

УДК 535.015

СПЕКТРЫ ЭКСТИНКЦИИ ДВУХСЛОЙНЫХ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ НАНОПЛАСТИНОК

Нгуен Тхань Лам¹, А. Д. Кондорский², В. С. Лебедев²

Проведены расчеты и теоретический анализ спектров экстинкции света металлическими нанопризмами и нанозвездами, покрытыми молекулярными агрегатами органических красителей. Установлен качественно различный характер спектров исследуемых металлоорганических наночастиц при использовании J-агрегатов различных цианиновых красителей в качестве их внешнего слоя, а также серебра и золота в качестве ядра. Это является следствием реализации различных режимов плазмон-экситонной связи в рассматриваемых системах.

Ключевые слова: спектры экстинкции, металлоорганические наночастицы, молекулярные J-агрегаты, экситоны Френкеля, локализованные плазмоны, плазмон-экситонное взаимодействие.

Введение. В последние годы интенсивно проводятся экспериментальные и теоретические исследования оптических свойств разнообразных композитных наночастиц и наноструктур, а также изучение эффектов их взаимодействия со световыми полями. Такие исследования необходимы для решения ряда фундаментальных и прикладных проблем органической и гибридной фотоники, в том числе для разработки новых наноматериалов и для создания высокоэффективных нанофотонных, оптоэлектронных и светоизлучающих устройств будущего поколения. Особое место занимают здесь исследования гибридных структур, которые состоят из золотого или серебряного ядра и внешней оболочки, построенной в результате самоорганизации молекул цианинового красителя с образованием упорядоченной структуры в виде молекулярных J-агрегатов. Оптические свойства металлических наночастиц различной формы и размеров, связанные с возникновением в них плазмонных резонансов, хорошо известны. Характерная

¹ МФТИ, 141700 Россия, Московская обл., Долгопрудный, Институтский пер., 9.

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

особенность молекулярных агрегатов красителей состоит в том, что они имеют узкую оптическую полосу поглощения, аномально большую силу осцилляторов в J-полосе, и огромную нелинейно-оптическую восприимчивость. Их оптические свойства успешно описываются в терминах экситонов Френкеля.

В формировании уникальных оптических свойств металлоорганических наноструктур существенную роль играют как металлическая, так и молекулярная подсистемы. Их взаимодействие вызывает так называемые “плекситонные” (плазмон-экситонные) эффекты, возникающие в результате электромагнитной связи экситонов Френкеля с локализованными поверхностными плазмонами, генерируемыми в металлической подсистеме под действием света [1–5]. Металлоорганические наноструктуры при их взаимодействии со световыми полями сочетают в себе достоинства экситонной подсистемы, связанные с большой силой осциллятора радиационного перехода и малой шириной J-полосы поглощения, и плазмонной подсистемы, способной приводить к сильному возрастанию локального поля вблизи поверхности металлической частицы по сравнению с внешним полем. Плекситонные эффекты активно исследовались ранее для одиночных двухслойных [6–9] и трехслойных [10–14] наночастиц сферической, сфероидальной и стержнеобразной формы, состоящих из металлического ядра, внешней J-агрегатной оболочки и пассивной органической прокладки между ними. Недавно было проведено моделирование спектров поглощения и рассеяния света плекситонными димерами металлоорганических наночастиц [18–20]. В последнее время наибольшее внимание исследователей уделялось анализу оптических свойств такого рода гибридных наноструктур в режиме сильной и ультрасильной электромагнитной связи экситонов с плазмонами. При этом формируются гибридные состояния всей системы с качественно новыми свойствами по сравнению со свойствами каждой из ее отдельных компонент.

Для ряда приложений интерес представляет изучение оптических свойств наночастиц более сложной формы, например, нанопластинок в виде остrokонечных звезд и треугольных призм, которые в настоящее время успешно синтезируются. За исключением работ [15–17] расчетов и анализа спектральных характеристик подобного рода гибридных наночастиц ранее не проводилось. Поэтому общей картины формирования спектров металлоорганических наноструктур сложной формы в условиях реализации различных режимов плекситонной связи в настоящее время не имеется.

Объекты исследования и методика расчета. В данной работе выполнено компьютерное моделирование спектров экстинкции двухслойных металлоорганических нанопластинок, имеющих форму треугольных призм и трехлучевых звезд и состоящих из се-

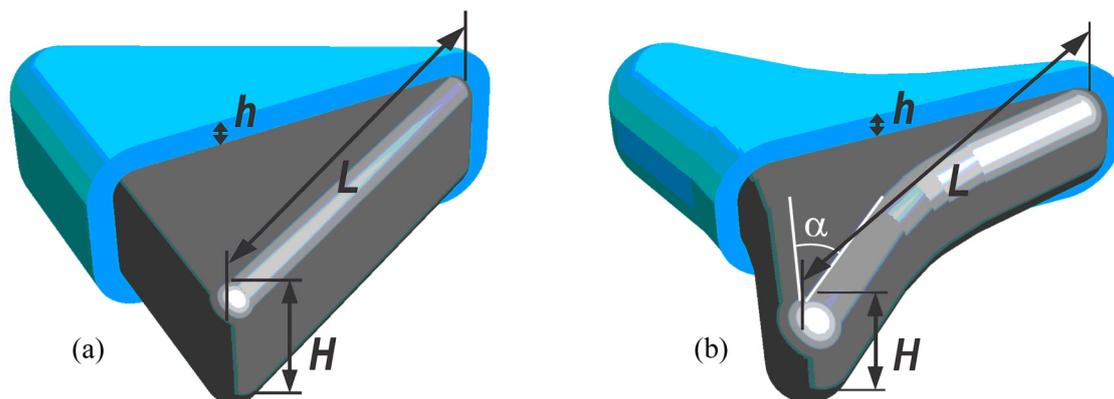


Рис. 1: Схематическое изображение двухслойных треугольных нанопризм (a) и трехлучевых нанозвезд (b) с серебряным или золотым ядром и J-агрегатной оболочкой красителя толщиной h . Геометрические параметры ядер заданы расстояниями между вершинами L , их толщинами H , радиусами закругления r , и углами раствора α . Для призм $\alpha = 60^\circ$, для звезд $\alpha = 30^\circ$.

ребряного или золотого ядра и J-агрегатной оболочки красителя (см. рис. 1). Целью исследований является определение основных закономерностей в оптических спектрах таких гибридных пластинок. Для более глубокого понимания влияния внешнего органического слоя на характер спектров изучаемых систем нами было дополнительно проведено сравнение результатов со спектрами экстинкции голых серебряных и золотых наночастиц соответствующих размеров и формы. Расчеты выполнены на основе метода FDTD для решения уравнений Максвелла. Наш теоретический подход и способ описания диэлектрических функций материалов ядра и оболочки наночастиц изложен в работах [14, 19]. В качестве красителей, способных к образованию молекулярных J-агрегатов, были выбраны ТС [натриевая соль 3,3'-дисульфопропил-5,5'-дихлоротиацианина], PIC [триэтиламмониевая соль 1,1'-дисульфопропил-2,2'-цианина] и TDVC [5,5',6,6'-тетрахлор-1-1'-диэтил-3,3'-ди(4-сульфобутил)-бензимидазоло-карбоцианин], которые имеют существенно различные значения приведенной силы осциллятора в J-полосе поглощения и значительно отличаются положениями центров и ширинами этих полос. Расчеты выполнены в видимой и ближней ИК-областях спектра для каждого из трех направлений поляризации падающего света, а затем усреднены по этим направлениям. Таким образом, приведенные здесь результаты относятся к случаю естественно поляризованного падающего света и наночастиц, случайным образом ориентированных в коллоидном (водном) растворе.

Результаты расчетов и обсуждение. Значительный интерес для теоретического анализа представляют, например, следующие наборы размеров частиц (см. рис. 1): (i) $L = 40$ нм, $h = 1$ нм; (ii) $L = 60$ нм, $h = 2$ нм; (iii) $L = 90$ нм, $h = 4$ нм. Толщины ядер во всех случаях будем выбирать одинаковыми $H = 20$ нм. Три указанных размера ядер подобраны таким образом, чтобы положение максимума поглощения продольного плазмонного резонанса ядра частицы при изменении размеров существенно изменялось бы относительно центров полос поглощения J-агрегатов трех исследуемых нами красителей. В первом случае положение пика этого плазмонного резонанса в треугольной серебряной нанопризме было выбрано совпадающим с положением максимума поглощения J-агрегата красителя ТС и, в то же время, расположенным с коротковолновой стороны от максимумов поглощения J-агрегатов двух других красителей PIC и TDVC (см. рис. 2(a)). Во втором случае положение максимума плазмонного поглощения серебра в треугольной призме λ_{pl}^{Ag} лежит достаточно близко к почти совпадающим по длине волны максимумам поглощения J-агрегатов красителей PIC и TDVC, оставаясь с коротковолновой стороны от них. При этом величина λ_{pl}^{Ag} расположена с длинноволновой стороны от максимума поглощения J-агрегата ТС. В третьем случае продольный плазмонный резонанс лежит с длинноволновой стороны от центров полос поглощения J-агрегатов всех трех рассматриваемых нами здесь красителей.

Ожидается, что если спектральное положение пика длинноволнового (продольного) плазмонного резонанса находится далеко от центра полосы поглощения френкелевского экситона, то будет реализован режим слабой плекситонной связи в случае молекулярных J-агрегатов красителей ТС и PIC в органической оболочке нанопризмы с серебряным ядром (подобный тому, который был рассмотрен еще в ранних работах [1, 2]). В противоположность этому, при сближении максимума длинноволнового плазмонного резонанса и центра полосы экситонного поглощения возникнет режим сильной плекситонной связи, который будет проявляться в спектрах экстинкции серебряных призм с J-агрегатными оболочками красителей ТС или PIC в виде характерного провала (эффект антирезонанса связанных осцилляторов, вызванный деструктивной интерференцией [1, 3, 7, 13–15]), либо для красителя TDVC в виде эффекта репликации спектральных полос поглощения или рассеяния света, обнаруженного недавно в работах [19, 20]. Такое поведение спектров экстинкции в различных режимах плекситонной связи подтверждено проведенными нами в данной работе численными расчетами.

Характерные особенности в спектрах экстинкции гибридных металлоорганических наночастиц Ag/J-агрегат, имеющих форму треугольной призмы, изображены на

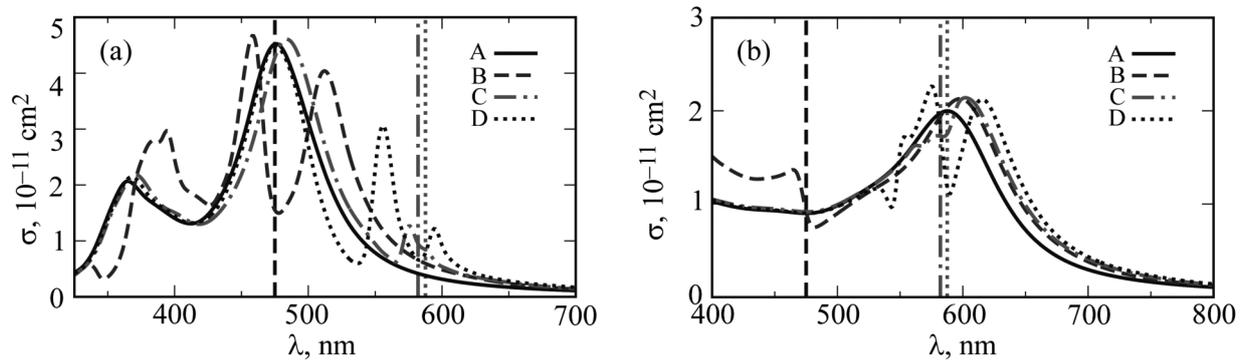


Рис. 2: Сравнение спектральных зависимостей сечений экстинкции света, $\sigma(\lambda)$, двухслойными нанопризмами Ag/J-агрегат (a) и Au/J-агрегат (b) для различных материалов органического покрытия. Расстояние между вершинами ядра $L = 40$ нм, его толщина $H = 20$ нм; толщина J-агрегатного слоя $h = 1$ нм. Результаты усреднены по поляризациям света. Сплошная кривая (A) – голая металлическая частица (Ag или Au); штриховая кривая (B) – Metal/TC; штрихпунктирная кривая (C) – Metal/PIC. Пунктирная кривая (D) – Metal/TDBC. Вертикальные линии указывают положения спектральных максимумов, λ_{\max}^J , полос поглощения J-агрегатов: штриховая линия – TC, штрихпунктир – PIC, пунктир – TDBC.

рис. 2(a) для размеров, указанных в подписи к рисунку. Как уже отмечалось выше, при продольном размере серебряного ядра $L = 40$ нм положение максимума длинноволнового плазмонного резонанса в призме совпадает с положением максимума J-полосы поглощения красителя TC (вертикальная штриховая линия на рис. 2(a) при $\lambda_{\max}^{\text{TC}} = 475$ нм) и лежит с коротковолновой стороны от максимумов поглощения J-агрегатов PIC и TDBC ($\lambda_{\max}^{\text{PIC}} = 582.1$ нм и $\lambda_{\max}^{\text{TDBC}} = 587.6$ нм – соответственно штрихпунктирная и пунктирная вертикальные линии на рис. 2(a)). Поэтому поведение спектра экстинкции для TC (штриховая кривая на рис. 2(a)) в области $\lambda = 430 - 550$ нм определяется режимом сильной плекситонной связи, которая в данном случае проявляется в появлении характерного для этого случая глубокого минимума (провала) при $\lambda_{\min} = 475$ нм и в возникновении слева и справа от него двух характерных максимумов при $\lambda_{\max} = 461$ нм и $\lambda_{\max} = 515$ нм в сечении экстинкции, близких по амплитуде: $\sigma_{\max}^{\text{ext}} = 4.4 \cdot 10^{-11}$ см² и $\sigma_{\max}^{\text{ext}} = 3.9 \cdot 10^{-11}$ см², соответственно. Левый коротковолновый плекситонный пик, расщепленный на два близких дублета при 385 нм и 395 нм, есть результат электромагнитной связи экситона Френкеля с коротковолновым (поперечным) плазмоном в призме.

Штрихпунктирная кривая на рис. 2(а) в спектре экстинкции двухслойной призмы Ag/J-агрегат красителя PIC (с малым значением $f = 0.1$) демонстрирует другой предельный случай – слабой плекситонной связи, который был изучен ранее в ряде работ для сферической геометрии металлоорганических наночастиц [1, 2]. Как видно из рис. 2(а), пик продольного плазмонного резонанса в этом случае расположен достаточно далеко ($\Delta\lambda = 107.1$ нм) от невозмущенного экситонного пика в J-полосе красителя с коротковолновой стороны. В этом случае результирующий спектр экстинкции композитной системы Ag/PIC слабо отличается от простой суперпозиции спектров голой серебряной призмы и спектра поглощения J-агрегата красителя PIC.

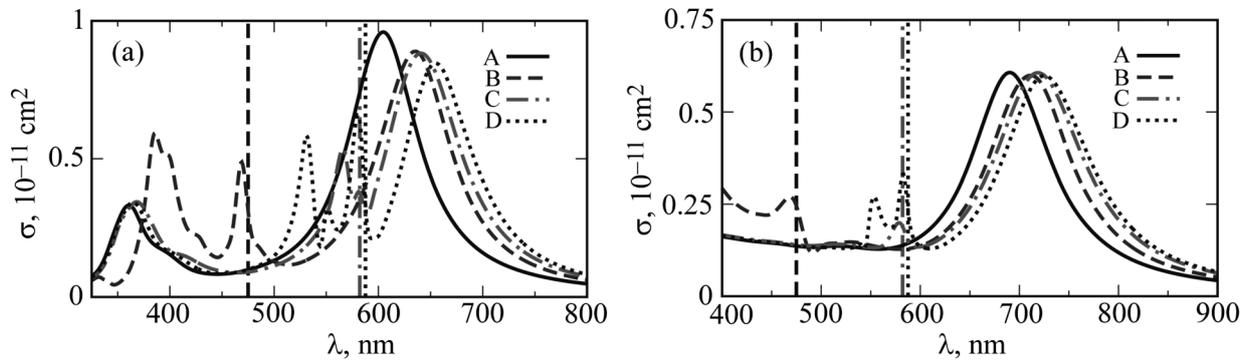


Рис. 3: Сравнение спектральных зависимостей сечений экстинкции света, $\sigma(\lambda)$, двухслойными нанозвездами Ag/J-агрегат (а) и Au/J-агрегат (b) для различных материалов органического покрытия. Расстояние между вершинами ядра $L = 60$ нм, его толщина $H = 20$ нм; толщина J-агрегатного слоя $h = 2$ нм. Остальные обозначения те же, что и на рис. 2.

Наконец, пунктирная кривая на рис. 2(а) представляет собой рассчитанный нами спектр экстинкции треугольной нанопризмы, Ag/J-агрегат TDVC ($f = 0.41$) в еще одном характерном режиме ближнеполюсной связи продольного плазмона, локализованного в ее ядре, с экситоном Френкеля в органической оболочке. В этом случае из-за взаимодействия с длинноволновым плазмоном происходит расщепление экситонного пика органической J-агрегатной оболочки на две компоненты с максимумами при $\lambda = 555$ нм и $\lambda = 594$ нм, расположенными по разные стороны от центра J-полосы красителя TDVC $\lambda_{\max}^{\text{TDVC}} = 587.6$ нм, т.е. имеет место своеобразный эффект копирования (репликации) плекситонных полос. При этом, однако, как коротковолновый (поперечный), так и длинноволновый (продольный) плазмонные пики гибридной нанопризмы Ag/TDVC оказываются достаточно слабо возмущенными взаимодействием с экситоном

(так же, как и в случае системы Ag/PIC). Заметим, что хотя взаимное расположение пиков продольного плазмонного резонанса в серебряном ядре призмы и френкелевского экситона в оболочке для J-агрегата красителя TDVC практически такое же, как и в случае наночастицы Ag/PIC, характеры плекситонных спектров экстинкции в этих двух случаях сильно отличаются друг от друга в окрестности невозмущенного экситонного пика. Это результат существенного отличия приведенных сил осцилляторов перехода в J-полосе для обоих красителей ($f = 0.10$ и 0.41 , соответственно).

На рисунке 2(b) для двухслойных треугольных призм, состоящих из золотого ядра и J-агрегатов тех же трех красителей TC, PIC и TDVC, приведены результаты наших расчетов спектров экстинкции. Сравнение рис. 2(a) и 2(b) указывает на то, что характер спектров и реализация того или иного режима плекситонной связи сильно зависит не только от диэлектрических свойств молекулярных J-агрегатов, но и от оптических констант материалов ядра частицы. Объяснение поведения штриховых, штрихпунктирных и пунктирных кривых на рис. 2(b) для случая золотого ядра осуществляется по аналогии с представленным выше обсуждением результатов для системы Ag/J-агрегат (т.е., исходя из взаимного расположения положений спектральных пиков локализованных в золотом ядре продольных и поперечных плазмонов относительно центров J-полосы поглощения красителей, а также принимая во внимание значения оптических констант материалов ядра и оболочки призмы, в том числе приведенной силы осцилляторов). Это в равной мере касается и результатов работы по спектрам экстинкции двухслойных нанозвезд Ag/J-агрегат и Au/J-агрегат, приведенных на рис. 3(a) и 3(b). Отметим, что физическая интерпретация результатов моделирования методом FDTD спектральных свойств металлоорганических наночастиц сложной формы может быть также дана в рамках модели нескольких связанных осцилляторов или с помощью эквивалентного подхода, основанного на использовании метода эффективного гамильтониана гибридной системы, подобно тому как это было недавно сделано в [20].

Выводы. Результаты работы наглядно демонстрируют, что поведение и характерные особенности спектров экстинкции двухслойных металлоорганических наночастиц сильно зависят от эффективности и типа ближнепольной электромагнитной связи между экситонами Френкеля, возбуждаемыми под действием света во внешней J-агрегатной оболочке наночастицы, и локализованными поверхностными плазмонами, генерируемыми в ее металлическом ядре. Соответственно, состав, размеры и форма гибридных наночастиц позволяют эффективно управлять их оптическими свойствами. Это может быть использовано при разработке ряда фотонных и оптоэлектронных устройств,

функционирующих на основе эффектов плекситонной связи, в том числе гибридных нановолноводов и оптических сенсоров.

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

Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] G. P. Wiederrecht, G. A. Wurtz, A. Bouhelier, *Chem. Phys. Lett.* **461**, 171 (2008).
- [2] V. S. Lebedev, A. G. Vitukhnovsky, A. Yoshida, et al., *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **326**, 204 (2008).
- [3] D. Lekeufack, A. Brioude, A. W. Coleman, et al., *Appl. Phys. Lett.* **96**, 253107 (2010).
- [4] В.С. Лебедев, А.С. Медведев, Д.Н. Васильев и др., *Квантовая электроника* **40**, 246 (2010).
- [5] D. Gülen, *J. Phys. Chem. C* **114**, 13825 (2010).
- [6] В. С. Лебедев, А. С. Медведев, *Квантовая электроника* **42**, 701 (2012).
- [7] G. Zengin, G. Johansson, P. Johansson, et al., *Sci. Rep.* **3**, 3074 (2013).
- [8] T. J. Antosiewicz, S. P. Apell, and T. Shegai, *ACS Photon.* **1**, 454 (2014).
- [9] B. Laban, V. Vodnik, and V. Vasić, *Nanospectroscopy* **1**, 5460 (2015).
- [10] A. Yoshida, Y. Yonezawa, and N. Kometani, *Langmuir* **25**, 6683 (2009).
- [11] A. Yoshida and N. Kometani, *J. Phys. Chem. C* **114**, 2867 (2010).
- [12] А. С. Медведев, В. С. Лебедев, *Краткие сообщения по физике ФИАН* **37(6)**, 23 (2010).
- [13] В. С. Лебедев, А. С. Медведев, *Квантовая электроника* **43**, 1065 (2013).
- [14] Б. И. Шапиро, Е. С. Тышкунова, А. Д. Кондорский и др., *Квантовая электроника* **45**, 1153 (2015).
- [15] S. Balci, *Opt. Lett.* **38**, 4498 (2013).
- [16] А. Д. Кондорский, В. С. Лебедев, *Квантовая электроника* **48**, 1035 (2018).
- [17] A. D. Kondorskiy and V. S. Lebedev, *Opt. Express* **27**, 11783 (2019).
- [18] B. G. DeLacy, O. D. Miller, C. W. Hsu, et al., *Nano Lett.* **15**, 2588 (2015).
- [19] D. Melnikay, D. Savateeva, A. Susha, et al., *Nanoscale Res. Lett.* **8**, 134 (2013).
- [20] В. М. Бабин, В. В. Воробьев, А. С. Медведев и др., *Краткие сообщения по физике ФИАН* **40(5)**, 23 (2013).

Поступила в редакцию 10 декабря 2019 г.

После доработки 11 декабря 2019 г.

Принята к публикации 12 декабря 2019 г.