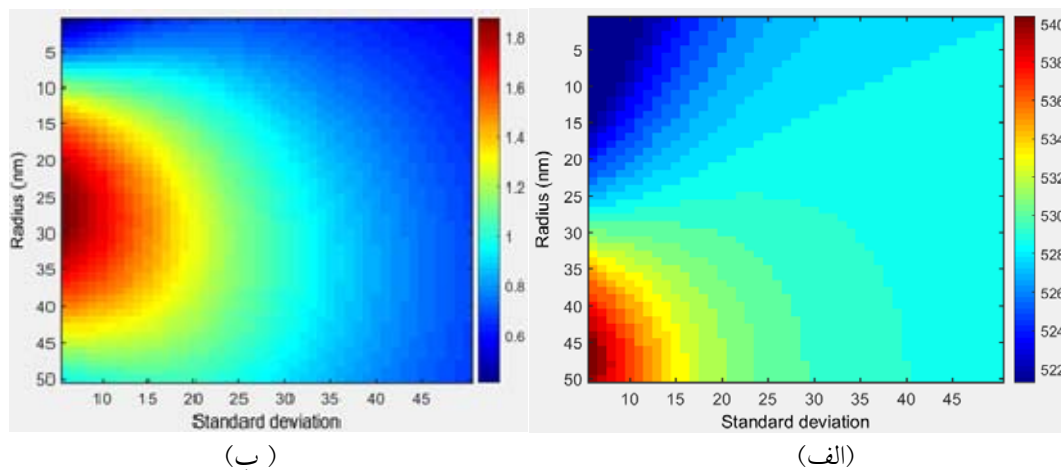
$$\text{جذب} = \frac{NC_{abs}L}{\ln(10)}, \quad (8)$$

$$N = \frac{M}{\rho \frac{4}{3} \pi R^3}, \quad (9)$$

جذب علاوه بر سطح مقطع جذب، به تعداد ذرات در واحد حجم ( $N$ )، چگالی طلا ( $\rho$ ) و طول ظرف نمونه کلئیدی ( $L$ ) نیز وابسته است. برای جرم مشخص و ثابتی از طلای کندوسوز شده داخل آب ( $M$ ) بدیهی است که تعداد نانو ذرات بستگی به اندازه نانو ذرات به وجود آمده دارد. با توجه به داده‌های تجربی فرض ما بر این است که نمونه‌هایی از نانو ذرات طلا در شعاع‌های مختلف، در ۱ سی‌سی آب داریم به



شکل ۸. (رنگی در نسخه الکترونیکی) منحنی تغییرات (الف) مکان قله تشدید پلاسمونی و (ب) جذب را بر حسب شعاع برای نانو ذرات طلا را نشان می‌دهد. نمودار قرمز رنگ مربوط به اعمال  $l_{eff1}$  در تابع دی الکتریک و نمودار آبی مربوط به  $l_{eff2}$  است.



شکل ۹. (رنگی در نسخه الکترونیکی) نمودار سه بعدی (الف) تغییرات جذب را بر حسب شعاع و انحراف معیار و نمودار و (ب) طول موج تشدید پلاسمونی را در شعاع و انحراف معیارهای مختلف نشان می‌دهد. بعد سوم به صورت نوار در کنار نمودارها نمایش داده شده است.

جرمی یک نمونه کلونیدی در دست باشد با توجه به طول موج تشدید پلاسمون سطحی و جذب در آن طول موج می‌توان محدوده شعاع میانگین و انحراف معیار را به دست آورد. همچنین نمودارها نشان می‌دهند که نمونه‌ها با شعاع‌های مختلف و انحراف از معیارهای متفاوت می‌توانند طول موج تشدید و جذب یکسانی داشته باشند. با توجه به مقادیر جذب و طول موج تشدید پلاسمونی برای نمونه‌های  $Au_1$  و  $Au_2$  که در بخش ۳ آمده است می‌توان از شکل ۹ استفاده کرد و تخمینی برای شعاع و انحراف معیار  $Au_1$  و  $Au_2$  به دست آورد. برای نمونه  $Au_1$  شعاع میانگین بین ۱۷ تا ۲۰ نانومتر و انحراف معیار در بازه ۶ تا ۹ نانومتر قرار دارد و در

حالت جذب در طول موج مشخص، حاصل جمع جذب تمام ذرات توزیع است و معادله (۸) با معادله زیر جایگزین می‌شود [۱۹]:

$$\text{جذب} = \frac{\sum_{R=1}^N N_R C_{Rabs} L}{\ln(1.0)} \quad (10)$$

$N_R$  تعداد ذرات با شعاع  $R$  است. در شکل ۹ نمودار جذب و طول موج تشدید پلاسمون سطحی برای نمونه‌هایی با شعاع‌ها و انحراف معیارهای مختلف ترسیم شده است. تابع دی الکتریک با استفاده از  $l_{eff2}$  محاسبه شده و از مقادیر عددی آنها در ترسیم نمودارها استفاده شده است.

ملاحظه می‌شود که اگر طیف مرئی - فرا بنفش و غلظت

تشدید پلاسمون سطحی در دو حالت تغییر چندانی نمی‌کند، ولی جذب نمونه به طور قابل مشاهده‌ای تغییر می‌کند. از طرف دیگر تابع دی‌الکتریک تغییر یافته جدید در به دست آوردن شعاع میانگین و توزیع ذرات نتیجه بهتری در بر دارد. از آنجایی که جرم طلای کندوسوز شده در حجم معینی از آب در دست است، با ترسیم نمودارهای سه بعدی طول موج تشدید پلاسمون سطحی و جذب بر حسب شعاع و انحراف معیار، نظیر شکل ۹، بازه شعاع میانگین و بازه انحراف معیار میانگین مجاز به دست می‌آید.

نمونه  $Au_2$  مقادیر شعاع و انحراف معیار به ترتیب در بازه ۱۲ تا ۱۴ و ۷ تا ۹ نانومتر قرار می‌گیرند. لذا به صورت دقیق نمی‌توان گفت طیف، ناشی از یک شعاع میانگین و توزیع منحصر به فرد است.

## ۵. نتیجه گیری

مقادیر عددی تابع دی‌الکتریک نانو ذرات کروی با احتساب  $I_{eff}$  با سرعت بیشتری به سمت مقادیر توده‌ای همگرا می‌شود در حالی که با احتساب  $I_{eff}$ ، این همگرایی برای ذرات با شعاع‌های خیلی بزرگ اتفاق می‌افتد. از سویی مکان

## مراجع

1. N P Armitage, *arXiv*: 0908.1126 (cond-mat.str-el) (2009).
2. M Dressel and G Gruner, *American Journal of Physics* **70** (2002) 1269.
3. H Kuzmany, "Solid State Spectroscopy", springer (2009).
4. D W Lynch, "Handbook of optical constants of solids", Elsevier (1985).
5. J H Weaver, *Appl. Opt.* **20**, **7** (1981) 1124.
6. M A Ordal, *Appl. Opt.* **22** (1983) 1099.
7. C L Foiles, "Metals: Electronic Transport Phenomena", Springer (1985).
8. P B Johnson & Christy, *phys. Rev. B* **6** (1972) 4370.
9. M Moskovits, *J. Chem. Phys.* **116** (2002) 10435.
10. C F Bohren and D R Huffman, "Absorption and scattering of light by small particles", New York, Wiley (1998).
11. P G Etchegoin, *J. Chem. Phys.* **125** (2006) 164705.
12. P G Etchegoin, *J. Chem. Phys.* **127** (2007) 189901.
13. D Rioux and at el., *Advanced Optical Materials*, **2**, **2** (2014) 176.
14. U Kreibig and L Genzel, *Surface Science* **156** (1985) 678.
15. U Kreibig and M Vollmer, "Optical Properties of Metal Clusters", Springer (1995).
16. A Derkachova, K Kolwas I Demchenko, *Plasmonics* **11**, **3** (2016) 941.
17. J Luis, Mendoza and Herrera, *Journal of Applied Physics* **116** (2014) 233105.
18. S Ghosh and T Pal, *Chemical Reviews* **107**, 11 (2007).
19. V Amendola and M. Meneghetti, *J. Phys. Chem. C* **113** (2009) 4277.