

СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ И РАССЕЯНИЯ СВЕТА ЗОЛОТЫМИ НАНОСФЕРАМИ, ПОКРЫТЫМИ J-АГРЕГАТАМИ КРАСИТЕЛЯ TDVC

С. С. Моритака, А. В. Мекшун, В. С. Лебедев, А. Д. Кондорский

Выполнены расчеты спектров поглощения и рассеяния света золотыми наносферами, покрытыми J-агрегатами красителя TDVC. Установлено влияние мультиполей различного порядка на распределение интенсивностей в спектрах поглощения в результате плазмон-экситонной связи ядра и оболочки частицы. Определены вклады поглощения и рассеяния света в сечение экстинкции.

Ключевые слова: спектры поглощения и рассеяния света, двухслойные наносферы, J-агрегаты, экситоны, плазмоны, плазмон-экситонная связь.

Введение. В последние две декады огромное количество работ было выполнено в области гибридной фотоники и оптоэлектроники. Активно проводились, в частности, исследования и разработки в области гибридных светодиодов [1], фотовольтаических элементов [2], нанолазеров [3] и ряда устройств, работающих на основе эффектов субволновой оптики [4–7]. Для многих фундаментальных и прикладных задач нанофотоники значительный интерес представляет изучение оптических свойств композитных наночастиц, которые состоят из металлического ядра и органической оболочки в виде упорядоченных молекулярных J-агрегатов цианиновых красителей. Такие наночастицы сочетают в себе достоинства органической экситонной подсистемы, связанные с большой силой осциллятора радиационного перехода и малой шириной J-полосы поглощения, и плазмонной подсистемы, обеспечивающей сильный рост локального поля вблизи металлической поверхности частицы по сравнению с внешним полем.

Оптические свойства металлоорганических наночастиц и наноструктур обусловлены эффектами плазмон-экситонного (плекситонного) взаимодействия, возникающими в результате электромагнитной связи экситонов Френкеля с плазмонами, локализованными в металлической подсистеме. К настоящему времени выполнен ряд работ по изучению оптических спектров и плекситонных эффектов, реализуемых в такого рода гибридных

наносистемах. Наиболее интенсивно они изучались ранее в случае двухслойных [8–13] и трехслойных [14–16] наночастиц сферической, сфероидальной и стержнеобразной формы. Имеется также ряд статей по изучению таких эффектов в наногантелях [17], нанодисках [18], нанопризмах [19–21], нанозвездах [21, 22] и в плекситонных димерах [23, 24], состоящих из сферических и дискообразных металлоорганических наночастиц. В указанных работах были выяснены многие важные закономерности в оптических спектрах металлоорганических наночастиц. Тем не менее, имеющиеся расчеты и теоретические экспериментальные данные охватывают ограниченный круг органических красителей и геометрических параметров наноструктур. Поэтому для создания общей картины эффектов взаимодействия света с металлоорганическими наночастицами и наноструктурами требуется проведение ряда новых расчетов и тщательный анализ поведения их оптических спектров в различных режимах плекситонной связи.

Цель, объект и методика исследования. В работе выполнены расчеты сечений поглощения и рассеяния света двухслойными наносферами Au/J-агрегат различных размеров, состоящих из золотого ядра и J-агрегатной оболочки красителя TDVC [5,5',6,6'-тетрахлор-1-1'-диэтил-3,3'-ди(4-сульфобутил)-бензимидазоло-карбоцианин] (см. рис. 1). Цель исследования состоит в установлении влияния вкладов мультиполей различного порядка на распределение интенсивностей в спектрах поглощения света в результате плазмон-экситонной связи ядра и оболочки наночастицы. Будут также определены вклады поглощения при различных размерах наносферы. Расчеты выполнены в рамках модифицированной теории Ми по формулам, приведенным в [12]. Способ описания диэлектрической функции ядра наночастицы с учетом размерного эффекта изложен в [12, 16, 23]. Диэлектрическая функция J-агрегата описывается формулой

$$\varepsilon_J(\omega) = \varepsilon_J^\infty + \frac{f\omega_{\text{ex}}^2}{\omega_{\text{ex}}^2 - \omega^2 - i\omega\gamma_{\text{ex}}} \quad (1)$$

с параметрами: $\hbar\omega_{\text{ex}} = 2.07$ эВ – энергия кванта, соответствующая центру полосы ($\lambda_{\text{ex}} = 598.9$ нм); $\hbar\gamma_{\text{ex}} = 0.03$ эВ – ширина полосы; $f = 0.41$ – приведенная сила осциллятора перехода; $\varepsilon_J^\infty = 2.56$ – значение диэлектрической проницаемости вдали от центра J-полосы поглощения. В качестве окружающей частицу среды выбрана вода.

Результаты расчетов и обсуждение. Обсудим роль мультиполей различного порядка n в общей формуле для вклада ТМ и ТЕ мод в сечение поглощения света наносферой Au/TDVC. На рис. 1 приведены результаты расчетов сечений, σ_{abs} , в зависимости от длины световой волны в вакууме, проведенные для четырех наборов внутреннего и внешнего радиусов частицы: $r_1 = 30, r_2 = 33$ нм; $r_1 = 42, r_2 = 45$ нм; $r_1 = 55, r_2 = 58$ нм;

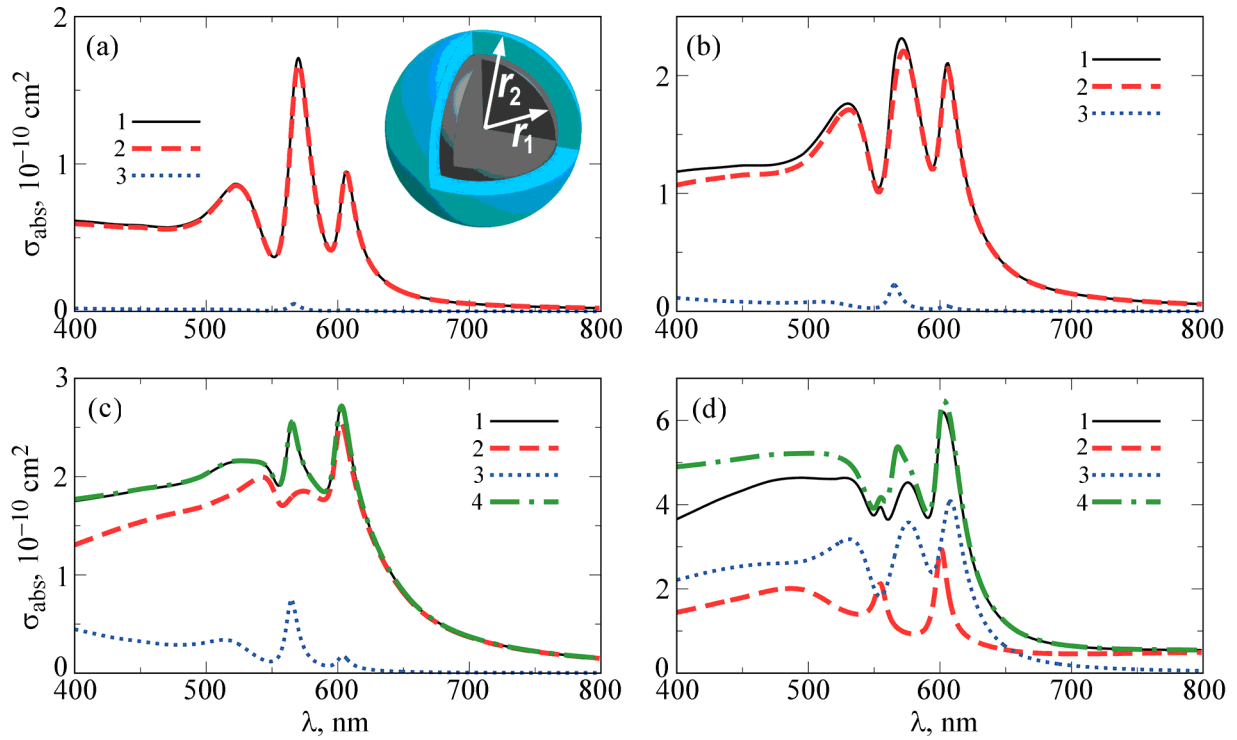


Рис. 1: Спектральные зависимости сечений поглощения света, σ_{abs} , двухслойными наносферами Au/TDBC. Расчеты выполнены по формулам обобщенной теории Ми [12] для четырех наборов внутреннего и внешнего радиусов частицы: $r_1 = 30$, $r_2 = 33$ нм (a); $r_1 = 42$, $r_2 = 45$ нм (b); $r_1 = 55$, $r_2 = 58$ нм (c); $r_1 = 100$, $r_2 = 105$ нм (d). Штриховая и пунктирная кривые – вклады дипольного ($n = 1$) и квадрупольного ($n = 2$) членов в общей формуле мультипольного разложения, соответственно. Сплошная кривая – их сумма. Штрихпунктирная кривая – сечение поглощения, рассчитанное с учетом вкладов всех членов мультипольного ряда. Во вставке на рисунке (a) представлено схематическое изображение рассматриваемой наносферы с указанием размеров.

$r_1 = 100$, $r_2 = 105$ нм. Как видно из рис. 1(a), формирование спектра поглощения света частицей Au/TDBC с радиусом $r_2 \lesssim 33$ нм практически полностью определяется взаимодействием френкелевского экситона с дипольным плазмоном ($n = 1$) во всей исследуемой области длин волн. При увеличении внешнего радиуса частицы до значения $r_2 = 45$ нм характер спектра поглощения также слабо изменяется при учете не только дипольного ($n = 1$), но и квадрупольного ($n = 2$) членов мультипольного ряда в общей формуле обобщенной теории Ми. Небольшой вклад квадрупольного члена (пунктир на рис. 1(a),(b)) возникает здесь лишь в коротковолновой части видимого и

ближнего УФ-диапазонов спектра $\lambda \lesssim 500$ нм (см. отличия между штриховой и пунктирной кривыми на рис. 1). Что касается трех плекситонных пиков, возникающих в области $500 \lesssim \lambda \lesssim 630$, то как их характер, так и значения сечений, σ_{abs} , могут быть неплохо воспроизведены с учетом лишь электродипольного члена в разложении Ми (ср. штриховую и сплошную кривые на рис. 1(a),(b)).

Ситуация изменяется при дальнейшем увеличении размера частицы. Это иллюстрируют рис. 1(c) и 1(d). Так, например, уже при значении радиуса ядра, r_1 , частицы, равного 55 нм, и толщине оболочки $l_J = 3$ нм, спектральное поведение сечения, σ_{abs} , и его значения не могут быть успешно описаны с учетом лишь вклада дипольного члена ($n = 1$). В частности, второй (центральный) плекситонный пик на рис. 1(c) не может быть корректно воспроизведен без учета вклада квадрупольного члена ($n = 2$ – пунктирная кривая) в разложении полного сечения поглощения (штрихпунктирная кривая), описываемого в рамках обобщенной теории Ми. Это же касается и первого слева (коротковолнового) плекситонного пика, возникающего в области $500 \lesssim \lambda \lesssim 550$ нм, форма которого (см. сливающиеся сплошную и штрихпунктирную кривые) может быть корректно описана лишь при учете дипольного и квадрупольного членов мультипольного ряда. Вклад октупольного ($n = 3$) и мультипольных членов более высокого порядка остается здесь еще малым, что выражается в совпадении сплошной и штрихпунктирной кривых, изображенных на рис. 1(c).

Когда радиус ядра, r_1 , частицы Au/TDBC достигает 100 нм, вид спектра поглощения света (штрихпунктирная кривая) сильно модифицируется по сравнению со случаем частиц малого радиуса (ср. рис. 1(d) и 1(a)). Левый коротковолновый плекситонный пик при этом практически пропадает и превращается в плато, расположенное в области $400 \lesssim \lambda \lesssim 500$ нм. Относительный вклад дипольного ($n = 1$) и квадрупольного ($n = 2$) членов в результирующее сечение поглощения (штрихпунктирная кривая) также существенно модифицируется, причем вклад квадрупольного (пунктирная кривая) становится выше, чем вклад диполя (штриховая кривая). Более того, при таком размере частицы суммарный вклад диполя и квадрупольного (сплошная кривая) оказывается заметно ниже при $\lambda \lesssim 575$ нм, чем суммарный вклад всех мультиполей (штрихпунктирная кривая). Это свидетельствует о необходимости учета мультипольных членов более высокого порядка, чем $n = 2$ (т.е. октуполя и выше), для надежного описания спектра плекситонной частицы с радиусом $r_2 \gtrsim 100$ нм.

Для наночастицы Au/TDBC в работе было проведено сравнение результатов расчетов сечений поглощения и рассеяния света и проанализирован их вклад в сечение экс-

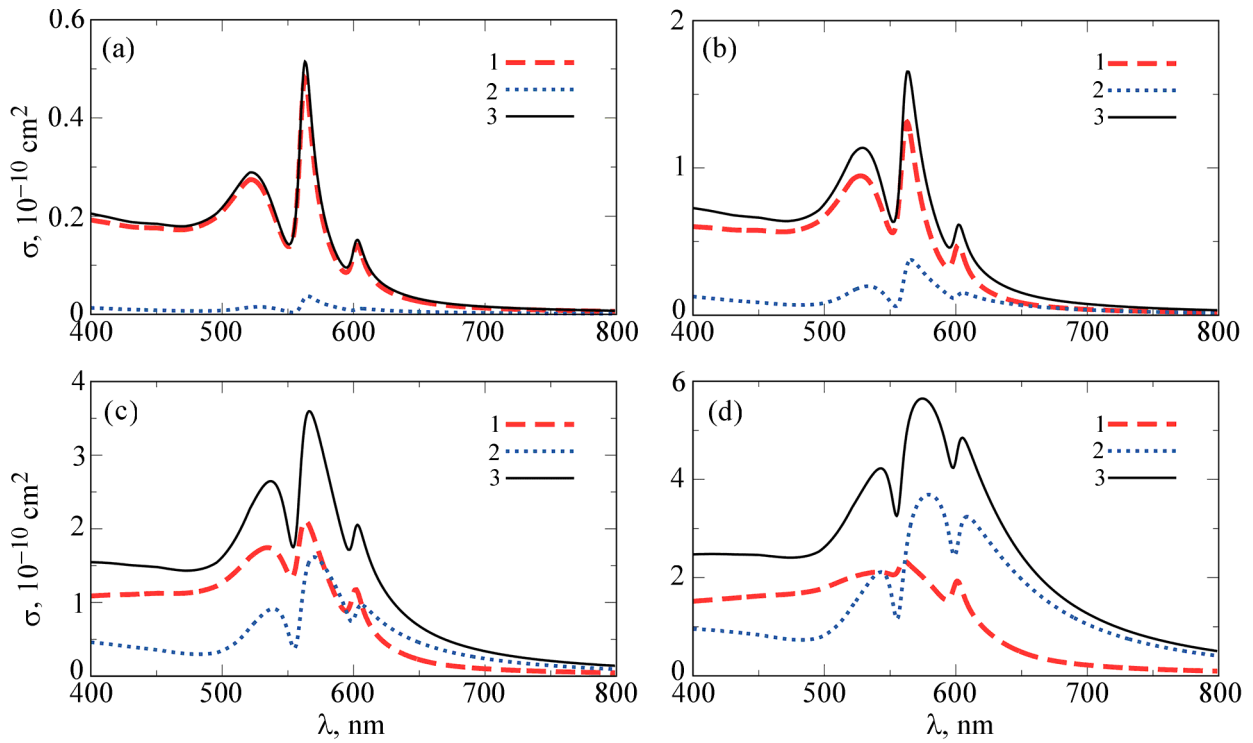


Рис. 2: Вклады процессов поглощения (штриховые кривые – σ_{abs}) и рассеяния (пунктирные кривые – σ_{scat}) света наносферами Au/TDBC в сечение экстинкции (сплошные кривые – $\sigma_{\text{ext}} = \sigma_{\text{abs}} + \sigma_{\text{scat}}$). Панели (a), (b), (c) и (d) – результаты, полученные при четырех значениях радиуса ядра $r_1 = 20, 30, 40$ и 50 нм, соответственно. Толщина оболочки составляла $l_J = 1$ нм.

тинкции при различных значениях радиуса ядра $r_1 = 20, 30, 40$ и 50 нм (см. рис. 2). Толщина J-агрегатной оболочки составляла $l_J = 1$ нм. Видно, что при значении $r_1 = 20$ нм вклад процесса рассеяния в экстинкцию чрезвычайно мал. Этот вклад возрастает при увеличении радиуса до значения $r_1 = 30$ нм и его следует учитывать для надежного вычисления полного сечения $\sigma_{\text{ext}} = \sigma_{\text{abs}} + \sigma_{\text{scat}}$. При $r_1 = 40$ и 50 нм вклады процессов поглощения и рассеяния света становятся одного порядка (ср. штриховые и пунктирные кривые), а при дальнейшем увеличении радиуса золотого ядра процесс рассеяния света преобладает над фотопоглощением. Из рис. 2 видно, что распределение интенсивностей спектральных пиков в поглощении и рассеянии существенно модифицируется при изменении размера частицы. В спектральном диапазоне $500 \lesssim \lambda \lesssim 650$ нм как в поглощении, так и в рассеянии света имеется три ярко выраженных пика. Нами были рассмотрены здесь гибридные металлоорганические наночастицы, толщина J-агрегатного покрытия

которых была много меньше, чем радиус их золотого ядра. Поэтому практически те же самые количественные соотношения между вкладами процессов поглощения и рассеяния света в полное сечение экстинкции при тех или иных значениях радиусов можно сделать и для золотых сферических наночастиц без органического покрытия. Это непосредственно подтверждается проведенными нами численными расчетами.

Выводы. Результаты работы указывают на то, что характер плекситонной связи ядра и оболочки металлоорганической наносферы, определяющий вид спектра поглощения и рассеяния света, помимо конкретных значений диэлектрических констант материалов ее ядра и органической оболочки в значительной мере зависит от ее геометрических параметров r_1 и r_2 . При небольших размерах частицы формирование спектров поглощения и рассеяния света определяется электромагнитной связью экситона Френкеля в оболочке лишь с дипольным плазмоном, локализованным в ее ядре. Однако при больших размерах частицы на характер электромагнитной связи ядра и оболочки весьма существенное влияние оказывают эффекты связи экситона с квадрупольными плазмонами, а затем и с плазмонами более высокого порядка мультипольности. Вклад рассеяния света плекситонной наночастицей Au/TDBC в сечение экстинкции преобладает над фотопоглощением при радиусах $r \gtrsim 50 - 55$ нм. При меньших размерах доминирует процесс поглощения света.

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

Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] *Handbook of Organic Materials for Electronic and Photonic Devices*, by O. Ostroverkhova, 2nd edition (Elsevier, 2019).
- [2] В. А. Миличко, А. С. Шалин, И. С. Мухин и др., УФН **186**(8), 801 (2016). DOI: 10.3367/ufne.2016.02.037703.
- [3] В. И. Балькин, УФН **188**(9), 935 (2018). DOI: 10.3367/ufne.2017.09.038206.
- [4] Т. И. Кузнецова, В. С. Лебедев, Квантовая электроника **32**(8), 727 (2002). DOI: 10.1070/qe2002v032n08abeh002280.
- [5] Т. И. Кузнецова, В. С. Лебедев, Письма в ЖЭТФ **79**(2), 70 (2004). DOI: 10.1134/1.1690352.
- [6] T. I. Kuznetsova, V. S. Lebedev, Phys. Rev. E **78**(1), 016607-1 (2008). DOI: 10.1103/PhysRevE.78.016607.

- [7] Д. В. Казанцев, Е. В. Кузнецов, С. В. Тимофеев и др., УФН **187**(3), 277 (2017). DOI: 10.3367/ufne.2016.05.037817.
- [8] G. P. Wiederrecht, G. A. Wurtz, J. Hranisavljevic, Nano Lett. **4**(11), 2121 (2004). DOI: 10.1021/nl0488228.
- [9] T. Uwada, R. Toyota, H. Masuhara, T. Asahi, J. Phys. Chem. C **111**(4), 1549 (2010). DOI: 10.1021/jp067565n.
- [10] W. Ni, T. Ambjörnsson, S.P. Apell, et al., Nano Lett. **10**(1), 77 (2010). DOI: 10.1021/nl902851b.
- [11] В. С. Лебедев, А. С. Медведев, Д. Н. Васильев и др., Квантовая электроника **40**(3), 246 (2010). DOI: 10.1070/qe2010v040n03abeh014209.
- [12] V. S. Lebedev, A. S. Medvedev, J. Russ. Laser Res. **34**(4), 303 (2013). DOI: 10.1007/s10946-013-9356-5.
- [13] B. Laban, V. Vodnik, V. Vasić, Nanospectroscopy **1**(1), 54 (2015). DOI: 10.1515/nansp-2015-0004.
- [14] A. Yoshida, N. Kometani, J. Phys. Chem. C **114**(7), 2867 (2010). DOI: 10.1021/jp9081454.
- [15] В. С. Лебедев, А. С. Медведев, Квантовая электроника **43**(11), 1065 (2013). DOI: 10.1070/qe2013v043n11abeh015180.
- [16] Б. И. Шапиро, Е. С. Тышкунова, А. Д. Кондорский, В. С. Лебедев, Квантовая электроника **45**(12), 1153 (2015). DOI: 10.1070/qe2015v045n12abeh015869.
- [17] A. D. Kondorskiy, K. S. Kislov, N. T. Lam, V. S. Lebedev, J. Russ. Laser Res. **36**(2), 175 (2015). DOI: 10.1007/s10946-015-9491-2.
- [18] F. Todisco, M. De Giorgi, M. Esposito, et al., ACS Photon. **5**(1), 143 (2018). DOI: 10.1021/acsp Photonics.7b00554.
- [19] S. Balci, Opt. Lett. **38**(21), 4498 (2013). DOI: 10.1364/OL.38.004498.
- [20] B. G. DeLacy, O. D. Miller, C. W. Hsu, et al., Nano Lett. **15**(4), 2588 (2015). DOI: 10.1021/acs.nanolett.5b00157.
- [21] Н. Т. Лам, А. Д. Кондорский, В. С. Лебедев, Краткие сообщения по физике ФИАН **46**(12), 34 (2019). DOI: 10.3103/S1068335619120066.
- [22] D. Melnikau, D. Savateeva, A. Sussha, et al., Nanoscale Res. Lett. **8**(1), 134 (2013). DOI: 10.1186/1556-276X-8-134.
- [23] А. Д. Кондорский, В. С. Лебедев, Квантовая электроника **48**(11), 1035 (2018). DOI: 10.1070/qel16777.

- [24] A. D. Kondorskiy, V. S. Lebedev, *Opt. Express* **27**(8), 11783 (2019). DOI: 10.1364/OE.27.011783.

Поступила в редакцию 15 июля 2020 г.

После доработки 26 июля 2020 г.

Принята к публикации 27 июля 2020 г.