

УДК 535.015:535.343.9

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ПОГЛОЩЕНИЯ И РАССЕЯНИЯ СВЕТА МЕТАЛЛИЧЕСКИМИ НАНОЧАСТИЦАМИ, ПОКРЫТЫМИ J-АГРЕГАТОМ ОРГАНИЧЕСКОГО КРАСИТЕЛЯ

А. С. Медведев¹, В. С. Лебедев^{2,1}

Приведены результаты теоретического исследования оптических свойств композитных наночастиц, состоящих из металлического ядра (Ag, Au, Cu, Al, Ni, Cr) и J-агрегатной оболочки органического красителя. Расчеты коэффициентов экстинкции, поглощения и рассеяния света такими наночастицами в коллоидных растворах выполнены в рамках модели, которая основана на теории Ми, модифицированной с учетом размерных явлений и дополненной расчетами комплексных диэлектрических функций металлического ядра и J-агрегатной оболочки. Модель успешно объясняет наблюдаемые закономерности в спектрах поглощения и рассеяния света гибридными наночастицами, связанные с плазмонным резонансом в металлическом ядре и с электронным возбуждением J-агрегата. Показана существенная зависимость результатов от геометрических параметров наночастиц и от диэлектрических констант материалов ядра и оболочки. Обсуждаются способы управления эффектами плазмон-экситонного взаимодействия в системе и оптическими свойствами композитных материалов, созданных на основе исследуемых наночастиц.

Ключевые слова: композитные наночастицы, поглощение и рассеяние света, J-агрегаты.

¹ Московский физико-технический институт (Государственный университет), Институтский пер. 9, Долгопрудный, Московская область, 141700.

² Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Ленинский проспект 53, Москва, 119991; e-mail: primefc@gmail.com

Интерес к изучению оптических явлений в наноструктурах связан с интенсивным развитием нанооптики и определяется потребностями в создании и изучении новых материалов для фотонных и оптоэлектронных устройств. Перспективы в развитии этого направления имеют гибридные материалы, созданные на основе металлических наночастиц, покрытых тонким слоем органического красителя в J-агрегатном состоянии. Такие структуры, представляют, в частности, интерес для эффективного переноса ближнепольного оптического возбуждения. Уникальность таких наночастиц состоит в том, что в них существенным образом проявляются резонансные эффекты взаимодействия локализованных в металлическом ядре плазмонов с Френкелевским экситоном J-агрегатной оболочки, а также в возможности управления их спектральными и нелинейно-оптическими свойствами, зависящими от их геометрических параметров и материалов. Композитные наночастицы диаметром ≈ 10 нм, состоящие из ядра благородного металла (Ag, Au) и J-агрегатной оболочки цианинового красителя, были синтезированы в ряде работ [1–3]. Объяснение полученных в этих работах спектральных закономерностей, связанных с плазмонным резонансом в ядре и с электронным возбуждением J-агрегата, было дано в [4] в рамках модели, основанной на теории поглощения света малыми частицами и на расчетах поляризуемости системы двух концентрических сфер. Спектры рассеяния света двухкомпонентными наночастицами (Au/J-агрегат) радиусом ≈ 25 –75 нм исследовались в [5].

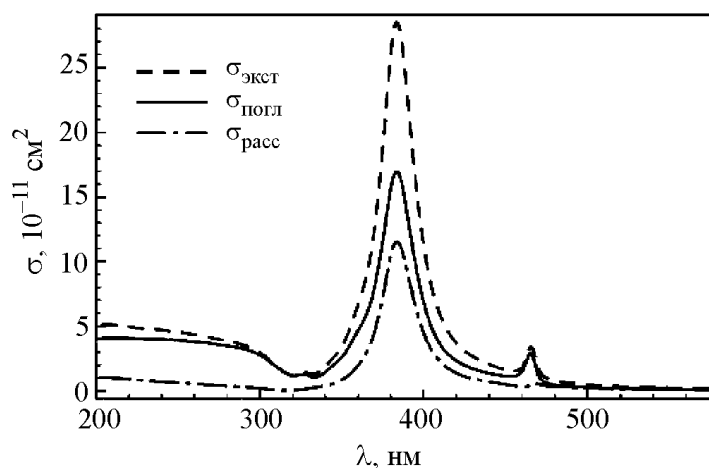


Рис. 1: Сечения поглощения, рассеяния и экстинкции для частиц с серебряным ядром радиусом 25 нм и оболочкой из J-агрегата цианинового красителя толщиной 1 нм.

Задача данной работы состоит в проведении расчетов спектров поглощения, рассеяния и экстинкции в широком диапазоне геометрических параметров двухкомпонент-

ных наночастиц ($r_n \approx 3 - 100$ нм, толщина оболочки $l \approx 1 - 5$ нм). Моделирование их спектральных характеристик выполнено для различных материалов ядра (Ag, Au, Cu, Al, Ni, Cr) и для J-агрегатов органических красителей с пиками поглощения, расположенными в различных областях видимого диапазона. Наряду с этим проведено исследование оптических свойств трехкомпонентных наночастиц, состоящих из металлического ядра, J-агрегатной оболочки красителя и промежуточного пассивного слоя между ними (созданного для уменьшения скорости тушения люминесценции оболочки красителя из-за взаимодействия с ядром). Проведенные расчеты коэффициентов экстинкции, поглощения и рассеяния света гибридными наночастицами в коллоидных растворах основаны на теории Ми, модифицированной с учетом размерных явлений и дополненной расчетами комплексных диэлектрических функций ядра и оболочки. Учет размерного эффекта проведен путем замены частоты рассеяния свободного электрона в “объемном” металле на соответствующую величину, учитывающую рассеяние электронов на границе металлической наночастицы в случае, когда ее размер становится меньше длины свободного электрона в массивном образце.

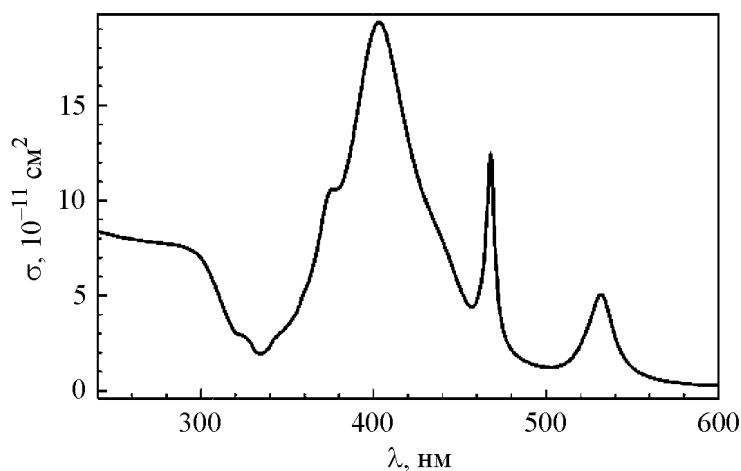


Рис. 2: Сечение поглощения трехслойных частиц с серебряным ядром радиусом 30 нм и J-агрегатной оболочкой толщиной 5 нм, разделенных слоем кварца толщиной 5 нм.

На рис. 1 в качестве примера приведены результаты расчетов спектральных зависимостей сечений поглощения, рассеяния и экстинкции от длины световой волны для гибридных частиц с серебряным ядром $r_n = 20$ нм и J-агрегатной оболочкой цианинового красителя толщиной 1 нм. Видно, что для полученных спектров характерно наличие двух пиков, связанных с плазмонным резонансом в ядре и с электронным

возбуждением J-агрегата. Из сравнения аналогичных расчетов с имеющимися экспериментальными данными для гибридных частиц Ag/J-агрегат и Au/J-агрегат с радиусом $\sim 5\text{-}10$ нм следует, что теория успешно воспроизводит основные закономерности в спектрах исследуемых наноструктур.

При переходе к металлоорганическим частицам с промежуточным пассивным слоем между металлическим ядром и J-агрегатной оболочкой поведение сечения в зависимости от длины волны заметно изменяется (рис. 2). Это проявляется в существенном изменении распределения интенсивности по спектру. Полученный результат свидетельствует, таким образом, об изменении характера плазмон-экситонного взаимодействия в системе при наличии промежуточного пассивного слоя между металлом и красителем.

Проведенные расчеты показывают также, что спектральные характеристики металлоорганических наночастиц сильно зависят от их геометрических параметров, в том числе от полного радиуса частицы и от соотношения размеров ядра и оболочки (рис. 3). Изменение оптических констант материала ядра дополнительно приводит к существенному изменению спектров поглощения и рассеяния. Это открывает возможность управления эффектами плазмон-экситонного взаимодействия и оптическими характеристиками композитных материалов (в том числе однослойных и многослойных пленок), созданных на основе исследуемых металлоорганических наночастиц.

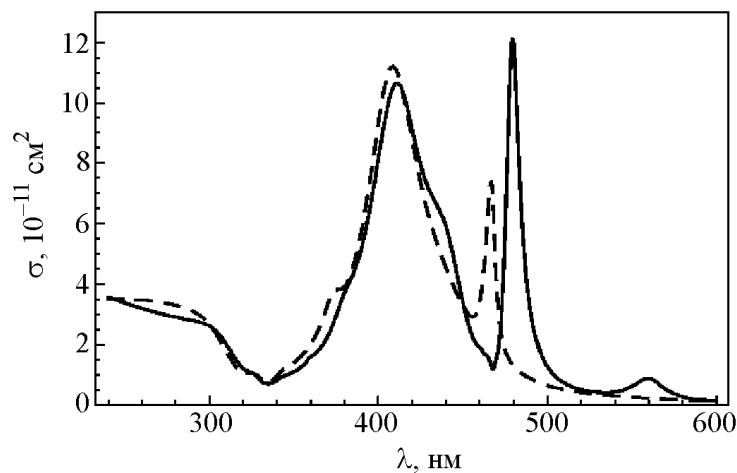


Рис. 3: Сечение поглощения частиц с серебряным ядром радиусом 20 нм и J-агрегатной оболочкой толщиной 5 нм (сплошная кривая); сечение поглощения частиц с серебряным ядром радиусом 24 нм и J-агрегатной оболочкой толщиной 1 нм (штриховая кривая).

Исследования выполнены при финансовой поддержке программ “Фундаментальная оптическая спектроскопия и ее приложения” и “Физические и технологические исследования полупроводниковых лазеров, направленные на достижение предельных параметров” Отделения физических наук РАН, проектов РФФИ (№№ 09-02-01024, 07-02-00656), РНПВШ (проект № 2.1.1/4294) и проекта ФЦП “Научные и научно-педагогические кадры инновационной России” (государственный контракт № 02.740.11.0447).

Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] N. Kometani, M. Tsubonishi, T. Fujita, et al., *Langmuir* **17**, 578 (2001).
- [2] J. Hranisavljevic, N. M. Dimitrijevic, G. A. Wurtz, G. P. Wiederrecht, *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 4536 (2002).
- [3] G. A. Wurtz, J. Hranisavljevic, G. P. Wiederrecht, *J. Microsc.* **210**, 340 (2003).
- [4] V. S. Lebedev, A. G. Vitukhnovsky, A. Yoshida, et al., *Colloids and Surfaces A: Physicochem. and Eng. Aspects* **326**, 204 (2008).
- [5] T. Uwada, R. Toyota, H. Mashuhara, T. Asahi, *J. Phys. Chem. C* **111**, 1549 (2007).

По материалам 3 Всероссийской молодежной школы-семинара “Инновационные аспекты фундаментальных исследований по актуальным проблемам физики”, Москва, ФИАН, октябрь 2009 г.

Поступила в редакцию 20 мая 2010 г.