

ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА

В. Г. Яржемский^{1,3,6}, М. А. Казарян^{2,4,6}, Э. Н. Муравьев^{5,6}

На основании неэмпирического расчета кластера Au_{32} установлено, что при возбуждении наночастиц золота фотонами с энергией, превышающей минимальную энергетическую щель между занятыми и вакантными состояниями, возникают возбужденные состояния, из которых возможен только квадрупольный переход в основное состояние. Обсуждается возможная роль таких переходов в генерации наноразмерного лазера, получившего название спазер.

Ключевые слова: нанолазер, нанокластер золота, электронные орбитали.

Лазерная генерация (длина волны 531 нм) на наночастицах золота, покрытых слоем соединений кремния с добавлением красителей [1], была связана с плазмонными эффектами. Согласно предположению [2], генерация стимулированного излучения может происходить за счет энергии поверхностных плазмонов (колебаний свободных электронов в наночастице) [2], что было подтверждено расчетом с использованием параметров из работы [3], которые соответствуют металлическим Ag и Au [4]. Теоретический анализ числовых результатов [3], сделанный в [5], дал чрезвычайно высокую величину мнимой части волнового вектора плазмона, что соответствует очень малой величине усиления. Предполагается, что в пространстве наносферы вероятности радиационных переходов и пропорциональные им показатели усиления сильно увеличены [6]. Генерацию в нанолазере описывают в рамках четырехуровневой модели [7], в которой энергия накачки ω_{14}

¹ Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова Российской академии наук, 119991, Москва, Ленинский пр-т, 31.

² ФИАН, 119991, Москва, Ленинский пр-т, 53; e-mail: kazar@sci.lebedev.ru.

³ Московский физико-технический институт, 141700, Московская область, г. Долгопрудный, Институтский переулок, 9.

⁴ Национальная Академия наук Республики Армения, Ереван, Армения.

⁵ ОАО Научно-исследовательский институт технического стекла, 117218, Москва, ул. Кржижановского, 29.

⁶ Академия инженерных наук РФ.

больше энергии рабочего перехода ω_{32} . Предполагается, что переход $3 \rightarrow 2$ оптически запрещен. В настоящей работе на основе расчета электронного строения нанокластера золота показано, что такая накачка возможна за счет переходов между электронными орбиталями наночастицы. Наночастицы золота нельзя рассматривать в рамках теории металлов без учета их размеров. Известно, что экспериментальная ширина щели в Au_{20} равна 1.77 эВ [8], а теоретические расчеты для Au_{32} и Au_{72} дают значения 1.60 и 0.72 эВ [9, 10, 11] соответственно. Отметим, что согласно данным рентгеновской дифракции [12] среди наночастиц золота диаметром 3 нм присутствуют 37.1% икосаэдрических частиц и 61.8% кубических, которые можно считать фазой, переходной к металлической. Это означает, что применимость параметров чистых металлов для наночастиц не является вполне обоснованной.

Структура и электронное строение нанокластера Au_{32} рассчитывались в приближении B3LYP/LANL2DZ. В этом приближении, как и в приближении MP2/def2-TZVP [9], было получено, что нанокластер Au_{32} , имеет форму правильного икосаэдра. Атомы Au находятся на осях симметрии 3 и 5 порядков. Эта структура состоит из правильных шестиугольников со стороной 2.837 Å и правильных пятиугольников со стороной 2.921 Å. Энергетическая щель между верхним занятым и нижним вакантным состояниями, полученная в указанном приближении, составляет 2.3 эВ, что несколько больше, чем величина 1.60 эВ, полученная в приближении MP2/def2-TZVP [9]. Теоретические плотности состояний приведены на рис. 1. Плотности атомных s -, p - и d -состояний рассчитывались как суммы квадратов коэффициентов при атомных s -, p - и d -орбиталях, входящих в молекулярные орбитали. Такой подход не учитывает заселенность перекрывания и несколько завышает плотности возбужденных состояний, но не нарушает полученных качественных выводов. Верхние занятые орбитали состоят из s -состояний ($6s$ -атомные орбитали) с небольшой примесью d -состояний ($5d_{5/2}$ -атомные орбитали), что согласуется с экспериментальными результатами для металлического золота [13]. Нижние возбужденные орбитали также состоят в основном из s -состояний ($6s$ - и $7s$ -атомные орбитали) с примесью как d -состояний ($5d$ - или $6d$ -атомные орбитали), так и небольшой примесью p -состояний ($6p$ -атомные орбитали). На расстоянии 1.5–2 эВ от нижних возбужденных орбиталей начинается широкая зона, состоящая только из вакантных p -орбиталей.

В дипольном приближении при поглощении кванта света s - и d -электроны верхних занятых орбиталей возбуждаются в состояния p -типа (на рис. 1 они находятся в области 4.5–5 эВ). Из этих состояний возможен переход как в исходные состояния, так и

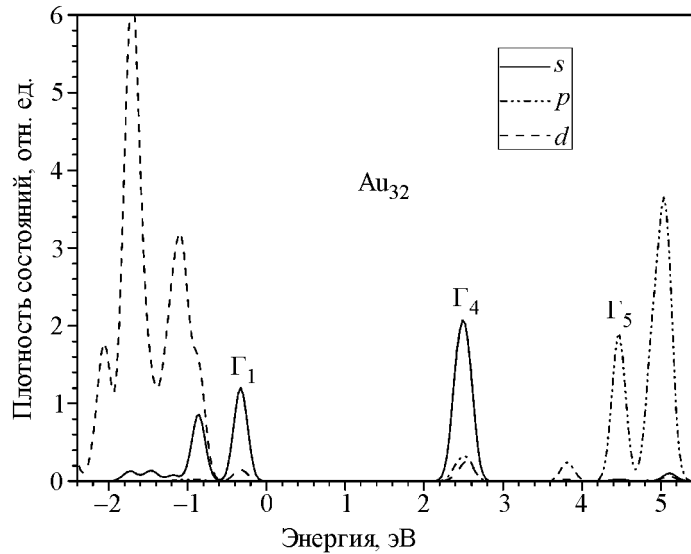


Рис. 1: Теоретические парциальные плотности атомных электронных состояний наночастицы Au_{32} . Γ_1 — верхние занятые состояния, Γ_4 — нижние возбужденные состояния, Γ_5 — высоковозбужденные состояния. Каждая группа состоит из большого числа дискретных уровней.

в возбужденные состояния s - или d -типа (на рис. 1 они находятся в области 2.5 эВ). Дипольный переход из возбужденных s - и d -состояний в основные (тоже s - или d -типа) запрещен. При росте размеров наночастицы энергетическая щель постепенно обращается в нуль, но, тем не менее, симметричные аспекты электронного строения сохраняются. В частности, согласно фотоэлектронным спектрам с угловым разрешением [13], электроны валентной зоны золота различаются на s - и d -. Поэтому переход к металлу принципиально не меняет выводов настоящей работы.

Обсуждение результатов. Как известно, фотоионизация и фотовозбуждение в рентгеновском и оптическом диапазонах хорошо описываются в одноцентровом дипольном приближении [14]. Согласно дипольным правилам отбора в атомном базисе, поглощение фотона валентной оболочкой Au_n идет по каналам $6s \rightarrow 6p$ и $5d \rightarrow 6p$. Переход на вакантные s -орбитали запрещен дипольными правилами отбора. Возбужденный $6p$ -электрон, совершая обратный переход, может заполнить исходную вакансию $6s$ - $5d$ типа на связывающей орбитали, или перейти на вакантные орбитали $6s$ - $5d$ типа. Энергии этих переходов обозначены на рис. 2 ω_{15} и ω_{54} соответственно. Из состояния Γ_4 возможны квадрупольные переходы типа $s \rightarrow d$, $d \rightarrow s$ и $d \rightarrow d$ в состояние Γ_1 или дипольный переход из небольшой p -компоненты Γ_4 в состояние Γ_1 .

Вероятность перехода $\Gamma_4 \rightarrow \Gamma_1$ за счет только s -состояний этих уровней на порядок меньше вероятности квадрупольных переходов.

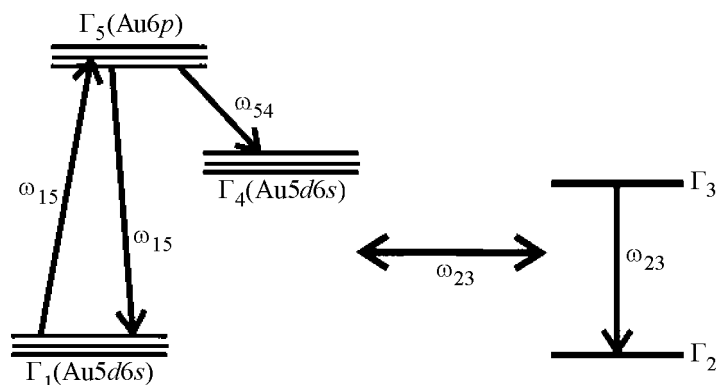


Рис. 2: Пятиуровневая схема работы лазера на наночастице золота и слое красителя. Γ_1, Γ_5 и Γ_4 – уровни наночастицы золота (см. рис. 1), Γ_3 и Γ_2 – уровни красителя. Переходы $\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_5$ и $\Gamma_5 \rightarrow \Gamma_4$ – дипольные. Согласно расчетам плотностей состояний переход $\Gamma_4 \rightarrow \Gamma_1$ в основном квадрупольный. Переходы между уровнями красителя предполагаются дипольными.

Таким образом, фотовозбуждение электронных орбиталей наночастиц золота приводит к накачке состояний на нижнюю возбужденную орбиталь Γ_4 , дипольный спонтанный переход из которой в основное состояние запрещен. Небольшая вероятность дипольного перехода существует за счет малой примеси вакантных $6p$ -орбиталей (см. рис. 1). Таким образом, существенным становится вынужденное излучение за счет взаимодействия рассмотренного локального возбуждения с центрами красителя в окружающей оболочке (обозначено ω_{23}). Это может быть как плазмонное, так и фотонное поле.

Таким образом, на основании расчета электронной структуры наночастицы Au_{32} мы показали, что процесс фотовозбуждения валентных электронов с большой вероятностью приводит к заселению возбужденных состояний, переход из которых в основное состояние запрещен дипольными правилами отбора. Такое состояние является начальным состоянием для лазерной генерации и его рассмотрение необходимо для теоретического описания работы нанолазера.

Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] M. A. Noginov, G. Zhu, A. M. Belgrave, et al., *Nature Letters* **460**, 1110 (2009).
- [2] D. J. Bergman and M. I. Stockman, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 027402 (2003).
- [3] D. J. Bergman and D. Stroud, *Solid State Physics* **46**, 148 (1992).
- [4] P. B. Johnson, R. W. Christy, *Phys. Rev. B* **6**, 4370 (1970).
- [5] V. S. Zuev, *arxiv:0910.2394* (2009).
- [6] В. С. Зуев, *Оптика и спектроскопия* **102**, 809 (2007).
- [7] S. Wuestner, A. Push, K. L. Tsakmakidis, et al., *Phys. Rev. Lett.* **105**, 127401 (2010).
- [8] J. Li, X. Li, H. J. Zhai, et al., *Science* **299**, 864 (2003).
- [9] A. Karttunen, M. Linnolahti, T. A. Pakkanen and P. Pyykko, *Chem. Comm.* **465**, 465 (2008).
- [10] V. G. Yarzhemsky and C. Battocchio, *Russian Journal of Inorganic Chemistry* **14**, 2147 (2011).
- [11] В. Г. Яржемский, Э. Н. Муравьев, М. А. Казарян, Ю. А. Дьяков, *Неорганические материалы* **48**(11) (2012) (в печати).
- [12] F. Vitale, R. Vitaliano, M. V. Russo, et al., *Nanoscale Res. Lett.* **3**, 461 (2008).
- [13] A. Sekiyama, J. Yamaguchi, A. Higashiya, et al., *New J. Phys.* **12**, 043045 (2010).
- [14] V. I. Nefedov and V. G. Yarzhemsky, *J. Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **11**, 1 (1977).

Поступила в редакцию 17 июля 2012 г.