

Оптические свойства трехслойных металлоорганических наночастиц с внешней оболочкой молекулярных J-агрегатов

В.С.Лебедев, А.С.Медведев

Представлены результаты исследования оптических свойств трехкомпонентных сферических наночастиц двух типов: частиц с металлическим ядром, внешней J-агрегатной оболочкой органического красителя и промежуточным пассивным слоем, а также металлических наноболочек с диэлектрическим или полупроводниковым ядром, покрытых слоем молекулярных J-агрегатов. Продемонстрированы существенные различия в поведении электромагнитных полей и спектров фотопоглощения для двух исследуемых типов наночастиц. Показано, что в результате появления дополнительных возможностей управления в рассматриваемых системах величиной и характером связи экситонов Френкеля с локализованными поверхностными плазмонами в спектральных свойствах трехслойных частиц появляются качественно новые закономерности по сравнению с исследованным ранее случаем двухслойных частиц металл/J-агрегат. Для покрытых J-агрегатами металлических наноболочек особое внимание уделено изучению режима сильной плазмон-экситонной связи, который реализуется при близких значениях частоты плазмонного резонанса наноболочки и центральной частоты перехода в J-полосе красителя, образующего внешний слой частицы.

Ключевые слова: *нанопотоника, гибридные наночастицы, металлические наноболочки, молекулярные J-агрегаты, полупроводниковое ядро, локализованные плазмоны, плазмон-экситонное взаимодействие, спектры фотопоглощения.*

1. Введение

В настоящее время в ведущих научных центрах интенсивно проводятся исследования и разработки фотонных и оптоэлектронных устройств нового поколения, функционирующих на основе эффектов субволновой оптики, квантоворазмерных, нелинейных и плазмонных явлений. Сюда относятся работы в области нанолазеров [1–3], органических светоизлучающих диодов на квантовых точках [4, 5], оптических переключателей и элементов памяти [6, 7], фотовольтаических элементов [8], нановолноводов [9, 10] и конвертеров для преобразования оптического излучения в локализованные на нанометровых масштабах поля [11, 12]. Большое внимание уделяется созданию элементной базы нанопотонных интегральных схем [13]. Продвижение в этих областях требует создания и изучения новых материалов с управляемыми оптическими свойствами. Для решения ряда задач перспективным является использование систем, состоящих из металлических наночастиц и молекул или сложных молекулярных комплексов, в том числе упорядоченных J-агрегатов цианиновых красителей, в которых благодаря трансляционному порядку электронные возбуждения отдельных молекул обобществляются, образуя экситоны Френкеля.

Гибридные металлоорганические наночастицы, а также молекулы и молекулярные комплексы, находящиеся вблизи металлической поверхности или металлических наноструктур различной формы и размеров, обладают уникальными оптическими свойствами. Некоторые из них являются следствием сильного возрастания локального поля вблизи поверхности металлической частицы при взаимодействии ее с внешним электромагнитным полем. Локальные поля могут приводить к изменению электронной структуры и свойств отдельных молекул, молекулярных комплексов и J-агрегатов [14]. Другая группа эффектов возникает в результате электромагнитной связи молекулярной подсистемы с поверхностными плазмонами в металле. Благодаря этому возникают новые гибридные состояния системы, оптические свойства которой отличаются от свойств каждой из ее компонент. Это особенно наглядно проявляется в режиме сильной связи плазмонов с экситонами Френкеля молекулярных J-агрегатов.

До недавнего времени эффекты взаимодействия френкелевских экситонов с поверхностными плазмонами исследовались в основном в гибридных металлоорганических наноструктурах с планарной геометрией, например в тонких металлических пленках, покрытых молекулярными J-агрегатами, и в органических полупроводниках (цианиновых красителях, внедренных в полимерную матрицу), нанесенных на металлическую пленку [15–18]. В этом случае электромагнитная связь экситонов Френкеля осуществляется с плазмонами, распространяющимися вдоль плоской поверхности раздела металл–диэлектрик или металл–полупроводник. Однако авторами работы [19] была продемонстрирована J-агрегация цианинового красителя на сферической поверхности наночастиц благородного металла в водном растворе. Аналогичные наночастицы металл/J-агрегат были затем синтезированы и экспериментально исследованы в работах [20–28]. Это открыло возможность изучения эффектов когерент-

В.С.Лебедев. Физический институт им. П.Н.Лебедева РАН, Россия, 119991 Москва, Ленинский просп., 53; Московский физико-технический институт (государственный университет), Россия, Московская обл., 141700 Долгопрудный, Институтский пер., 9
e-mail: vlebedev@sci.lebedev.ru

А.С.Медведев. Московский физико-технический институт (государственный университет), Россия, Московская обл., 141700 Долгопрудный, Институтский пер., 9; e-mail: primefc@gmail.com

Поступила в редакцию 20 марта 2013 г., после доработки – 19 июня 2013 г.

ной связи молекулярных экситонов с локализованными плазмонами.

Объяснение основных закономерностей в спектрах поглощения серебряных и золотых наночастиц малого радиуса ($r \lesssim 10$ нм), покрытых J-агрегатами цианинового красителя ТС (натриевая соль 3,3'-дисульфопропил-5,5'-дихлоротиацианина), было дано в работах [23, 24, 27–29] в рамках квазистатического приближения с использованием аналитической модели для дипольной поляризуемости двух концентрических сфер. Детальные расчеты и анализ оптических свойств двухслойных наночастиц металл/J-агрегат в широкой области геометрических параметров и диэлектрических констант составляющих частицу материалов проведены в [30] на основе обобщенной теории Ми. Там же было дано объяснение эффектов связи френкелевских экситонов J-агрегатной оболочки с дипольными и мультипольными плазмонами, локализованными в ядре частицы.

В ряде работ недавно были синтезированы трехслойные наноструктуры сферической [31, 32], стержнеобразной [33, 34] и гантелеобразной [35] формы, состоящие из золотого или серебряного ядра, внешней J-агрегатной оболочки красителя и промежуточного пассивного слоя между ними. Задача настоящей работы заключается в теоретическом анализе оптических свойств такого рода трехслойных наночастиц сферической формы и в изучении распределения полей как внутри самой частицы, так и в ближней зоне вне ее. Исследования пространственной структуры полей и сечений поглощения выполнены нами для частиц, состоящих из ядра благородного металла (Ag), внешнего слоя J-агрегатов цианиновых красителей (ТС, ОС, NK2567 (рис.1)) и диэлектрической прокладки между ними (самоорганизованного органического слоя ТМА: N,N,N-триметил(11-меркаптоундецил)хлорид аммония). Расчеты проведены в широких диапазонах длин волн и геометрических параметров системы в рамках обобщенной теории Ми для трех концентрических сфер с учетом размерного эффекта для диэлектрической функции металлического ядра. Рассмотрен также предельный случай трехслойных наночастиц малого радиуса, когда применимо квазистатическое приближение.

Интерес к изучению такого рода трехслойных наноструктур связан с тем, что наличие в них промежуточно-

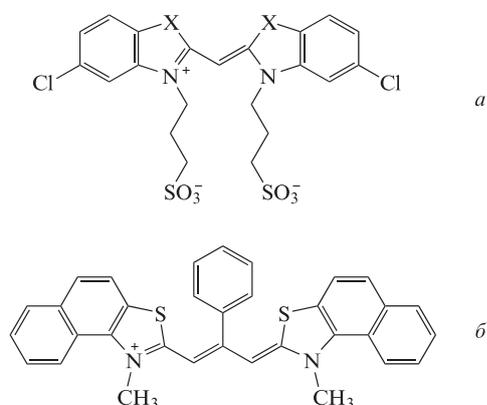


Рис.1. Структурные формулы молекул цианиновых красителей, рассматриваемых в работе: ТС (X = S) – натриевая соль 3,3'-дисульфопропил-5,5'-дихлоротиацианина, ОС (X = O) – триэтиламмониевая соль 3,3'-дисульфопропил-5,5'-дихлороксиацианина (а) и NK2567 – 2,2'-диметил-8-фенил-5,5',6,6'-добензотиакробоцианин хлорид (б).

го диэлектрического слоя дает дополнительную возможность существенно влиять на характер и величину электромагнитной связи J-агрегатной оболочки с ее металлическим ядром. Соответственно по сравнению с двухслойными наночастицами металл/J-агрегат появляется еще одна возможность управлять плазмон-экситонным взаимодействием в металлоорганических наносистемах и, как следствие, значительно влиять на их оптические свойства, в том числе на эффективность и спектральное распределение интенсивности поглощения и рассеяния света. Это важно для фундаментальных исследований влияния молекулярных J-агрегатов на спектроскопические свойства гибридных наночастиц и наноматериалов [36, 37] и может найти применение в областях органической оптоэлектроники и нанофотоники [38, 39], в том числе при разработке фотовольтаических элементов на основе плазмонных эффектов [40]. Более того, в отличие от двухкомпонентных наночастиц металл/J-агрегат трехкомпонентные наночастицы с промежуточным пассивным слоем между металлическим ядром и внешней J-агрегатной оболочкой не только эффективно поглощают или рассеивают свет, но и могут фотолюминесцировать в видимом диапазоне спектра [32]. Это представляет интерес для ряда приложений в области органических светодиодов, функционирующих на основе плазмонных явлений [41, 42]. В настоящей работе в результате проведенного анализа показано, что эффекты плазмон-экситонного взаимодействия в трехслойных наночастицах и их спектральные характеристики имеют определенную специфику по сравнению как со случаем молекулярных J-агрегатов на плоской поверхности объемного металла, так и со случаем J-агрегатов, нанесенных непосредственно на поверхность металлической частицы.

Наряду с указанными выше металлоорганическими наноструктурами в [36] были синтезированы трехкомпонентные наночастицы SiO₂/Au/J-агрегат. Они созданы на основе так называемых металлических наноболочек (SiO₂/Au) при покрытии их внешним слоем молекулярных J-агрегатов цианиновых красителей. Изучению структуры и оптических свойств двухкомпонентных наноболочек, состоящих из диэлектрического ядра и слоя благородного металла посвящено много работ (см., напр., [43–48] и приведенные там ссылки). Было показано, что, варьируя отношение толщины оболочки к радиусу ядра, можно изменять плазмонные частоты гибридной системы в видимом и ближнем ИК диапазонах спектра. Регулируемость плазмонных резонансных частот в таких системах делает их привлекательными для эффективного преобразования солнечной энергии [49] и ряда медицинских приложений [50]. В настоящей работе исследуются оптические свойства трехслойных частиц диэлектрик/металл/J-агрегат (SiO₂/Ag/J-агрегат), а также металлических наноболочек с внешним J-агрегатным слоем и с полупроводниковой сердцевинкой вместо кварцевой (например, Si/Ag/J-агрегат и GaN/Ag/J-агрегат). Благодаря большой диэлектрической проницаемости ϵ полупроводникового ядра частицы ($Re\epsilon \sim 10-20$) существенно модифицируются ее спектральные свойства, в частности изменяются частоты и ширины гибридных мод системы. Интерес к исследованию трехслойных наноструктур (диэлектрик/металл/J-агрегат и полупроводник/металл/J-агрегат) связан также и с тем, что, варьируя геометрические параметры системы, можно точно подстраивать частоту плазмонного резонанса металлической наноболочки к центральной частоте J-полосы

красителя, образующего внешний слой частицы. Это создает уникальную возможность для изучения эффектов взаимодействия локализованных поверхностных плазмонов с экситонами Френкеля в режиме сильной связи.

2. Исходные формулы для сечений поглощения и рассеяния света трехкомпонентными частицами

Для гибридных наночастиц с металлическим ядром, размер которых превышает фермиевскую длину волны электрона в металле $\lambda_F \sim 1$ нм, надежное количественное описание спектров поглощения и рассеяния света может быть дано в рамках классической электродинамики сплошных сред. При использовании локальных диэлектрических функций составляющих частицу материалов точное решение задачи о поглощении и рассеянии света представляет собой обобщение стандартной теории Ми [51] для однородной сферы (см. также [52]) на случай многослойных частиц сферической формы, полученное с использованием надлежащих граничных условий. Такой подход был развит в ряде работ. Сначала в работах [53, 54] стандартная теория Ми была распространена на случай частиц с одним дополнительным внешним слоем. Обобщение на произвольное число слоев было выполнено в работе [55] с использованием матричного формализма и в работах [56, 57] на основе рекуррентных соотношений для коэффициентов рассеяния света многослойной сферической частицей. Развита при этом теория использовалась в ряде работ для расчета и анализа оптических свойств сферических композитных наночастиц различного состава и размеров (см., напр., [30, 36, 44, 58–61]).

Схематическое изображение рассматриваемых в работе трехкомпонентных частиц показано на рис.2. Материалы, из которых состоят концентрические сферические слои, предполагаются однородными и изотропными с комплексными частотно-зависящими (а для металлической компоненты и с размерно-зависящими) диэлектрическими проницаемостями ϵ_1, ϵ_2 и ϵ_3 и магнитными проницаемостями $\mu_1 = \mu_2 = \mu_3 = 1$. Частица окружена средой с диэлектрической и магнитной проницаемостями $\epsilon_h(\omega)$ и $\mu_h = 1$. На частицу падает плоская монохроматическая волна $E \propto \exp(-i\omega t + ik_h z)$, которая частично рассеивается и поглощается. Общие выражения для сечений поглощения (σ_{abs}) и рассеяния (σ_{scat}) света многослойной сферической частицей, а также для полного сечения экстинкции σ_{ext} имеют вид [52]

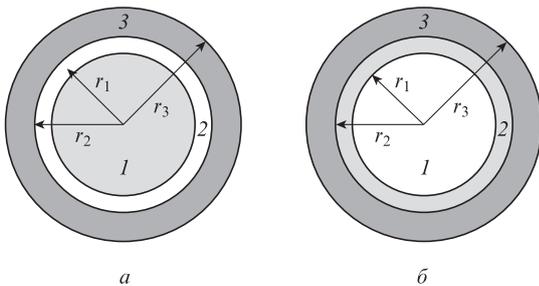


Рис.2. Схематическая структура исследуемых наночастиц: частица с металлическим ядром (1), внешней J-агрегатной оболочкой (3) и промежуточным пассивным диэлектрическим слоем (2) (а) и частица с диэлектрическим (полупроводниковым) ядром (1) и металлической оболочкой (2), покрытой J-агрегатом (3) (б).

$$\sigma_{\text{abs}} = \frac{\pi}{2k_h^2} \sum_{n=1}^{\infty} [(2n+1)(2 - |2a_n - 1|^2 - |2b_n - 1|^2)], \quad (1)$$

$$\sigma_{\text{scat}} = \frac{\pi}{2k_h^2} \sum_{n=1}^{\infty} [(2n+1)(|a_n|^2 + |b_n|^2)], \quad (2)$$

$$\sigma_{\text{ext}} = \frac{\pi}{2k_h^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) \text{Re}(a_n + b_n), \quad (3)$$

где a_n и b_n – коэффициенты разложения поперечно-электрических (ТЕ) и поперечно-магнитных (ТМ) мод рассеянной волны соответственно; n – порядок мультиполя; $k_h = \omega \sqrt{\epsilon_h}/c$ – модуль волнового вектора света в окружающей частицу среде.

Для трехкомпонентных частиц выражения для коэффициентов разложения a_n и b_n , полученные при решении системы уравнений с использованием граничных условий при $r = r_1, r = r_2$ и $r = r_3$, оказываются достаточно громоздкими. Поэтому в отличие от случая двухкомпонентных частиц [30] коэффициенты a_n и b_n , соответствующие вкладам ТЕ и ТМ мод, удобно представить не в виде детерминантов, а в виде рекуррентных соотношений:

$$a_n = \frac{X_n^{(a)}}{Y_n^{(a)}}, \quad b_n = \frac{X_n^{(b)}}{Y_n^{(b)}}. \quad (4)$$

Для ТЕ мод величины $X_n^{(a)}$ и $Y_n^{(a)}$ определяются выражениями

$$X_n^{(a)} = u_n(k_h r_3) [u'_n(k_3 r_3) + A_2 v'_n(k_3 r_3)] - \sqrt{\frac{\epsilon_h}{\epsilon_3}} u'_n(k_h r_3) [u_n(k_3 r_3) + A_2 v_n(k_3 r_3)], \quad (5)$$

$$Y_n^{(a)} = w_n(k_h r_3) [u'_n(k_3 r_3) + A_2 v'_n(k_3 r_3)] - \sqrt{\frac{\epsilon_h}{\epsilon_3}} w'_n(k_h r_3) [u_n(k_3 r_3) + A_2 v_n(k_3 r_3)]. \quad (6)$$

Здесь коэффициент $A_2 = -p/q$ определяется из соотношений

$$p = u_n(k_3 r_2) [u'_n(k_2 r_2) + A_1 v'_n(k_2 r_2)] - \sqrt{\frac{\epsilon_3}{\epsilon_2}} u'_n(k_3 r_2) [u_n(k_2 r_2) + A_1 v_n(k_2 r_2)], \quad (7)$$

$$q = v_n(k_3 r_2) [u'_n(k_2 r_2) + A_1 v'_n(k_2 r_2)] - \sqrt{\frac{\epsilon_3}{\epsilon_2}} v'_n(k_3 r_2) [u_n(k_2 r_2) + A_1 v_n(k_2 r_2)]. \quad (8)$$

Конечные выражения для $p, q, A_2, X_n^{(a)}, Y_n^{(a)}$, а следовательно, и для коэффициентов разложения a_n получаются из уравнений (4)–(8) при подстановке в них в явном виде коэффициента A_1 , выражающегося через сферические функции Риккати–Бесселя, $u_n(z) = zj_n(z)$, Риккати–Неймана, $v_n(z) = zy_n(z)$, и Риккати–Ганкеля, $w_n(z) = zh_n^{(1)}(z)$ ($j_n(z), y_n(z)$ и $h_n^{(1)}(z)$ – сферические функции Бесселя, Неймана и Ганкеля соответственно), а также их производные по аргументу:

$$A_1 = \frac{u_n(k_2 r_1) u'_n(k_1 r_1) - \sqrt{\epsilon_2 \epsilon_1} u'_n(k_2 r_1) u_n(k_1 r_1)}{v_n(k_2 r_1) u'_n(k_1 r_1) - \sqrt{\epsilon_2 \epsilon_1} v'_n(k_2 r_1) u_n(k_1 r_1)}. \quad (9)$$

Аналогично коэффициенты разложения $b_n = X_n^{(b)}/Y_n^{(b)}$, определяющие вклад ТМ мод в формулах для сечений поглощения, рассеяния и экстинкции (1)–(4), могут быть получены с помощью соотношений

$$X_n^{(b)} = \sqrt{\frac{\varepsilon_h}{\varepsilon_3}} u_n(k_h r_3) [u'_n(k_3 r_3) + B_2 v'_n(k_3 r_3)] - u'_n(k_h r_3) [u_n(k_3 r_3) + B_2 v_n(k_3 r_3)], \quad (10)$$

$$Y_n^{(b)} = \sqrt{\frac{\varepsilon_h}{\varepsilon_3}} w_n(k_h r_3) [u'_n(k_3 r_3) + B_2 v'_n(k_3 r_3)] - w'_n(k_h r_3) [u_n(k_3 r_3) + B_2 v_n(k_3 r_3)]. \quad (11)$$

Здесь коэффициент $B_2 = -s/t$ определяется из выражений

$$s = \sqrt{\frac{\varepsilon_3}{\varepsilon_2}} u_n(k_3 r_2) [u'_n(k_2 r_2) + B_1 v'_n(k_2 r_2)] - u'_n(k_3 r_2) [u_n(k_2 r_2) + B_1 v_n(k_2 r_2)], \quad (12)$$

$$t = \sqrt{\frac{\varepsilon_3}{\varepsilon_2}} v_n(k_3 r_2) [u'_n(k_2 r_2) + B_1 v'_n(k_2 r_2)] - v'_n(k_3 r_2) [u_n(k_2 r_2) + B_1 v_n(k_2 r_2)]. \quad (13)$$

Коэффициент B_1 в (12) и (13) находится по формуле

$$B_1 = \frac{\sqrt{\varepsilon_2/\varepsilon_1} u_n(k_2 r_1) u'_n(k_1 r_1) - u'_n(k_2 r_1) u_n(k_1 r_1)}{\sqrt{\varepsilon_2/\varepsilon_1} v_n(k_2 r_1) u'_n(k_1 r_1) - v'_n(k_2 r_1) u_n(k_1 r_1)}. \quad (14)$$

Таким образом, при произвольном соотношении между размером частицы и длиной световой волны сечения поглощения, рассеяния и экстинкции вычисляются по формулам (1)–(3) обобщенной теории Ми с использованием приведенных выше выражений для коэффициентов разложения a_n и b_n .

В случае, когда радиус частицы много меньше длины волны света, можно воспользоваться дипольным приближением в теории Ми. Тогда выражения для сечения поглощения и рассеяния света композитной частицей могут быть записаны в виде

$$\sigma_{\text{abs}}(\omega) = 4\pi k_h V \text{Im}[\tilde{\alpha}(\omega)], \quad (15)$$

$$\sigma_{\text{scat}}(\omega) = \frac{8\pi}{3} k_h^4 V^2 |\tilde{\alpha}(\omega)|^2, \quad (16)$$

где $\tilde{\alpha} = \alpha/V$ – эффективная поляризуемость единицы объема V частицы с поляризуемостью α . Для однородной сферы поляризуемость $\tilde{\alpha}$ описывается стандартной формулой

$$\tilde{\alpha} = \frac{3}{4\pi} \frac{\varepsilon - \varepsilon_h}{\varepsilon + 2\varepsilon_h}. \quad (17)$$

Для гибридной частицы в коллоидном растворе, состоящей из N сферических слоев, величина ε должна быть заменена на эффективную комплексную диэлектрическую функцию $\varepsilon_N^{\text{eff}}$ композитной сферической системы, которая может быть известным образом получена с помощью рекуррентных соотношений. Это дает возможность определить эффективную дипольную поляризуемость трехслойной частицы $\alpha_{\text{eff}}(\omega)$. Соответствующие формулы для $\alpha_{\text{eff}}(\omega)$ приведены в [62].

В конкретных расчетах сечений поглощения и рассеяния света трехслойными частицами металл/диэлектрик/J-агрегат (рис.2,а) диэлектрическая функция $\varepsilon_1 \equiv \varepsilon_m(\omega, r_1)$

металлического ядра описывается нами (так же, как и для двухслойных частиц металл/J-агрегат в [30]) с учетом вклада свободных и связанных электронов, $\varepsilon_m = \varepsilon_{\text{intra}} + \varepsilon_{\text{inter}}$, и размерного эффекта [63], который обусловлен рассеянием свободных электронов на сферической поверхности раздела металла и пассивного диэлектрического слоя. Эффект приводит к существенному увеличению коэффициента затухания для свободных электронов $\gamma_{\text{intra}}(r_1)$ при уменьшении размера частицы и, следовательно, к зависимости вклада $\varepsilon_{\text{intra}}$ как от частоты ω , так и от радиуса r_1 металлического ядра. Это становится особенно важным, когда радиус r_1 оказывается значительно меньше длины свободного пробега электронов l_∞ в объемном металлическом образце.

Аналогичный размерный эффект играет существенную роль при описании оптических свойств металлических наноболочек с диэлектрической (полупроводниковой) сердцевиной в случае, когда ее металлический слой является достаточно тонким. Для учета этого эффекта в конкретных расчетах сечений поглощения и рассеяния света рассматриваемыми трехслойными частицами диэлектрик/металл/J-агрегат или полупроводник/металл/J-агрегат (рис.2,б) диэлектрическая функция $\varepsilon_2 \equiv \varepsilon_m(\omega, r_1, r_2)$ промежуточного металлического слоя описывается с помощью выражения (17) из работы [59] (см. также [64–66]).

Диэлектрическая функция $\varepsilon_3 \equiv \varepsilon_J(\omega)$ молекулярного J-агрегата описывается формулой

$$\varepsilon_J(\omega) = \varepsilon_J^\infty + \frac{f\omega_0^2}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega\Gamma}, \quad (18)$$

где f – приведенная сила осциллятора в J-полосе красителя; ω_0 – центральная частота; Γ – ширина лоренцевского контура; ε_J^∞ – диэлектрическая проницаемость вдали от центра J-полосы поглощения. В табл.1 приведены значения этих параметров для J-агрегатов рассматриваемых красителей. Диэлектрическая проницаемость промежуточного пассивного слоя (ε_s) выбирается нами постоянной и равной 2.25, что соответствует применяемому для этих целей в экспериментальных работах [31, 32] органическому материалу (ТМА). В качестве окружающей среды в наших расчетах используется вода, диэлектрическая проницаемость которой в видимом диапазоне изменяется незначительно: $1.77 < \varepsilon_w < 1.82$ при $350 \text{ нм} < \lambda < 700 \text{ нм}$ [67].

Табл.1. Параметры J-агрегатов цианиновых красителей ТС, ОС и NK2567.

Краситель	ε_J^∞	ω_0 (эВ)	λ_0 (нм)	f	Γ (эВ)	Литература
ТС	1	2.68	462.6	0.90	0.066	[22]
ОС	1	3.04	407.2	0.01	0.039	[35]
NK2567	1	1.79	692.6	0.02	0.052	[39]

3. Спектры поглощения и структура поля для частиц с металлическим ядром, внешней J-агрегатной оболочкой и промежуточным пассивным слоем

Исследуем оптические свойства трехслойных наночастиц в водном растворе, состоящих из металлического ядра радиусом r_1 , внешней J-агрегатной оболочки красителя толщиной $l_J = r_3 - r_2$ и промежуточного диэлектрического слоя между ними толщиной $l_s = r_2 - r_1$. При взаи-

модействии с внешним электромагнитным полем этот слой выполняет роль пассивной диэлектрической прокладки между двумя активными слоями наночастицы: ядром, в котором возбуждаются локализованные поверхностные плазмоны, и внешней оболочкой с локализованным в ней экситоном Френкеля. При варьировании толщины прокладки возникает дополнительная возможность (по сравнению со случаем двухслойных частиц металл/J-агрегат [30]) влиять на величину и характер электромагнитной связи ядра и оболочки и тем самым модифицировать спектральные характеристики гибридной наносистемы. Продемонстрируем это на примере наночастиц Ag/TMA/ТС с серебряным ядром, оболочкой цианинового красителя ТС и промежуточным органическим слоем TMA с показателем преломления $n_s = 1.5$. Для этого изучим изменение их спектра поглощения при варьировании толщины l_s и выясним отличия от случая двухкомпонентных наночастиц Ag/ТС.

На рис.3 приведены результаты расчетов спектров поглощения частиц с фиксированными размерами ядра и внешней оболочки ($r_1 = 10$ нм, $l_j = 3$ нм), толщина l_s промежуточного слоя которых изменяется от 0 до 5 нм (рис.3,а) и от 5 до 19 нм (рис.3,б). Видно, что при увеличении l_s один из пиков поглощения (наиболее интенсивный) немного смещается в коротковолновую область спектра практически без изменения амплитуды. Другой пик смещается в ту же сторону, но значительно сильнее, а его амплитуда при этом уменьшается практически до нуля

(кривая 8 на рис.3,а). Дальнейшее увеличение толщины l_s приводит к возникновению двух новых, почти не сдвигающихся по длине волны пиков, амплитуды которых возрастают. Положение правого максимума совпадает с положением максимума J-полосы поглощения ТС-красителя. Центральный пик (изначально ассоциировавшийся с плазмонным резонансом в металлическом ядре) при увеличении l_s продолжает немного сдвигаться в коротковолновую область спектра и уменьшаться по амплитуде (рис.3,б). Это наглядно свидетельствует об ослаблении плазмон-экситонного взаимодействия при увеличении толщины промежуточного слоя между металлическим ядром и J-агрегатной оболочкой.

Обсудим теперь поведение спектров поглощения в двух различных случаях: 1) при изменении радиуса ядра в диапазоне 10–24 нм и фиксированных значениях толщины промежуточного слоя и внешней оболочки: $l_s = 1$ нм, $l_j = 3$ нм (рис.4,а); 2) при изменении толщины внешней оболочки (от 1 до 8 нм) и фиксированных значениях радиуса ядра и толщины промежуточного слоя: $r_1 = 10$ нм, $l_s = 1$ нм (рис.4,б). В обоих случаях в спектрах поглощения гибридных наночастиц имеются два пика в видимом диапазоне. При увеличении радиуса ядра или толщины J-агрегатного слоя сечение поглощения в максимуме увеличивается, что объясняется увеличением общего объема частицы $V = (4\pi/3)r_3^3$. Положения пиков фотопоглощения при варьировании радиуса ядра r_1 изменяются, хотя и довольно слабо (рис.4,а). Этот результат, по аналогии со случаем

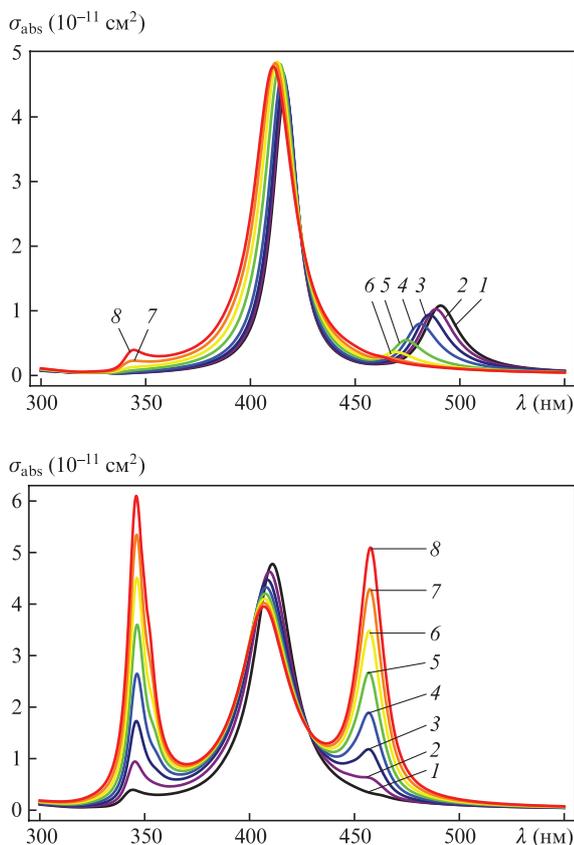


Рис.3. Зависимости сечений поглощения света наночастицами Ag/TMA/ТС в водном растворе от длины волны в вакууме при радиусе ядра $r_1 = 10$ нм, толщине внешней J-агрегатной оболочки $l_j = 3$ нм, толщинах промежуточного слоя $l_s = 0$ (1), 0.2 (2), 0.5 (3), 1 (4), 2 (5), 3 (6), 4 (7) и 5 нм (8) (а) и 5 (1), 7 (2), 9 (3), 11 (4), 13 (5), 15 (6), 17 (7) и 19 нм (8) (б).

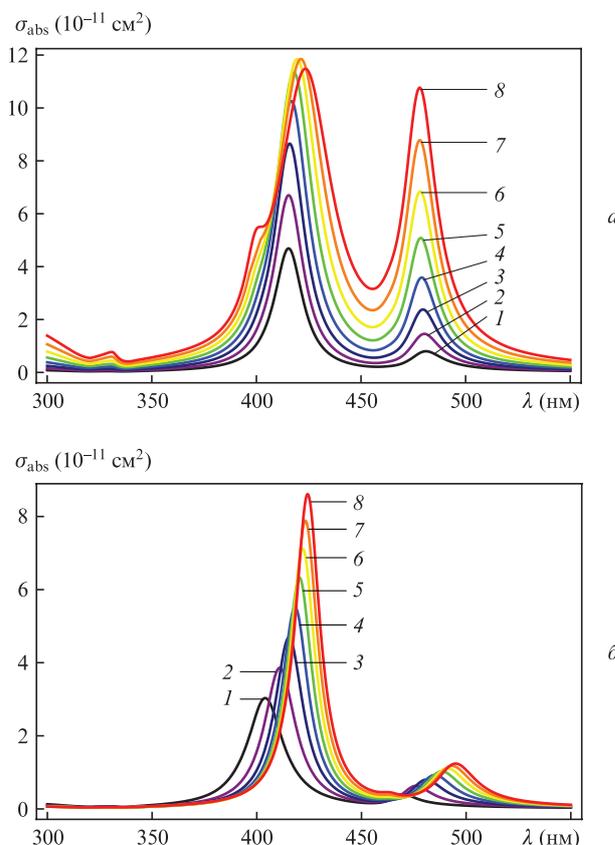


Рис.4. Зависимости сечений поглощения света наночастицами Ag/TMA/ТС в водном растворе от длины волны в вакууме при толщине внутренней оболочки $l_s = 1$ нм, толщине внешней оболочки $l_j = 3$ нм, радиусе ядра частицы $r_1 = 10$ (1), 12 (2), 14 (3), 16 (4), 18 (5), 20 (6), 22 (7) и 24 нм (8) (а), а также при $r_1 = 10$ нм, $l_s = 1$ нм, $l_j = 1$ (1), 2 (2), 3 (3), 4 (4), 5 (5), 6 (6), 7 (7) и 8 нм (8) (б).

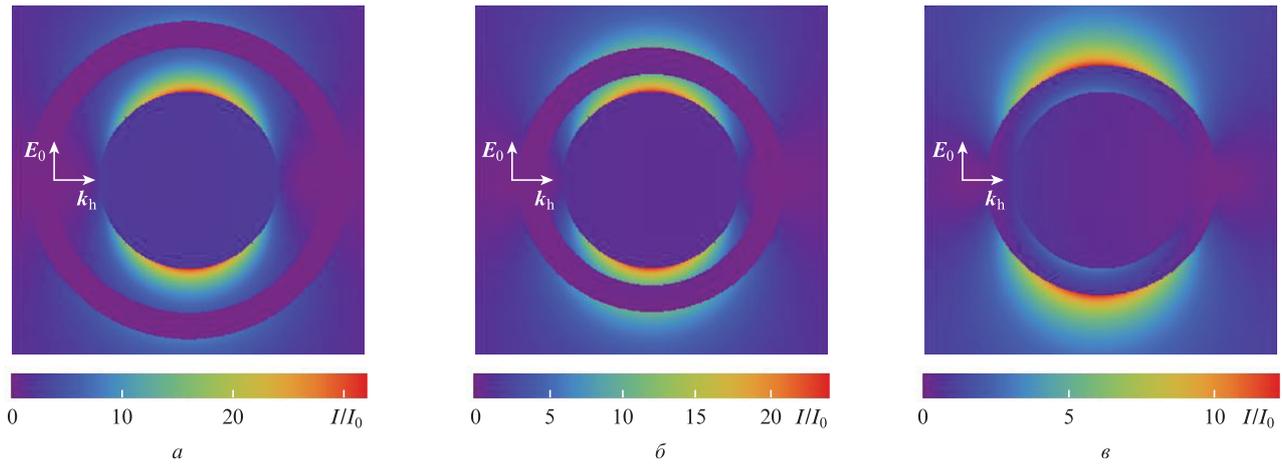


Рис.5. Распределения квадрата модуля электрического поля E_0 в ближней зоне для частицы Ag/TMA/ТС с радиусом ядра $r_1 = 10$ нм и толщиной внешней оболочки $l_J = 3$ нм при различных значениях толщины промежуточного диэлектрического слоя (ТМА) и длины волны падающего излучения: $l_s = 5$ нм, $\lambda_0 = 468$ нм (а), $l_s = 2$ нм, $\lambda_0 = 475$ нм (б) и $l_s = 0$, $\lambda_0 = 492$ нм (в).

двухслойных частиц [30], объясняется тем, что оптические свойства трехслойной системы (в частности, положения спектральных пиков) зависят от отношений r_1/r_2 и r_2/r_3 . В первом случае (рис.4,а) оба отношения изменяются незначительно. Во втором случае (рис.4,б) внешний радиус частицы изменяется от 12 до 19 нм, отношение r_1/r_2 остается постоянным, а отношение r_2/r_3 уменьшается от 0.92 до 0.56. Увеличение толщины l_J внешнего слоя при неизменных значениях r_1 и l_s приводит к значительному сдвигу левого и правого пиков в длинноволновую область спектра по сравнению с предыдущим случаем.

Для рассматриваемых частиц были также проведены расчеты пространственного распределения полей внутри композитной частицы и вблизи ее поверхности. На рис.5 приведены результаты для гибридной частицы Ag/TMA/ТС с радиусом ядра $r_1 = 10$ нм и толщиной внешней оболочки $l_J = 3$ нм при различных значениях толщины промежуточного пассивного слоя. В каждом случае длина волны λ_0 падающего излучения соответствует положению максимума длинноволнового пика поглощения (см. рис.3,а), которое оказывается наиболее чувствительным к варьированию параметра l_s . Как следует из полученных результатов, при большой толщине промежуточного слоя область усиления поля на границе ядра практически не перекрывается с органической оболочкой. При уменьшении l_s , когда металлическое ядро и органическая оболочка сближаются, отношение $III_0 = |E/E_0|^2$ квадрата модуля электрического поля $|E|^2$ на поверхности J-агрегата к квадрату модуля падающего на частицу внешнего поля $|E_0|^2$ возрастает. Отношение III_0 оказывается равным 8.3, 10.3 и 12.2 при толщине промежуточного органического слоя ТМА $l_s = 5$ нм, 2 нм и 0 соответственно. В то же время электрическое поле на поверхности ядра ослабевает при уменьшении толщины этого слоя. Так, например, $III_0 = 31.6$, 23.0 и 3.1 при $l_s = 5$ нм, 2 нм и 0 соответственно. Следовательно, максимальное сечение поглощения уменьшается.

Таким образом можно считать, что при пространственном разделении активных слоев гибридной системы возрастание локального электромагнитного поля за счет возбуждения плазмонного резонанса на поверхности металлического ядра все меньше влияет на поле в оболочке по мере увеличения толщины пассивного диэлектрического слоя. Это подтверждает сделанный ранее вывод о том, что величина плазмон-экситонного взаимодействия

между металлическим ядром и J-агрегатной оболочкой композитной частицы зависит от толщины l_s этого слоя. Чем больше l_s , тем менее чувствительными оказываются положения максимумов пиков поглощения к изменению геометрических параметров системы (см. рис.3,б).

Сравним теперь результаты наших расчетов с имеющимися экспериментальными данными. На рис.6 штриховые

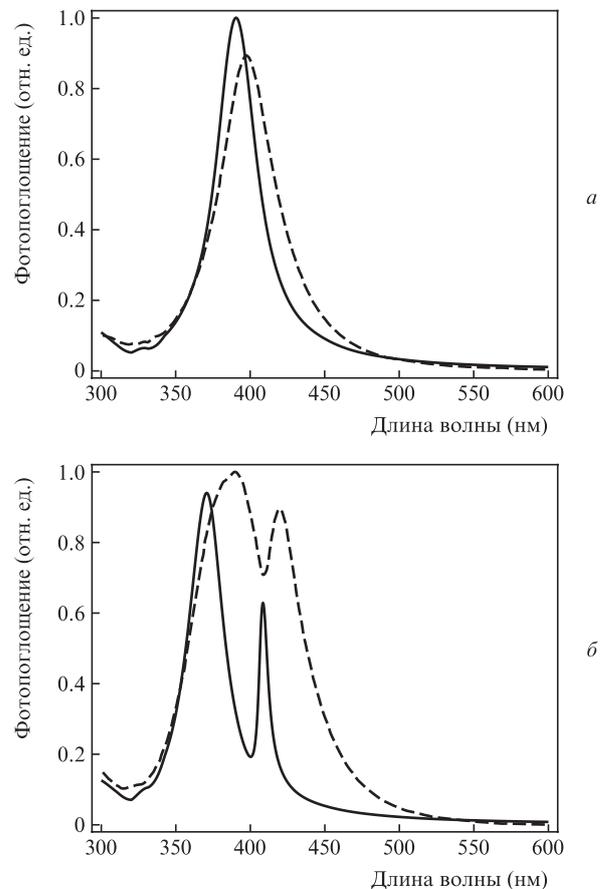


Рис.6. Результаты проведенных в настоящей работе расчетов (сплошные кривые) спектров поглощения света частицами Ag/TMA (а) и Ag/TMA/ОС (б), а также соответствующие экспериментальные данные [32] (штриховые кривые). Радиус металлического ядра $r_1 = 7$ нм, толщина промежуточного слоя $l_s = 1$ нм, толщина внешней J-агрегатной оболочки $l_J = 4$ нм.

выми кривыми показаны экспериментальные данные [32] по поглощению света двухслойными частицами Ag/TMA и трехслойными частицами Ag/TMA/OC, а сплошными кривыми – результаты, полученные в рамках изложенной в разд.2 теории. Радиус ядра частицы, толщина промежуточного слоя и толщина внешней J-агрегатной оболочки полагались равными $r_1 = 7$ нм, $l_s = 1$ нм и $l_j = 4$ нм. Видно, что результаты наших теоретических расчетов находятся в неплохом количественном согласии с экспериментальными данными, представленными на рис.6,*a*. Для трехслойных частиц Ag/TMA/OC результаты расчетов качественно воспроизводят все основные закономерности в спектре фотопоглощения. Однако имеются некоторые количественные расхождения в положениях и ширинах пиков и провала в зависимости сечения σ_{abs} от длины волны света λ . Одна из возможных причин указанных количественных расхождений результатов теории и эксперимента может быть связана с дисперсией композитных наночастиц по размерам в реальном коллоидном растворе и, в том числе, с некоторой неточностью определения в эксперименте [32] таких геометрических параметров трехкомпонентной частицы, как радиус ее ядра r_1 , а также толщины внешней оболочки (l_j) и промежуточного слоя (l_s). Как показывают наши расчеты, положения и ширины пиков поглощения гибридных наночастиц оказываются достаточно чувствительными к этим параметрам. Поэтому имеющийся в эксперименте разброс композитных частиц по размерам может приводить к неоднородному уширению спектральных пиков и некоторому сдвигу резонансных частот.

4. Спектральные характеристики металлических наноболочек с диэлектрическим или полупроводниковым ядром, покрытых внешним слоем молекулярных J-агрегатов

Обсудим сначала основные различия между спектрами поглощения металлических наноболочек с диэлектрическим ядром и металлических наноболочек, покрытых слоем молекулярных J-агрегатов красителя. На рис.7,*a* представлены результаты наших расчетов спектров поглощения трехслойных наночастиц SiO₂/Ag/J-агрегат в водном растворе, проведенных при внешнем радиусе $r_3 = 38$ нм, различных радиусах ядра r_1 и, следовательно, различных толщинах внутреннего серебряного и внешнего J-агрегатного слоев. Радиус r_1 увеличивается от 28.8 до 33 нм с шагом 0.6 нм (при последовательном переходе от кривой 1 к кривой 8). При этом толщины внутреннего, $l_s = r_2 - r_1$, и внешнего, $l_j = r_3 - r_2$, слоев уменьшаются от 5.8 до 3 нм с шагом 0.4 нм и от 3.4 до 2 нм с шагом 0.2 нм соответственно. В качестве констант (см. формулу (18)), определяющих диэлектрическую функцию $\epsilon_i(\omega)$, нами выбраны параметры молекулярного J-агрегата красителя NK2567 (см. табл.1). Полученные результаты расчетов для двухслойных частиц SiO₂/Ag приведены на рис.7,*б*.

Основным различием спектров поглощения исследуемых трехслойных частиц и двухслойных наноболочек является общее количество спектральных пиков. Для трехслойных частиц SiO₂/Ag/J-агрегат помимо основного спектрального пика, расположенного вблизи пика поглощения непокрытой J-агрегатом металлической наноболочки SiO₂/Ag, наблюдается еще один дополнительный пик. По сравнению со смещением основного пика дополнитель-

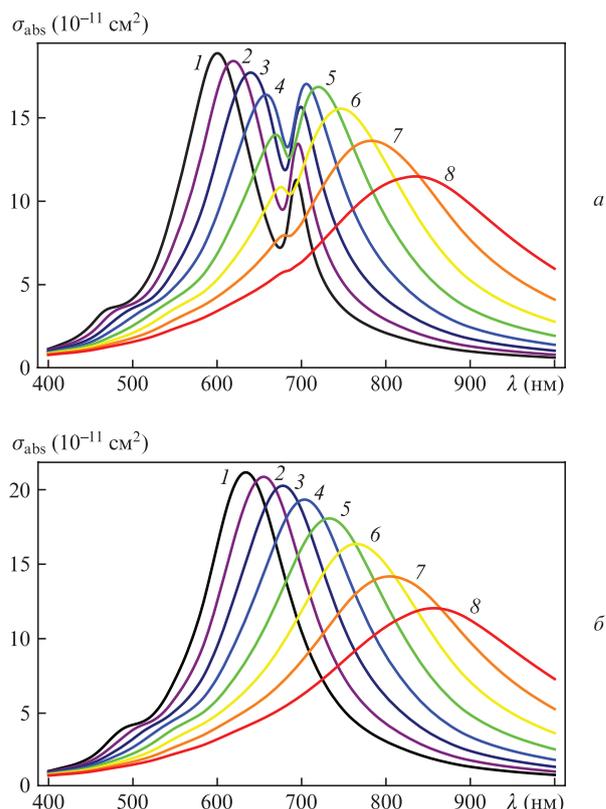


Рис.7. Сечения поглощения σ_{abs} трехслойных частиц SiO₂/Ag/J-агрегат красителя NK2567 в водном растворе в зависимости от длины волны в вакууме λ при внешнем радиусе $r_3 = 38$ нм, увеличении радиуса ядра r_1 от 28.8 (1) до 33 нм (8), уменьшении толщины внутренней оболочки l_s^{Ag} от 5.8 (1) до 3 нм (8) и толщины внешней оболочки l_j от 3.4 (1) до 2 нм (8) (а), а также аналогичные зависимости для двухслойных частиц SiO₂/Ag без внешней J-агрегатной оболочки (б).

ный пик смещается по шкале длин волн довольно слабо при варьировании геометрических параметров частицы в указанных пределах. Из рис.7,*a* видно, что дополнительный пик расположен в области длин волн 650–700 нм (правый пик для кривых 1–3 и левый пик для кривых 5–8), в то время как основной пик смещается от $\lambda \sim 600$ нм до $\lambda \sim 840$ нм. Отметим также, что дополнительный пик является малоинтенсивным. Однако его интенсивность в максимуме зависит не только от толщины внешней оболочки, но и от положения и ширины основного пика. Если основной пик смещен на достаточно большое расстояние в длинноволновую область спектра (кривая 8 на рис.7,*a*), то дополнительный пик поглощения оказывается настолько малоинтенсивным, что он практически не виден на рисунке. В то же время, чем ближе друг к другу положения максимумов спектральных пиков, тем выше интенсивность фотопоглощения в максимуме пика, который дополнительно появляется в спектре трехслойной гибридной частицы SiO₂/Ag/NK2567 из-за наличия у нее внешнего J-агрегатного слоя (кривая 4 на рис.7,*a*).

Покажем теперь, какое влияние оказывает учет размерного эффекта при описании диэлектрической функции металлической оболочки на спектральные свойства металлических наноболочек, покрытых J-агрегатом цианинового красителя (рис.8). Для частиц SiO₂/Ag/NK2567 с геометрическими параметрами $r_1 = 25$ нм (радиус ядра), $l_s^{\text{Ag}} = 5$ нм (толщина промежуточной металлической оболочки), $l_j = 3$ нм (толщина внешней органической оболоч-

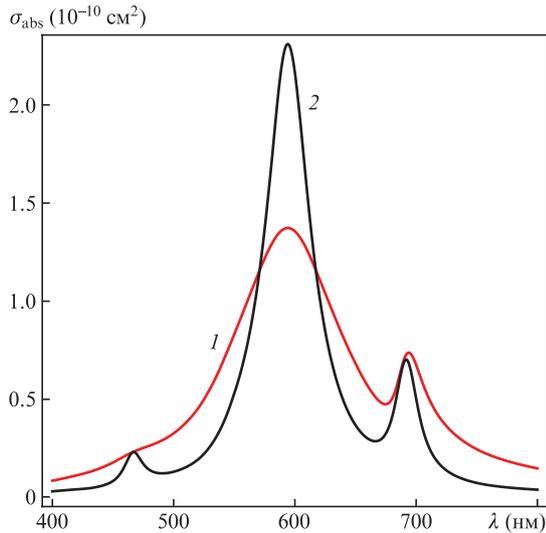


Рис.8. Спектры фотопоглощения частиц $\text{SiO}_2/\text{Ag}/\text{NK2567}$ в водном растворе с радиусом ядра $r_1 = 25$ нм, толщиной промежуточной серебряной оболочки $l_s^{\text{Ag}} = 5$ нм и толщиной внешней J-агрегатной оболочки $l_j = 3$ нм. Кривая 1 – результаты расчетов с учетом размерного эффекта при описании диэлектрической функции металлической оболочки, кривая 2 – результаты расчетов без учета этого эффекта.

ки) учет размерного эффекта (кривая 1 на рис.8) приводит к уширению плазмонного пика в 2.4 раза и уменьшению его амплитуды в 1.7 раза по сравнению с кривой 2. При увеличении толщины металлической оболочки влияние размерного эффекта на ширину плазмонного пика и распределение интенсивности по спектру фотопоглощения уменьшается.

Для иллюстрации сильной зависимости спектров поглощения от геометрических параметров исследуемых систем ниже на примере трехслойной наночастицы $\text{SiO}_2/\text{Ag}/\text{NK2567}$ приведены результаты наших расчетов, полученные при варьировании толщины ее внешней J-агрегатной оболочки и толщины промежуточного металлического слоя. Спектры поглощения с радиусом ядра $r_1 = 30$ нм и толщиной внутренней оболочки $l_s^{\text{Ag}} = 6$ нм представлены на рис.9. Толщина внешней оболочки l_j изменяется от 0 (кривая 1) (что соответствует случаю двухслойной частицы SiO_2/Ag) до 18 нм (кривая 5). Видно, что увеличение l_j приводит к значительному сдвигу основного пика в спектре фотопоглощения трехслойной частицы в коротковолновую область и к уменьшению сечения в максимуме этого пика. Следует обратить внимание на то, что этот эффект тем сильнее, чем меньше толщина внешней оболочки. Например, расстояние между положениями основных пиков поглощения частиц с $l_j = 1.5$ и 4.5 нм (кривые 2 и 3) оказывается приблизительно равным соответствующей величине для частиц с $l_j = 9$ и 18 нм (кривые 4 и 5). В первом случае (т.е. при изменении толщины l_j на 3 нм) это расстояние составляет 24 нм, а во втором случае (когда l_j изменяется на 9 нм) оно равно 22 нм. Следует также отметить, что максимальное значение сечения поглощения σ_{abs} в обоих случаях уменьшается примерно на $1.5 \times 10^{-11} \text{ cm}^2$. Дополнительный спектральный пик для рассмотренных геометрических параметров оказывается менее интенсивным, чем основной. При увеличении l_j он ведет себя противоположным образом, т.е. смещается в длинноволновую область спектра и увеличивается по амплитуде.

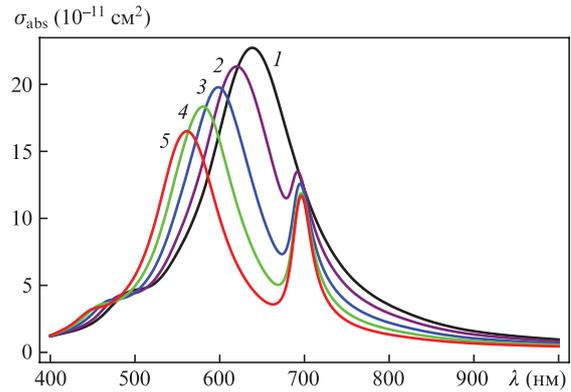


Рис.9. Спектры фотопоглощения частиц $\text{SiO}_2/\text{Ag}/\text{NK2567}$ в водном растворе при радиусе ядра $r_1 = 30$ нм, толщине промежуточной серебряной оболочки $l_s^{\text{Ag}} = 6$ нм и толщине внешней J-агрегатной оболочки $l_j = 0$ (1), 1.5 (2), 4.5 (3), 9 (4) и 18 нм (5).

В то же время изменение толщины промежуточного металлического слоя l_s^{Ag} оказывает более сильное влияние на спектры фотопоглощения трехслойных наночастиц диэлектрик/металл/J-агрегат. Из рис.10 видно, что даже небольшое увеличение l_s^{Ag} приводит к значительному сдвигу основного пика фотопоглощения в коротковолновую область спектра. В рассматриваемом случае l_s^{Ag} изменяется от 3.5 нм (кривая 1) до 6 нм (кривая 5), в то время как радиус ядра и толщина внешней оболочки остаются постоянными: $r_1 = 30$ нм и $l_j = 3$ нм. Это соответствует практически двукратному увеличению отношения l_s^{Ag}/r_1 толщины промежуточного серебряного слоя к радиусу кварцевого ядра частицы. Следует, однако, отметить, что такое увеличение отношения l_s^{Ag}/r_1 оказывает значительно более сильное влияние на изменение положений максимумов пиков и на характер распределения интенсивности по спектру фотопоглощения по сравнению с аналогичным двукратным увеличением отношения l_j/r_1 толщины внешней J-агрегатной оболочки к радиусу ядра.

Особо следует обратить внимание на случай (для рассматриваемой системы он реализуется при геометрических параметрах $r_1 = 30$ нм, $l_s^{\text{Ag}} = 4.6$ нм, $l_j = 3$ нм), когда основной спектральный пик расположен вблизи дополнительного пика, возникающего в результате возбуждения внешней оболочки молекулярных J-агрегатов (кривая 3 на рис.10). При этом амплитуды обоих пиков становятся

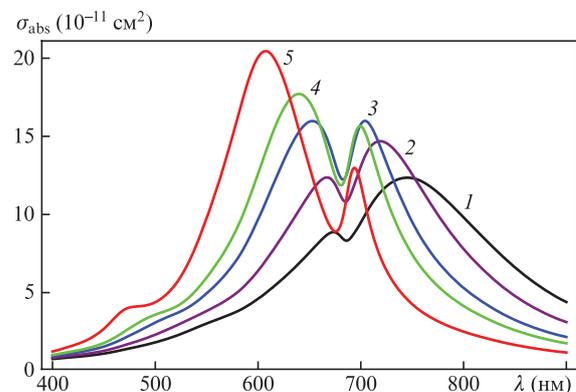


Рис.10. Спектры фотопоглощения частиц $\text{SiO}_2/\text{Ag}/\text{NK2567}$ в водном растворе при радиусе ядра $r_1 = 30$ нм, толщине внешней J-агрегатной оболочки $l_j = 3$ нм и толщине внутренней металлической оболочки $l_s^{\text{Ag}} = 3.5$ (1), 4 (2), 4.6 (3), 5 (4) и 6 нм (5).

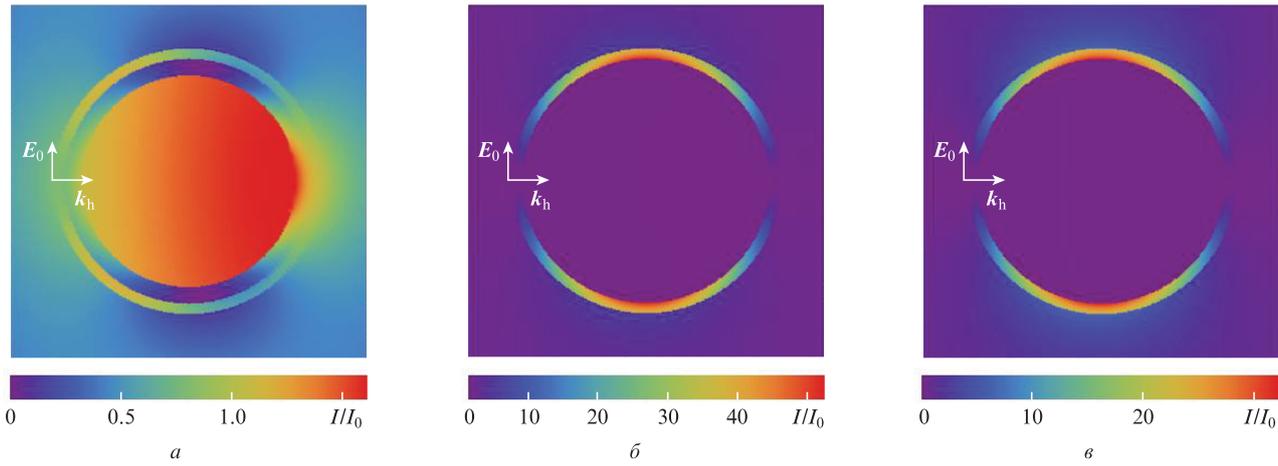


Рис.11. Распределения квадрата модуля электрического поля E_0 в ближней зоне для частицы $\text{SiO}_2/\text{Ag}/\text{NK2567}$ с радиусом ядра $r_1 = 30$ нм, толщиной металлического слоя $l_s^{\text{Ag}} = 4.6$ нм и толщиной внешней оболочки $l_j = 3$ нм (соответствующий спектр поглощения приведен на рис.10, кривая 3) при длине волны падающего излучения $\lambda_0 = 651$ (а), 684 (б) и 703 нм (в).

практически одинаковыми, а между ними в непосредственной окрестности частоты ω_0 возникает характерный провал. При дальнейшем увеличении толщины металлического слоя l_s^{Ag} основной пик поглощения смещается в коротковолновую область спектра. Дополнительный пик при этом почти не смещается и уменьшается по амплитуде.

Для более детального исследования ситуации, при которой происходит совпадение положений спектральных пиков фотопоглощения, нами было рассчитано пространственное распределение полей внутри трехслойной частицы $\text{SiO}_2/\text{Ag}/\text{NK2567}$, а также в ближней зоне вне ее. При этом использовались следующие значения геометрических параметров частицы: радиус диэлектрического ядра $r_1 = 30$ нм, толщина серебряного слоя $l_s^{\text{Ag}} = 4.6$ нм, толщина J-агрегатной оболочки $l_j = 3$ нм (это те же параметры, для которых проводились расчеты спектра поглощения частицы, показанного кривой 3 на рис.10). Полученные результаты расчета полей для трех волн падающего излучения представлены на рис.11. При этом выбранные для расчетов значения длин волн 651 и 703 нм (рис.11,а,в) соответствуют пикам поглощения композитной наночастицы, а длина волны 684 нм (рис.11,б) отвечает длине волны, при которой в спектре возникает локальный минимум. Видно, что картины распределения полей на рис.11,б и в

схожи. Основное усиление электрического поля E происходит во внешней J-агрегатной оболочке. Абсолютная величина поля E при этом возрастает в 6–7 раз, а его квадрат $|E|^2$ – в ~ 30 –50 раз. Однако при длине волны 651 нм, соответствующей левому пику поглощения (кривая 3 на рис.10), картина распределения поля совершенно другая – поле изменяется слабо и оказывается максимальным в диэлектрическом ядре гибридной частицы.

Для демонстрации вкладов дипольного члена ($n = 1$) и членов более высокого порядка мультипольности ($n > 1$) в сечения поглощения света гибридной наночастицей $\text{SiO}_2/\text{Ag}/\text{NK2567}$ на рис.12 представлены результаты наших расчетов величины σ_{abs} для различных геометрических параметров. Кривые 1 отвечают результатам, полученным с учетом вклада всех ТМ и ТЕ мод в формуле (1), а кривые 2, 3, 4 и 5 демонстрируют вклады соответственно дипольного ($n = 1$), квадрупольного ($n = 2$) и октупольного ($n = 3$) членов, а также слагаемого с $n = 4$ в формуле (1). При использовании значений геометрических параметров сначала становится заметным, а затем, при увеличении размеров частицы, и весьма существенным вклад в процесс фотопоглощения квадрупольной моды ($n = 2$) и мод более высокого порядка мультипольности. В спектре фотопоглощения при этом появляются дополнительные пики.

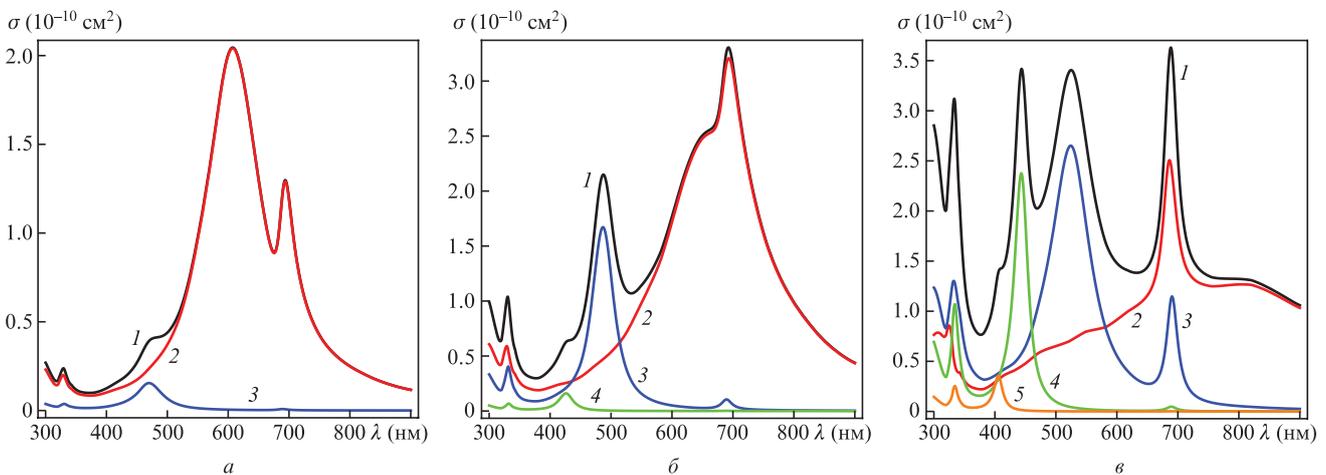


Рис.12. Спектры фотопоглощения частиц $\text{SiO}_2/\text{Ag}/\text{NK2567}$, рассчитанные для геометрических параметров $r_1 = 30$ нм, $l_s^{\text{Ag}} = 6$ нм, $l_j = 3$ нм (а), $r_1 = 50$ нм, $l_s^{\text{Ag}} = 10$ нм, $l_j = 5$ нм (б) и $r_1 = 80$ нм, $l_s^{\text{Ag}} = 16$ нм, $l_j = 8$ нм (в). Кривые 1 получены с учетом вклада всех ТМ и ТЕ мод в формуле (1), а кривые 2, 3, 4 и 5 с учетом вкладов первого ($n = 1$), второго ($n = 2$), третьего ($n = 3$) и четвертого ($n = 4$) членов в формуле (1) соответственно.

На рис.13 приведены спектры фотопоглощения, рассеяния и экстинкции света для рассматриваемых систем с различными геометрическими параметрами. Из проведенных в работе расчетов следует, что при радиусе частицы $\sim 30-40$ нм вклады рассеяния и поглощения света в экстинкцию становятся сравнимыми, а уже при радиусе $\sim 60-70$ нм рассеяние света играет основную роль. Для частиц малого радиуса ($r_3 \lesssim 20-25$ нм) экстинкция света главным образом определяется вкладом фотопоглощения. Это следует, в том числе, и из простых выражений (15) и (16) квазистатистического приближения.

Обратим внимание на тот факт, что выбор того или иного J-агрегата красителя в качестве материала внешней оболочки частицы сильно влияет на оптические свойства рассматриваемых гибридных систем. Для демонстрации этого мы провели расчеты спектров поглощения трехслойных наночастиц SiO₂/Ag/J-агрегат, используя значения оптических констант ω_0 , Γ и ϵ_J^∞ в формуле (18) для двух цианиновых красителей (NK2567 и TC), приведенные в табл.1 (рис.14). Спектры фотопоглощения на рис.14 представлены как функции длины волны в вакууме λ и приведенной силы осциллятора перехода f в J-полосе красителя. Величина f варьируется от 0 до 2 для демонстрации того, как эффективность поглощения во внешней J-агрегатной оболочке влияет на характер спектра всей гибридной трехслойной системы. Дело в том, что в зависимости от конкретных условий (в том числе от того, из

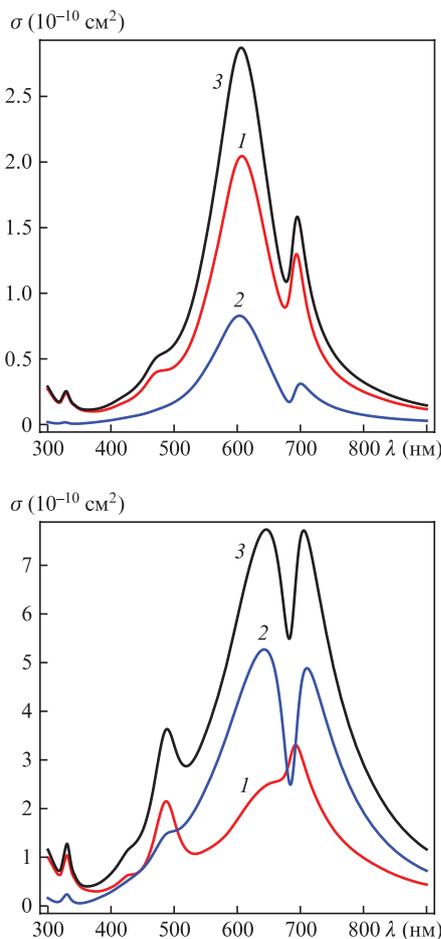


Рис.13. Спектры фотопоглощения (1), рассеяния (2) и экстинкции (3) света частицами SiO₂/Ag/NK2567, рассчитанные для геометрических параметров $r_1 = 30$ нм, $l_s^{Ag} = 6$ нм, $l_J = 3$ нм (а) и $r_1 = 50$ нм, $l_s^{Ag} = 10$ нм, $l_J = 5$ нм (б).

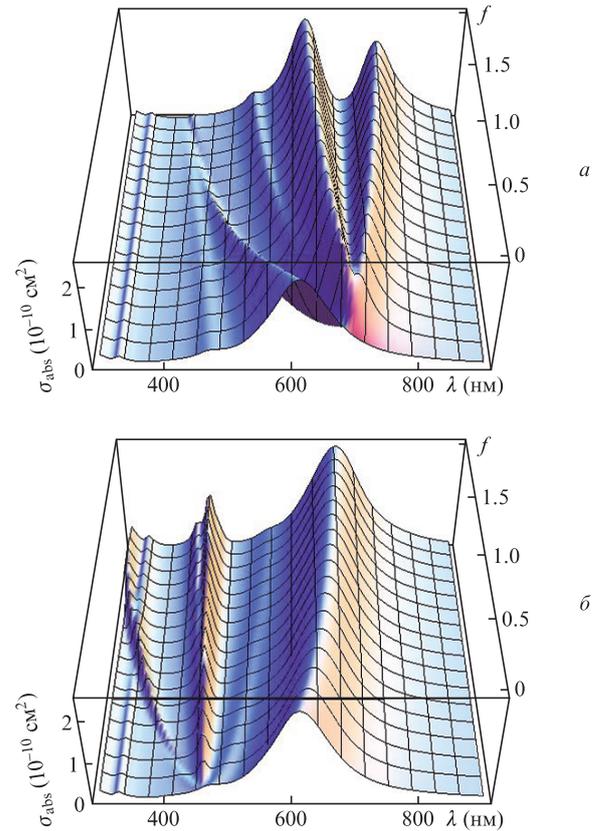


Рис.14. Сечения фотопоглощения σ_{abs} трехслойных частиц SiO₂/Ag/J-агрегат с кварцевым ядром и серебряным промежуточным слоем в водном растворе в зависимости от длины волны в вакууме λ и приведенной силы осциллятора f в J-полосе красителя при $r_1 = 30$ нм, $l_s^{Ag} = 6$ нм и $l_J = 3$ нм и параметрах ω_0 , Γ и ϵ_J^∞ в (18), равных соответствующим величинам для J-агрегатов красителей NK2567 (а) и TC (б) (см. табл.1).

какого металла сделана наноболочка) значения f в J-полосе даже для одного и того же красителя могут довольно сильно различаться (см., напр., [23]). Подчеркнем также, что результат вычислений при $f = 0$ дает возможность определить частоту плазмонного резонанса наноболочки.

Таким образом, при больших f можно выделить пик, соответствующий поглощению в системе SiO₂/Ag. Это можно сделать, поскольку при $f = 0$ серебряная наноболочка с диэлектрическим ядром оказывается покрытой дополнительным внешним слоем с постоянной диэлектрической проницаемостью ϵ_J^∞ , так что в таких условиях плазмонный пик становится единственным в спектре поглощения. Из рис. 14 видно, что чем больше f , тем больше расстояние между двумя новыми пиками. Один из них соответствует возбуждению J-агрегатной оболочки. Он незначительно смещается при изменении f (см., напр., средний пик на рис.14,б). Другой дополнительный спектральный пик является результатом взаимодействия между плазмоном серебряной наноболочки и френкелевским экситоном внешнего J-агрегатного слоя. Он слабее остальных пиков, но сильно смещается при увеличении f . Поведение плазмонного пика зависит от его расположения относительно других спектральных пиков. Если частота плазмонного резонанса ω_{res} меньше частоты ω_0 в (18), то соответствующий пик смещается в длинноволновую область спектра, и наоборот, если $\omega_{res} > \omega_0$, то этот пик смещается в коротковолновую область.

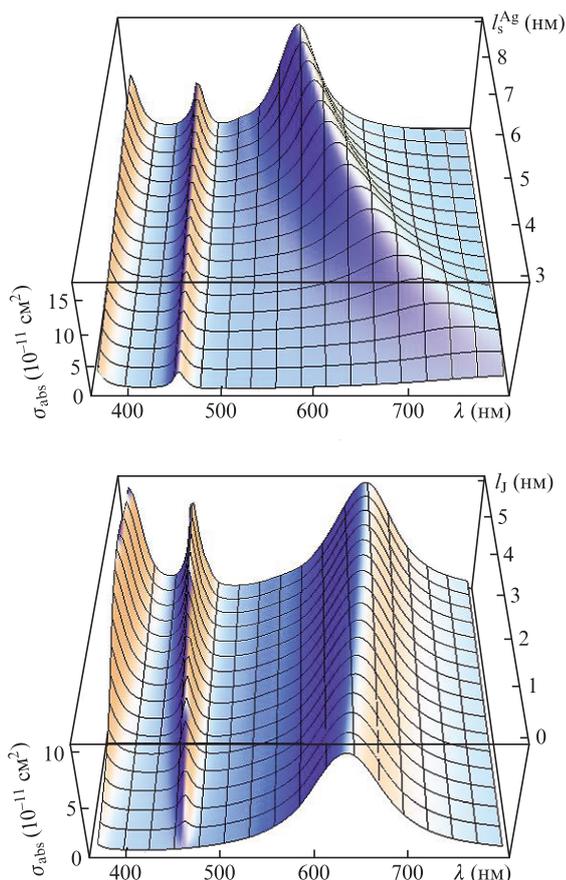


Рис.15. Спектры поглощения наночастиц GaN/Ag/TC при радиусе ядра $r_1 = 20$ нм и толщине J-агрегатной оболочки $l_j = 3$ нм (а), а также при радиусе ядра $r_1 = 20$ нм и толщине металлической оболочки $l_s^{Ag} = 6$ нм (б).

Для описания поведения спектров фотопоглощения металлических наноболочек с полупроводниковым ядром, покрытых J-агрегатом цианинового красителя, нами были проведены расчеты соответствующих сечений σ_{abs} в зависимости от длины световой волны λ и толщины l_s^{Ag} промежуточного серебряного слоя (рис.15,а), а также в зависимости от λ и толщины l_j внешнего J-агрегатного слоя (рис.15,б). Из рис.15 видно, что сильнее всего модифицируется пик, отвечающий плазмонному резонансу наноболочки GaN/Ag (правые пики). При увеличении толщины серебряной оболочки (рис.15,а) он значительно смещается в коротковолновую область спектра. Этого следовало ожидать, т.к. изменяются геометрические параметры самой наноболочки, от которых сильно зависит положение спектрального пика плазмонного резонанса двухслойных наночастиц. При изменении толщины l_j оболочки молекулярных J-агрегатов красителя (рис.15,б) пик, соответствующий плазмонному резонансу, наоборот, смещается в длинноволновую область, причем не так сильно, как в предыдущем случае. Положение же пика поглощения, отвечающего возбуждению J-агрегатной оболочки, в обоих случаях изменяется незначительно (средние пики на рис.15). Что же касается интенсивности спектральных пиков, то пик поглощения, соответствующий возбуждению внешнего органического слоя, наиболее чувствителен к изменению геометрических параметров. Его амплитуда снижается при уменьшении толщин l_s^{Ag} и l_j (средний пик на рис.15,а). Для $l_j = 0$, как и следовало ожидать, этот пик не наблюдается.

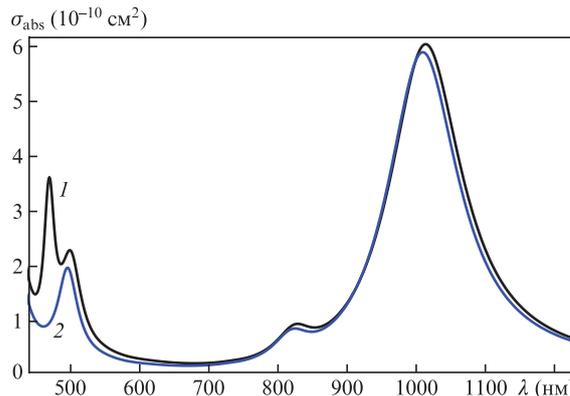


Рис.16. Спектры поглощения трехслойных частиц Si/Ag/J-агрегат красителя TC (1) и двухслойных частиц Si/Ag (2) при радиусе кремниевого ядра $r_1 = 60$ нм, толщине металлического слоя $l_s^{Ag} = 12$ нм и толщине J-агрегатной оболочки $l_j = 6$ нм.

Обсудим теперь характер спектров фотопоглощения гибридных наночастиц существенно большего размера, полупроводниковое ядро которых имеет большую диэлектрическую проницаемость, как, например, в случае кристаллического кремния [68, 69]. На рис.16 приведены результаты расчетов сечения поглощения света трехслойной частицей Si/Ag/TC (кривая 1) с геометрическими параметрами $r_1 = 60$ нм, $l_s^{Ag} = 12$ нм и $l_j = 6$ нм. В спектрах поглощения таких частиц появляется несколько новых особенностей.

Во-первых, по сравнению со случаем трехслойных частиц с кварцевым ядром плазмонные пики смещены в ИК область далеко от пиков поглощения в J-агрегатной оболочке ($\lambda_0 = 462.6$ нм, см. табл.1). Поведение спектра фотопоглощения в области длин волн $\lambda = 800 - 1200$ нм в первую очередь определяется возникновением во внутренней серебряной наноболочке частицы Si/Ag двух плазмонных резонансов, дипольного и квадрупольного, с пиками соответственно при $\lambda = 1010$ и 825 нм. Электромагнитная связь этих плазмонных резонансов с экситоном Френкеля является достаточно слабой, поскольку их положения весьма сильно смещены от центральной длины волны λ_0 полосы поглощения J-агрегатной оболочки частицы. Соответственно вид спектра фотопоглощения в окрестности плазмонных пиков слабо изменяется при покрытии серебряной наноболочки Si/Ag (кривая 2 на рис.16) молекулярным J-агрегатом красителя TC.

Во-вторых, в видимой области появляются новые пики фотопоглощения. Для рассматриваемой системы Si/Ag/TC это пики в окрестности $\lambda = 499$ и 469 нм. Пик при $\lambda = 499$ нм соответствует возникновению первого резонанса Ми для серебряной наноболочки с кремниевым ядром радиусом 60 нм (отметим, что для аналогичных гибридных частиц с кварцевым ядром этот резонанс возник бы при значительно большем радиусе ядра). Расположенный рядом пик трехслойной частицы при $\lambda = 469$ нм появляется в спектре в результате поглощения света внешней J-агрегатной оболочкой частицы Si/Ag/TC. Он немного смещен от центра полосы поглощения J-агрегата используемого красителя TC.

5. Заключение

Представлены результаты расчетов сечений поглощения и рассеяния света трехслойными наночастицами двух типов: частицами с металлическим ядром (Ag) и оболоч-

кой цианинового красителя (ТС) в J-агрегатном состоянии, разделенными промежуточным пассивным органическим слоем (ТМА), а также металлическими наночастицами с диэлектрическим (SiO_2) или полупроводниковым (GaN, Si) ядром, покрытые J-агрегатами различных цианиновых красителей (NK2567, ТС, ОС). Расчеты проведены в широких диапазонах геометрических параметров частиц и длин волн падающего излучения.

Отличием систем первого типа от рассмотренных ранее двухслойных частиц металл/J-агрегат [30] является введение пассивного промежуточного слоя. Установлено, что варьирование толщины этого слоя l_s , который создает пространственное разделение поверхности металлического ядра частицы и молекулярного J-агрегата красителя, приводит к существенной модификации спектров поглощения света по сравнению с изученным ранее случаем двухслойных частиц металл/J-агрегат (см. рис.3). При этом изменяется не только взаимное расположение пиков и их относительная интенсивность, но и общее количество спектральных пиков. При малых толщинах l_s пассивной диэлектрической прокладки (ТМА) изменение других геометрических параметров (радиуса металлического ядра r_1 и толщины J-агрегатной оболочки l_j) существенно влияет на спектральные свойства исследуемых систем. При больших значениях толщины промежуточного слоя l_s (т.е. при пространственном разделении активных компонентов гибридной частицы) сечения фотопоглощения и рассеяния света зависят в основном от полного размера частицы, слабо реагируя на изменение величин r_1 и l_j при постоянном внешнем радиусе. Это свидетельствует об изменении характера плазмон-экситонного взаимодействия в такого рода гибридных системах при введении дополнительного промежуточного слоя. В целом полученные результаты показывают, что введение пассивного промежуточного слоя дает дополнительный способ управления оптическими свойствами композитных наносистем. Результаты расчетов качественно воспроизводят все основные закономерности в спектрах поглощения света (см. рис.6), наблюдаемые в эксперименте, при этом расчеты дают вполне разумные количественные результаты.

Трехкомпонентные частицы второго типа, благодаря возможности варьирования в широком диапазоне спектральных свойств наночастицы и подстраивания частоты ее плазмонного резонанса к частоте максимума J-полосы поглощения внешней органической оболочки (рис.7), оказываются удобным объектом для исследования металлоорганических наносистем в режиме сильной плазмон-экситонной связи. Режим сильной связи реализуется, когда длина волны λ_0 пика поглощения J-полосы красителя становится близкой к длине волны λ_{res} пика плазмонного резонанса. В окрестности максимума J-полосы красителя ($\lambda \sim \lambda_0$) это приводит к появлению ярко выраженного спектрального минимума и двух близких по интенсивности пиков фотопоглощения гибридной частицы. Интенсивности этих пиков чувствительны к изменению геометрических параметров системы (рис.10). Установлено, что характер трансформации спектров при варьировании оптических констант внешней оболочки (например, приведенной силы осциллятора f в J-полосе красителя) существенно зависит от соотношения длин волн λ_{res} и λ_0 (рис.14). Если длина волны λ_{res} плазмонного резонанса в металлической наночастице меньше длины волны λ_0 экситонного возбуждения J-агрегатной оболочки, то при

увеличении f соответствующий плазмонный пик смещается в коротковолновую область спектра. Если же $\lambda_{\text{res}} > \lambda_0$, то этот пик поглощения гибридной частицы смещается в область больших длин волн.

Показано также, что в отличие от случая частиц $\text{SiO}_2/\text{Ag}/\text{J}$ -агрегат малого радиуса ($r_3 \lesssim 25-30$ нм), для которых сечение поглощения определяется в основном вкладом электродипольного члена, весьма существенную роль в формировании спектров поглощения гибридных наносистем радиусом $r_3 \gtrsim 50-60$ нм играют эффекты взаимодействия экситонов Френкеля как с дипольными, так и с мультипольными плазмонами (рис.12). При таких размерах частиц вклад рассеяния света в полное сечение экстинкции сначала сравнивается со вкладом фотопоглощения, а затем становится доминирующим (рис.13).

Были также исследованы оптические свойства металлических наночастиц с полупроводниковым ядром, покрытых J-агрегатами цианинового красителя. На примере композитной системы GaN/Ag/ТС установлена сильная зависимость положения спектрального пика поглощения в серебряной наночастице от ее толщины и от толщины внешней органической оболочки (рис.15). Для частиц Si/Ag/ТС с большой диэлектрической проницаемостью сердцевинки уже при относительно небольших радиусах ядра ($r_1 = 60$ нм) продемонстрировано наличие характерных особенностей в спектрах поглощения света. В коротковолновой области они связаны с возбуждением первого резонанса Ми в кремниевом ядре, который расположен вблизи полосы поглощения внешней J-агрегатной оболочки (рис.16). Кроме того, по сравнению со случаем аналогичных трехслойных частиц с кварцевым ядром дипольный и квадрупольный плазмонные пики фотопоглощения смещены в ИК область спектра

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 12-02-00713-а), проектов Минобрнауки в рамках ФЦП (соглашения № 8576 и 8396), а также программ «Фундаментальная оптическая спектроскопия и ее приложения» и «Фундаментальные аспекты физики и технологии полупроводниковых лазеров как основных элементов фотоники и квантовой электроники» Отделения физических наук РАН.

- Zheludev N.I., Prosvirnin S.L., Papisimakis N., Fedotov V.A. *Nat. Photonics*, **2**, 351 (2008).
- Проценко И.И. *УФН*, **182**, 1116 (2012).
- Yannopapas V., Psarobas I.E. *J. Opt.*, **14**, 035101 (2012).
- Zhang Y.Q., Cao X.A. *Appl. Phys. Lett.*, **97**, 253115 (2010).
- Вашенко А.А., Лебедев В.С., Витухновский А.Г., Васильев Р.Б., Саматов И.Г. *Письма в ЖЭТФ*, **96**, 118 (2012).
- Yan R., Gargas D., Yang P. *Nat. Photonics*, **3**, 569 (2009).
- Agrawal A., Susut C., McMorran B., Stafford G., Lezec H., Talin A.A. *Nano Lett.*, **11**, 2774 (2011).
- Atwater H.A., Polman A. *Nat. Mater.*, **9**, 205 (2010).
- Barnes W. *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.*, **8**, S87 (2006).
- Kuznetsova T.I., Lebedev V.S. *Phys. Rev. E*, **78**, 016607 (2008).
- Кузнецова Т.И., Лебедев В.С. *Письма в ЖЭТФ*, **79**, 70 (2004).
- Kuznetsova T.I., Lebedev V.S. *Phys. Rev. B*, **70**, 035107 (2004).
- Ohtsu M. (Ed.) *Progress in Nano-Electro-Optics V: Nanophotonic Fabrications, Devices, Systems, and Their Theoretical Bases* (Berlin-Heidelberg-New York: Springer-Verlag, 2011).
- Watanabe K., Menzel D., Nilius N., Freund H.-J. *Chem. Rev.*, **106**, 4301 (2006).
- Bellessa J., Bonnand C., Plenet J.C. *Phys. Rev. Lett.*, **93**, 036404 (2004).
- Bonnand C., Bellessa J., Plenet J.C. *J. Non-Cryst. Solids*, **352**, 1683 (2006).
- Symonds C., Bonnand C., Plenet J.C., Bréhier A., Parashkov R., Laurent J.S., Deleporte E., Bellessa J. *New J. Phys.*, **10**, 065017 (2008).

18. Cade N.I., Ritman-Meer T., Richards D. *Phys. Rev. B*, **79**, 241404 (2009).
19. Kometani N., Tsubonishi M., Fujita T., Asami K., Yonezawa Y. *Langmuir*, **17**, 578 (2001).
20. Sato T., Tsugawa F., Tomita T., Kawasaki M. *Chem. Lett.*, **30**, 402 (2001).
21. Hranisavljevic J., Dimitrijevic N.M., Wurtz G.A., Wiederrecht G.P. *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 4536 (2002).
22. Wurtz G.A., Hranisavljevic J., Wiederrecht G.P. *J. Microsc.*, **210**, 340 (2003).
23. Wiederrecht G.P., Wurtz G.A., Hranisavljevic J. *Nano Lett.*, **4**, 2121 (2004).
24. Wiederrecht G.P., Wurtz G.A., Bouhelier A. *Chem. Phys. Lett.*, **461**, 171 (2008).
25. Zhang J., Lakowicz J.R. *J. Phys. Chem. B*, **109**, 8701 (2005).
26. Uwada T., Toyota R., Masuhara H., Asahi T. *J. Phys. Chem. C*, **111**, 1549 (2007).
27. Lebedev V.S., Vitukhnovsky A.G., Yoshida A., Kometani N., Yonezawa Y. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, **326**, 204 (2008).
28. Лебедев В.С., Медведев А.С., Васильев Д.Н., Чубич Д.А., Витухновский А.Г. *Квантовая электроника*, **40**, 246 (2010).
29. Медведев А.С., Лебедев В.С. *Кр. сообщ. физ. ФИАН*, № 6, 23 (2010).
30. Лебедев В.С., Медведев А.С. *Квантовая электроника*, **42**, 701 (2012).
31. Yoshida A., Yonezawa Y., Kometani N. *Langmuir*, **25**, 6683 (2009).
32. Yoshida A., Kometani N. *J. Phys. Chem. C*, **114**, 2867 (2010).
33. Wurtz G.A., Evans P.R., Hendren W., Atkinson R., Dickson W., Pollard R.J., Zayats A.V., Harrison W., Bower C. *Nano Lett.*, **7**, 1297 (2007).
34. Yoshida A., Uchida N., Kometani N. *Langmuir*, **25**, 11802 (2009).
35. Шапиро Б.И., Кольцова Е.С., Витухновский А.Г., Чубич Д.А., Толмачев А.И., Сломинский Ю.Л. *Российские нанотехнологии*, **6**, 83 (2011).
36. Fofang N.T., Park T.-H., Neumann O., Mirin N.A., Nordlander P., Halas N. *Nano Lett.*, **8**, 3481 (2008).
37. Manjavacas A., García de Abajo F.J., Nordlander P. *Nano Lett.*, **11**, 2318 (2011).
38. Walker B.J., Bulović V., Bawendi M.G. *Nano Lett.*, **10**, 3995 (2010).
39. Akselrod G.M., Walker B.J., Tisdale W.A., Bawendi M.G., Bulović V. *ACS Nano*, **6**, 467 (2012).
40. Atwater H.A., Polman A. *Nat. Mater.*, **9**, 205 (2010).
41. Del Puerto E., Domingo C., Sanchez-Cortes S., García-Ramos J.V., Aroca R.F. *J. Phys. Chem. C*, **115**, 16838 (2011).
42. Tanaka T., Totoki Y., Fujiki A., Zettsu N., Miyake Y., Akai-Kasaya M., Saito A., Ogawa T., Kuwahara Y. *Appl. Phys. Express*, **4**, 032105 (2011).
43. Oldenburg S.J., Averitt R.D., Westcott S.L., Halas N.J. *Chem. Phys. Lett.*, **288**, 243 (1998).
44. Prodan E., Radloff C., Halas N.J., Nordlander P. *Science*, **302**, 419 (2003).
45. Brangersma M.L., Kik P.G. (Eds) *Surface Plasmon Nanophotonics* (Berlin–Heidelberg–New York: Springer-Verlag, 2007).
46. Penninkhof J.J., Moroz A., van Blaaderen A., Polman A. *J. Phys. Chem. C*, **112**, 4146 (2008).
47. Chau Y.-F., Jiang Z.-H., Li H.-Y., Lin G.-M., Wu F.-L., Lin W.-H. *Prog. Electromagn. Res. B*, **28**, 183 (2011).
48. Cole J.R., Halas N.J. *Appl. Phys. Lett.*, **89**, 153120 (2006).
49. Nithyapriya M., Chellaram C. *Indian J. Innovations Dev.*, **1**, 43 (2012).
50. Mie G. *Ann. Phys. (Leipzig)*, **25**, 377 (1908).
51. Bohren C.F., Huffman D.R. *Absorption and Scattering of Light by Small Particles* (New York: Wiley, 1983).
52. Aden A.L., Kerker M. *J. Appl. Phys.*, **22**, 1242 (1951).
53. Güttler A. *Ann. Phys. (Leipzig)*, **11**, 65 (1952).
54. Bhandari R. *Appl. Opt.*, **24**, 1960 (1985).
55. Wu Z.C., Wang Y.P. *Radio Sci.*, **26**, 1393 (1991).
56. Sinzig J., Quinten M. *Appl. Phys. A*, **58**, 157 (1994).
57. Alù A., Engheta N. *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.*, **10**, 093002 (2008).
58. Хлебцов Н.Г. *Квантовая электроника*, **38**, 504 (2008).
59. Qiu W., DeLacy B.G., Johnson S.G., Joannopoulos J.D., Soljačić M. *Opt. Express*, **20**, 18494 (2012).
60. Quinten M. *Optical Properties of Nanoparticle Systems: Mie and beyond* (Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2011).
61. Scaife B.K.P. *Principles of Dielectrics* (Oxford: Oxford Science Publ., 1998).
62. Kreibitz U., Vollmer M. *Optical Properties of Metal Clusters* (Berlin: Springer, 1995).
63. Moroz A. *J. Phys. Chem. C*, **112**, 10641 (2008).
64. Khlebtsov B.N., Khlebtsov N.G. *J. Biomed. Opt.*, **11**, 44002 (2006).
65. Khlebtsov N.G. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, **123**, 184 (2013).
66. Kaye G.W.C., Laby T.H. *Tables of Physical and Chemical Constants and Some Mathematical Functions* (Harlow, Essex: Longman, 1995).
67. Aspnes D.E., Studna A.A. *Phys. Rev. B*, **27**, 985 (1983).
68. Forouhi A.R., Bloomer I. *Phys. Rev. B*, **38**, 1865 (1988).