

УДК 535.015

ЭФФЕКТЫ БЛИЖНЕПОЛЬНОЙ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОЙ СВЯЗИ В ДИМЕРАХ ТРЕХСЛОЙНЫХ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ С ВНЕШНЕЙ ОБОЛОЧКОЙ ИЗ КРАСИТЕЛЯ В J-АГРЕГАТНОМ СОСТОЯНИИ

А. Д. Кондорский, А. В. Мекшун

Выполнены численные расчеты спектров поглощения света парами близкорасположенных трехслойных наночастиц, состоящих из серебряного ядра, внешней J-агрегатной оболочки цианинового красителя и промежуточного органического слоя между ними. Продемонстрировано влияние толщины промежуточного слоя на установление режима сильной плазмон-экситонной связи и возникновение эффекта репликации спектральных полос в оптических спектрах таких димеров. Показано, что изменение толщины этого слоя приводит к значительным относительным изменениям интенсивностей и длин волн плекситонных реплик плазмонных резонансов.

Ключевые слова: спектры поглощения света, J-агрегаты, экситоны, плазмоны, плазмон—экситонная связь.

Введение. В формировании уникальных оптических свойств композитных наносистем, состоящих из металлических наночастиц, покрытых слоями J-агрегатов органических красителей, ключевую роль играют так называемые “плекситонные” (плазмон-экситонные) эффекты [1, 2]. Эти эффекты возникают в результате электромагнитной связи экситонов Френкеля в молекулярных агрегатах органической подсистемы с локализованными плазмонами в металлической подсистеме. По мере усиления электромагнитной связи экситонов с плазмонами формируются новые гибридные состояния всей системы. Плекситонные эффекты изучались для случаев двухслойных [3–6] и трехслойных [7–11] наночастиц сферической, стержнеобразной и более сложных форм.

ФИАН, 119991 Россия, Москва, Ленинский пр-т, 53; e-mail: kondorskiy@lebedev.ru.

Необычным эффектом, проявляющимся при установлении режима сильной плазмон-экситонной связи является репликация спектральных полос в оптических спектрах двухслойных плекситонных димеров [12, 13]. Эффект заключается в появлении удвоенного числа спектральных полос (по сравнению со случаем чисто плазмонного димера) и узких пиков, связанных с резонансами J -агрегатной оболочки. Плекситонные полосы можно разделить на две группы: “оригинальные” полосы, точно воспроизводящие плазмонные пики, и их “реплики”, взаимное расположение и распределение интенсивности которых подобно аналогичным характеристикам “оригинальных” полос. Явление было объяснено на основе модели эффективного гамильтониана, описывающего сильную связь между квазивыврожденными экситонными модами в органических оболочках и множественными плазмонными модами в серебряных ядрах.

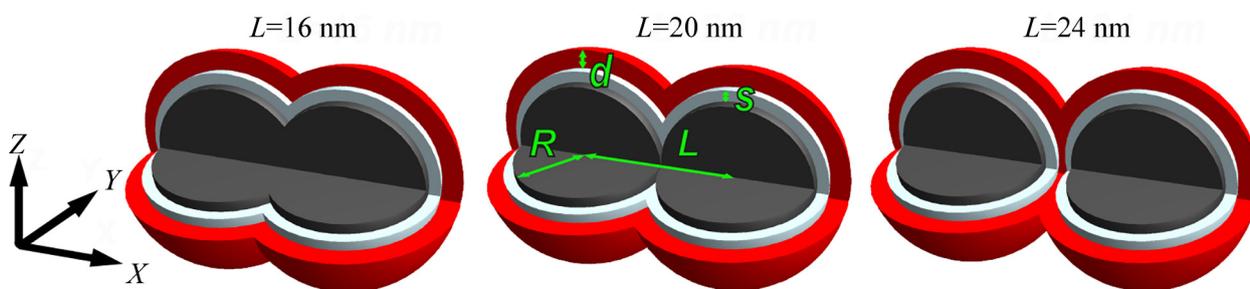


Рис. 1: Схематическое изображение исследуемых димеров, состоящих из двух близко расположенных трехслойных наночастиц с серебряным ядром с радиусом R , промежуточным органическим слоем ТМА толщиной s , и J -агрегатной оболочкой красителя TDBC толщиной d . L – расстояние между центрами наночастиц.

Цель работы и методика расчетов. В настоящей работе рассмотрен трехслойный димер Ag/ТМА/TDBC (см. рис. 1), состоящий из пары наночастиц с серебряным ядром, покрытых промежуточным органическим слоем ТМА (N,N,N-триметил-(11-меркаптоундецил) аммоний хлорида), и J -агрегатной оболочкой красителя TDBC (5,5',6,6'-тетрахлор-1-1'-диэтил-3,3'-ди(4-сульфобутил)-бензимидазолкарбоцианин) [7–11]. Слой ТМА выполняет роль пассивной диэлектрической прокладки между двумя активными слоями наночастиц. Спектр плекситонных димеров формируется за счет электромагнитного взаимодействия не только между плазмонами и экситонами, возбужденными в каждой наночастице по отдельности, но и за счет взаимодействий между возбуждениями в соседних частицах: плазмонами ядер, экситонами оболочек и взаимодействия плазмона ядра одной частицы с экситоном оболочки другой

частицы. Варьирование толщины пассивной диэлектрической прокладки, как и расстояния между частицами, позволяет изменять силы взаимодействия между ядром и оболочкой каждой отдельной наночастицы, но не между ядрами и оболочками разных наночастиц.

Целью данной работы является проведение численных расчетов сечений поглощения описанного трехслойного димера и сравнительный анализ изменения этих спектров при увеличении не только расстояния между частицами L , но и толщины промежуточного пассивного слоя s (см. рис. 1). Используемый нами способ расчета сечений поглощения описан в работах [10, 12, 13]. Предполагалось, что материалы промежуточного органического слоя ТМА и внешней оболочки J -агрегата ТДВС оптически изотропны. Величина диэлектрической проницаемости ТМА взята равной $\varepsilon_{\text{ТМА}} = 2.4$ [11]. При описании диэлектрической функции J -агрегата использовалась формула Лоренца для ангармонического осциллятора с параметрами [11–13]: центр спектральной полосы $\lambda_J = 587.6$ нм (энергия фотона 2.11 эВ), ширина полосы $\gamma_J = 0.03$ эВ, приведенная сила осциллятора перехода $f_J = 0.41$, значение диэлектрической проницаемости вдали от центра полосы поглощения $\varepsilon_\infty = 2.56$. Предполагалось, что наночастицы расположены на подложке и естественно поляризованный свет падает нормально к её поверхности. Величина сечения поглощения света определялась как среднее между значениями, полученными для случаев поляризации излучения вдоль оси X , и вдоль оси Y . Для упрощения расчетов использовалось приближение эффективной диэлектрической проницаемости окружающей среды [12–14]. Эта величина представляет собой усредненное значение диэлектрических проницаемостей подложки и окружающей среды. В наших расчетах она взята равной $\varepsilon_h = 1.78$.

Результаты расчетов и обсуждение. На рис. 2 и 3 приведены результаты расчетов сечений поглощения для трехслойных димеров Ag/ТМА/ТДВС с различными расстояниями между центрами серебряных наночастиц и толщинами промежуточного пассивного слоя ТМА. Спектры димеров с толщиной слоя ТМА s , меньше 2 нм демонстрируют проявление в той или иной степени эффекта репликации спектральных полос. Наилучшим образом он проявляется при отсутствии промежуточного слоя ТМА.

Спектральные плекситонные полосы поглощения можно разделить на две группы: “оригинальные” полосы o_i , точно воспроизводящие плазмонные пики p_i , и их “реплики” r_i , повторяющие взаимное расположение и относительные интенсивности соответствующих “оригинальных” полос. В спектрах поглощения имеются также узкие спектральные

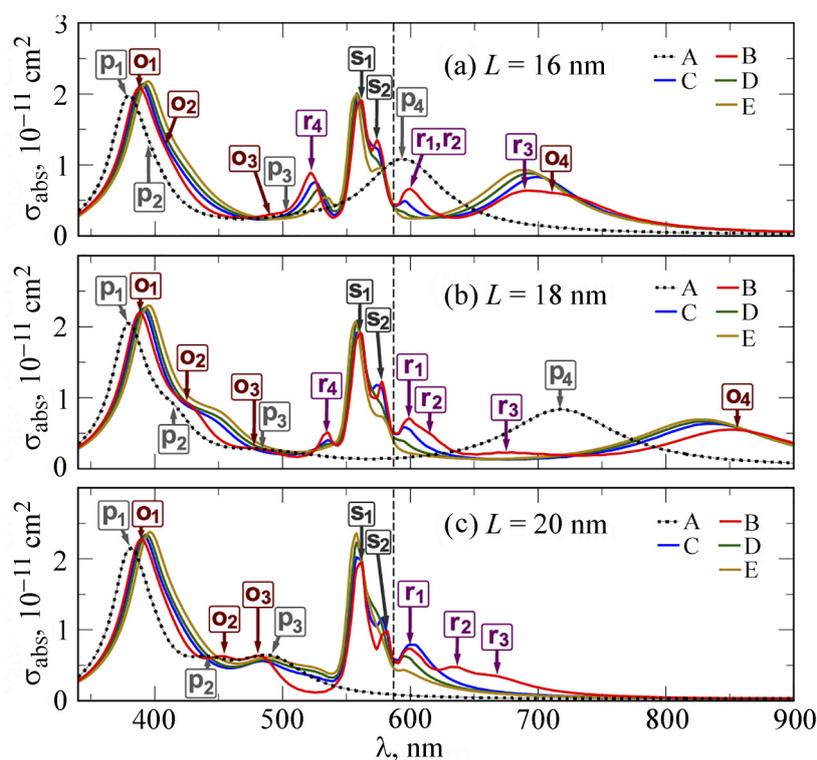


Рис. 2: Сечения поглощения света трехслойными димерами $Ag/TMA/TDBC$ с различными расстояниями между центрами серебряных наночастиц, $L = 16$ нм (верхний рис. 2(a)), $L = 18$ нм (средний рис. 2(b)), и $L = 20$ нм (нижний рис. 2(c)). Черные кривые с квадратами (A) – спектры димеров без покрытий. Красные кривые (B) – спектры димеров $Ag/TDBC$ без промежуточного слоя TMA. Синие (C), зеленые (D) и желтые (E) кривые – спектры $Ag/TMA/TDBC$ с толщинами слоя TMA, $s = 0.5$ нм, 1 нм и 2 нм, соответственно. Вертикальный пунктир показывает длину волны максимума поглощения J -агрегата TDBC (587.6 нм). Стрелками указаны положения максимумов поглощения: r_i – плазмонные резонансы димеров без покрытий с номером i ; o_i и r_i – соответствующие плекситонные резонансы $Ag/TDBC$, идентифицируемые как “оригинал” и “реплика”, соответственно. s_i – максимумы поглощения $Ag/TDBC$, соответствующие резонансам оболочки J -агрегата TDBC.

пики s_i , которые следует отнести к резонансам в J -агрегатной оболочке гибридного димера.

Как видно из рис. 2 и 3, увеличение толщины промежуточного пассивного слоя TMA оказывает наиболее существенное влияние на полосы поглощения, идентифицированные как плекситонные реплики плазмонных резонансов r_i . Для всех значений рассто-

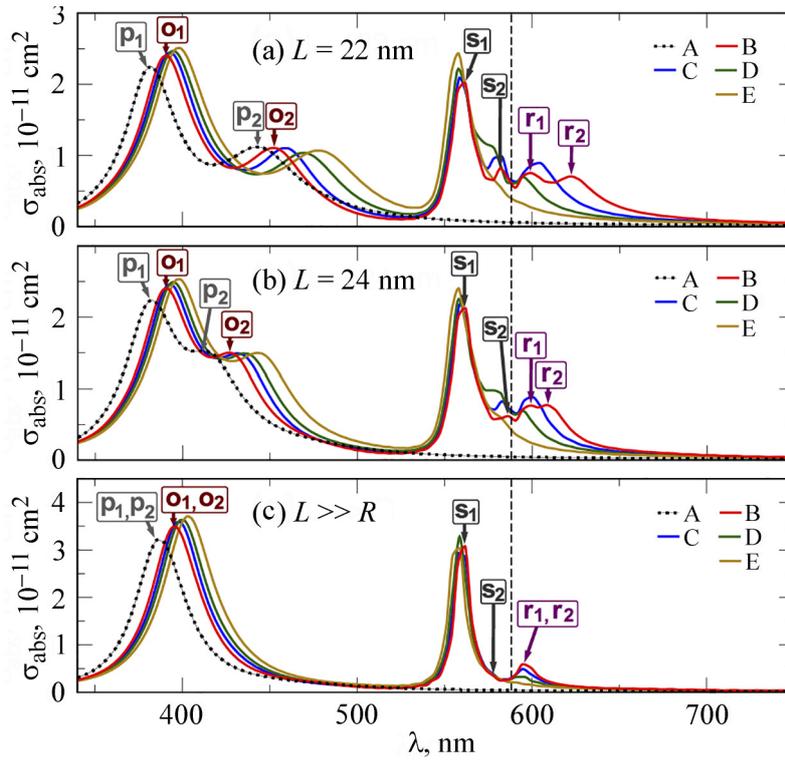


Рис. 3: Аналогично рис. 2 для расстояний между центрами серебряных наночастиц $L = 22$ нм (верхний рис. 3(a)), $L = 24$ нм (средний рис. 3(b)), и $L \gg R$ (нижний рис. 3(c)).

ний между центрами наночастиц L , увеличение толщины слоя ТМА s , приводит к быстрому относительному падению интенсивности пиков “реплик” и их спектральному сдвигу в сторону длины волны максимума поглощения J -агрегата ТДВС (587.6 нм). При этом относительные параметры спектральных полос “оригиналов” меняются слабо. Более того, плекситонные “реплики” фактически исчезают при толщине слоя ТМА $s \gtrsim 2$ нм, что подтверждает правильность предложенной классификации спектральных полос в терминах плекситонных “оригиналов” и “реплик” плазмонных резонансов.

Описание эффекта репликации спектральных полос в рамках модели эффективно-го гамильтониана, предложенной в [13], позволяет сделать вывод о зависимости силы взаимодействия между плазмонами и экситонами от толщины слоя ТМА s . Величина этой силы определяется энергией плазмон-экситонного взаимодействия V . Спектральное расстояние между максимумами поглощения плекситонных линий и положением максимума поглощения J -агрегата монотонно растет с увеличением V [1, 2]. Сдвиги полос поглощения и “оригиналов”, и “реплик” ближе к длине волны поглощения J -

агрегата TDVC, происходящие по мере увеличения толщины s , говорят о существенном уменьшении величины энергии плазмон-экситонного взаимодействия. Данное наблюдение наглядно подтверждает выводы работ [12, 13] о природе эффекта репликации спектральных полос, как проявления сильной плазмон-экситонной связи.

Описанные зависимости согласуются с выводами исследований одиночных трехслойных металлоорганических наноструктур [7–9] о том, что увеличение промежуточного пассивного слоя толщины приводит к уменьшению силы плазмон-экситонной связи между ядром и внешней оболочкой. При этом важно отметить, что спектральные сдвиги и падение интенсивности реплик происходят без существенного изменения их взаимного расположения и относительных интенсивностей, что наиболее наглядно видно при сравнении кривых В и С на рис. 2. Это позволяет сделать вывод о том, что толщина промежуточного органического слоя влияет на величину электромагнитной связи между всей плазмонной и всей экситонной подсистемами димера, а не на плазмон-экситонное взаимодействие внутри каждой частицы по отдельности.

Выводы. Результаты проведенных расчетов показывают, что увеличение толщины пассивной диэлектрической прокладки в трехслойных димерах металл/диэлектрик/ J -агрегат органического красителя приводит к уменьшению электромагнитной связи между всей плазмонной и всей экситонной подсистемами димера. Изменение толщины пассивной диэлектрической прокладки позволяет наглядно продемонстрировать, что эффект репликации спектральных полос в металлоорганических наноструктурах является проявлением сильной плазмон-экситонной связи. Результаты расчетов подтверждают обоснованность предложенной ранее классификации спектральных полос в спектрах указанных наносистем в терминах плекситонных “оригиналов” и “реплик” плазмонных резонансов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 19-79-30086).

Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] P. Törmä, W. L. Barnes, Rep. Prog. Phys. **78**(1), 013901 (2015). <https://doi.org/10.1088/0034-4885/78/1/013901>.
- [2] E. Cao, W. Lin, M. Sun, et al., Nanophotonics **7**(1), 145 (2018). <https://doi.org/10.1515/nanoph-2017-0059>.
- [3] G. P. Wiederrecht, G. A. Wurtz, J. Hranisavljevic, Nano Lett. **4**(11), 2121 (2004). <https://doi.org/10.1021/nl0488228>.

- [4] A. D. Kondorskiy, K. S. Kislov, N. T. Lam, et al., *J. Russ. Laser. Res.* **36**(2), 175 (2015). <https://doi.org/10.1007/s10946-015-9491-2>.
- [5] Н. Т. Лам, А. Д. Кондорский, В. С. Лебедев, *Краткие сообщения по физике ФИАН* **46**(12), 34 (2019). <https://doi.org/10.3103/S1068335619120066>.
- [6] С. С. Моритака, А. В. Мекшун, В. С. Лебедев и др., *Краткие сообщения по физике ФИАН* **47**(9), 41 (2020). <https://doi.org/10.3103/S1068335620090043>.
- [7] T. Uwada, R. Toyota, H. Masuhara, et al., *J. Phys. Chem. C* **111**(4), 1549 (2007). <https://doi.org/10.1021/jp067565n>.
- [8] A. Yoshida, N. Komatani, *J. Phys. Chem. C* **114**(7), 2867 (2010). <https://doi.org/10.1021/jp9081454>.
- [9] В. С. Лебедев, А. С. Медведев, *Квантовая электроника* **43**(11), 1065 (2013). <https://doi.org/10.1070/QE2013v043n11ABEH015180>.
- [10] Б. И. Шапиро, Е. С. Тышкунуова, А. Д. Кондорский, В. С. Лебедев, *Квантовая электроника* **45**(12), 1153 (2015). <https://doi.org/10.1070/QE2015v045n12ABEH015869>.
- [11] A. D. Kondorskiy, S. S. Moritaka, V. S. Lebedev, *Opt. Express.* **30**(3), 4600 (2022). <https://doi.org/10.1364/oe.446184>.
- [12] А. Д. Кондорский, В. С. Лебедев, *Квантовая электроника* **48**(11), 1035 (2018). <https://doi.org/10.1070/QEL16777>.
- [13] A. D. Kondorskiy, V. S. Lebedev, *Opt. Express* **27**, 11783 (2019). <https://doi.org/10.1364/OE.27.011783>.
- [14] X. Niu, X. Hu, C. Lu, et al., *Nanophotonics* **9**, 4609 (2020). <https://doi.org/10.1515/nanoph-2020-0420>.

Поступила в редакцию 31 августа 2022 г.

После доработки 4 сентября 2022 г.

Принята к публикации 5 сентября 2022 г.